INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ
Moderní technologie ve studiu aplikované fyziky
Reg.č. CZ.1.07/2.2.00/07.0018

Fyzika pevných látek
SLO/FPLX

Jan Soubusta

Společná laboratoř optiky UP a Fyzikálního ústavu AV ČR
17. listopadu 50A, 779 07 Olomouc

Olomouc 2026

TVORBA TOHOTO UČEBNÍHO MATERIÁLU JE SPOLUFINANCOVÁNA EVROPSKÝM SOCIÁLNÍM FONDEM A STÁTNÍM ROZPOČTEM ČESKÉ REPUBLIKY

Recenzenti: Mgr. Antonín Černoch, Ph.D.
Mgr. Milan Vůjtek, Ph.D.
Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.

1. vydání

Tato publikace neprošla ve vydavatelství jazykovou úpravou.
ISBN 1. vydání z dubna 2012 bylo: 978-80-244-3095-9

Text je dostupný ve formátu PDF na webových stránkách:
http://fyzika.upol.cz/cs/predmety-kef-slo/fyzika-pevnych-latek

Aktualizace a dodatečné informace k tomuto textu jsou dostupné na adrese:
http://jointlab.upol.cz/~soubusta/PL/

Sazba textu: LaTeX, obrázky GLE
http://www.gle-graphics.org/

Toto je 2. vydaní ze dne 7. ledna 2026

Poděkování k 1. vydání

Na tomto místě bych chtěl poděkovat všem, kteří se zasloužili, že mohl tento studijní text vzniknout. Doc. Romanu Kubínkovi za entuziastický přístup k tvorbě nových studijních textů pro studenty aplikované fyziky, Prof. Miroslavu Hrabovskému za důvěru a soustavnou podporu práce ve Společné laboratoři optiky UP a FZÚ AV ČR.

Poděkování k revidovanému vydání

Rád bych poděkoval současnému vedoucímu Společné laboratoři optiky UP a FZÚ AV ČR, kterým je prof. Ondřej Haderka, za důvěru a soustavnou podporu práce na naší katedře. Dále také všem svým kolegům a spolupracovníkům. V neposlední řadě patří velký dík i všem mým učitelům z MMF UK, kteří byli mými učiteli a přivedli mě svým přístupem k zálibě ve fyzice pevných látek.

Hlavní dík ale patří bezesporu mé ženě Jitce a celé rodině za podporu a motivaci k vytrvalosti při této práci.

MOTTO: Fermiho zlaté pravidlo

„*Kdo má zlato, dělá pravidla!*“

(podle Murphyho zákonů)

Revize původního vydání vzniklá podle doporučení různých oponentů dne 7. ledna 2026.

Obsah

Úvod

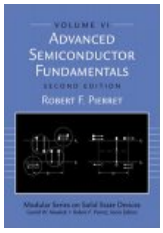
Tento studijní text by měl sloužit pro první seznámení studentů přírodovědných oborů se základními principy fyziky pevných látek. V této vědní oblasti byla v nedávné době publikována celá řada velmi kvalitních knih. Některé se ale věnují již pokročilejším tématům a navíc převážná většina publikací je dnes dostupná pouze v anglickém jazyce. Tento text by měl proto ulehčit studium pevných látek i tím, že je v češtině.

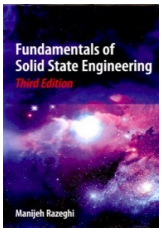
Řazení kapitol tohoto textu bylo inspirováno českým překladem knihy Ch. Kittela: *Úvod do fyziky pevných látek* [1]. Tato kniha byla od svého vydání v minulém století doporučovaná jako úvodní text pro studenty fyziky pevných látek. Dodnes je tato kniha uceleným textem, který lze doporučit i díky výbornému překladu, který uvádí vzorce v jednotkách SI. Příklady na konci kapitol tohoto studijního textu jsou často převzaty z tohoto českého překladu a jsou proto citovány i s odkazem na stránku jako: Kittel, str. 49, př. 1. Příklady jsou často doprovázeny vysvětlivkami a jejich řešení může napomoci k lepšímu pochopení probírané látky. Náročnější úlohy, které řeší složitější problémy, jsou označeny hvězdičkou (*). Přestože Ch. Kittel vydal již osmé upravené vydání své knihy [2], český překlad je dodnes dostupný pouze pro druhé vydání z osmdesátých let minulého století. Je pravda, že fyzikální vlastnosti pevných látek se nemění, nicméně toto téma by si zasloužilo přece jen nové upravené vydání. Navíc český překlad druhého vydání je dnes dostupný pouze v knihovnách.

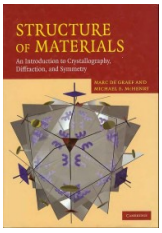
Pokročilejšímu čtenáři je možné doporučit knihu R.F. Pierreta [3] *Advanced Semiconductor Fundamentals*. Tato kniha je ve výkladu stručnější, ale je zase doplněna o celou řadu dat a grafů parametrů pevných látek. Kniha M. Razeghiho [4] je velmi podrobná a pokrývá i pokročilá témata. Symetrii krystalů se velmi podrobně věnují M. De Graef a M.E. McHenry [5]. Jednou z mála původních českých knih je

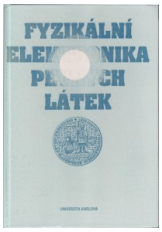
[1] 

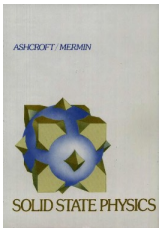
[2] 

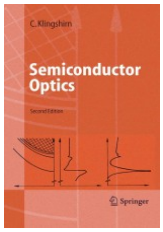
[3] 

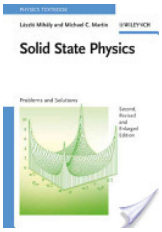
[4] 

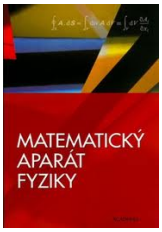
[5] 

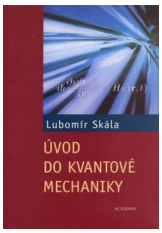
[6] 

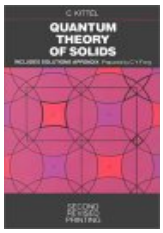
[7] 

[8] 

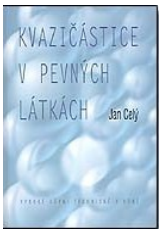
[9] 

[10] 

[11] 

[12] 
[13] 

[14] 

[15] 

Knihy doporučené pro doplňující studium, přesné citace jsou uvedeny v kapitole Literatura na str. 212.

text L. Eckertové a kol. [6] *Fyzikální elektronika pevných látek* vydaný v roce 1992.

Převážně kovům se věnuje knížka autorů N.W. Ashcrofta a N.D. Mermina [7]. Přestože je tento text již z poloviny sedmdesátých let, je pro výklad kovů jedinečný. Kniha C. Klingshirna [8] se v první polovině podrobně věnuje výkladu fyziky pevných látek a v druhé polovině probírá optické vlastnosti polovodičů a různé optické metody studia pevných látek.

Velmi zajímavá je i kniha L. Mihalyho a M.C. Martina [9], která vysvětluje problematiku pevných látek na souboru řešených příkladů. Tato koncepce dovoluje čtenáři prohloubit si znalosti díky nutnosti hledat řešení typických úloh. Při řešení těchto úloh nezaškodí si zopakovat některé matematické poučky, vhodnou knihou může být např. *Matematický aparát fyziky* od J. Kvasnicy [10]. Navíc problematika pevných látek využívá známá řešení typických úloh z kvantové mechaniky. Základy kvantové mechaniky si lze zopakovat v knize L. Skály [11] *Úvod do kvantové mechaniky.*

Teoretičtější pohled na pevné látky podávají skripta E. Majerníkové [12] vydaná UP v Olomouci v roce 1999. Kniha Ch. Kittela [13] *Quantum Theory of Solids* je opět souborem řešených úloh. Symetrii krystalů se věnuje kniha autorů P.Y. Yua a M. Cordony [14], kterou lze ale opět doporučit pouze pokročilému čtenáři. Poslední kniha, jejíž autor je J. Celý [15] z MU v Brně, se věnuje problematice kvazičástic pro popis pevné látky a různých interakcí v pevné látce.

Seznam jmenovaných knížek, které se věnují problematice pevných látek, by mohl být mnohem rozsáhlejší, ale další hledání přenechme vlastní iniciativě čtenáře. Navíc mnoho zajímavých textů, ale i multimediálních souborů na téma *pevné látky* lze najít i na internetových stránkách známých univerzit, nebo na Wikipedii: `http://www.wikipedia.org/`. Jak známo, dlouhé vysvětlování může snadno zastoupit jeden obrázek a dynamiku nějakého procesu je možné nejsnáze pochopit z reprezentativní animace. Není možné zde vypsat všechny zajímavé internetové odkazy, ale bez obav: „Kdo hledá, najde.“

Tento krystal je původně z Brazílie, ale dnes ho najdete na zeměpisné pozici: 49°24'24.220"N, 11°0'23.203"E.
Jde o krystal ametystu SiO_2, trigonální krystalová soustava, tvrdost 7.

Kapitola 1

Prostorové uspořádání krystalu

Obsah kapitoly

Všechny látky dělíme podle skupenství na *plyny*, *kapaliny* a *pevné látky*. Jako čtvrté skupenství se někdy uvádí ještě *plazma*. Pevné látky pak dělíme podle prostorového uspořádání na *krystalické*, *polykrystalické* a *amorfní*. V celé této práci se soustředíme výhradně na látky krystalické, u kterých se při popisu uspořádání atomů dá využít prostorová symetrie.

Krystalická pevná látka znamená periodické uspořádání atomů v pravidelné mřížce. O této pravidelnosti se můžeme přesvědčit díky tomu, že při difrakci rentgenového záření se za krystalem vytváří pravidelný obrazec difrakčních maxim, ze kterého lze rozmístění atomů dopočítat. Částice, ze kterých je látka složena, lze rozdělit na těžká atomární jádra a o tři řády lehčí elektrony. Při počátečním studiu pevných látek bylo nutné řešit oba tyto systémy nejprve odděleně. O atomech již víme, že jsou rozmístěny v periodické mřížce a řeší se pouze kinetické rovnice popisující dynamiku kmitání atomů kolem svých rovnovážných poloh. Přitom elektrony na vnitřních energetických hladinách jsou lokalizovány blízko jader a spolu vytvářejí kompaktní ionty. Navenek pak působí celkovým nábojem, který je součtem kladného náboje jádra a záporného náboje elektronů vnitřních lokalizovaných orbitalů. Vibrace těchto atomů je tedy první řešený problém.

Pokud máme známé periodické uspořádání atomů v prostoru, víme, že zbývající elektrony se musí pohybovat v periodickém potenciálu, který tyto ionty vytvářejí. Průlomem při hledání správné vlnové funkce valenčních elektronů byl Blochův teorém. S jeho použitím se odvodí to, že periodický potenciál vede na pásovou energetickou strukturu povolených a zakázaných energetických pásů pevné látky. Nalezení energetických hladin elektronů je tedy druhý základní problém, který je nutné vyřešit a je předpokladem dalšího hlubšího studia fyziky pevných látek.

Teorie pevných látek vychází ze znalostí z celého rozsahu základního kurzu fyziky. Jedná se zejména o termodynamiku a statistickou fyziku, kvantovou fyziku, dále pak elektronovou konfiguraci atomů a popis elektronových orbitalů ze základů chemie. Je nutná také znalost matematické analýzy, protože v této problematice se musí často sumovat, integrovat, derivovat a počítat limity funkcí. V neposlední řadě je důležitá také znalost algebry pro popis symetrií krystalů pomocí grupové teorie. Výhodou fyziky pevných látek je to, že se v ní dají uplatnit všechny řešitelné modely kvantové mechaniky. Studium pevných pátek

je tedy ukázkou praktického použití kvantovky. Při výzkumu se postupovalo od nejednodušších modelů a testovala se shoda teoretických výpočtů s experimentem. Shoda s naměřenými daty tak byla vždy nejdůležitějším ukazatelem správnosti používané teorie.

1.1 Historický vývoj pohledu na pevné látky

Nejprve připomeňme některé historické milníky ve vývoji pohledu na strukturu látky. Ty jsou do značné míry svázány s formováním základů kvantové mechaniky na počátku dvacátého století.[1]

1853 – První pozorování čárového spektra vodíku.
1864 – Maxwellova teorie elektromagnetického pole (J.C. Maxwell).
1869 – Mendělejevova periodická tabulka prvků (D.I. Mendělejev).
1895 – Objev rentgenového záření (W.C. Röntgen).
1896 – Objev radioaktivity (A.H. Becquerel).
1897 – J.J. Thomson objevil elektron a navrhl tzv. pudinkový model atomu.
1898 – Identifikace α a β záření.
1899 – R.A. Millikan provedl první nepřímé měření náboje elektronu.
1900 – M. Planck odstartoval zrod kvantové teorie vysvětlením záření absolutně černého tělesa.
1905 – A. Einstein vysvětlil princip fotoefektu pomocí kvanta elektromagnetického záření.
1906 – E. Rutherford[2] provedl experiment s rozptylem α částic na kovové fólii (100 atomárních vrstev).
1911 – Tento experiment vedl Rutherforda k závěru, že kladný náboj atomu je soustředěn do „bodového“ jádra atomu.
1913 – N. Bohr použil planetární model pro vysvětlení stability atomu.
1921 – Objev silné nukleární interakce, která zodpovídá za stabilitu jádra.
1931 – Sir J. Chadwick a kolegové objevili neutronu.

Kdybychom chtěli začít historicky úplně na začátku, museli bychom se vrátit až k řeckým filozofům jako byli **Leukippos** a **Démokritos**. Ti již v době 400 let před Kristem zavedli *atom* jako nejmenší dále již nedělitelnou částici, ze které se skládá veškerá hmota kolem nás. Trvalo další dva tisíce let, než irský badatel, fyzik a chemik **Robert Boyle** roku 1661 navrhl koncept, že se různé látky skládají z různých atomů, které dnes nazýváme *prvky*. Podle Boyla bylo možné prvky rozlišovat podle zbarvení plamene, když se daný materiál zapálí. Tímto způsobem vlastně poprvé použil spektroskopii jako metodu prvkové analýzy. Jeho kolegové (**A. Lavoisier**, **J. Priestley** a **J. Dalton**) pak přišli se správnou myšlenkou, že pro jednotlivé prvky je charakteristická jejich atomární hmotnost.

Kolem roku 1870 bylo známo již 65 různých prvků. Významným přelomem byla pečlivá práce ruského chemika **Dmitrije Ivanoviče Mendělejeva**, který zkoumal systematické opakování vlastností prvků po osmi a podařilo se mu uspořádat všechny prvky do *periodické tabulky*, která dnes nese jeho jméno. V jeho tabulce některé prvky chyběly, nebyly totiž v jeho době ještě známy. Takto dokázal Mendělejev velmi přesně předpovědět vlastnosti prvku, který je v tabulce ve sloupci IV.A pod křemíkem. Tento v přírodě ne příliš častý prvek objevil až v roce 1886 německý chemik **Clemens A. Winkler** a pojmenoval jej podle svého národa germanium. (`(PO. 1.1: Periodická tabulka)`)

Na konci 19. století **Joseph John Thomson** objevil ve struktuře látky záporně nabité částice, které nazval *elektrony*. Poté **Robert Millikan** provedl měření, kterým stanovit poměr náboje a hmotnosti elektronu. Dále pak určil, že poměr hmotnosti elektronu a hmotnosti atomu vodíku (jednoho protonu) je řádově 1/2000. Na to navázal **Henry Moseley**, který odhadl, že počet elektronů jednotlivých atomů odpovídá atomovému číslu. Pokud jsou ale atomy navenek neutrální, musí záporný náboj elektronů kompenzovat nějaký kladný náboj.

Prvním, kdo navrhl planetární model atomu byl v roce 1904 japonský fyzik **Hantaro Nagaoka**. Odmítal Thomsonův pudinkový model, kde by se kladné a záporné náboje překrývaly. Kladný náboj si představoval jako planetu Saturn a elektrony jako Saturnovy prstence. Předpovědi o hustém atomovém jádru potvrdil svými pokusy **Ernest Rutherford**, který pojmenoval kladně nabité částice jádra *protony*. Dále předpovídal že jádro, složené z kladně nabitých protonů, musí pro udržení své stability obsahovat

[1] Tento seznam obsahuje hned několik nositelů Nobelovy ceny za fyziku: 1901 - W.C. Röntgen, 1903 - A.H. Becquerel, 1906 - J.J. Thomson, 1918 - M. Planck, 1921 - A. Einstein, 1922 - N. Bohr, 1923 - R.A. Millikan, 1929 - L. de Broglie, 1935 - J. Chadwick, převzato z knihy [5] na str. 51.

[2] Ernest Rutherford bývá považován za zakladatele jaderné fyziky. Za studium radioaktivity obdržel v roce 1908 Nobelovu cenu za chemii.

nějaké další neutrální částice. Rutherford o nich mluvil jako o lepidlu, které drží husté jádro pohromadě. Tyto neutrální částice jádra dnes nazýváme *neutrony*.

Od počátku 20. století se začala rozvíjet kvantová fyzika. V roce 1900 **Max Planck** začal s kvantováním elektromagnetického pole. Částice tohoto pole se nazývají *fotony* a mají energii $h\nu$, kde h je Planckova konstanta ($h = 6.626\,075\,15 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$, přesně) a ν představuje frekvenci pole. Nastolenou vlnově částicovou dualitu dokončil z druhé strany francouzský fyzik **Louis de Broglie**, když hmotným částicím přiřadil vlnovou délku podle vztahu $\lambda = h/p$. Zde h je opět Planckova konstanta a p je hybnost částice, kterou spočítáme jako součin hmotnosti a rychlosti částice. My v tomto textu budeme používat výhradně jenom redukovanou Planckovu konstantu definovanou vztahem $\hbar = h/2\pi$. Všechny v textu používané konstanty a symboly jsou pro přehlednost uvedeny v seznamu na konci skripta na str. 214.

Jeden ze základních postulátů popisujících kvantové chování elementárních částic je princip neurčitosti **Wernera Heisenberga**[3]. Ten říká, že nelze současně přesně změřit dvě nekumutující veličiny jedné částice. Nelze například současně určit přesně polohu a hybnost. Tento princip můžeme zapsat tak, že neurčitost měřené polohy Δx a neurčitost hybnosti Δp_x částice je větší než nenulová konstanta,

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar.$$

Jak je patrné, konstanta, která omezuje maximální možnou přesnost měření, je opět redukovaná Planckova konstanta. K vlnově částicovému dualismu přispěl dále **Max Born**[4], když navrhl pravděpodobnostní interpretaci vlnové funkce studované částice. A nakonec bylo ještě nutné, aby **Erwin Schrödinger**[5] odvodil rovnici, která umožňuje počítat vlnové funkce a energie studovaných částic a předpovídat jejich časový vývoj.

1.1.1 Bohrův model atomu vodíku

Pro vysvětlení stability atomu vodíku použil dánský fyzik Niels Bohr kvantování [11]. Předpoklady Bohrova modelu jsou:

- Elektrony se pohybují po kruhových drahách, pro které je splněna *kvantová podmínka* pro moment hybnosti
$$\oint p \,\mathrm{d}r = n\, 2\pi\hbar, \qquad n = 1, 2, \ldots, \tag{1.1}$$
kde p je hybnost elektronu, $\mathrm{d}r$ je element kruhové dráhy, n je kvantové celé číslo a $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta.
- Elektrony při pohybu na kruhových drahách, splňujících kvantovou podmínku, nevyzařují energii.
- Elektron může přijmout nebo vyzářit energii pouze při přechodu z jedné dráhy na druhou.

Nyní použijeme klasickou podmínku vyvážení přitažlivé coulombovské a odstředivé síly při kruhovém pohybu. Tak dostaneme na základě těchto semi-klasických úvah první rovnici,

$$v^2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{m_0 r},$$

kde e je elementární náboj, m_0 je hmotnost elektronu a ε_0 je permitivita vakua. Druhou rovnici získáme z kvantovací podmínky (1.1),

$$v = \frac{\hbar n}{m_0 r}.$$

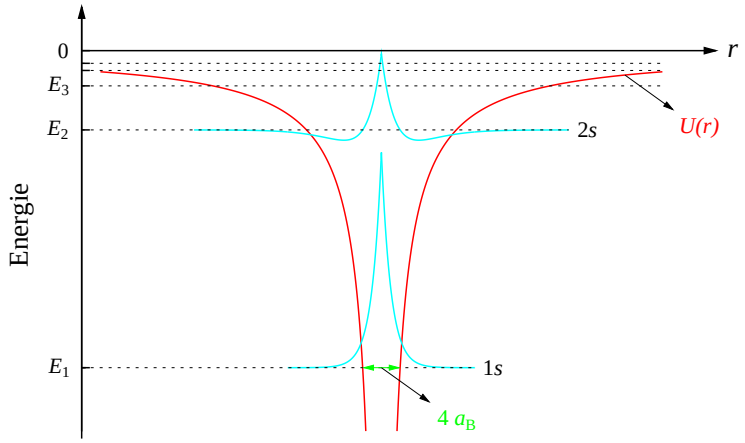
Kombinací obou rovnic prostým dosazením eliminujeme neznámou v a získáme poloměr povolených kruhových drah hladiny s kvantovým číslem n ve tvaru

$$r_n = n^2 a_\mathrm{B}, \qquad \text{kde} \quad a_\mathrm{B} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2 m_0} \approx 0.529\ 177\ \text{Å}. \tag{1.2}$$

Poloměr kružnice základní energetické hladiny a_B se označuje *Bohrův poloměr*. Pro energie jednotlivých elektronových hladin dostaneme vztah, který je ve shodě s experimentálně pozorovaným čárovým spektrem atomárního vodíku

$$E_n = -\frac{\mathrm{Ry}}{n^2}, \qquad \text{kde} \quad \mathrm{Ry} = \frac{e^4 m_0}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} \approx 13.605\ 8\ \mathrm{eV}. \tag{1.3}$$

[3] Werner Heisenberg získal Nobelovu cenu za fyziku v roku 1932 za podíl na vytvoření kvantové mechaniky.
[4] Max Born je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1954.
[5] Erwin Schrödinger je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1933.



Obr. 1.1: Červeně je zobrazen coulombovský potenciál atomu vodíku $U(r)$, tečkovaně jsou znázorněny energetické hladiny (1.3) a modře jsou zobrazeny atomární vlnové funkce $1s$ a $2s$.

Energie základní hladiny se nazývá *Rydberg*.

Je zajímavé, že Bohrovu kvantovací podmínku (1.1) můžeme s využitím vlnové délky pro elektron podle L. de Broglieho ($\lambda_e = 2\pi\hbar/p$) zapsat následujícím alternativním způsobem. *Délka stabilní kruhové dráhy elektronu atomu vodíku je vždy celočíselným násobkem vlnové délky elektronu,*

$$2\pi r_n = n\lambda_e.$$

Podrobný kvantový výpočet spektra, které se získá řešením Schrödingerovy rovnice, lze nalézt v učebnicích kvantové mechaniky [11]. Výsledkem jsou kromě energetických hladin (1.3) ještě vlnové funkce elektronů. Kvadrát vlnové funkce představuje pravděpodobnost nalezení elektronu v daném místě prostoru. Zde uvedeme pro ilustraci pouze vlnovou funkci základního kulově symetrického stavu ($1s$ orbitalu)

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{\mathrm{B}}^3}}\, e^{-r/a_{\mathrm{B}}}. \tag{1.4}$$

Energetické hladiny atomu vodíku a dvě vlnové funkce nejnižších hladin jsou zakresleny v obr. 1.1.

1.1.2 Popis atomárních vlnových funkcí a kvantová čísla

Jádro atomu vodíku představuje vlastně jeden proton, který vytváří sféricky symetrický potenciál (obr. 1.1).

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}.$$

Řešením Schrödingerovy rovnice pro elektron s tímto sféricky symetrickým potenciálem dostaneme soustavu energetických hladin a vlnových funkcí $\psi(\vec{r})$. Tyto vlnové funkce lze rozložit na součin sférické části R_{nl} a úhlové části Y_{lm},

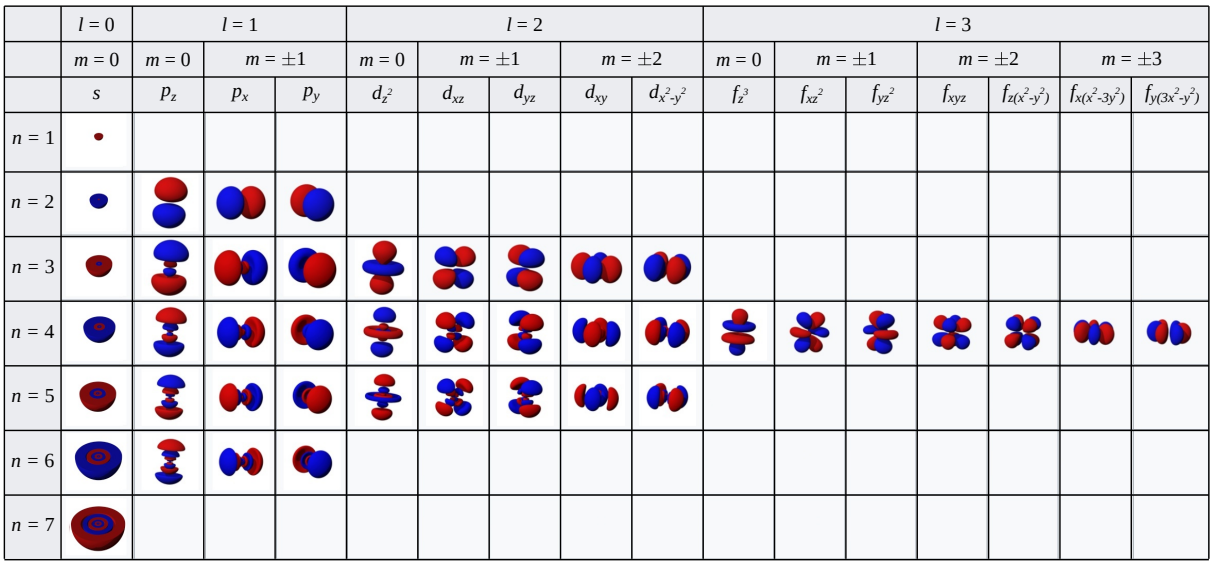
$$\psi(\vec{r}) = \psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta,\phi),$$

kde proměnné r, θ, ϕ představují sférické souřadnice. Indexy n, l, m představují kvantová čísla dané vlnové funkce a těm se budeme dále věnovat.

- První je n, které označuje *hlavní kvantové číslo* a nabývá hodnot $n = \{1, 2, 3, \ldots\}$. Hlavní kvantové číslo určuje energii kvantové hladiny podle (1.3), $E_n = -\mathrm{Ry}/n^2$.
- Následuje l jako *vedlejší kvantové číslo*. Pro jeho hodnoty platí: $l \leq n-1$, neboli $l = \{0, 1, \ldots, n-1\}$. Toto kvantové číslo určuje vlastní hodnotu operátoru kvadrátu momentu hybnosti $\hat{L}^2$, velikost momentu hybnosti je rovna hodnotě: $\sqrt{l(l+1)}\hbar$.
- Třetím číslem je *magnetické kvantové číslo* m, které leží v intervalu $-l \leq m \leq l$. Toto číslo je vlastním číslem operátoru $\hat{L}_z$ a určuje projekci orbitálního momentu hybnosti. $l_z = m\hbar$. Název tohoto

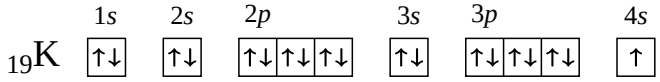
kvantového čísla vyplývý z toho, že vlivem působení magnetického pole dochází k rozštěpení energetické hladiny elektronů v závislosti právě na projekci momentu hybnosti do směru magnetického pole. Tento efekt se nazývá Zeemanův jev[6].

- Pro úplnost uvedeme ještě čtvrté kvantové číslo elektronu, kterým je *spin* s. Představuje vnitřní moment hybnosti elektronu, je ryze kvantový a nemá klasickou paralelu. Při působení magnetického pole se energické hladiny elektronu štěpí pouze na dvě hodnoty. Projekce spinu je totiž pouze dvojí $s = \pm 1/2$.



Obr. 1.2: Atomární orbitaly odpovídající vlnovým funkcím atomu vodíku. Každý řádek odpovídá jedné hodnotě hlavního kvantového čísla. V jednotlivých sloupcích jsou uvedeny povolené kombinace vedlejšího a magnetického kvantového čísla. Oblasti červené a modré barvy představují oblasti a kladnou a zápornou hodnotou. Převzato z webu WIKIPEDIA: https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_orbital

Protože elektrony mají jen dvě možné projekce spinu, používá se pro jejich značení často jenom šipka. Podle Pauliho vylučovacího principu[7] musí mít každý elektron unikátní kvantová čísla. Musí se lišit alespoň projekcí spinu, proto se elektronové obsazení daného atomu často maluje do schémat. Na ukázku zde uvedeme schématický obrázek pro draslík s atomovým číslem 19.



1.2 Pevné látky z pohledu kvantové mechaniky

Pevná látka obsahuje řádově 10^{23} atomů na krychlový centimetr. Matematicky lze systém interagujících částic látky popsat pomocí Hamiltonova operátoru energie. Hamiltonián popisující perfektní krystal má členy odpovídající kinetické energii elektronů, $\sum_i \frac{p_i^2}{2m}$, a coulombovské interakci mezi elektrony, $\frac{1}{2}\sum_{i,i'}{}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i-\vec{r}_{i'}|}$. Čárka nad sumou znamená to, že indexy i a i' musí být různé. Další členy přísluší kinetické energii jader, $\sum_j \frac{P_j^2}{2M_j}$, a coulombovské interakci mezi jádry, $\frac{1}{2}\sum_{j,j'}{}' \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}_j-\vec{R}_{j'}|}$. Poslední člen odpovídá vzájemné interakci mezi elektrony a jádry, $-\sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i-\vec{R}_j|}$, kde proměnné $m, \vec{r}_i, \vec{p}_i$ značí hmotnost, polohy a hybnosti elektronů a proměnné $M_j, Z_j, \vec{R}_j, \vec{P}_j$ značí hmotnosti, atomové číslo, polohy a hybnosti jader. Atomové číslo udává počet protonů (elektronů) daného neutrálního atomu.

[6] Nizozemský fyzik Pieter Zeeman získal za popis štěpení energetických hladin v magnetickém poli Nobelovu cenu za fyziku v roce 1902.

[7] Wolfgang Pauli za formulaci vylučovacího principu získal Nobelovu cenu za fyziku v roce 1945.

Celý systém popíšeme hamiltoniánem, který je součtem všech zmíněných členů,

$$\boxed{H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}{\sum_{i,i'}}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2}{\sum_{j,j'}}' \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}.} \tag{1.5}$$

Problém takového počtu interagujících částic nelze řešit a ani by to nemělo smysl. Z pohledu klasického pozorovatele nás stejně budou zajímat makroskopické parametry, jako je třeba vodivost daného vzorku. Je třeba provést zjednodušení daného řešeného problému.

0) Rozdělení elektronů na valenční a vnitřní slupky

Nulté zjednodušení můžeme provést tak, že rozdělíme elektrony na valenční, které vstupují například do vazeb v látce, a na elektrony v uzavřených orbitalech. Pro křemík jsou uzavřené orbitaly elektronové slupky $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$. Tyto elektrony jsou lokalizované u jader a nemění se během procesu krystalizace. Od této chvíle budeme proto používat indexy i pouze pro elektrony ve valenční slupce, protože prostorové rozložení těchto elektronů se během krystalizace mění. Pro křemík jsou to elektrony ve slupkách $3s$ a $3p$, valence křemíku je $Z^* = 4$. Jádro s elektrony v uzavřených orbitalech budeme považovat za fixní iont.

1) Bornova-Oppenheimerova[8] aproximace (adiabatická aproximace)

Hmotnost elektronu je o tři řády menší než hmotnost protonu. Proto elektrony mohou reagovat na změnu polohy jader prakticky okamžitě. To umožňuje použít pro elektrony aproximaci, kdy se polohy jader berou jako stacionární. Naproti tomu atomová jádra nemohou sledovat pohyb elektronů a vidí tedy pouze časově zprůměrovaný adiabatický elektronový potenciál. Takže hamiltonián lze přepsat následovně

$$H = H_J(\vec{R}_j) + H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_{j0}) + H_{e-J}(\vec{r}_i, \delta\vec{R}_j), \tag{1.6}$$

kde H_J popisuje pohyb iontů v poli samotných iontů plus průměrný adiabatický potenciál elektronů. H_e značí hamiltonián elektronů s ionty zamrzlými na stacionárních polohách $\vec{R}_{j0}$. Konečně H_{e-J} popisuje změny energie elektronů při posunu jader z jejich rovnovážné polohy o $\delta\vec{R}_j$. Tento člen odpovídá za elektron-fononovou interakci, která se bude diskutovat až v pozdějších kapitolách.

Elektronový hamiltonián má tedy tvar

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}{\sum_{i,i'}}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z^*{}_j\, e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i - \vec{R}_{j0}|} \tag{1.7}$$

2) Aproximace středního pole (jedno-elektronová aproximace)

V této aproximaci předpokládáme, že každý elektron cítí stejný střední potenciál $V(\vec{r})$. Schrödingerova rovnice, která popisuje pohyb libovolného zvoleného elektronu v pevné látce, bude mít následující tvar

$$H_{1e}\varphi_n(\vec{r}) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})\right)\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r}), \tag{1.8}$$

kde φ_n označuje vlnovou funkci jednoho elektronu.

Řešení jedno-elektronové Schrödingerovy rovnice spočívá ve dvou krocích. V prvním kroku se spočítá elektronový potenciál $V(\vec{r})$. Ve druhém kroku se nalezne řešení Schrödingerovy rovnice, takto získáme spektrum energetických hladin a vypočítáme obsazení těchto hladin elektrony. Každá energetická hladina může být obsazena pouze dvěma elektrony s opačným spinem, díky Pauliho vylučovacímu principu.

1.3 Krystalová mřížka

Krystal je periodické uspořádání atomů, které je pravidelné na velkou vzdálenost. Krystalová struktura je definována pomocí mřížky a báze atomů v každé její elementární buňce. (PO. 1.1: Periodická tabulka)

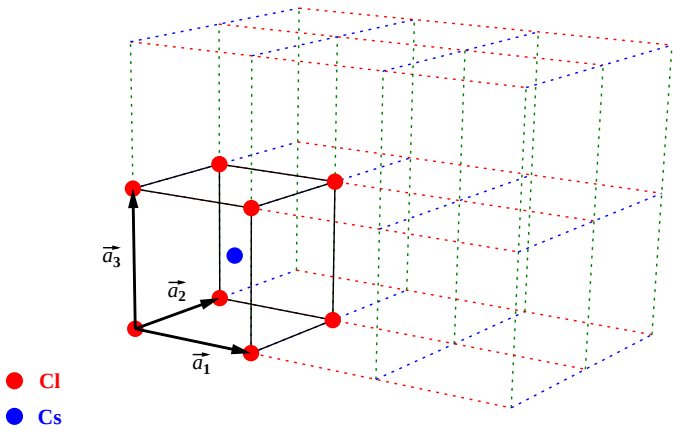
Krystal se dá chápat jako periodické opakování jedné *elementární buňky*, která je daná třemi elementárními translačními vektory $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$. Objem elementární buňky označíme $V_c = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$. *Primitivní*

[8] Robert Oppenheimer byl šéfem projektu Manhattan, který se v Los Alamos věnoval vojenskému výzkumu jaderných reakcí. Dne 16.7. 1945 zde provedli první pokusný výbuch atomové bomby Trinity.

buňka je elementární buňka s nejmenším objemem. Pro kubické krystaly se často místo primitivní buňky používá buňka elementární, jejíž objem je celistvým násobkem objemu primitivní buňky.
(PO. 1.2: Kubické SC, BCC, FCC)

Obrázek 1.3 ukazuje elementární buňku jednoduché kubické mřížky (SC) soli CsCl. Jednotlivé *mřížkové body* jsou červeně zobrazené atomy chlóru. Tyto mřížkové body jsou v prostoru vzdáleny vždy o celočíselný násobek elementárních translačních vektorů. *Bázi* tohoto krystalu tvoří dvojice atomů (Cs-Cl), kde atom cesia je posunutý vůči atomu chlóru o polovinu tělesové úhlopříčky. Abychom správně popsali celý krystal, musíme jednotlivé atomy báze umístit přesně stejně do všech elementárních buněk mřížky.

Volba elementární buňky krystalu není jednoznačná, proto se někdy zavádí Wignerova-Seitzova buňka[9], jejíž definice již jednoznačná je. V obr. 1.3 bychom si Wignerovu-Seitzovu buňku mohli zakreslit jako prostor, ve kterém je v každém bodě zvolený počáteční atom chloru (červený) blíže, než kterýkoliv jiný atom chloru. Přestože takto definovaná buňka dobře odráží symetrii krystalu, moc se nepoužívá. K její definici se ale dostaneme v kapitole o difrakci (kap. 3).



Obr. 1.3: Elementární buňka a elementární translační vektory v mřížce soli CsCl. Elementární a současně primitivní buňka je jednoduchá kubická. Bázi tvoří dva atomy. Celý krystal lze vytvořit opakováním této elementární buňky.

1.4 Sedm krystalografických soustav

Tabulka 1.1 shrnuje 7 krystalografických soustav. Mřížky v některých soustavách mají několik variant, takže započtením všech variant dostaneme 14 Bravaisových mřížek, které popisují všechny možné varianty uspořádání pravidelného třírozměrného krystalu. U kubické mřížky se tři varianty mřížky často značí jako: prostá mřížka (P = SC), prostorově centrovaná (I = BCC) a plošně centrovaná (F = FCC). U ortorombické a monoklinické mřížky je ještě navíc bazálně centrovaná varianta (C).
(PO. 1.3: 14 Bravaisových mřížek, 7 skupin)

Tab. 1.1: Parametry čtrnácti typů prostorových mřížek v sedmi krystalografických soustavách včetně velikostí stran a úhlů elementárního rovnoběžnostěnu. U kubické mřížky budeme používat anglické zkratky typů mřížek: prostá mřížka (P = SC), prostorově centrovaná (I = BCC) a plošně centrovaná (F = FCC).

Soustava	Alternativní český název	Počet mřížek	jednotlivé typy	strany a, b, c	úhly α, β, γ
kubická	krychlová	3	P, I, F	a	90°
tetragonální	čtverečná	2	P, I	a, a, c	90°
ortorombická	kosočtverečná	4	P, C, I, F	a, b, c	90°
trigonální	klencová	1	P	a	α
hexagonální	šesterečná	1	P	a, a, c	90°, 90°, 120°
monoklinická	jednoklonná	2	P, C	a, b, c	90°, β, 90°
triklinická	trojklonná	1	P	a, b, c	α, β, γ

[9] Eugene Paul Wigner je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1963. Frederick Seitz byl jeho Ph.D. student na Princetonské univerzitě

1.5 Operace symetrie

Definice operace symetrie: Operace symetrie krystalu je transformací, která vede na stav krystalu, který je fyzikálně nerozlišitelný od výchozího stavu.

Jak již bylo řečeno, krystal můžeme zobrazit prostým opakováním jeho elementární buňky. Elementární buňka je tedy taková stavební cihlička a jejím opakováním poskládáme celý krystal. Proto je první operací symetrie ideálního nekonečného krystalu *operace mřížkové translace* daná vektorem mřížkové translace $\vec{T} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3$, kde $\{h, k, l\}$ jsou celá čísla. Navíc samotná elementární buňka může mít některé prvky symetrie podobně jako třeba molekuly. Tyto prvky symetrie se označují jako *operace bodové symetrie*. Všechny operace bodové symetrie nechávají na místě jeden význačný bod. U molekul je to těžiště, u krystalu to může být jeden atom nebo nějaký bod vyšší symetrie elementární buňky. Třetí skupinu symetrie, která je typická pouze pro složitější krystaly, jsou potom ještě složitější operace, jako je např. posunutí se současným pootočením. Tuto symetrii má uspořádání atomů do šroubovice. V tomto textu se budeme věnovat pouze prvním dvěma typům symetrie, t.j. bodové a translační symetrii.

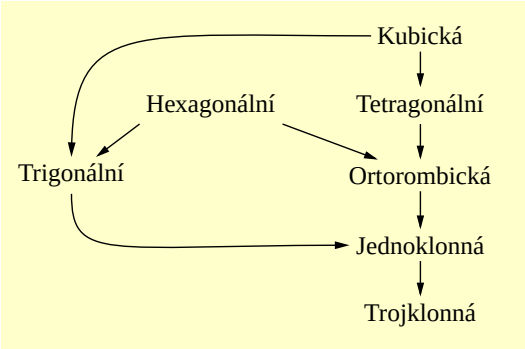
1.5.1 Prvky bodové grupy symetrie

V této kapitole se budeme věnovat pouze bodové symetrii. K bodovým prvkům symetrie patří rotace, zrcadlení a jejich různé kombinace. Přestože atomy v mřížce neustále kmitají, pro popis symetrie nás zajímají pouze rovnovážné pozice atomů. Následující seznam obsahuje všechny typy prvků bodové symetrie:

$\hat{I}$	$\Rightarrow$	identita,
$\hat{C}_n$	$\Rightarrow$	n-četná osa rotace,
$\hat{\sigma}$	$\Rightarrow$	zrcadlení (podle roviny $\hat{\sigma}_h$ horizontální, $\hat{\sigma}_v$ vertikální, $\hat{\sigma}_d$ diagonální),
$\hat{S}_n$	$\Rightarrow$	n-četná osa rotace se zrcadlením podle roviny kolmé k ose,
$\hat{i}$	$\Rightarrow$	inverze.

(PO. 1.4: Zobrazení prvků symetrie)

Uveďme několik jednoduchých příkladů. Osa nejvyšší symetrie $\hat{C}_n$ se obvykle značí jako svislá osa ẑ. Úhel rotace kolem této osy činí $2\pi/n$. Pokud provedeme tuto operaci rotace $m-$krát, značí se výsledná operace jako $\hat{C}_n{}^m$. Z toho plyne, že pokud provedeme tuto rotaci n-krát, otočíme se o 360° ($\hat{C}_n{}^n = \hat{I}$). Zrcadlení v horizontální rovině se značí $\hat{\sigma}_h$. Operace nevlastní osy rotace lze zapsat jako rotaci a poté zrcadlení v rovině kolmé na osu rotace ($\hat{S}_n = \hat{\sigma}_\perp \hat{C}_n$). Na tomto zápisu je patrné, že operace symetrie se provádí zprava doleva. Pokud operátor symetrie působí na nějakou funkci, která se zapíše úplně vpravo, budou se jednotlivé operace provádět postupně právě v tomto pořadí směrem od této funkce. Je to podobné jako pořadí provádění derivací funkce. Pomocí uvedeného popisu můžeme nyní zapsat následující dvě identity a) pro zrcadlení $\hat{\sigma} = \hat{S}_1$, b) pro inverzi $\hat{i} = \hat{S}_2$.



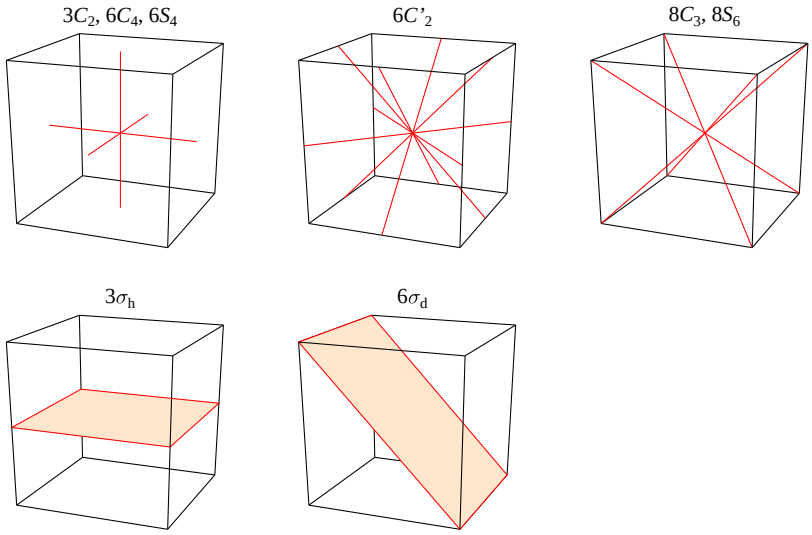
Obr. 1.4: Diagram hierarchie symetrie jednotlivých krystalových soustav. Zvolená krystalová soustava obsahuje všechny prvky symetrie nižších soustav, t.j. těch, ke kterým se lze dostat ve směru šipek.

Podle počtu všech prvků symetrie lze sedm Bravaisových krystalových soustav uspořádat do diagramu podle obr. 1.4. Nejméně prvků symetrie má trojklonná soustava (může mít pouze jediný prvek, identitu). Naopak nejsymetričtější soustava je kubická mřížka. Pro detailnější výklad krystalových symetrií lze doporučit knihy [5, 14]. Jako cvičení hledání prvků symetrie zadaného objektu se doporučuje si najít všechny operace bodové grupy symetrie např. krychle. Těchto 48 prvků symetrie krychle je zakresleno v obr. 1.5. Symetrii krychle se věnuje též př. 1.1 na konci této kapitoly.

Všechny operace bodové symetrie daného krystalu tvoří grupu. Grupová teorie je rigorózní matematická disciplína, která se probírá v rámci přednášek matematické algebry. Na tomto místě nejsou uvedeny detaily této teorie, ale stojí za to zopakovat základní vlastnosti grupy.

Definice: *Grupa $\mathcal{G}$ je množina prvků $\{a, b, c, \ldots\}$, pro které je definována operace násobení libovolných dvou prvků. Tato operace musí podle definice splňovat čtyři vlastnosti:*

Uzavřenost: Výsledek násobení dvou prvků grupy $\mathcal{G}$, $c = ab$, je opět prvek grupy $\mathcal{G}$.
Asociativnost: Pro libovolné tři prvky a, b, c platí: $(ab)c = a(bc)$.
Identita: Grupa musí obsahovat identitu I, pro kterou platí $xI = x$ pro libovolný prvek x z grupy $\mathcal{G}$.
Inverzní prvek: Ke každému prvku grupy x existuje inverzní prvek x^{-1} splňující podmínku: $x^{-1}x = I$.



Obr. 1.5: Operace symetrie krychle: horní řádek osy symetrie, spodní řádek roviny symetrie. Jednotlivé sloupce odpovídají prvkům symetrie ve směru os [000], [110] a [111]. Nad jednotlivými krychlemi jsou výčty odpovídajících prvků symetrie, např. $6S_4$ zahrnuje operace S_4 a S_{-4} podle tří zobrazených os.

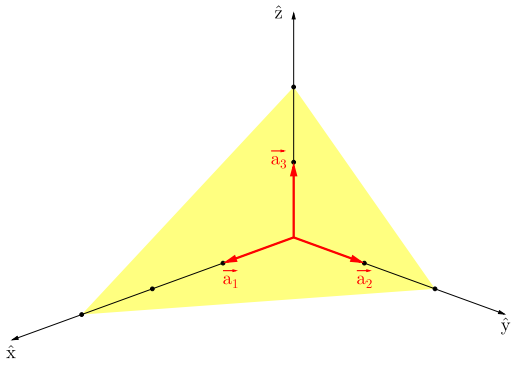
1.6 Indexy krystalových rovin

Libovolnou rovinu lze zadat třemi body, které neleží na přímce. Můžeme zadat průsečíky této roviny s osami mřížky vyjádřené prostřednictvím mřížkových konstant, např. $\{3, 2, 2\}$ pro obr. 1.6. Převrácenou hodnotu těchto čísel převedeme na celá čísla se stejným poměrem: $(\frac{1}{3}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) \rightarrow \frac{1}{6}(233)$. Odpovídající rovina se označí (233), všechny roviny k ní rovnoběžné označujeme jako ekvivalentní roviny $\{233\}$.

Millerovy indexy ⇒ Konvence pro označení směrů a rovin v krystalografii:

Notace	Význam
(hkl)	rovina
$\{hkl\}$	ekvivalentní rovina
$[hkl]$	směr
$\langle hkl \rangle$	ekvivalentní směr

(PO. 1.5: Indexy rovin čtvercové mřížky),
(PO. 1.6: Indexy rovin v kubické mřížce).



Obr. 1.6: Rovina ekvivalentní s rovinou (233).

Pokud chceme zadat nějaký symetrický směr v krystalu, můžeme k tomu použít translační vektor, který je celočíselnou lineární kombinací elementárních translačních vektorů, $\vec{T} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3$. Pro zjednodušení zápisu se tento směr zapisuje jako trojice čísel v hranatých závorkách $[hkl]$. Všechny

ekvivalentní směry, které jsou ekvivalentní díky symetrii daného krystalu, označujeme $\langle hkl \rangle$. V případě kubických krystalů platí, že rovina (hkl) je kolmá na směr $[hkl]$. Například normálu k rovině (233) je směr [233]. To platí ale pouze u kubických krystalů. U jiných krystalových soustav toto obecně neplatí.

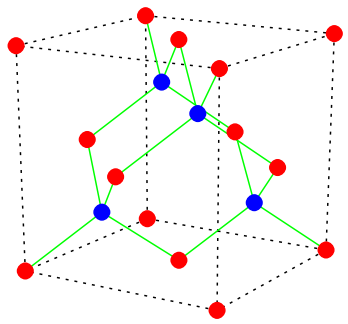
Takto zavedené značení směrů a rovin se v krystalografii nazývá Millerovy indexy[10]. Je třeba ještě doplnit, že pokud je některé číslo v zápisu roviny či směru záporné zapisuje se znaménko mínus jako čárka nad číslo. Jako příklad uveďme $(1\bar{1}0)$, $[\bar{1}11]$, (PO. 1.6: Indexy rovin v kubické mřížce). Nakonec je důležité ještě zdůraznit, že Millerovy indexy souvisí vždy s danou volbou elementárních translačních vektorů $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Pokud si zvolíme sadu jiných vektorů, budou mít zkoumané směry a roviny v krystalu odlišné indexy.

Polovodičové součástky se velmi často vyrábějí litograficky na substrátu křemíku. Protože krystal se štípe podél rovin symetrie, byla zavedena jednotná syntaxe pro orientaci substrátů s různou orientací krystalových os. Značení krystalů ve formě kruhových destiček se provádí pomocí odlomení primární a sekundární úseče na kraji destičky. Směr lomu odpovídá příslušné rovině symetrie. Jako příklad je uvedeno značení křemíkových substrátů (PO. 1.7: Křemíkové substráty).

1.7 Jednoduché krystalové struktury

Soli:
CsCl – SC, bázi tvoří jeden atom Cs a jeden atom Cl posunutý o 1/2 tělesové úhlopříčky.
NaCl – FCC s bází s jedním atomem Na a jedním Cl posunutým o 1/2 tělesové úhlopříčky.

Kovy:
HCP – hexagonální struktura s nejtěsnějším uspořádáním (Mg, Ti, Zn, Cd).
FCC – kubická struktura s nejtěsnějším uspořádáním (Al, Cu, Ag, Au).
BCC – kubická struktura s méně těsným uspořádáním (Li, Na, K).
Nejlepší zaplnění prostoru koulemi ($p = 74$ %) splňují struktury HCP a FCC.
BCC struktura má koeficient zaplnění prostoru koulemi o něco menší ($p = 68$ %).



Obr. 1.7: Struktura koordinačních vazeb ve sfaleritu jako např. GaAs. Červeně jsou zakresleny atomy galia a modře arsenu.

Polovodiče IV skupiny:
Diamant – kubický FCC, koordinační uspořádání vazeb (C, Si, Ge, Sn).

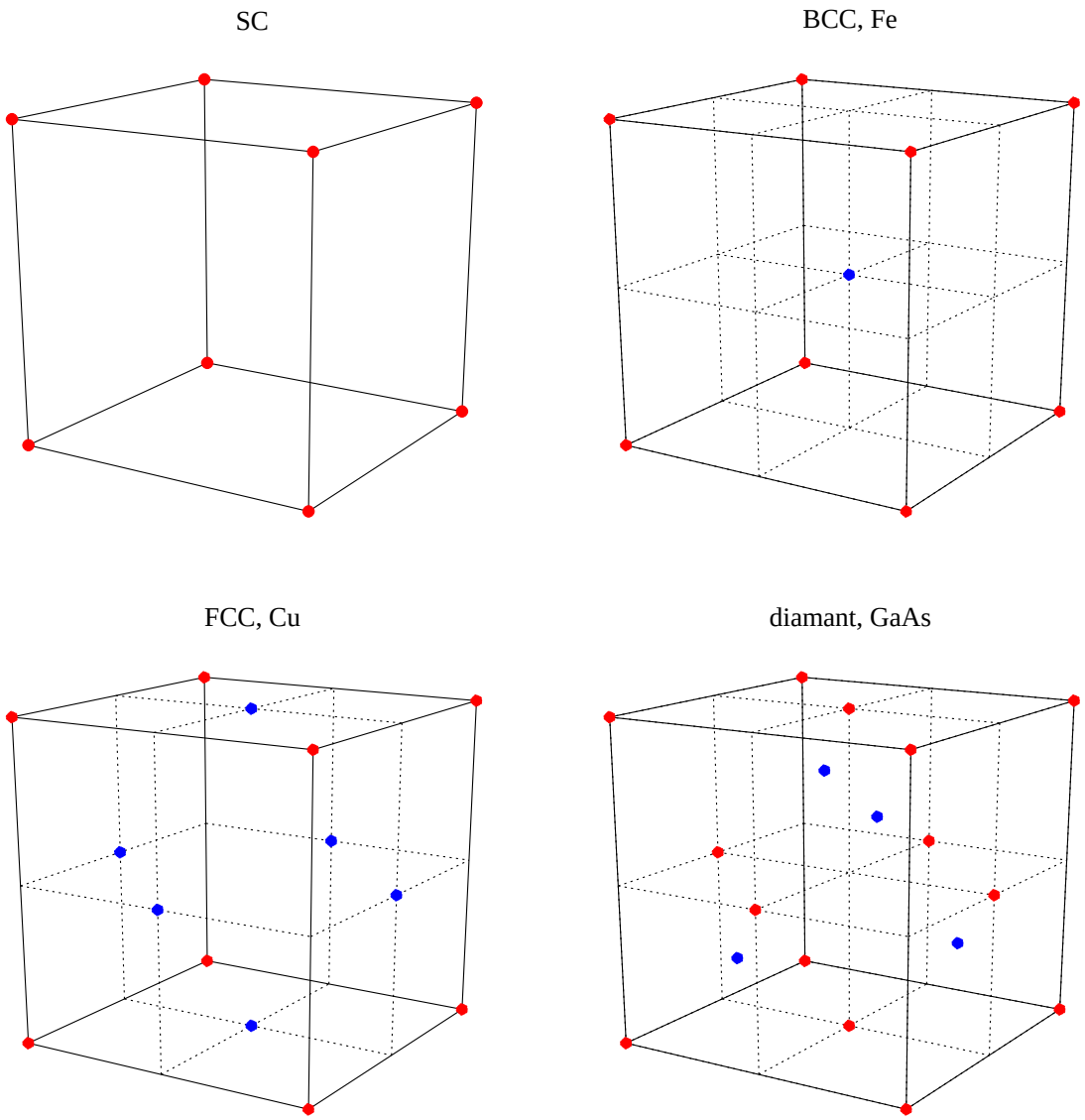
Polovodiče III-V:
Sfalerit – kubický jako diamant, ale střídají se dva atomy (GaAs, ZnS, CuCl, InAs), viz obr. 1.7.

Polovodiče II-VI:
Wurtzit – hexagonální struktura (ZnS, ZnO, ZnSe, CdSe).

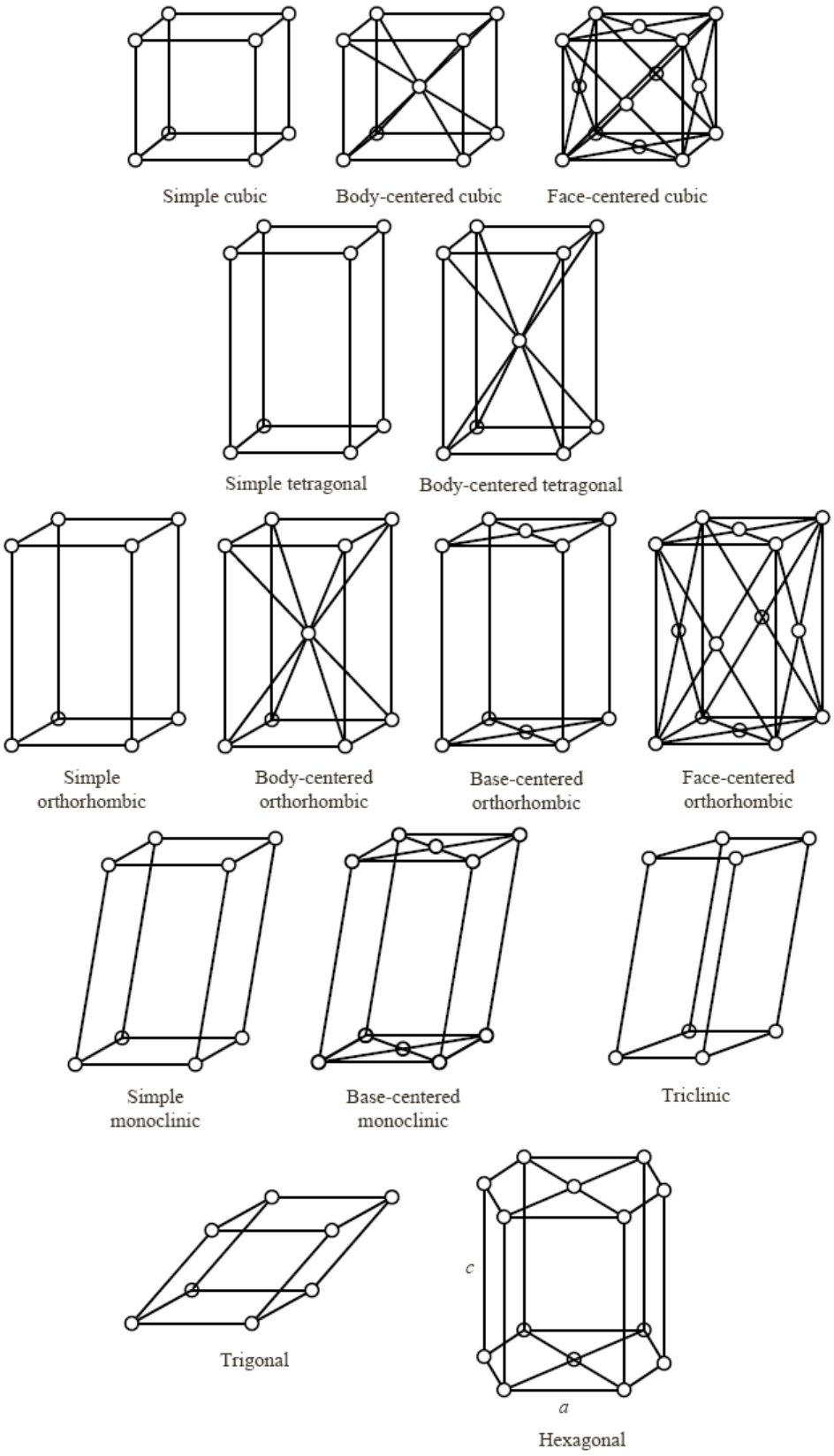
(PO. 1.8: Obrázek nejtěsnějšího uspořádávání koulí v prostoru),
(PO. 1.9: Příklady uspořádání krystalů typických solí),
(PO. 1.10: Příklady uspořádání krystalů kovů).

[10] Indexy jsou pojmenované podle britského mineraloga Williama Hallowese Millera (1801-80). Přestože byly tyto indexy navrženy ještě dříve jinými mineralogy, označují se podle Millera, protože ve své knize *Treatise on Crystallography* (1839) vysvětlil jejich zavedení.

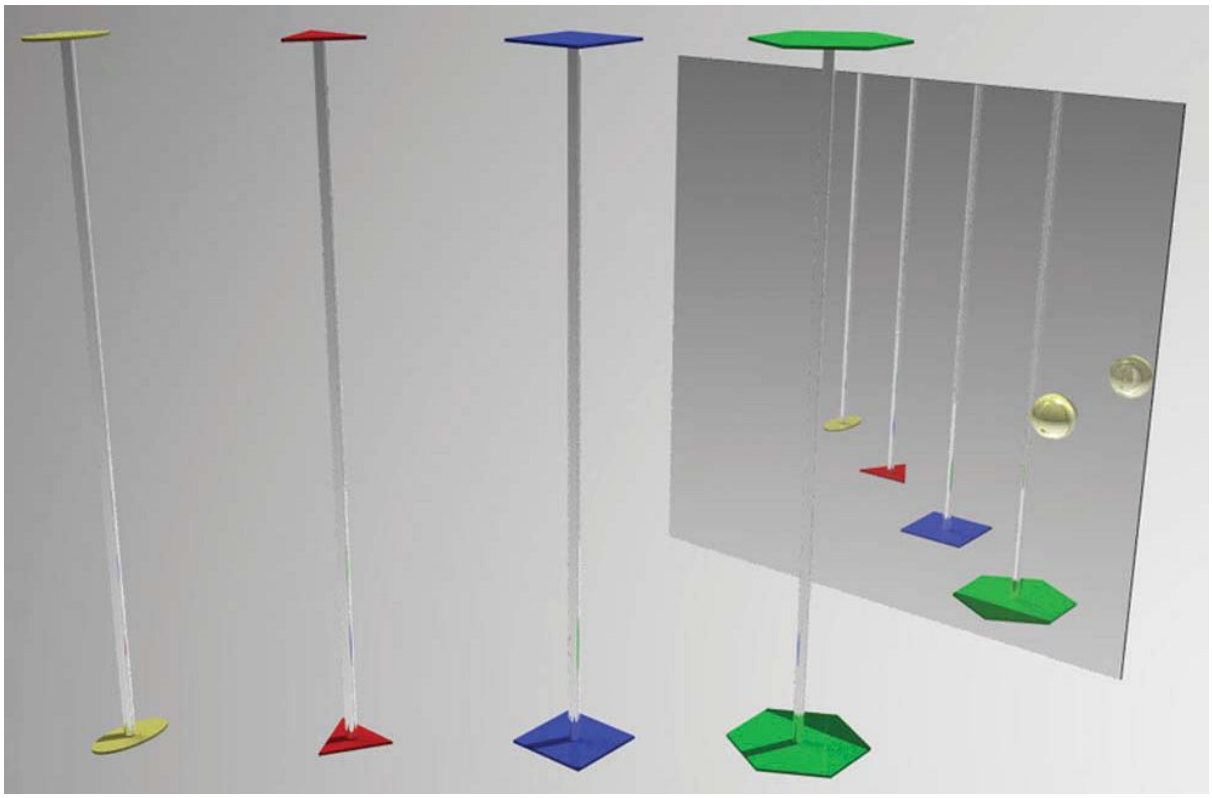
PO. 1.1: Krystalová struktura prvků. Každé políčko obsahuje chemickou značku prvku, krystalovou soustavu a mřížkové parametry a, případně c. Parametry jsou uvedeny v Å (1 Å=10^{-10} m). Prvky stejné krystalové soustavy mají políčko podbarvené stejným barevným odstínem, označení soustav je shrnuto v tab. 1.1, navíc diam. označuje diamantovou strukturu a cmplx. neperiodické mřížky. Data byla převzata z [2].



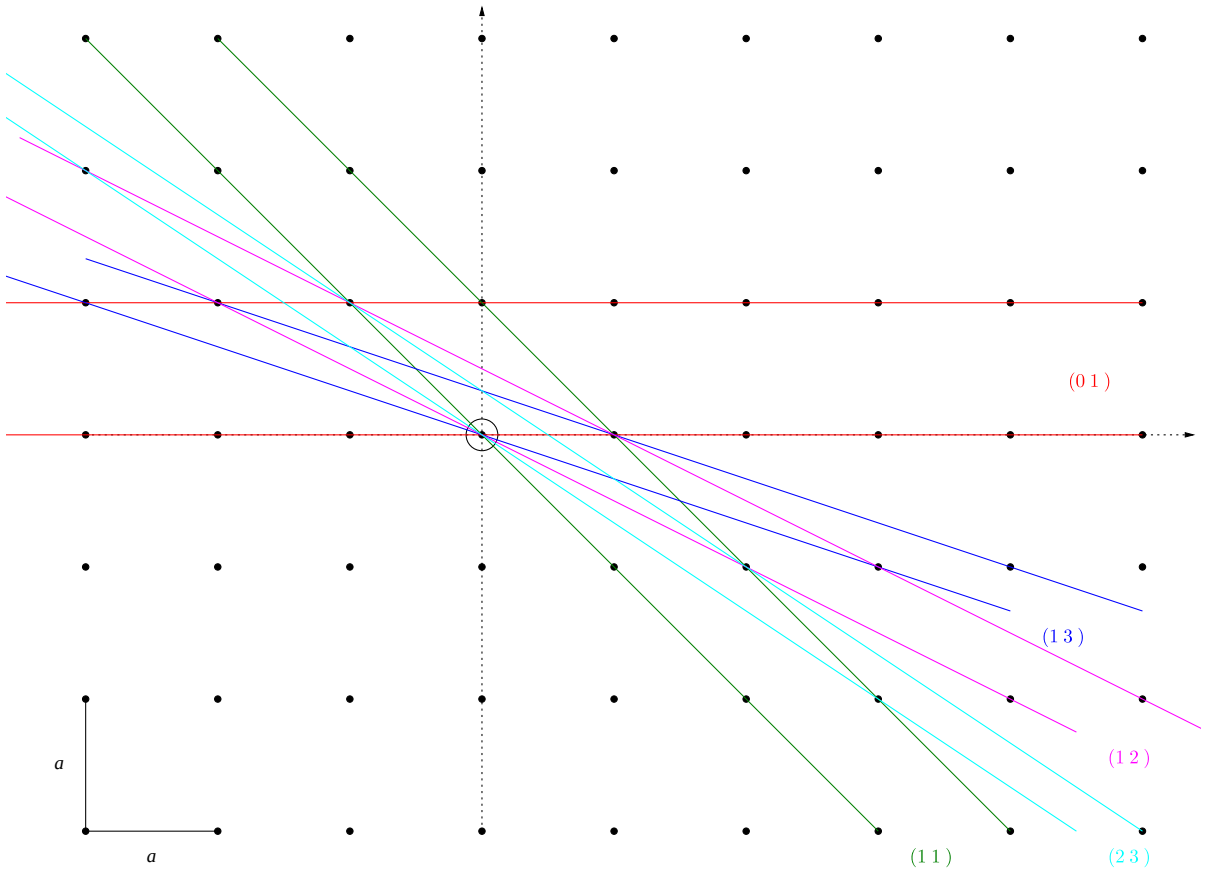
PO. 1.2: Kubické krystalové struktury.



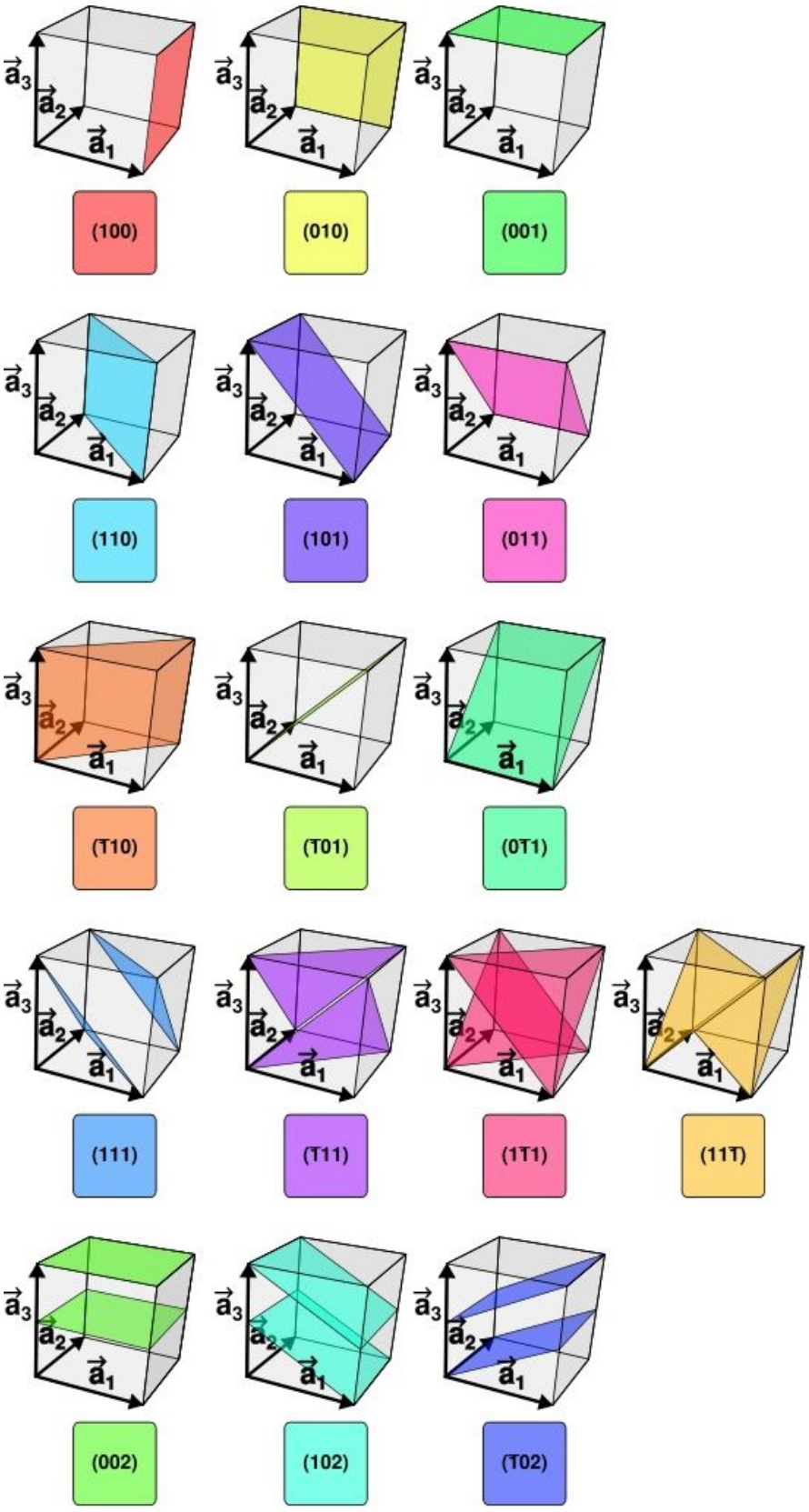
PO. 1.3: Čtrnáct Bravaisových krystalografických mřížek. Převzato z [4].



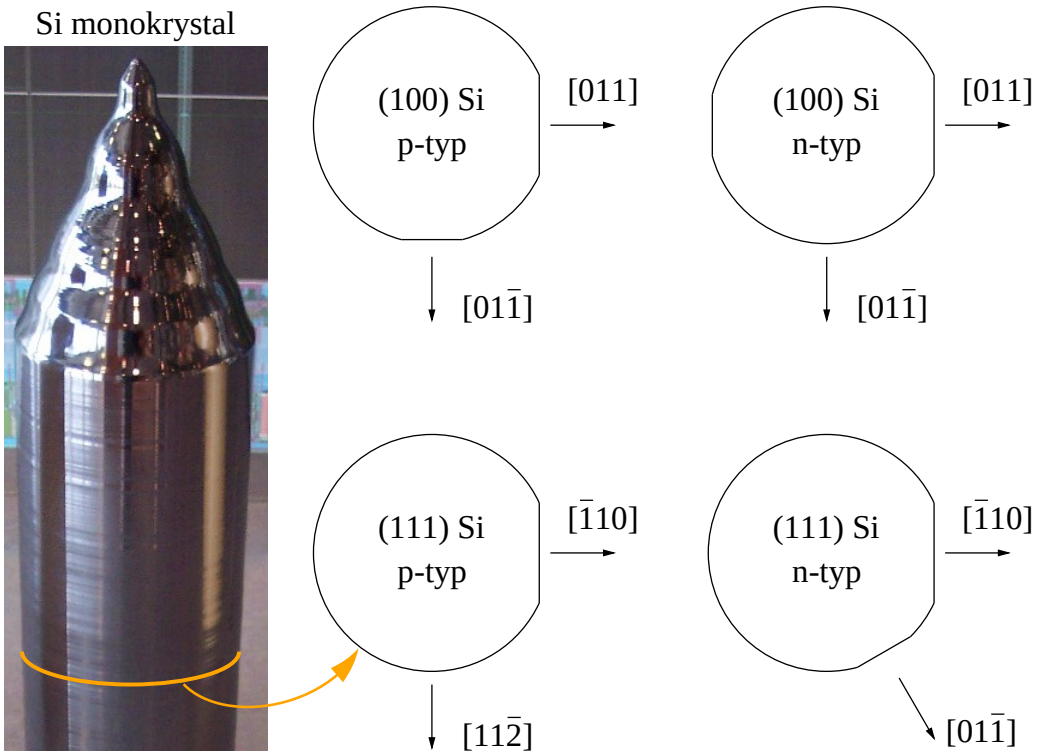
PO. 1.4: Zobrazení operací symetrie: 2-, 3-, 4-, 6-tičetná osa a zrcadlení. Převzato z [5].



PO. 1.5: Ukázka krystalových rovin ve 2D čtvercové mřížce.



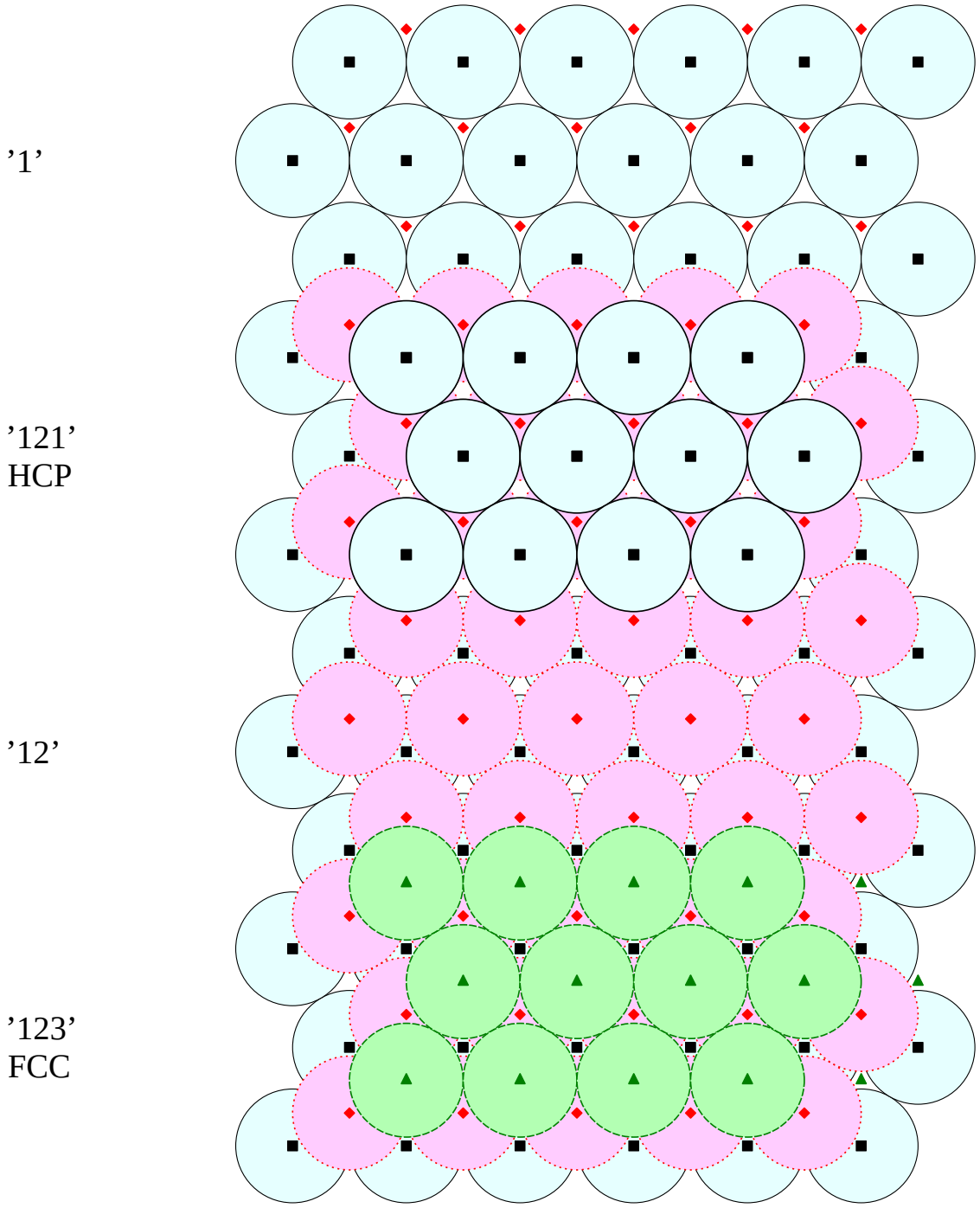
PO. 1.6: Millerovy indexy rovin v kubické mřížce. Převzato z webu WIKIPEDIA: http://en.wikipedia.org/wiki/Miller_index



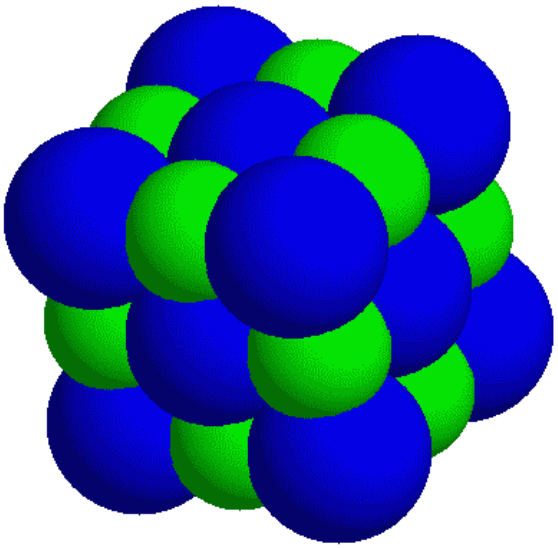
PO. 1.7: Příklady značení orientace krystalografických os u křemíkových substrátů.

Křemík se uměle vyrábí Czochralského metodou růstu. Polský chemik Jan Czochralski objevil tuto metodu již v roce 1916. Při této metodě se precizně orientovaný primární krystal zanoří do taveniny křemíku. Tento primární krystal se potom velmi pomalu vytahuje z taveniny (10–100 mm za hodinu) a na jeho povrchu dochází ke krystalizaci. Touto metodou se dá vypěstovat monokrystal ve tvaru dlouhého válce, viz fotografie vlevo převzatá z webu WIKIPEDIA:
http://en.wikipedia.org/wiki/Czochralski_process

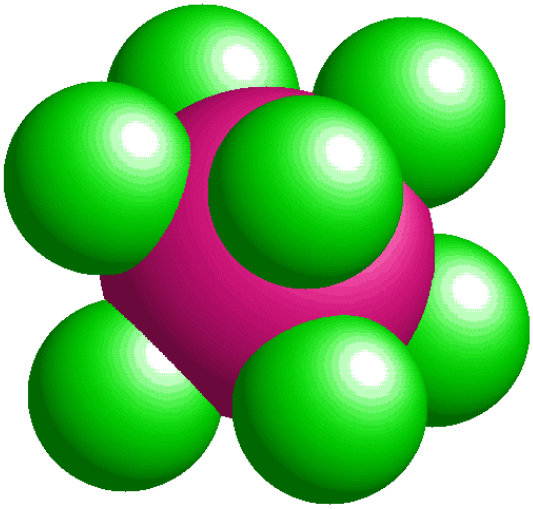
Monokrystalický válec se rozřeže podélně na tenké destičky (substráty), které se brousí a leští. Tyto substráty se pak používají pro litografickou výrobu polovodičových součástek. Protože je substrát tenká destička pravidelného krystalu, štípe se při ohybu podle rovin vyšší symetrie. Odštípnutím jedné nebo dvou úsečí z kruhového substrátu se provádí označení typu krystalu. Pokud jsou např. primární a sekundární úseče provedeny kolmo na sebe, jedná se o krystal, který rostl ve směru [100] a jde o křemík s dopováním na p-typ.



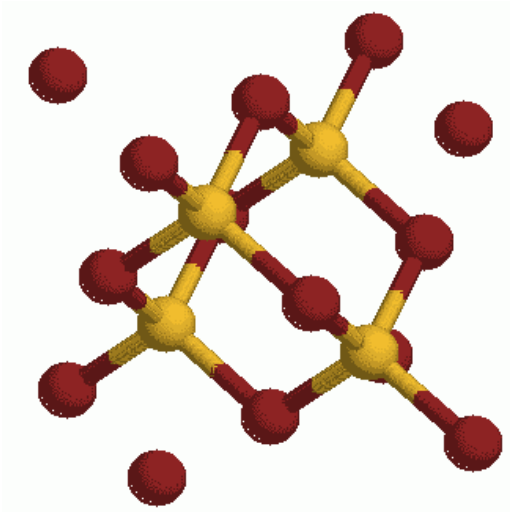
PO. 1.8: Geometrie nejtěsnějšího uspořádání koulí vedoucí na kubickou strukturu FCC (123123123, kolmo z obrázku vystupuje osa [111]), nebo hexagonální HCP (121212, kolmo z obrázku vystupuje 6-tičetná osa C_6).



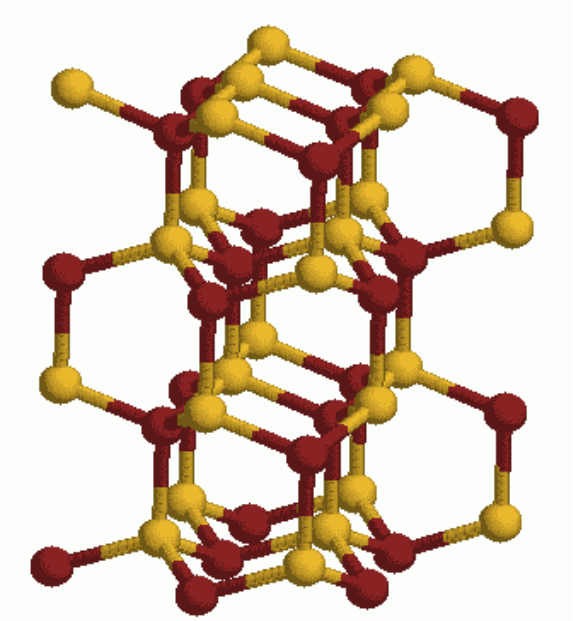
a) NaCl, kubická mřížka FCC



b) CsCl, kubická mřížka SC

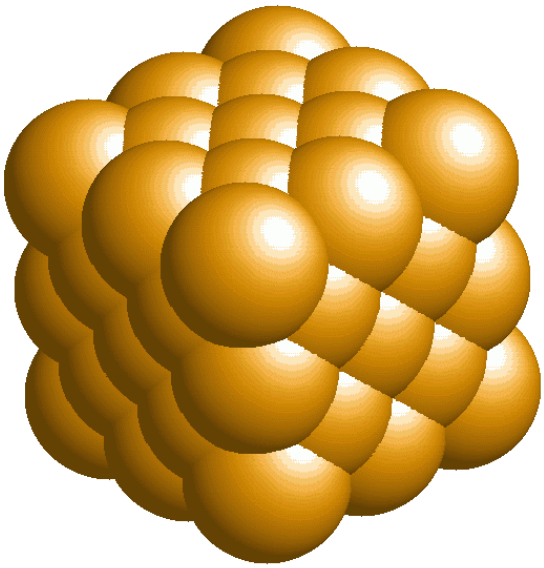


c) GaAs, kubická mřížka sfalerit

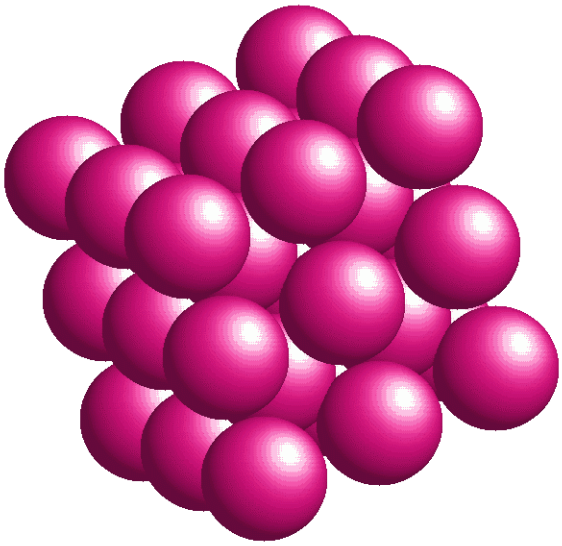


d) ZnS, hexagonální mřížka wurtzit

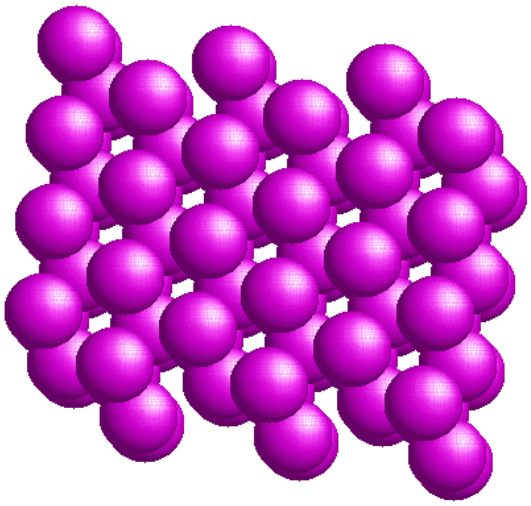
PO. 1.9: Příklady prostorového uspořádání atomů typických solí: a) až c) kubické mřížky, d) hexagonální mřížka s osou shora dolů. V obrázku a) jsou zobrazeny elektronové obaly, v obrázku b) jsou zobrazena atomární jádra. U obrázků c) a d) jsou zobrazeny směrové vazby. 3D modely těchto krystalů si lze vytvořit a prohlédnout pomocí programu z webu OpenRasMol: http://www.rasmol.org/



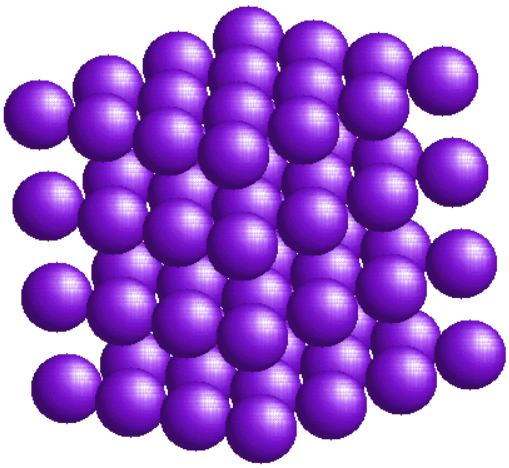
a) Kubická mřížka FCC



b) Kubická mřížka BCC



c) Hexagonální mřížka HCP



d) Kubická mřížka SC

PO. 1.10: Příklady prostorového uspořádání atomů kovů. Všechny mřížky jsou kubické. a) až c) jsou mřížky s těsnějším uspořádáním, d) mřížka SC je méně obvyklá.

1.8 Příklady

Př. 1.1: Symetrie krychle: Napište 48 operací symetrie krychle $\mathcal{O}_h$ a načrtněte příklady prvků symetrie do obrázku krychle.

Nápověda:
$$\begin{array}{lllll} \mathcal{O}_h = \{ & I, & 3C_2(100), & 6C_4(100), & 6C_2'(110), \quad 8C_3(111), \\ & i, & 3\sigma_h(200), & 6S_4(100), & 6\sigma_d(110), \quad 8S_6(111)\}. \end{array}$$

Př. 1.2: Symetrie tetraedru: Symetrie čtyřstěnu odpovídá symetrii krychle ale bez operace inverze. Celkový počet prvků symetrie je tedy poloviční. Napište 24 operací symetrie tetraedru $\mathcal{T}_d$.

Nápověda: $\mathcal{T}_d = \{I, 3C_2(100), 6S_4(100), 6\sigma_d(110), 8C_3(111)\}$.

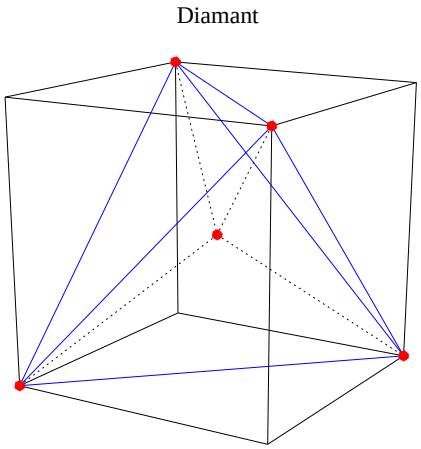
Př. 1.3: Symetrie krystalu: Napište operace symetrie ortorombické (kosočtverečné) krystalové soustavy, $\mathcal{D}_{2h}$ neboli mmm. Navíc sestavte matice transformující souřadnice $\vec{R}' = \overleftrightarrow{T}\,\vec{R}$.

Nápověda: $\mathcal{D}_{2h} = \{I, C_2(x), C_2(y), C_2(z), i, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}\}$.

$$C_n^m(z) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \alpha = \frac{2\pi m}{n}$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} \cos(2\beta) & \sin(2\beta) & 0 \\ \sin(2\beta) & -\cos(2\beta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Př. 1.4: Tetraedrické úhly: Úhly mezi tetraedrickými vazbami v diamantu jsou stejné jako úhly sevřené tělesovými úhlopříčkami krychle, viz obr. 1.8. Užitím elementární vektorové analýzy spočítejte velikost tohoto úhlu. Kittel, str. 49, př. 1



Obr. 1.8: Schéma prostorového uspořádání tetraedru v krychli.

Př. 1.5: Bohrův model atomu vodíku: Postupujte podle semi-klasického planetárního modelu atomu vodíku popsaného v sekci 1.1.1. Odvoďte vztahy pro Bohrův poloměr a_B (1.2) a pro energii jeden Rydberg (1.3), které počítají tyto parametry vodíku pomocí elementárních konstant elektronu.

Nápověda: Je nutné použít rovnováhu sil při kruhovém pohybu elektronu a kvantovací podmínku.

Př. 1.6: Elektronová $1s$ funkce atomu vodíku: Základní stav atomu vodíku je daný $1s$ funkcí atomárního orbitalu (1.4). Ukažte, že: a) tato vlnová funkce je normovaná, b) nejpravděpodobnější vzdálenost elektronu od protonu (jádra atomu vodíku) je Bohrův poloměr a_B.

Nápověda: a) Pravděpodobnost výskytu elektronu ($n(r) = |\psi_{1s}(r)|^2$) v celém prostoru je rovna jedné.

Integrací per-partes ukažte, že

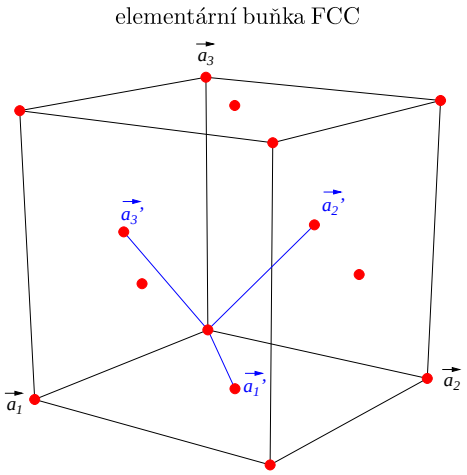
$$\int_0^\infty 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r \;\; \mathrm{e}^{-2r/a_\mathrm{B}} = \pi a_\mathrm{B}^3.$$

b) Pravděpodobnost výskytu elektronu ve vzdálenosti r je daná $n(r)$, množství bodů s touto vzdáleností je $4\pi r^2$. Maximum pravděpodobnosti je dané podmínkou

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(4\pi r^2 \;\; \mathrm{e}^{-2r/a_\mathrm{B}}) = 0.$$

Z této podmínky přímo dostaneme $r_\mathrm{max} = a_\mathrm{B}$.

Př. 1.7: Indexy rovin: V mřížce FCC uvažujte roviny (100) a (001). Indexy se vztahují k Bravaisově elementární kubické buňce. Jaké indexy mají tyto roviny vzhledem k translačním vektorům primitivní buňky $\vec{a}_1', \vec{a}_2', \vec{a}_3'$ podle obr. 1.9. Kittel, str. 49, př. 2



Obr. 1.9: Schéma prostorového uspořádání vektorů primitivní buňky FCC.

Př. 1.8: Koeficient zaplnění: Vypočítejte koeficient zaplnění prostoru tuhými koulemi v geometrickém uspořádání daném základními mřížkami

SC:	$\pi/6 =$	52 %,
BCC:	$\sqrt{3}\pi/8 =$	68 %,
FCC=HCP:	$\sqrt{2}\pi/6 =$	74 %,
diamant:	$\sqrt{3}\pi/16 =$	34 %.

Př. 1.9: Optimální HCP mřížka: V přiblížení nejtěsnějšího uspořádání koulí HCP spočítejte poměr výšky a základny elementárního šestihranu c/a. (Pokud je v reálném krystalu tento poměr výrazně větší, můžeme krystal pokládat za složený z těsně uspořádaných rovin, které jsou na sebe volně vrstveny.) Kittel, str. 49, př. 3

Nápověda: Výška c je dvojnásobkem vzdálenosti vrstev koulí nad sebou, strana základny a je rovna průměru koulí.

Řešení: $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$.

Př. 1.10: Rekrystalizace železa: Železo krystalizuje při teplotě $T < 910°\mathrm{C}$ v BCC mřížce. Při vyšší teplotě krystalizuje v FCC mřížce. Z geometrie uspořádání určete, jaký je poměr hustot těchto různých krystalů železa. Výpočet proveďte za předpokladu, že atomy železa jsou tuhé koule o poloměru r.

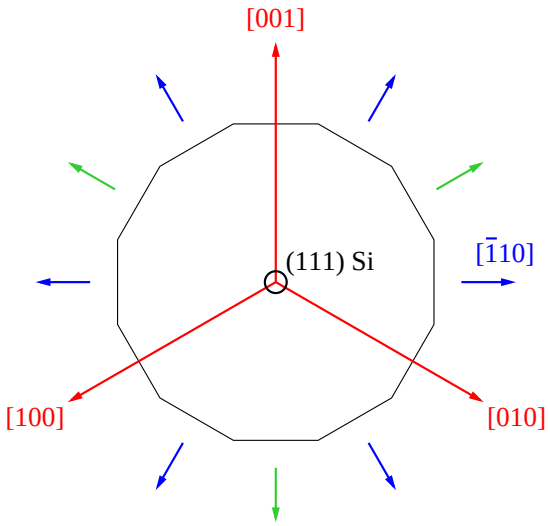
Řešení:

$$\frac{\rho_{FCC}}{\rho_{BCC}} = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} = 1.09$$

Př. 1.11: Krystaly solí: Pro krystaly GaAs, CaF_2 načrtněte elementární buňku, určete o jakou krystalovou strukturu jde a jaké jsou vektory primitivní buňky $\vec{a_i}$, $i = 1, 2, 3$.

Řešení: GaAs (sfalerit): polohy prvků – Ga na $(0, 0, 0)$, As na $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$. Elementární buňka je kubická FCC s 4 atomy Ga a 4 atomy As.
CaF_2 (sfalerit): polohy prvků – Ca na $(0, 0, 0)$, F na $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$ a na $\frac{3a}{4}(1, 1, 1)$. Elementární buňka je kubická FCC s 4 atomy Ca a 8 atomy F.

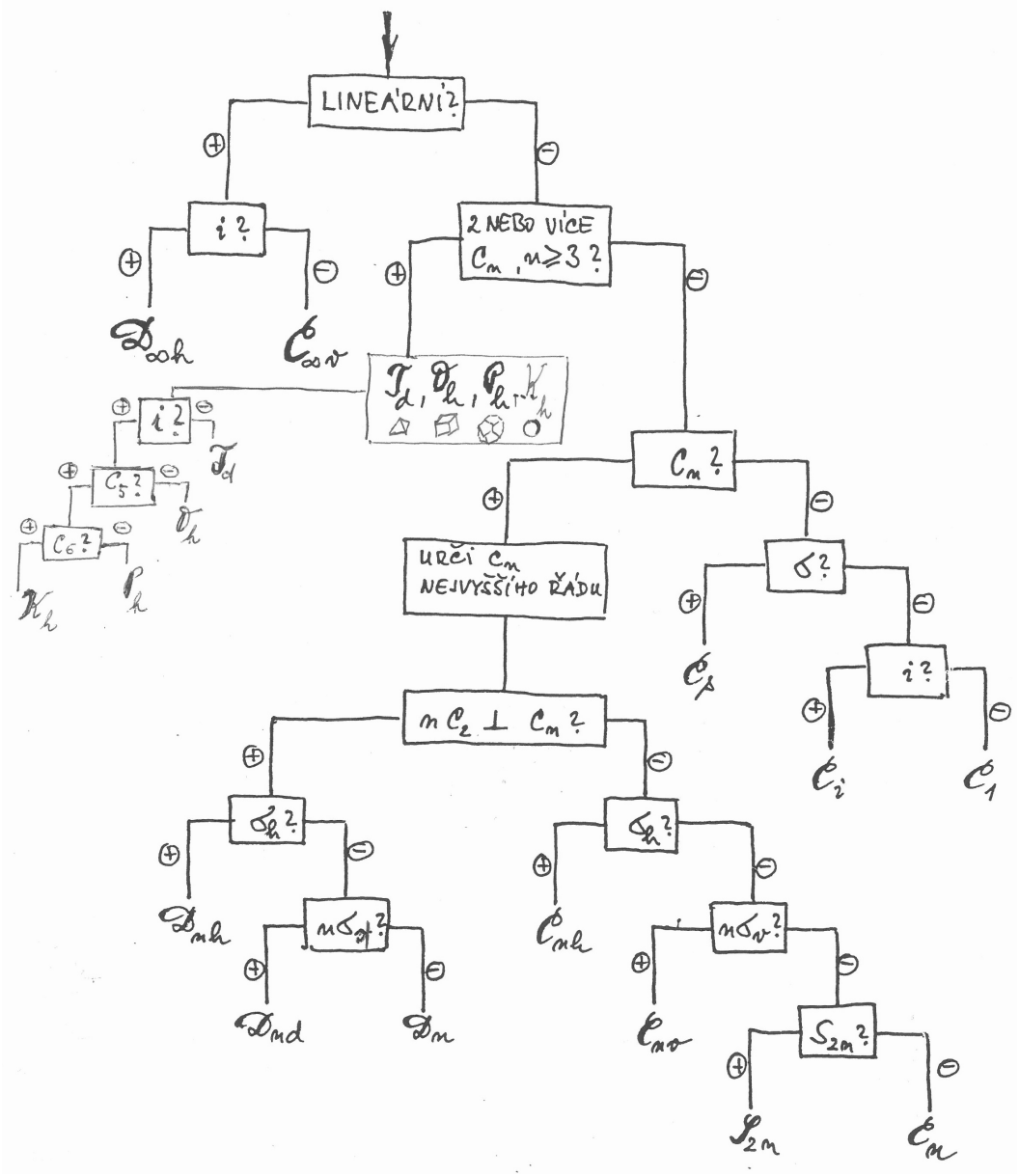
Př. 1.12: Křemíkové substráty: Pomocí vektorové algebry dopište do obr. 1.10 označení chybějících směrů, podle kterých se dělají typické zlomy křemíkových substrátů.



Obr. 1.10: Nákres křemíkového substrátu se směrem růstu (111). Červeně označené směry, které odpovídají kubickým osám $\hat{x}$, $\hat{y}$ a $\hat{z}$, směřují mírně dopředu. Na obvodu substrátu je provedeno 12 symetrických zlomů.

Př. 1.13: De Broglieho vlnová délka: S využitím de Broglieho vztahu spočítejte vlnovou délku pro uvedené částice v angstromech: a) kuličku o hmotnosti 0.01 g s rychlosti 10 m/s; b) elektron s energií 10 eV.

Řešení: 10^{-19} Å, 4 Å



Tato kapitola je věnována odkazu doc. Jaroslava Pantoflíčka, který je autorem této kresby. Originální pozice: 50°4'10.193"N, 14°25'41.561"E.

Kapitola 2

Grupová teorie pevných látek

Obsah kapitoly

V této kapitole si podrobně probereme, jak se dá matematický aparát grupové teorie aplikovat na bodovou symetrii krystalu. K tomuto tématu je možné najít velké množství různých výukových textů [16, 17]. Nicméně pro nezasvěceného čtenáře může být jejich čtení obtížné. Zkusme to tedy shrnout v této kapitole. Zopakujme si všechny možné prvky bodové grupy symetrie krystalu:

I	$\Rightarrow$	identita,
C_n	$\Rightarrow$	n-četná osa rotace,
σ	$\Rightarrow$	zrcadlení (podle roviny σ_h horizontální, σ_v vertikální, σ_d diagonální),
S_n	$\Rightarrow$	n-četná osa rotace se zrcadlením podle roviny kolmé k ose,
i	$\Rightarrow$	inverze.

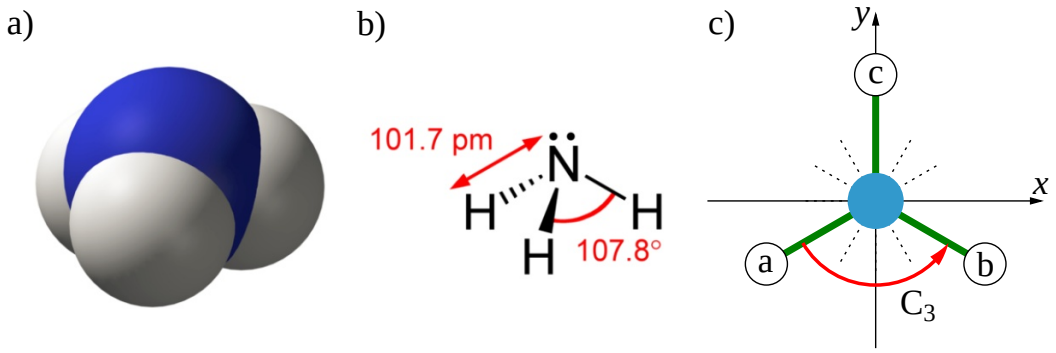
Kdybychom chtěli zapsat operátory těchto uvedených operací symetrie, pouze bychom nad značky operace přidali operátorovou stříšku, např. $\hat{I}$ nebo $\hat{C}_n$. Pokud bychom grupovou teorii aplikovali na molekulu, je zřejmé, že všechny prvky dané grupy symetrie, $\mathcal{G} = \{a, b, c, \ldots\}$, musí zachovávat nehybný jedem bod prostoru. V tomto bodu se musí protínat všechny operace symetrie a tímto bodem je těžiště. Také u krystalu musí mít všechny prvky symetrie jeden společný bod, ale prvky symetrie se aplikují na elementární buňku daného krystalu.

U molekul i krystalů má symetrie několik důležitých důsledků, které se hojně používají. A) Dipólový moment molekuly může být jen ve směru symetrické osy C_n. Molekula smí mít rovinu zrcadlení, ale pouze

vertikální σ_v ve které leží osa symetrie. Jiné operace mít nesmí. B) Materiál, který má být opticky aktivní (chirální) nesmí mít inverzi i, ani žádné zrcadlení σ a tedy ani žádnou osu se zrcadlením S_n. Chirální materiály jsou totiž schopny stáčet rovinu polarizace procházejícího světla a dělí se proto vždy na dvě chirální varianty, které se označují jako levotočivá a pravotočivá.

2.1 Grupa prvků bodové symetrie

To, jaká je souvislost mezi jednotlivými prvky dané grupy symetrie, se dá shrnout pomocí multiplikační tabulky. Ta nám ukazuje výsledek násobení libovolných dvou prvků této grup. Jako příklad zvolíme molekulu amoniaku NH_3. Molekula amoniaku není rovinná, ale vypadá jako trojnožka namalovaná na obr. 2.1. Multiplikační tabulka této molekuly je zapsaná v tab. 2.1. Protože grupa je uzavřená vůči operaci násobení, musí být každý řádek nebo sloupec této tabulky permutací všech prvků grupy. Z toho plyne, že v multiplikační tabulce je v každém řádku/sloupci každý prvek právě jednou. Tvrzení této věty lze dokázat jednoduše sporem.



Obr. 2.1: Molekula amoniaku NH_3, převzato z webu Wikipedie.

C_{3v}	I	C_3	C_3^2	a	b	c
I	I	C_3	C_3^2	a	b	c
C_3	C_3	C_3^2	I	c	a	b
C_3^2	C_3^2	I	C_3	b	c	a
a	a	b	c	I	C_3	C_3^2
b	b	c	a	C_3^2	I	C_3
c	c	a	b	C_3	C_3^2	I

Tab. 2.1: Multiplikační tabulka pro molekulu NH_3, která má symetrii C_{3v}. Pro zjednodušení jsou roviny symetrie $\{\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c\}$ zapsány pouze indexem $\{a, b, c\}$.
Pro symetrii D_3 by byl rozdíl pouze v tom, že symboly $\{a, b, c\}$ by znamenaly dvojčetné osy rotace kolmé na hlavní osu symetrie $\{C_{2a}, C_{2b}, C_{2c}\}$.

Počet prvků grupy definuje *řád grupy (h)*. Grupa popsaná v tab. 2.1 má řád $h = 6$. Prvky grupy dělíme do *tříd* vzájemně sdružených (konjugovaných) prvků. Počet tříd budeme označovat písmenem t. Prvky a a b jsou sdružené, pokud v dané grupě existuje prvek x s jehož použitím můžeme zapsat podobnostní transformaci:

$$a = x^{-1}bx. \tag{2.1}$$

Pro zjištění, které prvky jsou spolu sdružené, použijeme podobnostní transformaci na všechny prvky grupy C_{3v}. Výsledek je zapsaný v tab. 2.2.

C_{3v}	I	C_3	C_3^2	a	b	c
I	I	C_3	C_3^2	a	b	c
C_3	I	C_3	C_3^2	b	c	a
C_3^2	I	C_3	C_3^2	c	a	b
a	I	C_3^2	C_3	a	c	b
b	I	C_3^2	C_3	c	b	a
c	I	C_3^2	C_3	b	a	c

Tab. 2.2: Všechny podobnostní transformace prvků grupy C_{3v}. Např. na řádku a ve sloupci b je uveden výsledek podobnostní transformace $aba^{-1} = c$.

Sdruženost prvků je vzájemná a tranzitivní vlastnost. To znamená, že v rámci třídy jsou prvky sdružené každý s každým. Z definice tříd a z tab. 2.2 je zřejmé, že grupa C_{3v} má 3 třídy ($t = 3$). První

třída má pouze jeden prvek a tím je identita I. Druhá třída má dva prvky, kterými jsou rotace C_3 a C_3^2. Třetí třídu tvoří tři operace zrcadlení $\{\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c\}$.

Pro porovnávání různých grup se zavádí vztah *izomorfie*. Dvě grupy $(\mathcal{G}_i, \mathcal{G}_j)$, které mají stejné multiplikační tabulky jsou vzájemně izomorfní. Každému prvku a_i z první grupy odpovídá ekvivalentní prvek a_j z druhé grupy. Přitom se mohou některé prvky u obou grup různit, nicméně identitě bude určitě odpovídat identita. Izomorfní jsou tedy například grupy D_3 a C_{3v}, pro které je shoda multiplikační tabulky patrná z tab. 2.1.

2.1.1 Abelovské grupy

Grupa $\mathcal{G}$ se nazývá abelovská neboli komutativní, pokud pro libovolné dva prvky a, b této grupy platí rovnost $ab = ba$. Dá se ukázat, že všechny grupy do řádu čtyři ($h \leq 4$) jsou abelovské neboli komutativní. Tato úloha se řeší v příkladu 2.3. Abelovy grupy mají jednu zajímavou vlastnost, totiž že každý prvek této grupy má svou vlastní třídu, musí tedy pro ně platit $t = h$.

2.1.2 Vlastnosti tříd prvků libovolné grupy

Vlastnosti tříd lze shrnout do tří základních tvrzení.

Věta 2.1.1 *Každá třída je jednoznačně určená svým libovolným prvkem.*

Věta 2.1.2 *Grupa je sjednocením tříd konjugovaných prvků, kde tyto třídy jsou neprázdné a navzájem disjunktní.*

Prostě každý prvek grupy patří právě do jedné třídy. Grupa je jako škola s žáky, kde každý žák patří právě do jedné třídy.

Věta 2.1.3 *Počet prvků p každé třídy je dělitelem řádu grupy h.*

Řád grupy C_{3v} z tab. 2.1 je: $h = 6$. Číslo šest má tři dělitele $\{1, 2, 3\}$. Jak jsme si říkali, grupa C_{3v} má právě tří třídy, $t = 3$, s počty prvků v jednotlivých třídách právě $\{1, 2, 3\}$.

2.2 Reprezentace grupy

Soubor čtvercových matic dimenze $(n \times n)$, které se při provedení operace násobení chovají stejně jako elementy dané grupy, definuje *reprezentaci grupy*. Operaci násobení prvků grupy zde představuje násobení čtvercových matic. Číslo n určuje *dimenzi této reprezentace*. Mějme operaci symetrie a, reprezentací této operace nechť je čtvercová matice $\mathcal{D}(a)$. Dimenze této reprezentace je n a všem prvkům grupy, do které náleží a, musí být přiřazena stejně velká čtvercová matice. Zopakujme, že počet prvků grupy a tedy i počet čtvercových matic reprezentace grupy se nazývá řád grupy a značí se písmenem h.

Uvažujme grupu $\mathcal{G} = \{a, b, c, \ldots\}$. Pro každý prvek teto grupy a k němu inverzní prvek musí platit, že mají v libovolné reprezentaci k sobě navzájem inverzní matice. To lze zapsat pro jednu konkrétní operaci takto, $\mathcal{D}(a^{-1}) = [\mathcal{D}(a)]^{-1}$. Dále musí platit, že operaci identita I musí v každé bázi odpovídat jednotková matice. Jiná matice by totiž nesplnila definiční podmínku pro identitu: $Ix = xI = x, \forall x \in \mathcal{G}$.

2.2.1 Reprezentace Γ_x

Tato reprezentace popisuje, jak se pomocí prvků symetrie mění polohový vektor $\vec{x} = (x_1, x_1, x_1)$. Dimenze této reprezentace je samozřejmě $n = 3$, neboť popisujeme zobecněnou rotaci vektoru ve 3D prostoru.

Zapišme si tyto transformační matice pro naší oblíbenou grupu C_{3v}.

$$I = \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right), \quad C_3 = \left(\begin{array}{cc|c} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right), \quad C_3^2 = \left(\begin{array}{cc|c} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right),$$
$$\sigma_a = \left(\begin{array}{cc|c} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right), \quad \sigma_b = \left(\begin{array}{cc|c} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right), \quad \sigma_c = \left(\begin{array}{cc|c} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right). \tag{2.2}$$

Protože jde o matice transformace prostoru, která musí zachovávat skalární součin, mají tyto matice vzájemně ortogonální řádky a sloupce. Provedeme-li skalární součin dvou různých řádků, dostaneme nulu. Součin řádku sama se sebou dá jako výsledek jedničku. Pokud bychom označili prvky některé z matic jako a_{ij}, potom můžeme zapsat vztah ortogonality jako $a_{ik}a_{jk} = a_{ki}a_{kj} = \delta_{ij}$. V tomto zápisu je použito **Einsteinovo sumační pravidlo**. Sčítá se automaticky přes právě dvakrát uvedený index, což výrazně zjednodušuje zápis skalárních součinů. Funkce δ_{ij} je Kroneckerovo delta.

Jak je zřejmé, jsou matice (2.2) blokově diagonální. Tato reprezentace je tedy *reducibilní* a jednotlivé bloky jsou samy o sobě ireducibilní reprezentací. Levý horní blok je dimenze 2 a pravý dolní je dimenze 1. Reducibilní reprezentaci Γ_x lze v tomto konkrétním případě zapsat jako direktní součet dvou *neekvivalentních ireducibilních reprezentací (NIR)*, $\Gamma_x = E \oplus A_1$. Abychom pochopili, co tento zápis znamená, musíme postupně zavést některé termíny. Tak třeba reprezentace E, která je popsaná maticemi dimenze 2, se nazývá *věrná reprezentace*, neboť všechny operace mají různé matice. Naproti tomu reprezentace A_1 je tzv. úplně symetrická reprezentace (někdy označovaná též totálně symetrická), všechny operace mají přiřazenou stejnou jedničku, a proto reprezentace A_1 *není věrná*. Všechny operace násobení lze v reprezentaci A_1 zapsat jako výraz: $1 \cdot 1 = 1$.

S maticemi jakékoliv reprezentace grupy by se dalo různě točit. Nejsou tedy dané jednoznačně a vlastně nás z pohledu symetrie ani nemusí zajímat konkrétní hodnoty jednotlivých prvků matice. Co je ale při všech otočkách matice stále invariantní, je její stopa. Stopa matice $\mathcal{D}(a)$ proto určuje důležitou vlastnost, která se nazývá *charakter* a značí se písmenem χ:

$$\chi(a) = \mathbf{Tr}(\mathcal{D}(a)). \tag{2.3}$$

Z definice je zřejmé, že charakter identity je roven dimenzi reprezentace ($\chi(I) = n$). Dále platí, že charaktery operací symetrie téže třídy musí být stejné (viz Věta 2.1.1). Proto pro charakterizaci grupy stačí uvést charaktery všech neekvivalentních ireducibilních reprezentací (NIR). Tabulku charakterů grupy C_{3v} ukazuje tab. 2.3, viz také `(PO. 2.1: Tabulky charakterů)`.

Tab. 2.3: Tabulka charakterů pro molekulu NH_3, která má symetrii C_{3v}. Pro symetrii D_3 by byl rozdíl pouze v tom, že poslední sloupec by měl nadpis $3C_2$. Poslední řádek k tabulce nepatří, ukazuje charaktery reducibilní reprezentace.

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ_x	3	0	1

2.2.2 Blokově diagonální reprezentace

Pokud bychom zvolili jinou soustavu os ve 3D, vyšly by nám jiné matice reprezentace než ty v rovnicích (2.2). Vždy by však bylo možné najít transformační matici s stejného řádu právě tak, že by bylo možné k blokově diagonálnímu tvaru přejít pomocí podobnostní transformace: $a' = s^{-1}as$. Pomocí stejné transformační matice s bychom transformovali všechny matice všech operací grupy z nečárkované do čárkované soustavy. Jednotlivé čtvercové bloky, vyříznuté z původních matic, představují NIR.

$$\mathcal{D}(R) = \begin{pmatrix} \mathcal{D}^{(1)} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \mathcal{D}^{(2)} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \mathcal{D}^{(m)} \end{pmatrix}. \tag{2.4}$$

Tento rozpis znamená, že reprezentaci $\mathcal{D}(R)$ lze rozepsat do direktního součtu m NIR. Matematicky by to bylo:

$$\mathcal{D}(R) = \mathcal{D}^{(1)} \oplus \mathcal{D}^{(2)} \oplus \cdots \oplus \mathcal{D}^{(m)}.$$

Přitom platí, že některé ireducibilní reprezentace se mohou v rozepsaném zápisu vyskytovat vícekrát.

Povšimněme si, že výše uvedená podobnostní transformace, je totožná s transformací hledající sdružené prvky (2.1). Z pohledu matic mají tedy všechny prvky sdružené do jedné třídy vzájemně ekvivalentní matice.

Zopakujme zavedené značení. Reprezentace, které jsou svázané podobnostní transformací, jsou vzájemně ekvivalentní a mají stejné charaktery. Reprezentace, mezi kterými neexistuje podobnostní transformace, jsou neekvivalentní. Reprezentace, kterou lze pomocí podobnostní transformace převést na blokově diagonální, je reducibilní (redukovatelná). Každý blok odpovídá jedné ireducibilní (neredukovatelné) reprezentaci.

2.2.3 Věty pro neekvivalentní ireducibilní reprezentace

Abychom popsali symetrii grupy, stačí nalézt charaktery všech jejích NIR. Pro ně musí platit určité zákonitosti, které si nyní popíšeme. Veškeré značení k tomu je shrnuto v obrázku (PO. 2.2: Popis syntaxe grup symetrie).

Věta 2.2.1 *Počet NIR grupy je roven počtu tříd t.*

Například grupa C_{3v} má 3 třídy, a proto bude mít i 3 NIR. Tabulka charakterů pro grupu je tedy čtverec a konkrétně pro grupu C_{3v} má rozměr 3×3.

Věta 2.2.2 *Součet čtverců dimenzí všech NIR dané grupy je roven řádu grupy h.*

Jako příklad si vezmeme opět grupu C_{3v}, která má řád $h = 6$. Je typické, že v tabulce charakterů odpovídá první sloupec identitě a její charakter je roven dimenzi NIR. Stačí tedy sečíst čtverce čísel v prvním sloupci a dostaneme řád grupy, $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$.

Věta 2.2.3 *Součet čtverců absolutních hodnot charakterů $\chi(R)$ všech prvků R grupy $\mathcal{G}$ v libovolné NIR je roven řádu grupy h.*

$$\sum_{R \in \mathcal{G}} \chi^*(R)\chi(R) = h. \tag{2.5}$$

Věta 2.2.4 *Charaktery dvou libovolných NIR i a j splňují podmínku ortogonality.*

Obě poslední věty lze zapsat pomocí jednoho matematického vztahu.

$$\sum_{R \in \mathcal{G}} \chi_i^*(R)\chi_j(R) = h\delta_{ij}, \qquad \boxed{\sum_{k=1}^{t} p_k \chi_i^*(R)\chi_j(R) = h\delta_{ij},} \tag{2.6}$$

kde i, j jsou indexu dvou reprezentací a δ_{ij} je Kroneckerovo delta. Jako příklad si spočítáme skalární součin dvou reprezentací $A_1 \cdot A_2$ pro grupu C_{3v}. Výsledek je následující: $1 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) = 0$. V tomto výpočtu jsme provedli sumaci přes třídy, které mají shodné charaktery a vynásobili součin počtem prvků dané třídy p_k. Použili jsme tedy zkrácený výpočet podle vztahu uvedeného v rámečku.

Věta 2.2.5 *Splňují-li charaktery studované reprezentace podmínku (2.5), pak je tato reprezentace ireducibilní.*

S použitím těchto pěti vět můžeme opustit jakoukoliv multiplikační tabulku, která obsahuje zbytečné redundantní informace a přejít k tabulce charakterů, která je mnohem menší a obsahuje veškerou potřebnou informaci popisující symetrii dané grupy. Jako příklad si proveďte přepis multiplikační tabulky (tab. 2.1) pro grupu C_{3v} na tabulku charakterů. Výsledek si srovnejte s tab 2.3. Poslední řádek do tabulky již nepatří, nicméně nám umožňuje spočítat rozklad reducibilní reprezentace Γ_x do NIR. K tomuto účelu použijeme poslední větu této sekce, což je věta o rozkladu 2.2.6.

Věta 2.2.6 *Kolikrát je konkrétní NIR i v nějaké reducibilní reprezentaci Γ je dané vztahem (2.7).*

$$a_{i\Gamma} = \frac{1}{h}\sum_{R\in\mathcal{G}} \chi_i^*(R)\chi_\Gamma(R), \qquad \boxed{a_{i\Gamma} = \frac{1}{h}\sum_{k=1}^{t} p_k \chi_i^*(R)\chi_\Gamma(R).} \tag{2.7}$$

Grupová teorie se s použitím známých tabulek charakterů snaží řešit tři stupně úloh:

1. Nalezení všech NIR dané grupy. Toto je možné si vyhledat pro danou $\mathcal{G}$ v tabulkách, které již dávno zpracovali matematici.
2. Rozklad zadané reprezentace $\mathcal{D}$ do NIR. To souvisí s $\mathcal{G}$ a $\mathcal{D}$. Výpočet se provede podle (2.7).
3. Využití získaného rozkladu k nalezení spektra hamiltoniánu. Neboť hamiltonián je invariantní vůči operacím symetrie, lze najít řešení Schrödingerovy rovnice s využitím společných funkcí. Zde se již promítá $\mathcal{G}$, $\mathcal{D}$ a hamiltonián H.

2.3 Značení grup symetrie

Všech možných grup popisujících bodové symetrie molekul nebo krystalů je omezený počet. Typicky tyto grupy dělíme na tři kategorie, kde krystaly mohou být pouze první dvě uvedené kategorie.

Grupy typu I jsou grupy rotací. Příkladem jsou $\{C_n, C_{nv}, C_{nh}, S_n, D_n, D_{nd}, D_{nh}\}$.

Grupy typu II jsou grupy vyšší symetrie. Příkladem uveďme $\{T, T_d, T_h, O, O_h, I, I_h\}$.

Grupy typu III jsou grupy s operací C_∞, např. $\{C_{\infty v}, D_{\infty h}, K_h\}$. První dvě odpovídají lineárním molekulám a poslední je sféricky symetrická koule.

Pro určování bodové grupy symetrie zkoumané molekuly nebo krystalu a nalezení odpovídajícího označení se používá vývojový diagram uvedený jako úvodní obrázek této kapitoly. Přiřazení jednotlivých krystalografických soustav ke grupám symetrie s odpovídajícím označením ukazuje tabulka na konci kapitoly: (PO. 2.3: Symetrie krystalografických soustav).

2.3.1 Mullikenova domluva o značení NIR

Robert S. Mulliken byl americký fyzik a chemik, který se věnoval vývoji teorie molekulárních orbitalů a získal za svou práci Nobelovu cenu za chemii v roce 1966. Pro sjednocení značení různých NIR zavedl následující pravidla pro volbu písmena a indexů [18]. Uvedený článek je velmi podrobný, ale zajímavý je i tím, že u něj při tisku omylem zapomněli uvést jméno autora. Jméno bylo doplněno až v Erratu k tomuto článku. Z Mullikenova názvosloví vybereme jen pět hlavních bodů, což bude pro náš základní náhled stačit[1].

1. Písmeno je podle dimenze reprezentace n,

n	1	2	3	4	5
znak	A, B	E	F, T	G	H

[1] http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap_IV/Mulliken.html

2. Volba písmena u 1D se provede podle symetrie C_n v ose nejvyššího řádu, která se bere jako svislá osa,

$$\chi(C_n) = \begin{cases} +1, & A \\ -1, & B \end{cases}$$

3. Horní index je podle horizontální roviny σ_h kolmé na svislou osu, např. pro A,

$$\chi(\sigma_h) = \begin{cases} +1, & A' \\ -1, & A'' \end{cases}$$

4. První dolní index je podle rotace C_2 kolmo na osu nejvyššího řádu. Pokud grupa nemá kolmou dvojčetnou osu, pak se tento index určí podle σ_v. Uveďme příklad pro A,

$$\chi(C_2) = \begin{cases} +1, & A_1 \\ -1, & A_2 \end{cases}$$

5. Druhý dolní index je podle charakteru prvku inverze i, např. pro A,

$$\chi(i) = \begin{cases} +1, & A_g \\ -1, & A_u \end{cases}$$

Značení u, g je podle německých slov gerade/ungeráde ve významu českých slov sudý/lichý. Speciální postavení má totálně symetrická NIR A_1, která má všechny charaktery $+1$ a odpovídá reprezentaci invariantní vůči úplně všem operacím symetrie.

2.4 Využití symetrie při práci s vlnovými funkcemi

Pokud chceme využít grupovou teorii pro kvantově-mechanické výpočty vlnových funkcí např. elektronů, musíme uvedenou teorii aplikovat na vlnové funkce atomárních orbitalů.

Definice: Soubor n lineárně nezávislých funkcí $\{f_{(n)}\} = \{f_1, \ldots, f_n\}$, který se působením operátorů symetrie příslušné grupy $\mathcal{G}$ transformují na lineární kombinaci těchto funkcí, tvoří **bázi** *n-dimenzionální reprezentace grupy*.

Jak je zřejmé, funkce, které tvoří bázi, představují uzavřený systém vůči operacím symetrie. Nechť $R \in \mathcal{G}$ a k této operaci symetrie je přiřazen operátor $\hat{R}$, který působí na bázi funkcí. Potom z definice můžeme zapsat vztahy pro transformace funkcí $\{f_{(n)}\}$ takto,

$$\hat{R} f_i = \sum_j r_{ij}(R) f_j, \tag{2.8}$$

kde $r_{ij}(R)$ představuje matici koeficientů transformace podle operace R. Dimenze této čtvercové matice n je shodná s počtem funkcí báze. Je zřejmé, že grupa $\mathcal{G}$ je izomorfní s grupou operátorů a matice $r_{ij}(R)$ je reprezentací této grupy. Pokud bychom funkce $\{f_{(n)}\}$ zamíchali provedením nějaké lineární kombinace těchto funkcí, vznikla by nám nová báze, která by byla s tou původní bází *ekvivalentní*. Z pohledu matic $r_{ij}(R)$ by šlo pouze o jejich transformaci, která nezmění výsledek řešeného problému. Můžeme si tedy bez újmy na obecnosti zvolit takovou bázi, se kterou se nám bude dobře počítat.

Jak bude vypadat působení operací symetrie na vlnové funkce, které jsou řešením Schrödingerovy rovnice a jsou tedy vlastními stavy energie?

$$\hat{R}(\hat{H}\psi_{j\nu}) = \hat{R}(E_j\psi_{j\nu}) = E_j(\hat{R}\psi_{j\nu}) = \hat{H}(\hat{R}\psi_{j\nu}), \tag{2.9}$$

kde E_j je energetická hladina s degenerací ν a systém funkcí $\psi_{j\nu}$ tvoří úplný systém. Tento zápis říká, že pokud má být výsledek po použití operace symetrie nerozlišitelný od počátečního stavu, nesmí se změnit energie. Operátor symetrie tedy můžeme použít přímo na vlnovou funkci, neboť hamiltonián a operace symetrie komutují, $[\hat{R}, \hat{H}] = 0$. Ke každé energetické hladině E_j je přiřazena sada funkcí $\psi_{j1}, \ldots, \psi_{j\nu}$, která tvoří bázi Γ_ν. Tato báze tvoří NIR pokud není hladina pouze náhodně degenerovaná překryvem různých hladin. Energetické hladiny se transformují podle grupy symetrie a každá hladina

musí odpovídat jedné z NIR bodové grupy molekuly. Je proto obvyklé, že se energetické hladiny označují stejným písmenem které odpovídá příslušné NIR. Jak již víme, dimenze této reprezentace je určena degenerací této energetické hladiny E_j.

Pro názornost uveďme několik příkladů degenerace energetických hladin. Setkáváme se s tím u grup s operací C_n. Potom musí platit $\chi(I) = \chi(C_n^n) = \omega^n = 1$. Z toho plyne, že $\chi(C_n) = \mathrm{e}^{i2\pi/n}$. Dále platí, že každý volný atom má symetrii koule K_h a má ireducibilní reprezentace pouze liché dimenze $1, 3, 5, \ldots$. Vzpomeňme, že magnetické kvantové číslo volného atomu má také lichý počet povolených hodnot $(2l+1)$, viz sekce 1.1.2.

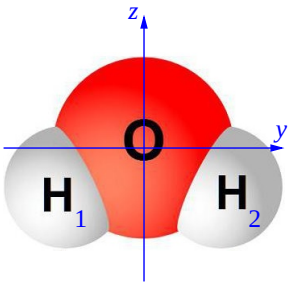
2.4.1 LCAO - MO jako vlnové funkce elektronů

Elektronovou vlnovou funkci molekuly zapíšeme jako lineární kombinaci atomárních orbitalů. Budeme uvažovat funkci bez spinu a pouze dodáme, že každou tuto hladinu můžeme obsadit dvěma elektrony s opačným spinem. Musíme se ujistit, že naše volba atomárních funkcí souhlasí s grupou symetrie studované molekuly. Lineární kombinace atomárních orbitalů jako molekulární orbitaly se značí LCAO - MO. Atomární orbitaly použijeme jako bázi $\{f_{(n)}\}$ a získanou reprezentaci rozložíme do NIR, $\Gamma_{\mathrm{AO}} = \Gamma_1 \oplus \cdots \oplus \Gamma_m$.

Spočítat molekulární vlnové funkce vlastně znamená, že musíme provést symetrizaci atomárních vlnových funkcí. Od atomárních orbitalů $\{f_{(n)}\}$ chceme přejít k symetrizovaným funkcím $\{g_{(n)}\}$, které respektují symetrii dané molekuly. Zvolíme si jednu konkrétní NIR reprezentaci s označením Γ_k, která má dimenzi n_k. Nyní spočítáme symetrizovanou funkci g ze zvolené funkce f s využitím všech operací symetrie R grupy $\mathcal{G}$ dané molekuly. Výsledek je zapsán v rámečku.

$$\boxed{g = \frac{n_k}{h} \sum_{R \in \mathcal{G}} \chi_k^*(R) \hat{R} f,} \qquad g_i = \frac{n_k}{h} \sum_{R \in \mathcal{G}} \chi_k^*(R) r_{ij}(R) f_j. \tag{2.10}$$

Pravý vztah je výpočet celé sady symetrizovaných funkcí s využitím matic $r_{ij}(R)$. Z jiného pohledu lze vztah (2.10) chápat tak, že s využitím operací symetrie získám sadu atomárních orbitalů, které jsou v molekulární funkci zastoupeny s koeficientem daným charakterem zvolené NIR (Γ_k). Použití tohoto vztahu si vysvětlíme na příkladu molekuly vody. Výsledkem bude odvození symetrizovaných vlnových funkcí LCAO - MO pro tuto molekulu H_2O.



Obr. 2.2: Molekula vody, která leží v rovině yz. Osa x vystupuje kolmo z roviny obrázku. Molekula není lineární, úhel mezi vazbami činí 104.45°.

Př. 2.1: Molekula vody: Molekula H_2O nemá všechny atomy na přímce. Proto nemá osu C_∞, ale má symetrii jen C_{2v}, viz obr. 2.2. Zvolíme si minimální soubor atomových vlnových funkcí.

$$n = 7, \quad \{f_1, \ldots, f_7\} = \{1s_1, 1s_2, 1s_0, 2s_0, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}.$$

První a druhá funkce jsou orbitaly na prvním a druhém vodíku. Ostatní orbitaly odpovídají kyslíku. Molakula H_2O má 10 elektronů, a proto 7 zvolených AO by mělo díky spinové degeneraci stačit. Reprezentaci Γ_{AO} odpovídají čtvercové matice $r_{ij}(R)$ velkosti (7×7) následovně.

$$\mathcal{D}(I) = \begin{pmatrix} 1 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & 1 & & & & & \\ & & & 1 & & & & \\ & & & & 1 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & 1 \end{pmatrix}, \qquad \mathcal{D}(C_2(z)) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & & & & & & \\ 1 & 0 & & & & & & \\ & & 1 & & & & & \\ & & & 1 & & & & \\ & & & & -1 & & & \\ & & & & & -1 & & \\ & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathcal{D}(\sigma_{xz}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & & & & & & \\ 1 & 0 & & & & & & \\ & & 1 & & & & & \\ & & & 1 & & & & \\ & & & & 1 & & & \\ & & & & & -1 & & \\ & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & 1 \end{pmatrix}, \qquad \mathcal{D}(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} 1 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & 1 & & & & & \\ & & & 1 & & & & \\ & & & & -1 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.11}$$

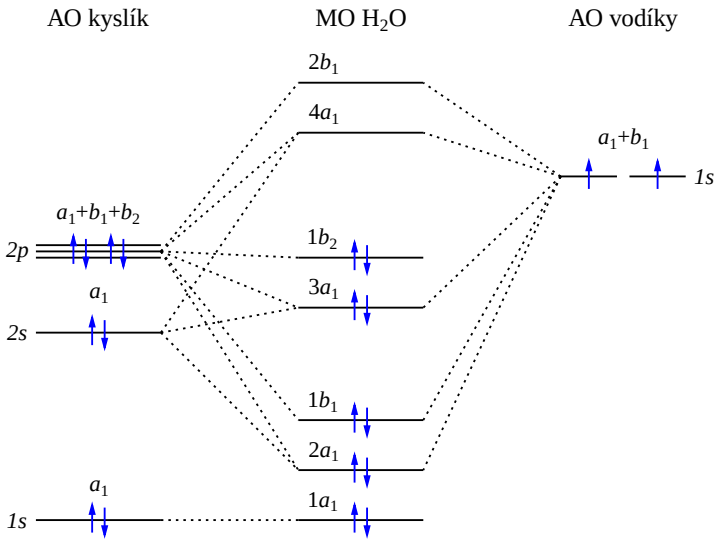
Zápis jsme zjednodušili tak, že jsou uvedeny jen diagonální a nenulové prvky matic. Je jasné že reprezentace založená na těchto maticích r_{ij} se při výpočtu charakterů dané operace symetrie ptá na to, který atomární orbital zůstává při dané operaci na svém původním místě. Zopakujme, že charakter reprezentace se spočítá jako stopa matice. Výsledek je:

Γ_{AO}	I	$C_2(z)$	σ_{xz}	σ_{yz}
χ	7	1	3	5

Standardním rozkladem reprezentace Γ_{AO} do NIR pro C_{2v} pomocí vztahu (2.7) dostaneme výsledek, $\Gamma_{\mathrm{AO}} = 4A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2$. Molekulární orbitaly vody spočítané podle (2.10) mají následující symetrii:

NIR	LCAO - MO
A_1 :	$g_1 = 1s_0,\ g_2 = 2s_0,\ g_3 = 2p_z,\ g_4 = (1s_1 + 1s_2)/2$
B_1 :	$g_5 = 2p_x$
B_2 :	$g_6 = 2p_y,\ g_7 = (1s_1 - 1s_2)/2$

2.4.2 Interakční diagram molekuly – elektronové hladiny



Obr. 2.3: Kvalitativní interakční diagram vody. Popis je uveden v textu.

Na základě úvah o symetrii molekuly vody můžeme sestrojit kvalitativní interakční diagram s energetickými hladinami. Protože ze symetrie nemůžeme zjistit velikost dané energie, je tento diagram pouze

kvalitativní. Hodnoty energie odhadujeme ze zkušenosti. Pro zpřesnění je potřeba vyřešit pro takto určené molekulární orbitaly Schrödingerovu rovnici. Alternativně je samozřejmě také možné určit energie hladin měřením.

Obrázek 2.3 je potřeba vysvětlit. Molekulární reprezentace se označují malými písmeny, aby se odlišily od atomárních, které používají podle Mullikena písmena velká. Nejnižší hladina kyslíku $1a_1$ se nepodílí na vazbě. Hladiny $2a_1, 1b_1$ jsou vazebné, protože sdílí atomární funkce kyslíku i vodíků. Toto sdílení je možné díky shodné symetrii. Dále následují dvě nevazebné hladiny $3a_1, 1b_2$, kde jsou umístěny poslední dva elektrony molekuly vody. Další dvě hladiny $4a_1, 2b_1$ jsou antivazebné.

Elektrony umístěné do energetického schématu vody na obr. 2.3 jsou na hladinách ve dvojicích s opačným spinem. První excitovaný stav by odpovídal přesunu jednoho elektronu z poslední obsazené hladiny $1b_2$ na první volnou hladinu $4a_1$.

2.4.3 Studium vibrací jader

Pokud chceme studovat vibrace jader, musíme vzít do úvahy vzájemné polohy všech N atomů. Jde tedy o problém $3N$ proměnných, kterému bude odpovídat reducibilní reprezentace Γ_{3N}. Tuto reprezentaci je potřeba nalézt, rozložit ji na součet NIR a odečíst reprezentace náležící translaci a rotaci. To co zbude bude odpovídat symetrii vibračních módů. Každá NIR jednomu povolenému vibračnímu módu. Pro jednoduchost vezměme opět vodu, která má jen tři atomy.

$$\mathcal{D}(I) = \begin{pmatrix} 1 & & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & & \\ & & 1 & & & & & & \\ & & & 1 & & & & & \\ & & & & 1 & & & & \\ & & & & & 1 & & & \\ & & & & & & 1 & & \\ & & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{D}(C_2(z)) = \left(\begin{array}{ccc|ccc|ccc} & & & -1 & & & & & \\ & & & & -1 & & & & \\ & & & & & +1 & & & \\ \hline -1 & & & & & & & & \\ & -1 & & & & & & & \\ & & +1 & & & & & & \\ \hline & & & & & & -1 & & \\ & & & & & & & -1 & \\ & & & & & & & & +1 \end{array}\right),$$

$$\mathcal{D}(\sigma_{xz}) = \left(\begin{array}{ccc|ccc|ccc} & & & +1 & & & & & \\ & & & & -1 & & & & \\ & & & & & +1 & & & \\ \hline +1 & & & & & & & & \\ & -1 & & & & & & & \\ & & +1 & & & & & & \\ \hline & & & & & & +1 & & \\ & & & & & & & -1 & \\ & & & & & & & & +1 \end{array}\right), \quad \mathcal{D}(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} -1 & & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & & \\ & & 1 & & & & & & \\ & & & -1 & & & & & \\ & & & & 1 & & & & \\ & & & & & 1 & & & \\ & & & & & & -1 & & \\ & & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.12}$$

Když se spočítá stopa těchto matic, je zřejmé, že charaktery v této reprezentaci je možné stanovit přímo bez nutnosti sestavovat transformační matice. Charakter získáme jako součin počtu atomů N_R, které se při provedení operace symetrie R nepohnou z místa, a určitého geometrického koeficientu.

$$\chi(C_n) = N_R(2\cos\alpha + 1), \quad \chi(S_n) = N_R(2\cos\alpha - 1),$$
$$\chi(I) = 3N, \quad \chi(\sigma) = N_\sigma, \quad \chi(i) = -3N_i.$$

$\alpha = 2\pi/n$, je úhel otočení při použití dané operace symetrie. Druhý řádek lze spočítat jako speciální případy rotací podle vztahů z prvního řádku. Výsledek výpočtu charakterů pro vodu je:

Γ_{3N}	I	$C_2(z)$	σ_{xz}	σ_{yz}
χ	9	-1	1	3

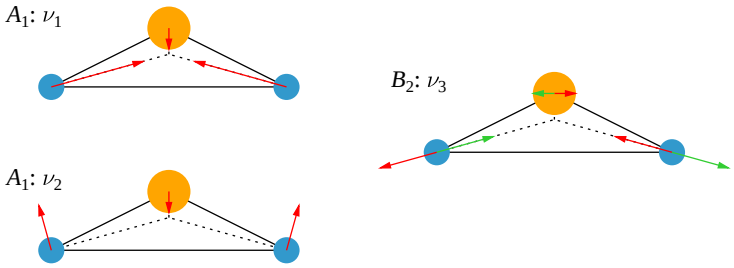
Tuto reducibilní reprezentaci rozložíme s použitím vztahu (2.7) a dostaneme, $\Gamma_{3N} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$. Tato reprezentace respektuje $3N$ stupňů volnosti pro danou molekulu. To znamená, že musí platit,

$$\Gamma_{3N} = \Gamma_{\text{trans}} + \Gamma_{\text{rot}} + \Gamma_{\text{vib}}. \tag{2.13}$$

Pro získání přehledu o vibračních stupních volnosti je tedy nutné od Γ_{3N} odečíst translaci a rotaci. Translaci odpovídá reprezentace Γ_x, kterou jsme již udělali v sekci 2.2.1. Zatímco translace odpovídá transformaci vektoru $\vec{x}$, rotace je transformací pseudovektoru (axiálního vektoru) $\vec{R}$. To znamená, že translace a rotace mají stejné matice pro operace I, C_n. Pro operace S_n, σ, i mají translace a rotace u matic opačné znaménko. Pro vodu by nám vyšlo, $\Gamma_{\text{trans}} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$, $\Gamma_{\text{rot}} = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$.

Prostým odečtením dostaneme symetrii vibračních stavů jako: $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 \oplus B_2$. Pokud si chceme zjednodušit práci, je možné pro určení Γ_{trans} a Γ_{rot} využít toho, co je již napsané na pravé straně `(PO. 2.1: tabulek charakterů)`. Translace odpovídá složkám vektoru $\vec{x}$ a rotace složkám vektoru $\vec{R}$.

Získané vibrační stavy vody jsou zakresleny v obr. 2.4. Vlevo jsou totálně symetrické vibrace A_1, vpravo je vibrace se symetrií podle reprezentace B_2. Pro vibrace musí platit, že molekula se nesmí otáčet a při vibracích se nesmí posunovat těžiště. Směr do těžiště je pro jednotlivé atomy molekuly vody vyznačen tečkovanou čarou. Navíc musí platit, že jednotlivé vibrace jsou navzájem nezávislé, neboli ortogonální vibrační módy. Z IČ měření a Ramanových spekter vody je známo, že jednotlivým vibracím náleží frekvence: $\nu_1 = 1.08 \times 10^{14}\,\text{Hz}$ $(3601\,\text{cm}^{-1})$, $\nu_2 = 4.83 \times 10^{13}\,\text{Hz}$ $(1609\,\text{cm}^{-1})$, $\nu_3 = 1.11 \times 10^{14}\,\text{Hz}$ $(3696\,\text{cm}^{-1})$.



Obr. 2.4: Vibrační módy molekuly vody a jejich symetrie popsaná NIR.

2.4.4 Výběrová pravidla

V předchozím textu jsme si odvodili tři vibrační módy molekuly vody (obr. 2.4). Dva módy mají symetrii A_1 a jeden má symetrii B_2. Pro tyto nalezené vibrace popíšeme výběrová pravidla, která určují, který z těchto módů bude aktivní ve spektrech IČ absorpce a který v Ramanových spektrech.

Věta 2.4.1 *Vibrace je aktivní v absorpčním IČ spektru, jestliže patří ke stejné NIR jako složka vektoru $\vec{x}$, který symetrií odpovídá elektrickému dipólovému momentu.*

Protože jsou povoleny všechny složky (x, y, z), ma molekula H_2O v IČ aktivní všechny tři vibrace.

Věta 2.4.2 *Vibrace je aktivní v Ramanově spektru, jestliže patří ke stejné NIR jako složka kvadratické formy x^2, která symetrií odpovídá polarizovatelnosti.*

V Ramanově spektru jsou všechny tři módy vibrace vody rovněž aktivní, neboť jsou u nich uvedeny některé ze složek $(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)$.

Ve chvíli, kdy je jasná symetrie vibrací, je možné se posunout ke kvantovému řešení. Využije se známá kinetická a potenciální energie jader, hamiltonián se dosadí do Schrödingerovy rovnice a získáme kvantovanou energii uloženou ve vibracích. K tomu se propracujeme v následující sekci.

2.5 Využití symetrie při výpočtu integrálů

V kvantové mechanice se pro výpočet střední hodnoty nějaké veličiny používá integrál z vlnové funkce a operátoru dané veličiny. Do výsledku tohoto výpočtu značnou měrou přispívá symetrie. Nyní si ukážeme, jak na to. Celé je to založené na jednoduchém tvrzení.

Věta 2.5.1 *Uvažujme funkci f_α z báze $\{f_{(n)}\}$ se symetrií odpovídající reprezentaci Γ_α. Pokud* **není** *Γ_α totálně symetrická reprezentace, potom* **je** *integrál přes celý prostor z této funkce f_α identicky roven nule.*

Tvrzení této věty plyne z následující úvahy. Pokud není Γ_α totálně symetrická reprezentace, mohu na funkci provést operaci symetrie při které integrál změní znaménko, ale systém popsaný funkcí zůstane nezměněn. Výsledkem integrace je tedy číslo, které se rovná své záporně vzaté hodnotě, což platí právě jen pro nulu.

2.5.1 Direktní součin reprezentací

Mějme grupu symetrie v reprezentaci F se souborem bázových funkcí $\{f_1, \ldots, f_m\}$. Dále mějme analogicky pro stejnou grupu reprezentaci G se souborem bázových funkcí $\{g_1, \ldots, g_n\}$. Obě reprezentace mohou mít různou dimenzi ($m \neq n$). Transformace funkcí obou bází při působení operátorů prvků symetrie můžeme vyjádřit pomocí transformačních matic. Pro zvolenou operaci symetrie R je tato matice r_F pro reprezentaci F a r_G pro reprezentaci G. Direktní součin obou reprezentací, $J = F \otimes G$, definuje novou reprezentaci J, pro kterou platí:

$$\chi_J(R) = \chi_{F\otimes G}(R) = \chi_F(R)\chi_G(R). \tag{2.14}$$

Přitom platí, že matice reprezentace J lze získat tenzorovým součinem matic, $r_J = r_F \otimes r_G$.

Na základě těchto vztahů je možné spočítat direktní součin reprezentací a výsledou reprezentaci pak rozepsat na direktní součet zastoupených NIR. $F \otimes G = \Gamma_1 \oplus \cdots \oplus \Gamma_m$

Věta 2.5.2 *Direktní součin dvou ireducibilních reprezentací $\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_\beta$ obsahuje ve svém rozkladu totálně symetrickou reprezentaci A_1 tehdy a jen tehdy, pokud jsou obě reprezentace vůči sobě vzájemně komplexně sdružené, $\Gamma_\alpha = \Gamma_\beta^*$.*

Při výpočtu kvantově-mechanických středních hodnot veličin se počítá integrál z operátoru dané veličiny. Například pro energii je jím hamiltonián. Tento integrál má tvar:

$$\int_V \psi_{i\alpha}^* F \psi_{j\beta} \, \mathrm{d}r. \tag{2.15}$$

Jednotlivé členy integrálu odpovídají symetrií reprezentacím Γ_α, Γ_F a Γ_β. Pro výpočet hodnoty integrálu využijeme symetrii. Součin funkcí dává jako výsledek funkci se symetrií Γ, kterou můžeme rozepsat,

$$\Gamma = \Gamma_\alpha^* \otimes \Gamma_F \otimes \Gamma_\beta = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \ldots.$$

Pokud v rozkladu reprezentace Γ je i totálně symetrická A_1 může (ale nemusí) být výsledný integrál nenulový. Obráceně, pokud v rozkladu integrované funkce A_1 chybí, je naprosto jisté, že výsledný integrál musí být identicky nulový díky symetrii.

Symetrie nám umožňuje si zjednodušit výpočty kvantově-mechnických integrálů díky tomu, že u některých rovnou určíme nulový výsledek. U jiných integrálů si alespoň zvolíme správnou minimální bázi funkcí, která odpovídají symetrii řešeného problému.

2.5.2 Normální vibrace a normální souřadnice

Vibrace se předpokládají v harmonické aproximaci, kdy můžeme využít známého řešení kvantového harmonického oscilátoru. Řešení je obdobné pro molekuly i pro pevné látky. Energii kmitání na frekvenci ω je možné zapsat jako $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$. Kvantové číslo n určuje obsazení daného vibračního módu. V kap. 6 zavedeme označení, že v látce máme n fononů s frekvencí ω. Pro toto zavedení bude nutné znormovat amplitudy vibrací tak, že je vynásobíme odmocninou z hmotnosti daného kmitajícího atomu. Potom bude příspěvek ke kinetické energii všech atomů záviset pouze na znormované souřadnici. Nakonec bude ještě nutné provést diagonalizaci hamiltoniánu, aby byly jednotlivé vibrační módy vzájemně nezávislé. Tomuto postupu se říká přechod k normálním souřadnicím. Celkovou kinetickou energii uloženou v kmitech krystalu je potom možné spočítat jako prostý součet energií všech vibračních módů.

Při výpočtu energie molekuly s N atomy, pracujeme s $3N$ stupni volnosti. Z nich 3 stupně připadají na translaci, 3 na rotaci (u lineárních molekul 2). Zbytek $3N - 6$ jsou vibrace (respektive $3N - 5$). Pro

translace a rotace by nám vyšly nulové frekvence pohybu. V pevných látkách se stupně volnosti původního translačního pohybu uplatňují v periodických mezimolekulárních pohybech jako mezimolekulární vibrace. Jde o vibrace přenášené mezi jednotlivými elementárními buňkami v periodické mřížce. V pevných látkách máme tím pádem $3N$ vibračních stupňů volnosti, kde N udává počet atomů v elementární buňce.

Podívejme se nyní na klasický a kvantový popis vibrací. Potenciál V, kterým se ovlivňují dva kmitající atomy α, β, lze jistě zapsat pomocí harmonické aproximace,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} R_{i\alpha} R_{j\beta}.$$

Je to vlastně první nenulový člen Taylorova rozvoje, neboť konstantu mohu položit rovnou nule a lineární členy musí být v minimu nulové. Tenzor k_{ij} popisuje silové konstanty. Kinetickou energii vybraného atomu α zapíšeme jako

$$T = \frac{1}{2} M_\alpha \sum_i \dot{R}_{i\alpha}^2.$$

Provedeme přechod k váženým souřadnicím, $\xi_{i\alpha} = \sqrt{M_\alpha} R_{i\alpha}$. Tím nám ze zápisu energií zmizí hmotnosti. Abychom dostali nezávislé harmonické oscilátory, musíme diagonalizovat hahiltonián s klasickými souřadnicemi ξ_i a přejít k souřadnicím kvantovým Q_i. Tyto *normální souřadnice* nám umožňují vyjádřit hamiltonián celé molekuly jako součet nezávislých harminických oscilátorů, kde jsou pouze kvadráty této souřadnice v potenciálu a kvadráty derivace v kinetické energii. Protože se nám tam nemotají hmotnosti, můžeme zaspat součet členů do sumy přes jednotlivé stupně volnosti.

$$H_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i^2 Q_i^2.$$

Klasickým řešením by byly samozřejmě harmonické funkce, $\xi_i = A_i \sin(\omega_i t + b)$, kde A_i a b jsou amplituda a fáze vibrací v čase t s frekvencí ω_i. Kvantově musí pro každý vibrační mód platit Schrödingerova rovnice, $H_i \chi_i = E_i \chi_i$. Protože řešení je známé, lze to celkově rovnou zapsat,

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} E_i = \sum_{i=1}^{3N-6} (n_i + 1/2)\hbar\omega_i, \qquad \chi_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \chi_i(Q_i).$$

Kvantová čísla n_i určují obsazení jednotlivých vibračních módů.

2.6 Symetrie ve fyzice

Symetrie je ústředním pojmem vědy, který se prolíná fyzikou, matematikou a geometrií. Zkoumaný jev nebo vlastnost má určitou symetrii, pokud na tento objet mohu použít určitou operaci symetrie, ale na daném objektu se to neprojeví žádnou pozorovatelnou změnou. Symetrie se projevuje v mikrosvětě, kde nám umožňuje popsat třeba polohy atomů v krystalické mřížce, ale také vnitřní strukturu částic, kterou popisuje v kvantové mechanice vlnová funkce. Když se posuneme k makroskopickým objektům, obvykle vidíme jistý stupeň symetrie mezi levou a pravou stranou lidského těla, nebo v rozložení objektů v naší Galaxii. Nicméně tato symetrie je pouze částečná daná nějakým základním principem, ale je patrný i určitý stupeň náhodnosti či chaosu. Symetrie dává pozorovateli tendenci vnímat pozorovaný objekt jako krásný, ale jistá nedokonalost tento objekt zlidšťuje.

Ve fyzice je zajímavá symetrie vědeckých pojmů a teorií. Pokud má být nějaká teorie, popisující naší realitu, uvěřitelná, musí mít tato teorie určitou symetrii. Musí být svým způsobem krásná. Lapidárně řečeno, teorie, která platí pouze v pondělí a jindy ne, není dobrá teorie. Symetrie nám tedy často umožňuje kriticky nahlížet i na důsledky, které nějaká teorie předpovídá a určit omezení její použitelnosti a správnosti.

C_2	I	C_2	1D	2D
A	1	1	$z; R_z$	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	$x, y; R_x, R_y$	xz, yz

C_S	I	σ_h	1D	2D
A'	1	1	$x, y; R_z$	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	$z; R_x, R_y$	xz, yz

C_i	I	i	1D	2D
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	-1	x, y, z	

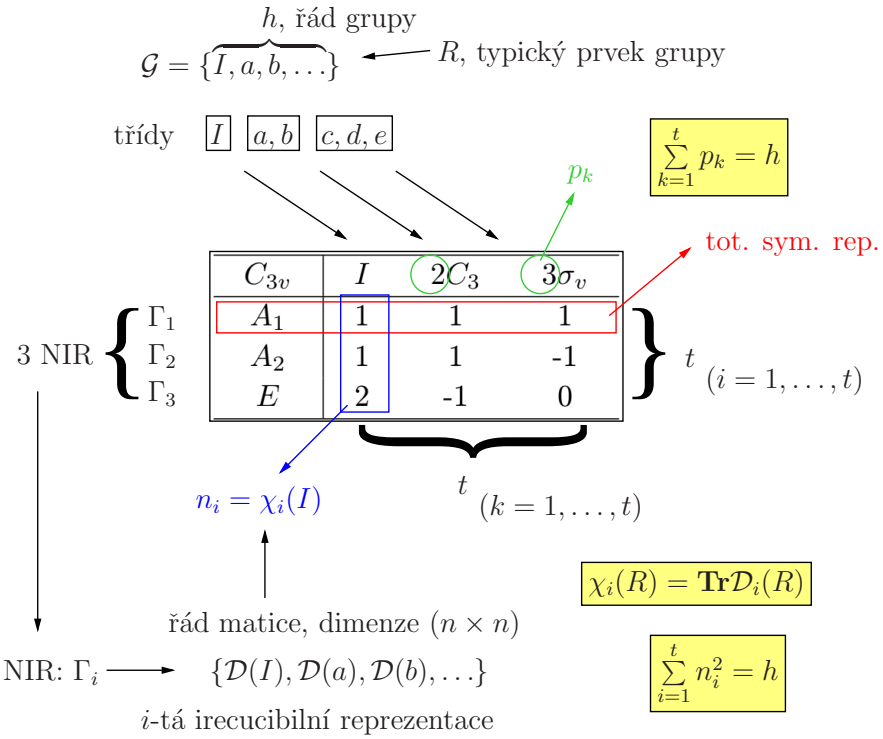
C_{2h}	I	C_2	i	σ_h	1D	2D
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

D_2	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	1D		2D
C_{2v}	I	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		1D	2D
A/A_1	1	1	1	1		z	x^2, y^2, z^2
B_1/A_2	1	1	-1	-1	$z; R_z$	R_z	xy
B_2/B_1	1	-1	1	-1	$y; R_y$	$x; R_y$	xz
B_3/B_2	1	-1	-1	1	$x; R_x$	$y; R_x$	yz

D_3	I	$2C_3$	$3C_2$	1D		2D
C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$		1D	2D
A_1	1	1	1		z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	$z; R_z$	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	$(x, y); (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$

D_{3d}	I	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	1D	2D
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

PO. 2.1: Tabulky charakterů ireducibilních reprezentací některých bodových grup. Dvojitá svislá čára odděluje na pravé straně uvedené funkce splňující symetrii dané NIR. Symbol $\vec{x}$ představuje polární vektor a symbol $\vec{R}$ axiální vektor. Ve 2D je chování radiálních a axiálních tenzorů stejné. Tabulky dalších grup lze nalézt např. na webu: http://symmetry.jacobs-university.de/



PO. 2.2: Souhrn syntaxe používaný v této kapitole na příkladu tabulky charakterů.

Crystal system	Holohedral group	Bravais lattice	Crystal class		Number of space groups
triclinic	C_i $\bar{1}$	p	C_1	1	1
			C_i	$\bar{1}$	1
monoclinic	C_{2h} $\frac{2}{m}$	p bfc	C_2	2	2 1
			C_s	m	2 2
			C_{2h}	$\frac{2}{m}$	2 4
rhombic	D_{2h} $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	p bfc bc fc	D_2	222	4 2 2 1
			C_{2v}	2mm	10 3 7 2
			D_{2h}	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	16 4 6 2
trigonal	D_{3v} $3\frac{2}{3}$	p	C_3	3	4
			S_6	$\bar{3}$	2
			D_3	32	7
			C_{3v}	3m	6
			D_{3v}	$\bar{3}\frac{2}{m}$	6
tetragonal	D_{4h} $\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	p bc	C_4	4	4 2
			S_4	$\bar{4}$	1 1
			C_{4h}	$\frac{4}{m}$	4 2
			D_4	422	8 2
			C_{4v}	4mm	8 4
			D_{2d}	$\bar{4}2m$	8 4
			D_{4h}	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	16 4
hexagonal	D_{6h} $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	p	C_6	6	6
			C_{3h}	$\bar{6}$	1
			C_{6h}	$\frac{6}{m}$	2
			D_6	622	6
			C_{6v}	6mm	4
			D_{3h}	$\bar{6}m2$	4
			D_{6h}	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	4
cubic	O_h $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	p bc fc	T	2 3	2 2 1
			T_h	$\frac{2}{m}\bar{3}$	3 2 2
			O	432	4 2 2
			T_d	$\bar{4}3m$	2 2 2
			O_h	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	4 2 4

PO. 2.3: Rozpis bodových grup symetrie pro jednotlivé krystalografické soustavy. Upraveno z webu MUNI.cz: http://mineralogie.sci.muni.cz/

2.7 Příklady

Př. 2.2: Vzájemné vztahy mezi prvky grupy bodové symetrie: Vypočítejte následující mocniny prvků bodové symetrie: a) C_n^n, b) ${C_2}^{-1}$, c) σ^{-1}, d) σ^2, e) S_2, f) S_1, g) i^{-1}, h) i^2.

Př. 2.3: Multiplikační tabulky malých grup: Sestavte multiplikační tabulky grup do řádu $h = 4$. Ukažte, že jsou tyto grupy abelovské neboli komutativní.

Nápověda: Prvky grupy musí začínat identitou I a teprve potom následují další prvky $\{a, b, \ldots\}$

Př. 2.4: Inverzní prvek: Povšimněte si, že pro matice reprezentace (2.2) platí $R^{-1} = R^T$. Prověřte toto tvrzení a odůvodněte, proč to tak musí být.

Př. 2.5: Ortogonalita řádků transformačních matic: Vyberte několik příkladů z matic reprezentace (2.2) a prověřte vztah ortogonality řádků a sloupců.

Př. 2.6: Symetrie benzenu:* Molekula benzenu odpovídá symetrií grupě D_{6h}. Řád této grupy je 24. Najděte všechny prvky symetrie této grupy, určete 12 tříd a sestavte tabulku charakterů s využitím vlastností symetrie NIR.

Nápověda: Pro $h = 24$ a $t = 12$ je jen jediné řešení věty 2.2.2: $24 = 8 \cdot 1^2 + 4 \cdot 2^2$.

Př. 2.7: Hybridizace uhlíku:

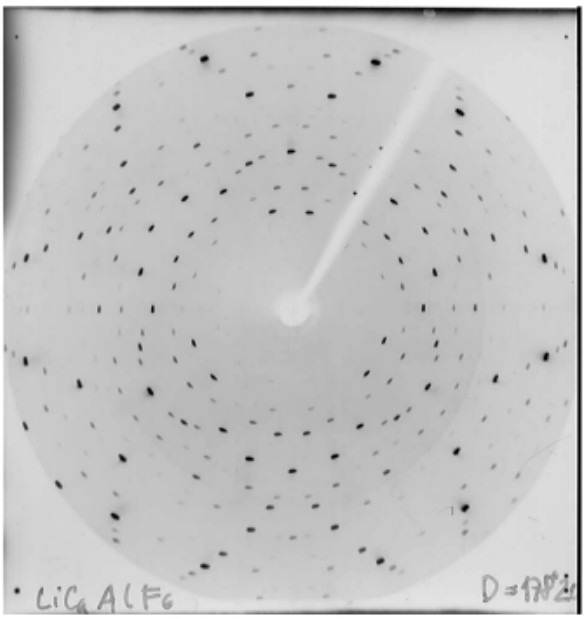
Najděte symetrizované vlnové funkce uhlíku pro případ molekul: A) 1D lineární molekulu CO_2, B) 2D plošné uspořádání vazeb v tuze CH_3, C) 3D uspořádání diamantu CH_4.

Nápověda: Jde o orbitaly sp hybridizace, sp^2 hybridizace a sp^3 hybridizace.

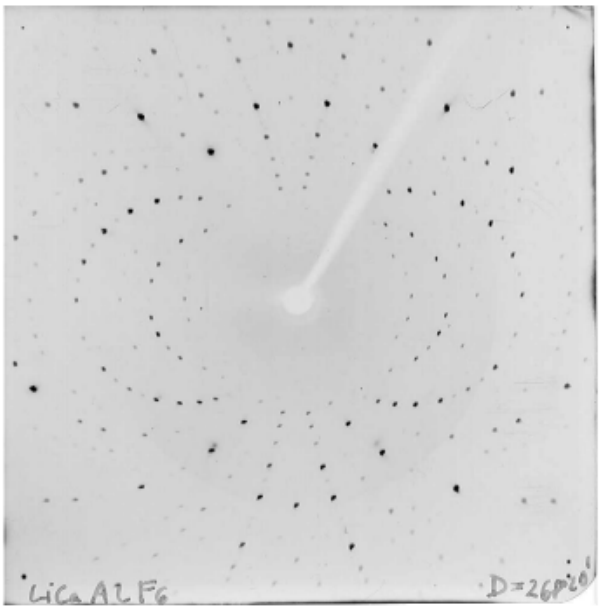
Př. 2.8: Direktní součin reprezentací vody: Pro molekulu vody se symetrií C_{2v} najděte součin reprezentací $A_2 \otimes B_1$.

Př. 2.9: Potenciál vibrace vody: Odhadněte, jak by měl vypadat potenciál pro vibrace molekuly vody A_1, ν_2 podle obr. 2.4. Uvažujte vibrace, které překračují případ protažení molekuly do lineárního tvaru.

Lauegram krystalického vzorku



$LiCaAlF_6$, trigonální krystal, trojčetná osa kolmá k rovině snímku



$LiCaAlF_6$, trigonální krystal, trojčetná osa rovnoběžná s rovinou snímku (svislá)

Debyegram nebo difraktogram práškového vzorku

Převzato z webu XRAY: http://www.xray.cz/kurs/

Další užitečné odkazy:
http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/jlaue/jlaue.html
http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/

Kapitola 3

Difrakce na krystalu, reciproká mřížka

Obsah kapitoly

Pokud na krystal dopadá optické záření ve viditelné oblasti (typicky 5 000 Å), je atomární struktura materiálu (2–3 Å) pod rozlišovací schopností této vlny. Pro odraženou a prošlou vlnu platí tedy standardní zákon odrazu a lomu. Prostředí se jeví jako homogenní, popsané daným indexem lomu.

Pokud je použito tvrdé rentgenové záření, které má vlnové délky v rozmezí od 0.2 Å do 2 Å, potom je vlnová délka menší nebo srovnatelná s mřížkovou konstantou. V tomto případě se šíří difraktované vlny ve směrech zcela odlišných od směru dopadu.

3.1 Krystalografie pomocí různých svazků

Jaké částice jsou tedy vhodnými kandidáty na studium krystalové struktury? *Dualita částic a vlnění* v případě světla znamená, že v závislosti na uspořádání experimentu a na způsobu pozorování můžeme světlo popisovat buď jako vlnu, nebo jako diskrétní kvanta energie, částice – *fotony*.

Fotony: rentgenové paprsky interagují s elektrony.

$$E = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda}, \qquad \lambda = \frac{2\pi\hbar c}{eE[\mathrm{eV}]}, \qquad \text{t.j.} \qquad \lambda[\text{Å}] = \frac{12.4}{E[\mathrm{keV}]}.$$

U těchto vzorců se energie částice zadává v jednotkách elektronvolt, kladně vzatý elementární náboj elektronu $e = 1.602\ 189\ 2 \times 10^{-19}$ C.

Neutrony: nemají náboj, interagují s magnetickými momenty elektronů a jsou tedy vhodné pro strukturní analýzu magnetických krystalů. V nemagnetických materiálech interagují s jádry. De Broglieova

vlnová délka[1] hmotné částice je daná vztahem $p = 2\pi\hbar/\lambda$. Připomeňme hmotnost neutronu, $M_n = 1.674\ 927 \times 10^{-27}$ kg.

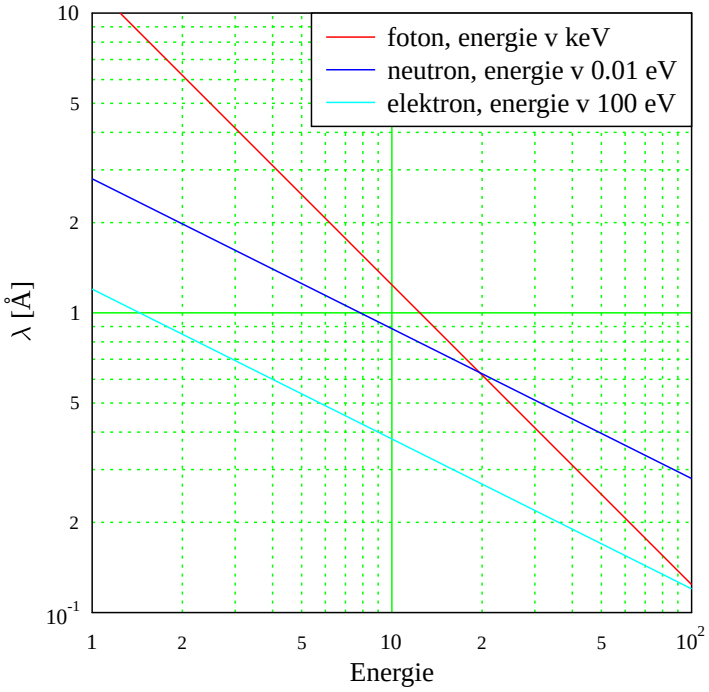
$$E = \frac{p^2}{2M_n} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2M_n\lambda^2}, \qquad \text{t.j.} \qquad \lambda[\text{Å}] = \frac{0.285}{\sqrt{E[\text{eV}]}}.$$

Elektrony: mají náboj a proto kvůli coulombovské interakci pronikají jen těsně pod povrch studovaného materiálu. Energie elektronů je daná podobně jako pro neutrony, ale s hmotností o 3 řády menší, $m_0 = 0.910\ 953\ 4 \times 10^{-30}$ kg.

$$\lambda[\text{Å}] = \frac{12.2}{\sqrt{E[\text{eV}]}}.$$

Energetické vztahy jsou pro jednotlivé částice zakresleny v obr. 3.1. Pokud budeme chtít, aby výše uvedené částice měly vlnovou délku $\lambda = 1$ Å, potom budeme potřebovat, aby měly následující energii:

foton	neutron	elektron
12.4 keV	0.081 eV	149 eV



Obr. 3.1: Závislost vlnové délky na energii fotonu, neutronu a elektronu.

3.2 Fourierova analýza

K rozptylu rentgenového záření dochází na elektronech v krystalu. Hustota elektronů v periodickém krystalu musí být periodickou funkcí s periodou danou translacemi o mřížkové vektory. Matematicky to lze zapsat tak, že elektronová hustota zůstane stejná při posunu o libovolný vektor mřížkové translace, $n(\vec{r}+\vec{T}) = n(\vec{r})$. Periodickou funkci elektronové hustoty lze zapsat pomocí 3D Fourierova rozkladu

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}}\, \mathrm{e}^{\imath\vec{G}\cdot\vec{r}}. \tag{3.1}$$

[1] Louis de Broglie získal za objev vlnové povahy elektronu Nobelovu cenu za fyziku v roce 1929.

Všechny vektory $\vec{G}$, které vystupují v sumě, lze zapsat jako celočíselnou lineární kombinaci základních translačních *vektorů reciproké mřížky*, které jsou definovány takto:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \text{kde} \qquad V_c = |\vec{a}_1.\vec{a}_2 \times \vec{a}_3|, \qquad \text{analogicky pro} \quad \vec{b}_2, \vec{b}_3. \tag{3.2}$$

Protože tyto vektory určují díky Fourierově transformaci prostorové frekvence, je jejich jednotkou m^{-1}. S danou krystalovou strukturou jsou tedy svázány dvě mřížky. Přímá mřížka je definovaná translačními vektory $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ a popisuje rozložení atomů v krystalu. Reciproká mřížka definovaná translačními vektory reciproké mříže $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ má stejnou symetrii a velmi úzce souvisí s rentgenovou difrakcí.

Pro vektory přímé a reciproké mřížky platí některé užitečné identity:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij},$$
$$\exp[\imath\vec{T} \cdot \vec{G}] = 1,$$

pro libovolný vektor $\vec{T}$ přímé mřížky a libovolný vektor $\vec{G}$ reciproké mřížky.

Nyní nás bude zajímat amplituda pružného rozptylu rentgenového fotonu. Vektor změny směru vlnového vektoru tohoto fotonu můžeme zapsat jako $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$. Vlnový vektor dopadajícího záření označujeme $\vec{k}$ a difraktovaného záření $\vec{k}'$. Amplitudu rozptylu $\mathcal{A}$ zapíšeme jako integrál přes objem krystalu s tím, že intenzita rozptylu je v každém místě úměrná hustotě elektronů a jednotlivé příspěvky z různých míst se musí sčítat s odpovídajícím fázovým faktorem. S využitím (3.1) dostaneme

$$\mathcal{A}(\Delta\vec{k}) = \int \mathrm{d}V\, n(r)\ \mathrm{e}^{-\imath\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \int \mathrm{d}V\ \mathrm{e}^{\imath(\vec{G}-\Delta\vec{k})\cdot\vec{r}}. \tag{3.3}$$

Integrál v sumě odpovídá delta funkci $\delta(\vec{G} - \Delta\vec{k})$. Vztah (3.3) lze tedy interpretovat tak, že v ideálním krystalu je možný pružný rozptyl rentgenového záření pouze pod podmínkou, že změna vlnového vektoru dopadajícího fotonu je rovna nějakému vektoru reciproké mřížky $\vec{G}$. Amplituda rozptylu v tomto konkrétním směru je pak úměrná složce Fourierova rozkladu elektronové hustoty, $\mathcal{A}_{\vec{G}} = V_{\mathrm{ck}} n_{\vec{G}}$. V tomto vztahu V_{ck} označuje objem celého krystalu. Podmínka pro směry difrakce má v tomto případě tvar

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}. \tag{3.4}$$

Tuto podmínku můžeme řešit efektivní geometrickou konstrukcí, která se podle jejího autora označuje jako *Ewaldova konstrukce*.

3.3 Zákony rozptylu, difrakční podmínky

3.3.1 Braggův zákon

Uvažujeme odraz na rovinách krystalu, které jsou umístěné pod sebou ve vzdálenosti d. Ke konstruktivní interferenci odrazů z jednotlivých rovin dojde, pokud se budou jednotlivé odrazy k sobě přičítat konstruktivně ve fázi, t.j. pokud budou vzájemně zpožděné o celočíselný násobek vlnové délky λ. Tuto geometrickou podmínku lze zapsat ve tvaru Braggova zákona[2]:
(PO. 3.1: Geometrie Braggova zákona)

$$\boxed{2d\sin\theta = n\lambda, \qquad n = 1, 2, \ldots,} \tag{3.5}$$

kde θ označuje úhel dopadu a d je vzdálenost krystalových rovin. Vzdálenost sousedních rovin (hkl) lze spočítat z velikosti odpovídajícího vektoru $\vec{G}$ v reciprokém prostoru,

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}, \qquad \text{kde} \quad \vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \tag{3.6}$$

Důkaz tohoto vztahu je řešen v př. 3.2 na konci této kapitoly.

[2]Sir William Henry Bragg a jeho syn William Lawrence Bragg získali za tuto metodu určování krystalové struktury pomocí rentgenového záření Nobelovu cenu za fyziku v roce 1915.

3.3.2 Brillouinův zákon

Uvažujeme-li, že dopadající foton s vlnovým vektorem $\vec{k}$ se odrazí pružně, potom bude mít jeho vlnový vektor stále stejnou velikost, ale odlišný směr. Platí tedy $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$. Dosadíme-li do této rovnosti podmínku difrakce $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$, dostaneme[3]:

$$k^2 - 2\vec{k}.\vec{G} + G^2 = k^2 \qquad \Rightarrow \qquad 2\vec{k}.\vec{G} = G^2.$$

Odtud dostaneme Brillouinův zákon

$$\boxed{\vec{k}.\frac{\vec{G}}{2} = \left(\frac{G}{2}\right)^2}. \tag{3.7}$$

Vlnové vektory dopadajících fotonů $\vec{k}$, které splňují tuto podmínku, představují hranici tzv. *Brillouinovy zóny (BZ)* v reciprokém prostoru. Tuto BZ můžeme sestrojit tak, že v polovině každého vektoru reciproké mřížky $\vec{G}$ sestrojíme kolmou rovinu. První Brillouinova zóna (1.BZ) je takto definována jako Wignerova-Seitzova buňka v reciprokém prostoru a je proto jednoznačná. Brillouinovo vyjádření zákona rozptylu lze převést na Braggovo s využití rovnosti (3.6).
(PO. 3.2: Brillouinovy zóny čtvercové mříže),
(PO. 3.3: Zaplnění reciprokého prostoru 1.BZ),
(PO. 3.4: Model první Brillouinovy zóny FCC mřížky).

3.3.3 Laueho podmínky pro rozptyl

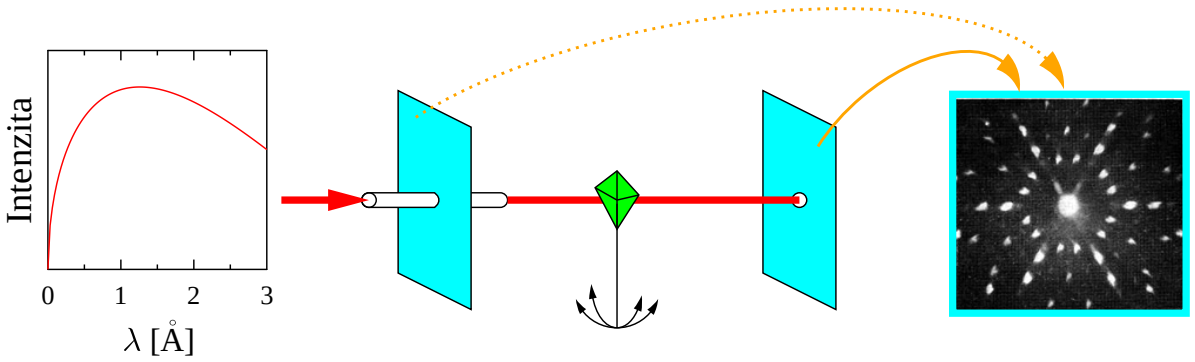
Poslední vyjádření téhož zákona rozptylu je možné zapsat pomocí Laueho rovnic[4]. Tyto rovnice odvodíme tak, že vektorovou rovnost (3.4) vynásobíme skalárně bázovými vektory mřížky.

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} &= 2\pi h, \\ \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k} &= 2\pi k, \\ \vec{a}_3 \cdot \Delta\vec{k} &= 2\pi l. \end{aligned} \tag{3.8}$$

Řešení difrakce pak odpovídá splnění všech tří uvedených podmínek současně.

3.4 Experimentální difrakční metody

K difrakci může docházet pouze, pokud je polovina vlnové délky menší než vzdálenost rovin v krystalu, $\lambda/2 \leq d$. Záznamy typického lauegramu a debyegramu, které jsou diskutovány v této sekci, byly uvedeny na úvodním obrázku k této kapitole.



Obr. 3.2: Schéma Laueho difrakčního uspořádání. Krystal (zelený) je umístěn na goniometrickém držáku s náklony. Rentgenový svazek se spojitým spektrem je označen červeně. Modře zobrazené fotografické desky umožňují získat lauegram na průchod nebo na odraz.

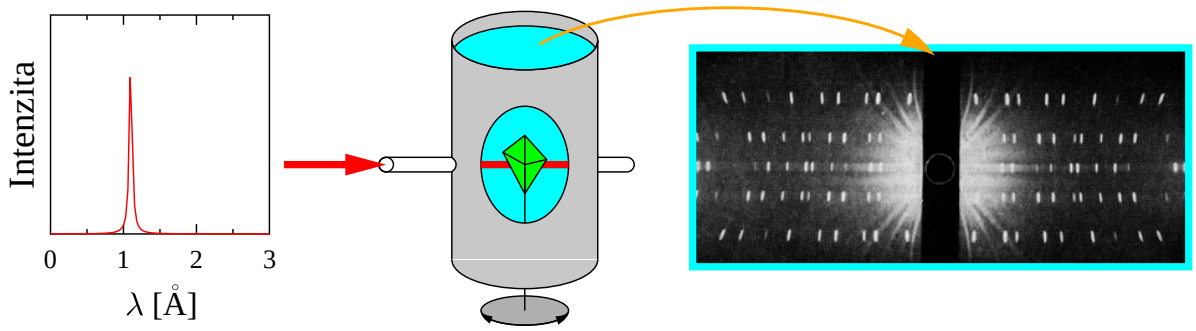
[3] Volba znaménka je opačná proti (3.4). Znaménko si můžeme zvolit, neboť pokud je $\vec{G}$ vektor reciproké mřížky, tak $-\vec{G}$ je také vektor reciproké mřížky.
[4] Max von Laue získal za tento výzkum Nobelovu cenu za fyziku v roce 1914.

3.4.1 Laueho metoda

Touto metodou se zkoumá monokrystalický vzorek pomocí dopadu kolimovaného svazku se spojitým spektrem v oblasti 0.2 Å až 2 Å. Lze sledovat průchod i odraz na rovinném záznamovém médiu, viz obr. 3.2. Krystal vybírá směry (odraz na rovinách symetrie) a vlnové délky, pro které je splněna difrakční podmínka. Tato metoda se používá pro přesnou orientaci krystalů. Teoreticky se dá předpovědět rozmístění difrakčních maxim v lauegramu geometrickou metodou (PO. 3.5: Ewaldova konstrukce lauegramu).

3.4.2 Metoda rotujícího krystalu

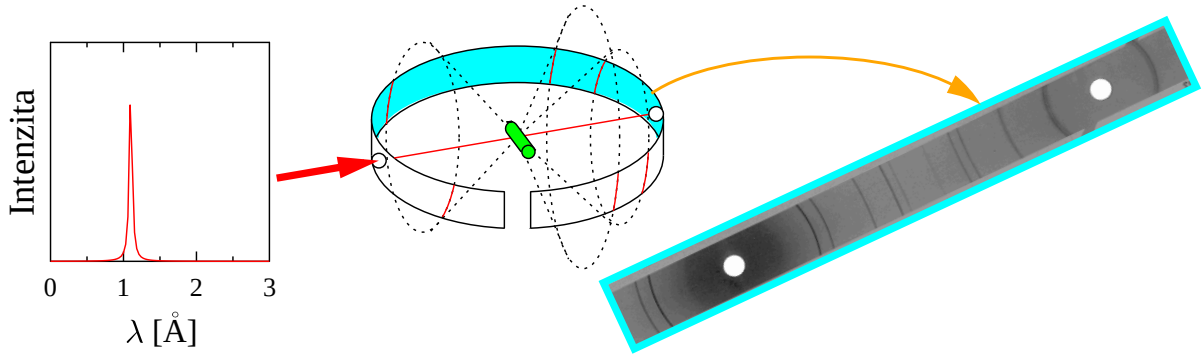
Při této metodě se používá monokrystalický vzorek a monochromatický svazek s jednou vlnovou délkou λ. Vzorkem se otáčí kolem pevné osy kolmo na směr paprsků. Svazek je difraktován, pokud dojde při otáčení ke splnění Braggovy rovnice. Geometrické uspořádání je schematicky znázorněno v obr. 3.3.



Obr. 3.3: Schéma uspořádání měření difrakce s rotujícím krystalem. Krystal (zelený) je umístěn na rotujícím držáku v ose válce, na kterém je zevnitř rozložen záznamový film (zobrazen modře). Monochromatický rentgenový svazek je označen červeně.

3.4.3 Debyeova-Scherrerova prášková metoda

Tato poslední metoda používá práškový vzorek[5] a monochromatický svazek. Práškovým vzorkem se může navíc ještě rotovat. Splnění Braggovy podmínky pro jednu vlnovou délku a zcela náhodný směr orientace krystalu odpovídá difrakci ve směru kuželových ploch s úhlem odklonu 2θ od osy svazku.



Obr. 3.4: Schéma uspořádání měření difrakce Debyeovou-Scherrerovou práškovou metodou. Prášek krystalu je umístěn v tenkostěnné kapiláře (zelená). Záznamový proužek filmu (zobrazen modře) je umístěn na stěně válce. Zaznamenaný debyegram je složen z difrakčních kružnic s poloměry danými geometrií uspořádání. Směr průchodu monochromatického rentgenového svazku je označen červeně.

[5] Práškovou metodu difrakce vypracovali Peter Debye a jeho doktorand Paul Scherrer. Za tento výzkum získal P. Debye v roce 1936 Nobelovu cenu za chemii.

3.5 Fourierova analýza báze a strukturní faktory

Je-li splněna difrakční podmínka $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ pro nějaký konkrétní vektor $\vec{G}$, je amplituda rozptylu podle (3.3) daná

$$\mathcal{A}_{\vec{G}} = N \int_{\text{buka}} \mathrm{d}V\, n(\vec{r})\, \mathrm{e}^{-\imath\vec{G}\cdot\vec{r}} = N\,\mathcal{S}_{\vec{G}} \tag{3.9}$$

Rozptyl na krystalu složeného z N buněk je N násobkem *strukturního faktoru* $\mathcal{S}_{\vec{G}}$, což je příspěvek od jedné elementární buňky. Pokud každá elementární buňka obsahuje s atomů báze, můžeme elektronovou hustotu v buňce zapsat jako sumu příspěvků od jednotlivých atomů na pozicích $\vec{r}_j$ takto,

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{s} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j).$$

Strukturní faktor daného krystalu pak můžeme spočítat z geometrie uspořádání jednotlivých atomů báze jako

$$\mathcal{S}_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^{s} f_j\, \mathrm{e}^{-\imath\vec{G}\cdot\vec{r}_j}, \qquad \text{kde} \quad f_j = \int \mathrm{d}V\, n_j(\vec{\rho})\, \mathrm{e}^{-\imath\vec{G}\cdot\vec{\rho}} \tag{3.10}$$

je *atomový rozptylový faktor* a při jeho výpočtu se integruje přes elementární buňku v relativních souřadnicích $\vec{\rho}$ s počátkem v tomto j-tém atomu. Atomový rozptylový faktor je fakticky charakteristikou daného atomu a v prvním přiblížení odpovídá počtu elektronů daného atomu. Často je výhodné zapsat strukturní faktor $\mathcal{S}_{\vec{G}}$ pomocí relativních souřadnic atomů báze $\vec{r}_j = (\xi\vec{a}_1 + \eta\vec{a}_2 + \zeta\vec{a}_3)$ a danou krystalovou reflexi zapsat pomocí indexů příslušné krystalové roviny (hkl). Výraz (3.10) se potom zredukuje na geometrickou sumu v bezrozměrných jednotkách

$$\mathcal{S}_{(hkl)} = \sum_{j=1}^{s} f_j\, \mathrm{e}^{-\imath\, 2\pi(\xi h + \eta k + \zeta l)}. \tag{3.11}$$

3.5.1 Strukturní faktory kubických mřížek

Výsledkem studia strukturních faktorů dané mřížky se dají odvodit výběrová pravidla, popisující, která difrakční maxima jsou u složitější elementární buňky potlačena. Dá se obecně říci, že přidáváním dalších atomů do báze krystalické struktury dojde ke zhášení některých difrakčních směrů.

Jako exemplární příklad se dá vyčíslit strukturní faktor pro elementární mřížku BCC. V tomto případě má elementární buňka dva atomy ($s = 2$). První leží v počátku ($\xi = \eta = \zeta = 0$) a druhý ve středu krychle ($\xi = \eta = \zeta = 1/2$). Rozptylový faktor obou atomů je identický ($f = f_1 = f_2$), a proto se vztah (3.11) zjednoduší na

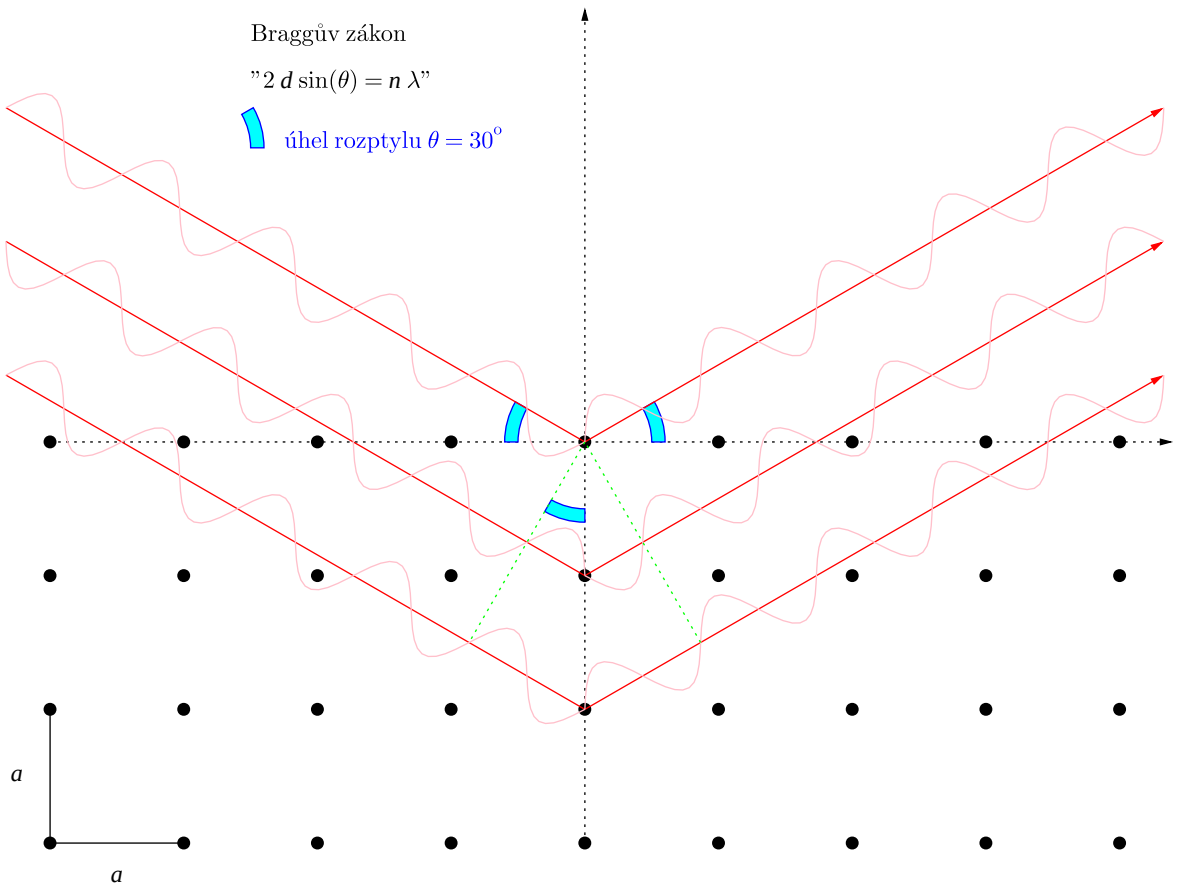
$$\mathcal{S}_{(hkl)} = f\left\{1 + \mathrm{e}^{-\imath\pi(h+k+l)}\right\}.$$

Pro mřížku *BCC* je tedy $\mathcal{S} = 0$ pro $(h + k + l)$ liché a $\mathcal{S} = 2f$ pro $(h + k + l)$ sudé číslo.

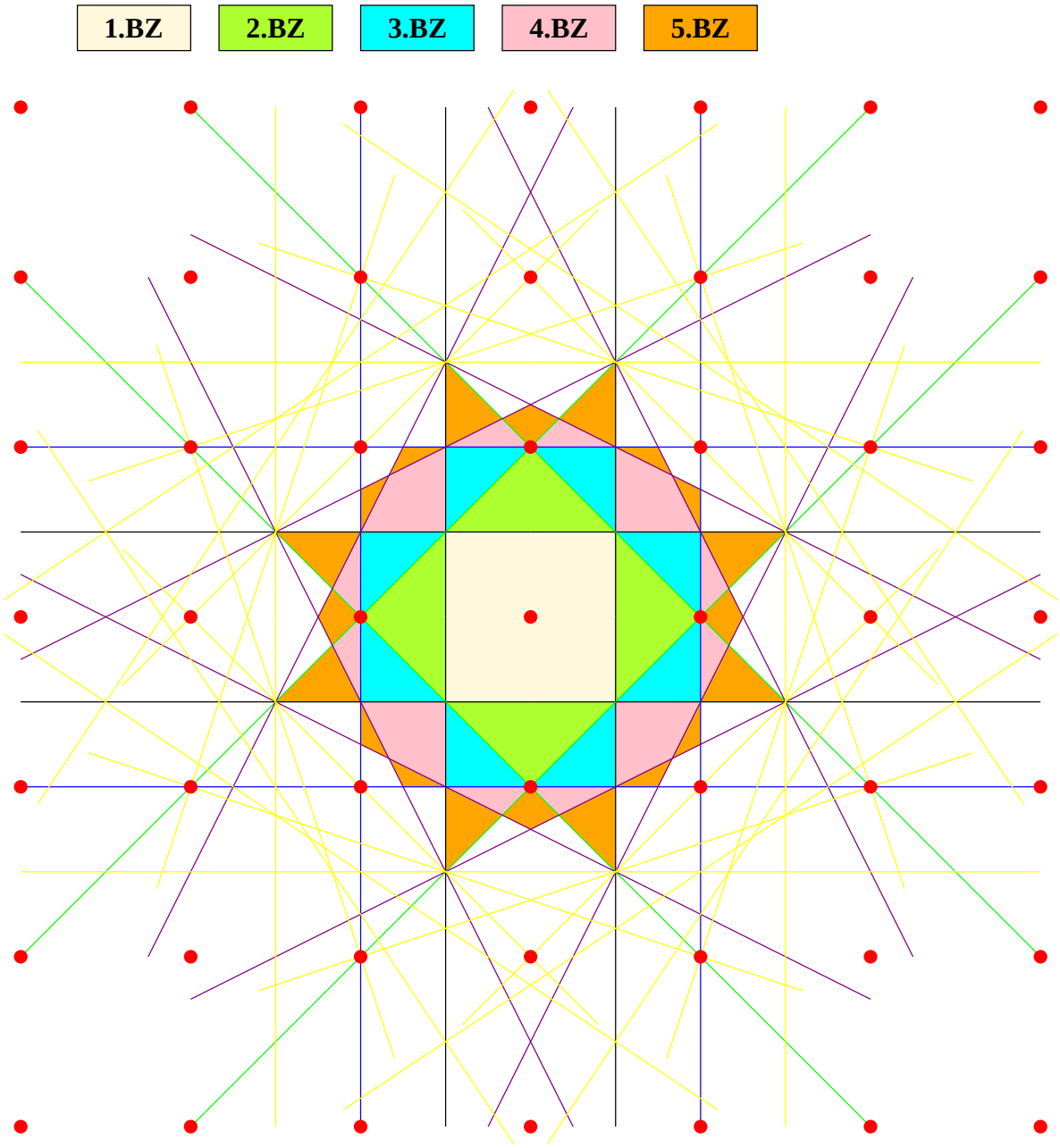
Obdobně se dá postupovat i pro mřížku *FCC*. Tady vyjde, že nenulové difrakční řády jsou pouze případy, kdy jsou $\{h, k, l\}$ buď všechny liché, nebo všechny sudé.

Pro *diamantovou* mřížku je to ještě složitější. Buď jsou indexy $\{h, k, l\}$ všechny liché, nebo jsou všechny sudé, ale musí současně platit i to, že jejich součet je dělitelný čtyřmi.

Chování difrakce různých mřížek si lze prohlédnout např. pomocí programu WinWulff nebo WinLaue z webu: `http://www.jcrystal.com/`.



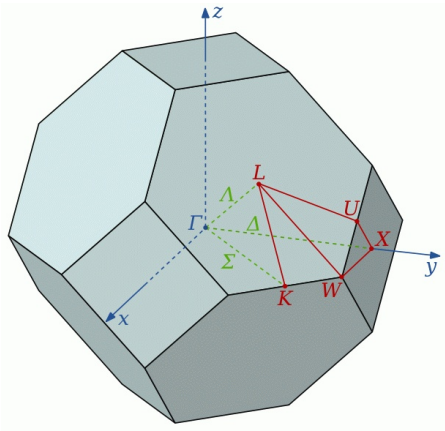
PO. 3.1: Braggův zákon rozptylu na krystalu. Černé tečky označují polohy atomů v mřížce. Rentgenový svazek se odchyluje od původního směru o úhel 2θ.

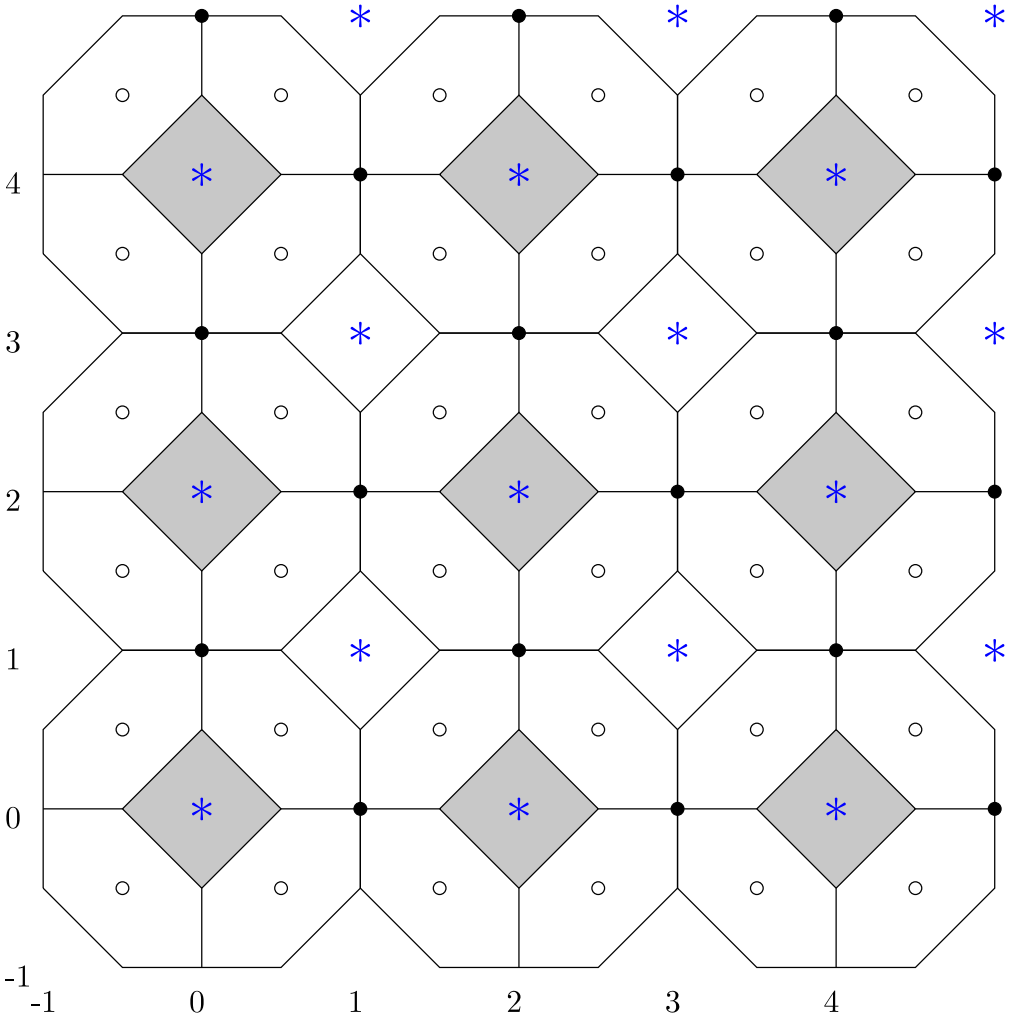


PO. 3.2: Sestrojení Brillouinových zón čtvercové 2D mřížky. Mřížkové body reciproké mřížky jsou označeny červenými tečkami. Hranice BZ leží na kolmici v polovině spojnice dvou mřížkových bodů reciproké mřížky.

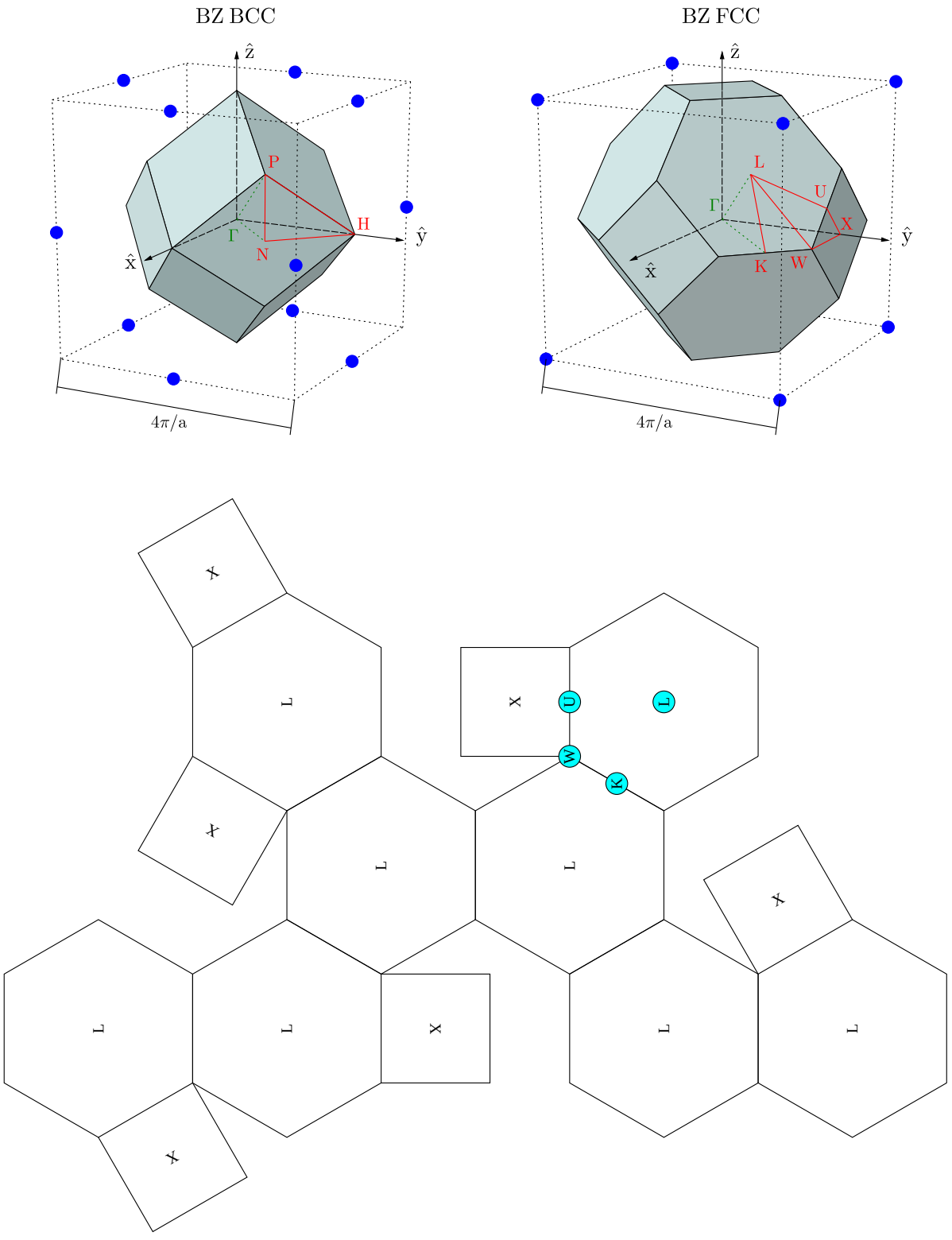
FCC

jednotky ($2\pi/a$)

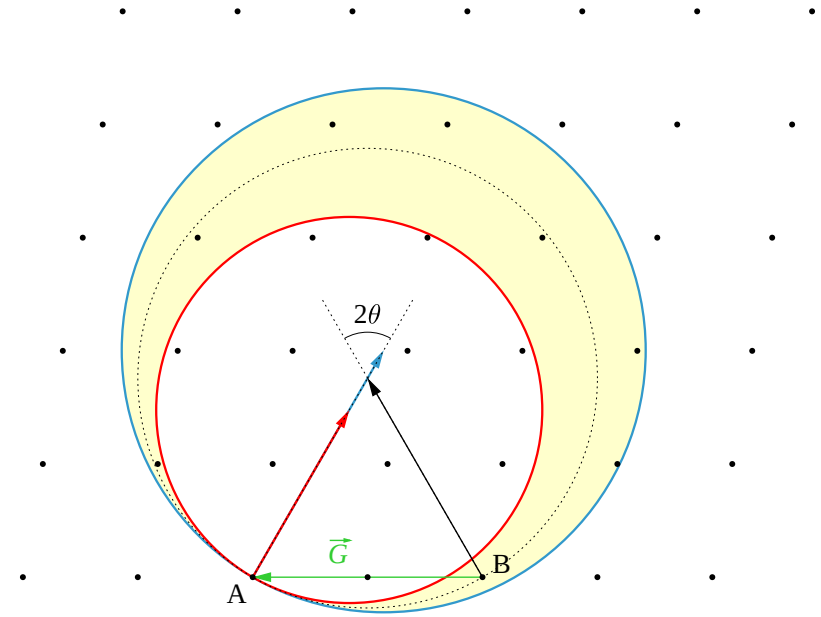




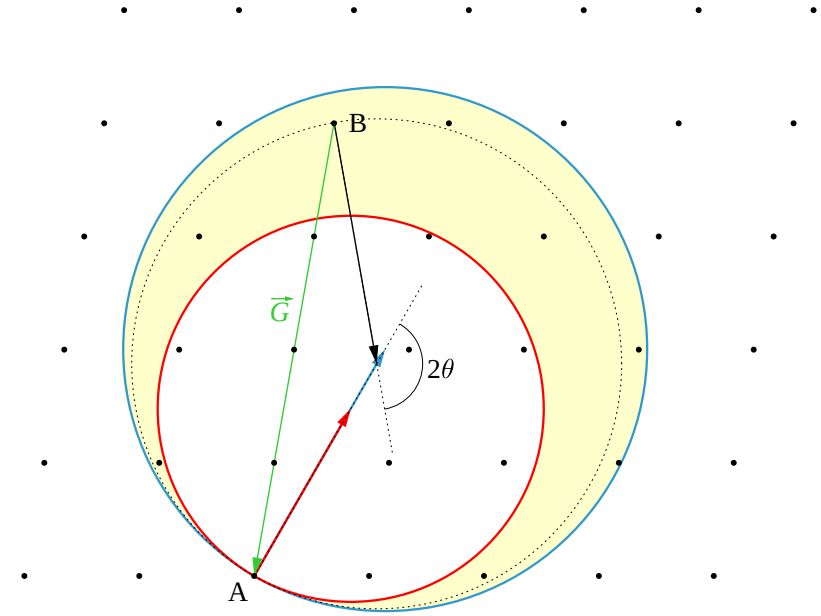
PO. 3.3: Zaplnění prostoru pomocí opakování první Brillouinovy zóny kubické struktury FCC.



PO. 3.4: Nákresy Brillouinových zón pro kubocné mřížky BCC a FCC (nehoře). Model 3D Brillouinovy zóny ke kubické struktuře FCC si lze poskládat z vystřihovánky dole.



a)



b)

PO. 3.5: Metoda konstrukce směrů difrakčních maxim lauegramu podle P.P. Ewalda. Body značí reciprokou mřížku a jejich vzdálenost odpovídá translačním vektorům reciproké mřížky. Rentgenový svazek je při Laueho difrakci širokospektrální, ale kolimovaný. Vlnový vektor $\vec{k}$ vychází daným směrem ze zvoleného bodu A. Pro nejkratší vlnovou délkou je zobrazen modře a pro nejdelší vlnovou délku červeně. Po difrakci musí výsledný vlnový vektor $\vec{k}'$ ležet ve žlutě podbarvené oblasti mezi kružnicemi a musí začínat v některém bodě reciproké mřížky, např. v bodě B. Body A a B jsou takto spojeny vektorem reciproké mřížkové translace $\vec{G}$. Úhel odklonu rentgenového svazku při difrakci je 2θ.

3.6 Příklady

Př. 3.1: Inverze Fourierovy řady: (a) Ukažte, že koeficienty rozvoje n_p periodické funkce $n(x)$ v 1D splňují vztah

$$n(x) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} n_p \, \mathrm{e}^{\imath \, 2\pi \frac{x}{a} p}, \qquad n_p = \frac{1}{a} \int_0^a \mathrm{d}x \, n(x) \, \mathrm{e}^{-\imath \, 2\pi \frac{x}{a} p}.$$

(b) Ukažte, že ve 3D přejde tento vztah na analogii trojrozměrné Fourierovy transformace

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \, \mathrm{e}^{\imath \vec{G} \cdot \vec{r}}, \qquad n_{\vec{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{\text{buka}} \mathrm{d}V \, n(\vec{r}) \, \mathrm{e}^{-\imath \vec{G} \cdot \vec{r}}.$$

Kittel, str. 81, př. 1

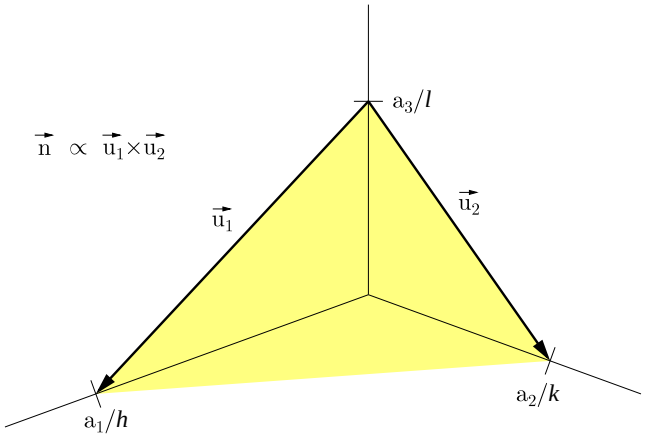
Nápověda: Použijte následující dvě identity, které lze odvodit přímou integrací nebo z definičních vztahů:

$$\int_0^a \mathrm{d}x \, \mathrm{e}^{\imath \, 2\pi \frac{x}{a}(p-p')} = \delta\left(\frac{p-p'}{a}\right) = a\delta(p-p'),$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}.$$

Př. 3.2: Krystalové roviny: Uvažujeme rovinu (hkl) krystalové mřížky. Ukažte, že
a) vektor reciproké mřížky $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ je kolmý na rovinu (hkl);
b) vzdálenost sousedních rovin $d(hkl) = 2\pi/|\vec{G}|$;
c) pro SC mřížku je $d^2 = a^2/(h^2 + k^2 + l^2)$.
Kittel, str. 82, př. 2

Nápověda:



Obr. 3.5: Vektor kolmý k rovině lze získat jako vektorový součin dvou vektorů, které leží v této rovině.

Př. 3.3: Vztah přímé a reciproké mřížky:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} \, \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \qquad V_c = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|.$$

Dokažte, že vektory reciproké k vektorům $\vec{b}$ jsou právě vektory $\vec{a}$.

Nápověda: Použijte vektorovou identitu: $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$.

Př. 3.4: Objem 1. Brillouinovy zóny:
(a) Jaký je objem primitivní reciproké buňky (1.BZ)? Kittel, str. 83, př. 5 (b) Proč je 1.BZ k primitivní buňce krystalu větší, než když si zvolíme pro popis neprimitivní elementární buňku? (c) S ohledem na (b), jak se dá vysvětlit nezávislost difrakčních maxim na výběru elementární buňky daného krystalu?

Nápověda:

$$\Omega = |\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3| = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$$

Př. 3.5: Reciproká mřížka k variantám kubické mřížky: Nalezněte vektory reciproké mřížky pro primitivní buňky různých variant kubické mřížky (SC, BCC, FCC)

SC,	$\vec{a}_1 = a(1,0,0)$,	$\vec{a}_2 = a(0,1,0)$,	$\vec{a}_3 = a(0,0,1)$;
BCC,	$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(1,1,-1)$,	$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-1,1,1)$,	$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,-1,1)$;
FCC,	$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(1,1,0)$,	$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(0,1,1)$,	$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,0,1)$.

Řešení:

SC,	$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$,	$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1,0)$,	$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$;
BCC,	$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,1,0)$,	$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1,1)$,	$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,0,1)$;
FCC,	$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,1,-1)$,	$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,1)$,	$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,-1,1)$.

Př. 3.6: Nejbližší sousedi: Reciproká mřížka k FCC je BCC. Určete počet a polohu nejbližších bodů Γ v sousedních BZ. Najděte hranici BZ v daném směru. S tím souvisí tvar 1.BZ ve 3D, který je zobrazen na (PO. 3.3: Zaplnění reciprokého prostoru 1.BZ).

Řešení: 8 bodů v tělesových úhlopříčkách $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(\pm1,\pm1,\pm1)$, $\overline{\Gamma\mathrm{L}} = \frac{1}{2}|\vec{G}| = \frac{\pi}{a}\sqrt{3}$.
Dalších 6 bodů v osách, např. $\vec{G} = \vec{b}_1 + \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(2,0,0)$, $\overline{\Gamma\mathrm{X}} = \frac{1}{2}|\vec{G}| = \frac{2\pi}{a}$.

Př. 3.7: Rozptyl na vodíku: Základní stav atomu vodíku je daný $1s$ funkcí atomárního orbitalu (1.4). Hustota elektronů je daná kvadrátem této funkce:

$$n(r) = |\psi_{1s}(r)|^2 = (\pi a_\mathrm{B}^3)^{-1} \exp(-2r/a_\mathrm{B}),$$

kde a_B je Bohrův poloměr. Odvoďte vztah pro atomový rozptylový faktor f_G. Kittel, str. 84, př. 9

Řešení:

$$f_G = \int \mathrm{d}V \, \frac{1}{\pi a_\mathrm{B}^3} \, \mathrm{e}^{-2r/a_\mathrm{B}} \, \mathrm{e}^{-\imath \vec{G}\cdot\vec{r}} = \frac{2\pi}{\pi a_\mathrm{B}^3} \int_0^\infty \mathrm{d}r \, r^2 \, \mathrm{e}^{-2r/a_\mathrm{B}} \int_0^\pi \mathrm{d}\alpha \, \sin\alpha \, \mathrm{e}^{-\imath G r \cos\alpha}$$

$$= \frac{2}{a_\mathrm{B}^3} \int_0^\infty \mathrm{d}r \, r^2 \, \mathrm{e}^{-2r/a_\mathrm{B}} \int_{-1}^1 \mathrm{d}\xi \, \mathrm{e}^{-\imath G r \xi} = \frac{4}{G a_\mathrm{B}^3} \int_0^\infty \mathrm{d}r \, r \, \mathrm{e}^{-2r/a_\mathrm{B}} \sin(Gr)$$

$$= \frac{4}{G a_\mathrm{B}^3} \frac{4 G a_\mathrm{B}^3}{(4 + G^2 a_\mathrm{B}^2)^2} = \frac{16}{(4 + G^2 a_\mathrm{B}^2)^2}.$$

Pro malé vektory $\vec{G}$ je rozptylový faktor blízký jedné, neboť vodík má jeden elektron. S rostoucím vektorem $\vec{G}$ rozptylový faktor klesá, $f_G \propto G^{-4}$

Př. 3.8: Krystalografie práškového india: Pomocí rentgenového záření s $\lambda = 2$ Å zkoumáme prášek india (tetragonální prostorově centrovaná mřížka, $a = 3.244$ Å, $c = 4.938$ Å). Spočítejte úhly, pod kterými se odklánějí kužely difraktovaného záření (2θ).

Nápověda:

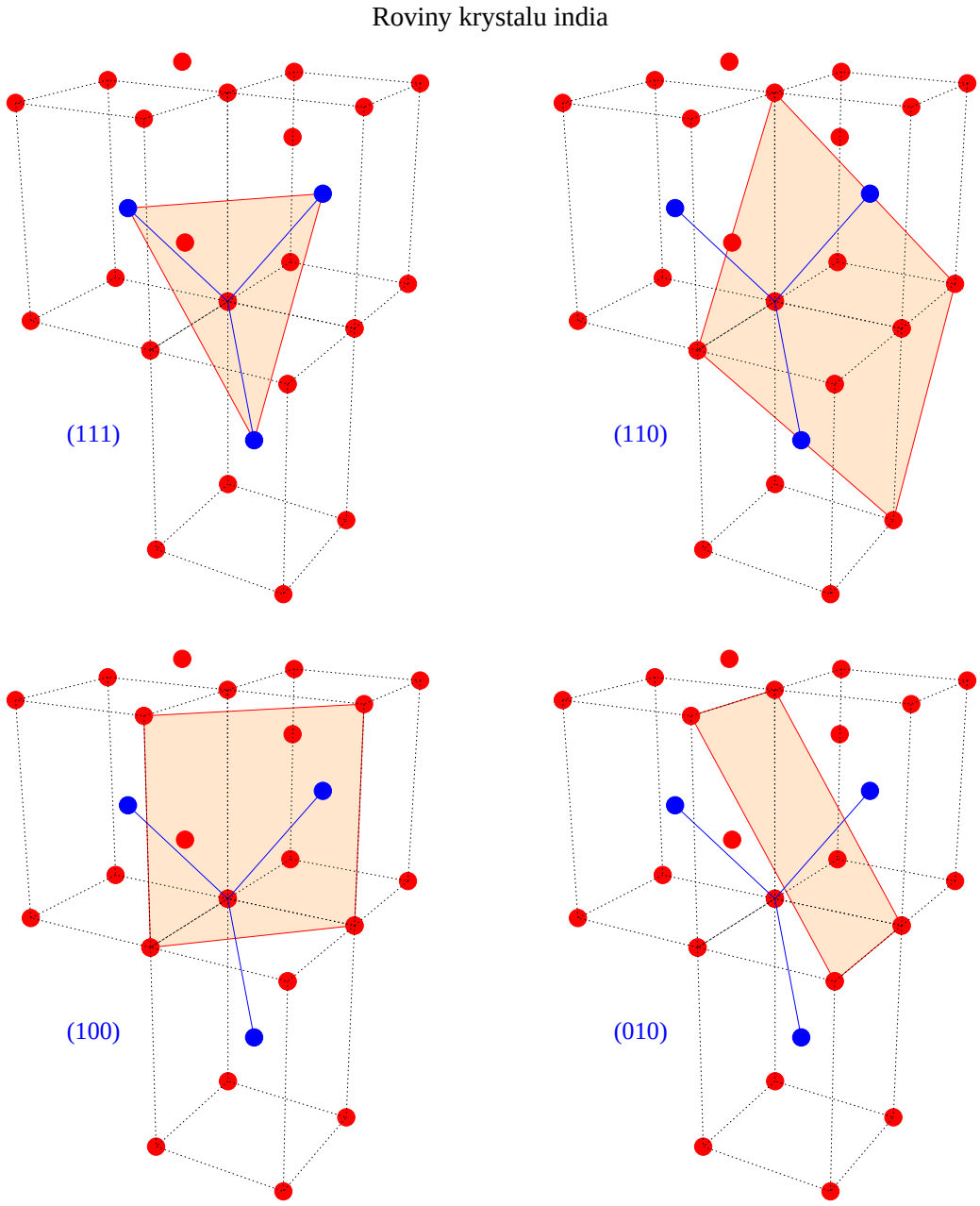
elementární,	$(a,0,0)$,	$(0,a,0)$,	$(0,0,c)$;
primitivní,	$\vec{a}_1 = (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{c}{2})$,	$\vec{a}_2 = (-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2})$,	$\vec{a}_2 = (\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{c}{2})$;
reciproká,	$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{ac}(c,c,0)$,	$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{ac}(0,c,a)$,	$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{ac}(c,0,a)$,.

Objem elementární buňky $V_c = \frac{1}{2}a^2 c$. Rozptylový zákon $\sin\theta = \frac{\lambda}{4\pi}|\vec{G}|$.
Pro směr [100], $\vec{G} = \vec{b}_1$ dostaneme $\theta = 25.8°$.

Pro směr [010], $\vec{G} = \vec{b}_2$ dostaneme $\theta = 21.6°$.

Obecně pro $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ vyjde úhel $\sin\theta = \frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{(h+l)^2}{a^2} + \frac{(h+k)^2}{a^2} + \frac{(k+l)^2}{c^2}}$.

Pro další roviny s vyššími indexy dostaneme ještě větší úhly difrakce (viz obr. 3.6):
$\theta(110) = 45.9°$, $\theta(020) = 47.5°$, $\theta(200) = 60.7°$, $\theta(111) = 74.0°$.



Obr. 3.6: Krystalová struktura india: elementární buňka je čtverečná prostorově centrovaná, vektory primitivní mřížky jsou značeny modře. Indexy krystalových rovin jsou vztaženy k primitivní buňce.

Fyzikální a strukturní vlastnosti čtyř krystalových vazeb[a].

Vlastnost	Iontová vazba	Kovalentní vazba
strukturní	Přesné uspořádání	Směrové vazby s malým počtem sousedů, malá hustotou krystalu
mechanické	Silná vazba, tvrdé krystaly	Silná vazba, tvrdé krystaly
tepelné	Velmi vysoký bod tání, malý koeficient teplotní roztažnosti, v tavenině jsou ionty	Vysoký bod tání, malý koeficient teplotní roztažnosti, v tavenině jsou molekuly
elektrické	Izolátory, vodivost mohou způsobovat ionty v tavenině nebo roztoku	Dobré izolátory v pevném skupenství a jako tavenina
optické	Absorpce a další vlastnosti jako mají samotné ionty	Velký index lomu, v pevném skupenství je jiná absorpce než u taveniny

Vlastnost	Kovová vazba	Van der Waalsova vazba
strukturní	Těsné uspořádání s velkým počtem sousedů	Těsné uspořádání s velkým počtem sousedů
mechanické	Různá síla vazby, může se při napínání bez přetržení protahovat	Velmi slabá vazba, měkké krystaly
tepelné	Různý bod tání různých kovů, široký teplotní interval kapalné fáze	Nízký bod tání, velký koeficient teplotní roztažnosti
elektrické	Vodivé díky vodivostním elektronům	Izolátory
optické	Neprůhledný, kovově lesklý	Stejné vlastnosti jako mají molekuly

[a] R.C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge University Press, 2nd edition 1964, Re-issued 2011.

Kapitola 4

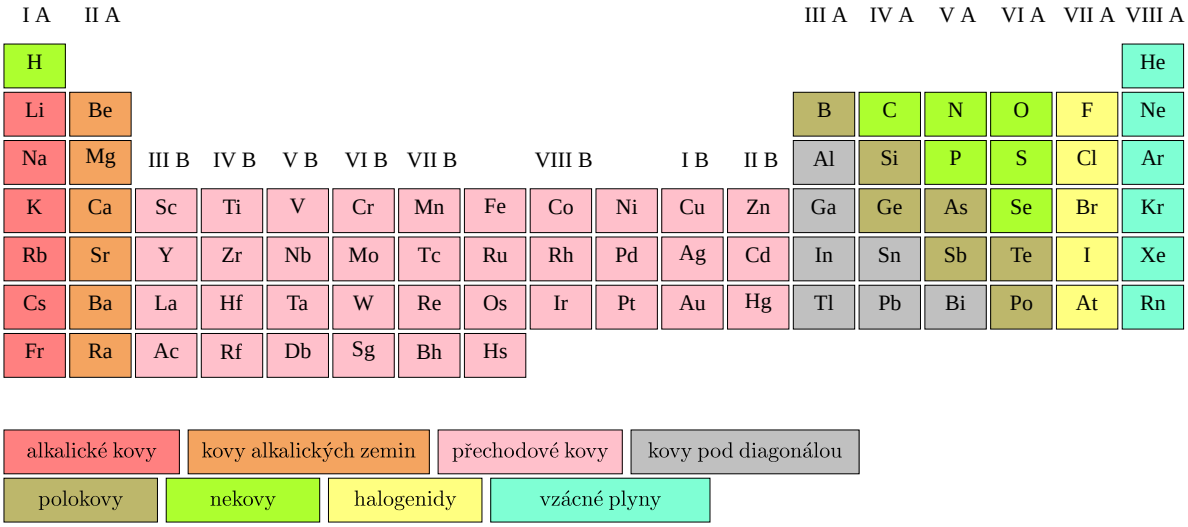
Krystalová vazba

Obsah kapitoly

Za stabilitu (soudržnost) krystalů musí být zodpovědná přitažlivá elektrostatická interakce mezi zápornými náboji elektronů a kladnými náboji jader. Magnetické síly mají jen slabý vliv, gravitační síla je zanedbatelná a jaderné interakce mají dosah pouze na vzdálenosti odpovídající velikosti jádra. Porovnávat stabilitu jednotlivých krystalů je možné pomocí kohezní energie. Ta se definuje jako energie potřebná k roztrhání krystalu na jednotlivé atomy a normuje se na jeden atom. Krystal je stabilní, pokud je tato kohezní energie kladná, t.j. $E_{\text{koh}} > 0$.

4.1 Přehled krystalových vazeb

Vazby, které se podílejí na soudržnosti krystalů, dělíme na čtyři typy:
Vazba inertních plynů: typické příklady Ne, Ar, Kr. Protože inertní plyny mají uzavřené elektronové slupky, vytváří krystaly s nejtěsnějším uspořádáním koulí díky van der Waalsově interakci.
Iontová vazba: typickým příkladem jsou soli jako NaCl, LiF. Krystal vzniká pravidelným střídáním kladných kationtů a záporných aniontů, které se elektrostaticky přitahují.
Kovalentní vazba: typickým příkladem jsou krystaly prvků ze IV. skupiny prvků periodické tabulky jako C (v krystalu diamantu), Si, Ge. Tyto prvky mají čtyři valenční elektrony, které vytvářejí kovalentní vazby maximálně se čtyřmi sousedními atomy. Tyto vazby jsou uspořádány geometricky do tetraedru.
Kovová vazba: většina prvků periodické tabulky vytváří kovové krystaly – alkalické kovy (Na), kovy alkalických zemin (Ca), přechodové kovy (Fe, Pt, Cu, Au) a kovy pod diagonálou (Al, Pb). Krystal je tvořen modifikací elektronové struktury, kdy se z atomárních hladin tvoří vodivostní pásy. Rozdělení kovů do skupin je znázorněno na obr. 4.1.



Obr. 4.1: Rozdělení kovů a nekovů do skupin je znázorněno barvou polí jednotlivých prvků v periodické tabulce. Dole je uvedena barevná legenda.

4.2 Krystaly inertních plynů

Jako příklad si můžeme vzít např. argon, viz (PO. 4.1: Periodická tabulka). Z tabulky můžeme vyčíst, že argon krystalizuje ve struktuře s nejtěsnějším uspořádáním FCC s teplotou tání 84 K. Kohezní energie krystalu na jeden atom argonu je 0.08 eV, naproti tomu ionizační energie, nutná pro odtržení jednoho elektronu, je 15.76 eV. Elektronové slupky jsou zcela zaplněny a rozložení náboje elektronů volného atomu je zcela kulově symetrické. Při vytváření krystalu se rozložení elektronů příliš nezmění a atomy si sednou do nejtěsnějšího uspořádání koulí. Velmi malá distorze rozložení náboje elektronů vede k *van der Waalsově interakci*[1] neboli indukované dipól-dipólové interakci. Její vznik si popíšeme pomocí nejjednoduššího modelu.

4.2.1 Přitažlivá van der Waalsova interakce

Obr. 4.2: Značení souřadnic dvou vázaných oscilátorů.

Uvažujme dva atomy ve vzdálenosti R s jedním elektronem na atom, zavedeme značení podle obr. 4.2. Zapíšeme nejprve hamiltonián dvou stejných neinteragujících oscilátorů

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2\, x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2\, x_2^2. \tag{4.1}$$

Nezávislé oscilátory mají vlastní frekvenci ω_0 a m označuje hmotnost elektronu. Poruchou k tomuto hamiltoniánu je vzájemná coulombovská interakce mezi dvěma nabitými částicemi vlevo a dvěma částicemi vpravo,

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_1-x_2} - \frac{1}{R+x_1} - \frac{1}{R-x_2}\right]. \tag{4.2}$$

Pro malé výchylky x_1, x_2 ve srovnání se vzdáleností R lze omezit rozvoj jmenovatelů pouze do třetího řádu:

$$\frac{1}{R+x} \cong \frac{1}{R} - \frac{x}{R^2} + \frac{x^2}{R^3}, \qquad \frac{1}{R-x} \cong \frac{1}{R} + \frac{x}{R^2} + \frac{x^2}{R^3}. \tag{4.3}$$

S použitím těchto rozvojů získáme interakční hamiltonián ve tvaru

$$\mathcal{H}_1 \cong \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R} - \frac{(x_1-x_2)}{R^2} + \frac{(x_1-x_2)^2}{R^3} - \left(\frac{1}{R} - \frac{x_1}{R^2} + \frac{x_1^2}{R^3}\right) - \left(\frac{1}{R} + \frac{x_2}{R^2} + \frac{x_2^2}{R^3}\right)\right], \tag{4.4}$$

[1] Johannes Diderik van der Waals je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1910.

kde se většina roznásobených členů odečte, první nenulový člen je řádu $1/R^3$. Interakční hamiltonián se takto zjednoduší na

$$\mathcal{H}_1 \cong -\frac{2e^2 x_1 x_2}{4\pi\varepsilon_0 R^3}. \tag{4.5}$$

Po dosazení bude celkový hamiltonián dvou oscilátorů s interakcí obsahovat křížový člen

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2\, x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2\, x_2^2 - \frac{2e^2 x_1 x_2}{4\pi\varepsilon_0 R^3}. \tag{4.6}$$

Soustavu dvou nezávislých harmonických oscilátorů lze získat zpět standardním přechodem k normálním souřadnicím x_S, x_A a sdruženým hybnostem p_S, p_A. Přechod se provede pomocí transformace

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_S + x_A), \quad & x_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_S - x_A), \\ p_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_S + p_A), \quad & p_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_S - p_A). \end{aligned} \tag{4.7}$$

V těchto normálních souřadnicích má hamiltonián tvar

$$\mathcal{H} = \left[\frac{p_S^2}{2m} + \left(\frac{m\omega_0^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^3}\right) x_S^2\right] + \left[\frac{p_A^2}{2m} + \left(\frac{m\omega_0^2}{2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^3}\right) x_A^2\right]. \tag{4.8}$$

To odpovídá dvěma lineárním harmonickým oscilátorům na posunuté frekvenci vlastních kmitů:

$$\omega_{S,A} = \sqrt{\omega_0^2 \mp \frac{e^2}{2m\pi\varepsilon_0 R^3}} \cong \omega_0 \left[1 \mp \frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{2m\omega_0^2\pi\varepsilon_0 R^3}\right) - \frac{1}{8}\left(\frac{e^2}{2m\omega_0^2\pi\varepsilon_0 R^3}\right)^2 + \cdots\right]. \tag{4.9}$$

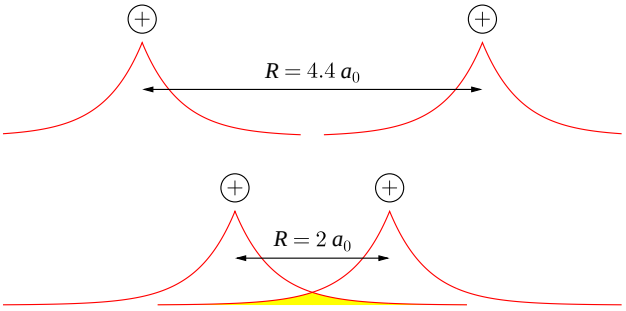
Energie základního stavu je tedy snížená o posun energie nulových kmitů

$$\Delta U = \left[\frac{\hbar}{2}(\omega_S + \omega_A)\right] - \left[\frac{\hbar}{2}(\omega_0 + \omega_0)\right] = \hbar\omega_0 \left[-\frac{1}{8}\left(\frac{e^2}{2m\omega_0^2\pi\varepsilon_0 R^3}\right)^2\right] = -\frac{A}{R^6}. \tag{4.10}$$

Výsledný posun energie je záporný, vzájemnou interakcí obou dipólů dojde ke snížení energie základního stavu. Protože ΔU je energie získaná při vzniku vazby, je kohezní energie $E_{\text{koh}} \propto -\Delta U$. Navíc se nám podařilo ukázat, že tato přitažlivá interakce je nepřímo úměrná šesté mocnině vzdálenosti dipólů R.

4.2.2 Odpudivá interakce

Interakce mezi dvěma atomy snižuje energii základního stavu (stavu nulových kmitů) se závislostí $\Delta U = -A/R^6$. Pokud má nastat rovnováha na nějaké vzdálenosti, musí existovat odpudivá interakce, která bude působit proti dalšímu přibližování. Při přibližování dvou atomů se začnou postupně překrývat rozložení nábojů. Díky Pauliho vylučovacímu principu nemohou dva elektrony obsazovat stejný kvantový stav. Proto se elektron musí posunout do vyššího excitovaného stavu, jak ukazuje obr. 4.3.



Obr. 4.3: Odpudivá interakce vzniká překryvem elektronových vlnových funkcí. Nahoře jsou dva dostatečně vzdálené atomy bez interakce. Dole jsou atomy natolik blízko, že se jejich prostorové rozložení elektronů překrývá ve žlutě zvýrazněné oblasti.

Teoretický výpočet by byl komplikovaný, nicméně experimentální hodnoty lze dobře popsat empirickým potenciálem $\Delta U = B/R^{12}$. Celkově lze zapsat odpudivou i přitažlivou interakci do jednoho potenciálu, který se nazývá Lennard-Jonesův potenciál

$$U(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right], \tag{4.11}$$

kde ε a σ jsou empirické parametry, které lze získat z měření na atomech inertních plynů v plynném skupenství. Typické hodnoty jsou uvedeny v tab. 4.1. Rovnovážná poloha R_0 se nalezne jako minimum potenciálu. Derivace potenciálu nám dává působící sílu, takže rovnováha je samozřejmě daná podmínkou, že v rovnovážném bodě je výsledná síla nulová. Takto dostaneme teoretickou rovnovážnou vzdálenost atomů $R_0^{\mathrm{th}} = \sqrt[6]{2}\sigma = 1.122\,462\sigma$. Pro srovnání jsou v tab. 4.1 uvedeny i experimentální hodnoty R_0^{ex}.

Tab. 4.1: Parametry Lennard-Jonesova potenciálu (4.11) inertních plynů. Rovnovážné vzdálenosti R_0 odpovídají dvojci atomů. Hodnoty jsou extrapolovány k nulové teplotě (0 K) a nulovému tlaku. Data v této a následujících tabulkách této kapitoly byla převzata z [2].

Prvek	ε [10^{-23} J]	σ [Å]	R_0^{th} [Å]	R_0^{ex} [Å]
He	14	2.56		
Ne	50	2.74	3.08	3.13
Ar	167	3.40	3.82	3.76
Kr	225	3.65	4.10	4.01
Xe	320	3.98	4.47	4.35

4.2.3 Rovnovážné mřížkové konstanty

Pokud zanedbáme kinetickou energii, je kohezní energie krystalu inertního plynu daná součtem potenciálu (4.11) přes všechny páry atomů v krystalu. Pro N atomů je celková energie

$$U_{\mathrm{tot}} = \frac{1}{2}N\ 4\varepsilon\left[\sum_j{}' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R}\right)^{12} - \sum_j{}' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R}\right)^{6}\right] = 2N\varepsilon\left[\sum_j{}' p_{ij}^{-12}\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \sum_j{}' p_{ij}^{-6}\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right], \tag{4.12}$$

kde p_{ij} je relativní vzdálenost atomu j od referenčního atomu i v jednotkách vzdálenosti nejbližších sousedů R. Sumací přes index i referenčního atomu získáme celkový počet atomů N a numerický faktor $\frac{1}{2}$ eliminuje započítávání dvojic (i,j) dvakrát. *Mřížkové sumy* $\sum_j{}' p_{ij}^{-?}$ jsou určené pouze geometrií dané mřížky, takže je lze napočítat jednou pro vždy pro všechny krystaly se shodnou krystalovou strukturou najednou, viz tab. 4.2. Interakce v Lennard-Jonesově potenciálu jsou pouze krátkodosahové a do mřížkové sumy nejvíce přispívají nejbližší sousedi, kterých je v mřížkách s nejtěsnějším uspořádáním 12.

Tab. 4.2: Mřížkové sumy pro krystaly inertních plynů.

Struktura	$\sum_j{}' p_{ij}^{-12}$	$\sum_j{}' p_{ij}^{-6}$
FCC	12.131 88	14.453 92
HCP	12.132 29	14.454 89
BCC	9.114 18	12.253 3

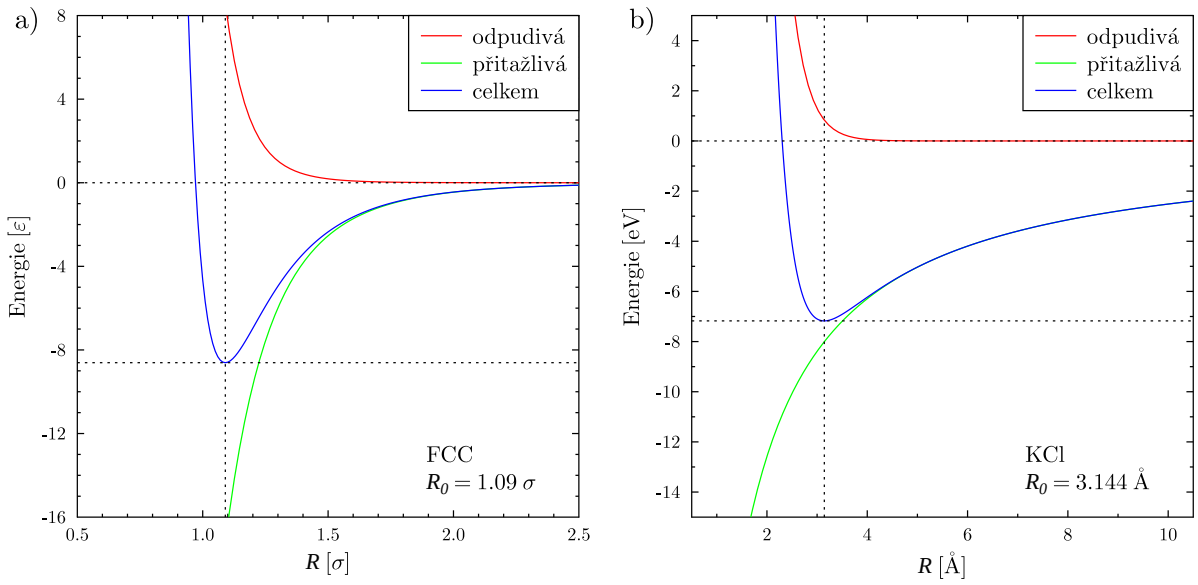
Z podmínky nulovosti derivace $\mathrm{d}U_{\mathrm{tot}}/\mathrm{d}R = 0$ získáme pro dvě nejtěsnější konfigurace (FCC a HCP) prakticky stejnou rovnovážnou vzdálenost $R_0 = 1.09\,\sigma$. Kohezní energie na jeden atom potom vychází

$$E_{\mathrm{koh}} = -U_{\mathrm{tot}}(R_0)/N = 8.6\varepsilon. \tag{4.13}$$

Tvar odpovídajícího potenciálu je zakreslen v obr. 4.4a).

4.3 Iontové krystaly solí

Krystaly solí jsou složeny z kladných kationtů a záporných aniontů, které se v mřížce střídají tak, aby nejbližší sousedi jednoho iontu byly ionty opačně nabité. Za stabilitu krystalu je zodpovědná *elektrostatická coulombovská interakce*. Typické příklady krystalů solí (NaCl, CsCl, GaAs a ZnS) byly popsány v `(PO. 1.9: Krystaly solí)`. Budeme předpokládat nejjednodušší soli, kde se střídají pouze dva ionty, kationt s nábojem $(+Q)$ a aniont s nábojem $(-Q)$. Hodnota Q je celočíselný násobek elementárního náboje daný oxidačním číslem iontů v soli. Pro NaCl je $Q = e$.



Obr. 4.4: Závislost energie na meziatomární vzdálenosti v krystalu a) inertního plynu b) soli KCl.

Kohezní energii krystalu NaCl lze odvodit z energetické bilance pro jednu molekulu následovně:

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{Na} + 5.14\ \mathrm{eV} & \Rightarrow & \mathrm{Na}^+ + \mathrm{e}^- \\ \mathrm{e}^- + \mathrm{Cl} & \Rightarrow & \mathrm{Cl}^- + 3.61\ \mathrm{eV} \\ \mathrm{Na}^+ + \mathrm{Cl}^- & \Rightarrow & \mathrm{Na}^+\mathrm{Cl}^- + 7.9\ \mathrm{eV} \end{array}$$

Celkově dostaneme kohezní energii na jednu molekulu, $E_{\mathrm{koh}} = (7.9 + 3.6 - 5.1)\ \mathrm{eV} = 6.4\ \mathrm{eV}$.

4.3.1 Přitažlivá elektrostatická neboli Madelungova energie

Coulombovská interakce dosahuje dále než jen k nejbližším sousedům a navíc se střídají přitažlivé a odpudivé síly. Interakce i-tého atomu s okolními atomy lze zapsat jako $U_i = \sum_j' U_{ij}$. Protože pro atomy solí nemáme empirické parametry jako u vzácných plynů, budeme předpokládat odpudivou interakci v exponenciálním tvaru $\lambda\,\mathrm{e}^{-r/\rho}$, kde sílu interakce λ a dosah ρ bereme jako konstanty, určené z pozorovaných hodnot mřížkových konstant a stlačitelností. Příspěvek energie od jednoho atomu má tvar

$$U_{ij} = \lambda\,\mathrm{e}^{-r_{ij}/\rho} \pm \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Q^2}{r_{ij}} = \begin{cases} \lambda\,\mathrm{e}^{-R/\rho} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Q^2}{R} & (\text{nejbližší sousedé}) \\ \pm\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Q^2}{p_{ij}R} & (\text{ostatní}) \end{cases}. \tag{4.14}$$

Součet U_i nezávisí na tom, zda je referenční atom aniont nebo kationt. Celý krystal obsahuje N molekul nebo $2N$ iontů, protože ale nechceme počítat příspěvky od párů atomů dvakrát, je celková energie

$$U_{\mathrm{tot}} = NU_i = N\left(z\lambda\,\mathrm{e}^{-R/\rho} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha Q^2}{R}\right), \tag{4.15}$$

kde z je počet nejbližších sousedů každého atomu a α je *Madelungova konstanta* definovaná vztahem

$$\alpha \equiv \sum_j{}' \frac{(\pm)}{p_{ij}}. \tag{4.16}$$

Protože znaménko elektrostatické interakce se u aniontů a kationtů střídá, je třeba toto zohlednit při výpočtu sumy. Díky tomu, že se výpočet Madelungovy konstanty provádí v relativních souřadnicích, je její velikost daná opět pouze geometrií uspořádání krystalu a nikoliv velikostí mřížkové konstanty. Pro typické soli je výsledek uveden v tab. 4.3.

Tab. 4.3: Madelungova konstanta α typických kubických solí.

Sůl	Struktura	z	α
NaCl	chlorid sodný	6	1.747 565
CsCl	chlorid cesný	8	1.762 675
GaAs	kubický sfalerit	4	1.638 1

4.3.2 Podmínka rovnováhy solí

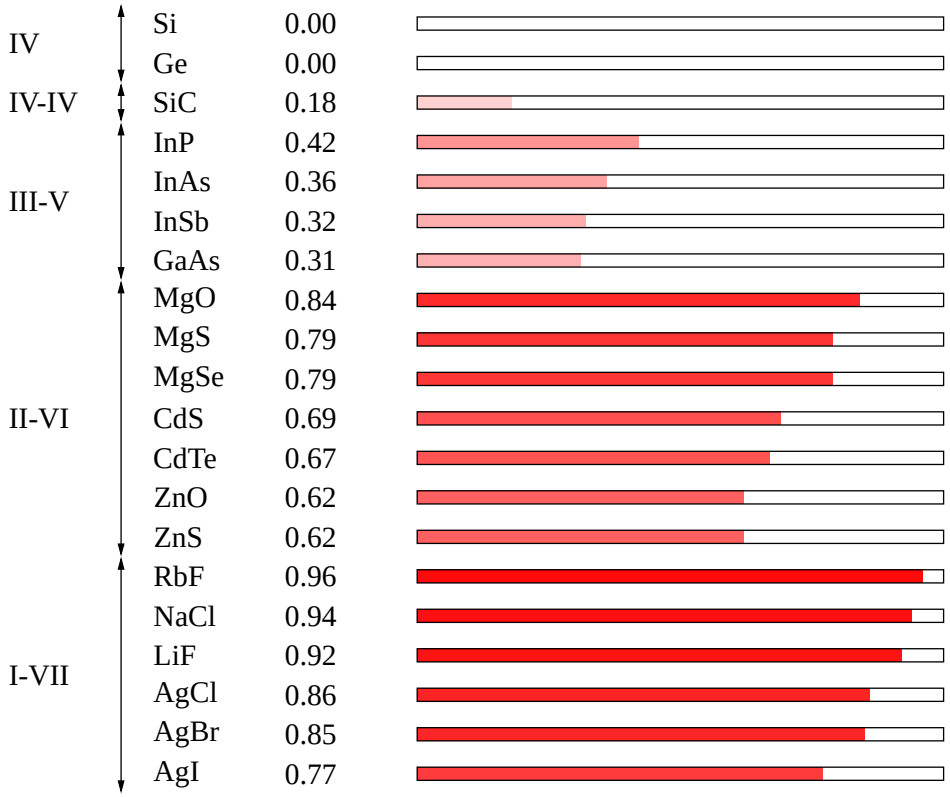
V rovnováze musí platit podmínka minima celkové energie. Toto minimum získáme z nulovosti derivace $dU_{\text{tot}}/dR = 0$. Takto získáme vztah pro rovnovážnou vzdálenost nejbližších sousedů

$$R_0^2 \, \mathrm{e}^{-R_0/\rho} = \frac{\rho \alpha Q^2}{4\pi\varepsilon_0 z \lambda}. \tag{4.17}$$

Celkovou energii krystalu složeného z $2N$ iontů v rovnováze dostaneme dosazením R_0 do (4.15)

$$\begin{aligned} U_{\text{tot}} &= N\left(z\lambda \, \mathrm{e}^{-R_0/\rho} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha Q^2}{R_0}\right) = N\left(\frac{\rho}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha Q^2}{R_0^2} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha Q^2}{R_0}\right), \\ U_{\text{tot}} &= -\frac{N\alpha Q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \end{aligned} \tag{4.18}$$

Poměr dosahu odpudivé interakce a délky vazby $\rho/R_0 \approx 0.1$. Hodnota závorky je blízká jedné a velikost celkové energie, která je označovaná jako *Madelungova energie*, je prakticky rovna konstantě před závorkou ve výrazu (4.18). Tvar odpovídajícího potenciálu je pro sůl KCl zakreslen v obr. 4.4 b).



Obr. 4.5: Podíl iontové a kovalentní vazby u typických krystalů. Krystaly jsou rozdělené do skupin podle sloupců periodické tabulky obsažených prvků. Číslo ve třetím sloupci představuje zastoupení iontového charakteru ve vazbě u dané soli, červený vodorovný proužek ukazuje tuto hodnotu na škále od nuly do jedné. Typický kovalentní krystal jako křemík má hodnotu iontovosti nula. Data převzata z [2].

4.4 Kovalentní krystaly

Typickým příkladem kovalentního krystalu je třeba křemík nebo uhlík ve formě diamantu. Tyto prvky vytvářejí krystal vazbou valenčních elektronů mezi sousedními atomy. Tyto atomy mají 4 valenční elektrony a vytvářejí tedy tetraedrické směrové vazby se čtyřmi nejbližšími sousedy. Síla kovalentní vazby v diamantu je 7.3 eV, což je srovnatelné se sílou iontových vazeb solí. Dva elektrony, které se podílejí na vazbě, jsou převážně lokalizovány v oblasti mezi atomy, mezi kterými vytvářejí vazbu. Spiny obou elektronů jsou orientovány antiparalelně.

Význam kovalentní vazby je značný, uhlíkové vazby jsou základním prvkem organické chemie a biologie. Na křemíku zase stojí značná část mineralogie a majoritní část polovodičových technologií. Nejjednodušší model kovalentní vazby můžeme studovat u molekuly vodíku H_2. Díky Pauliho vylučovacímu principu se modifikuje rozložení náboje různě pro souhlasné a opačné orientace spinů. Tato spinově závislá coulombovská energie se označuje jako *výměnná interakce*.

Pokud se vrátíme ještě jednou k diamantu, uhlík v základním stavu má elektronovou strukturu $1s^2 2s^2 2p^2$. Aby mohl vytvořit sp^3 tetraedrické vazby musí přejít do excitovaného stavu $1s^2 2s^1 2p^3$, na což potřebuje 4 eV. Po vytvoření vazby ale získá mnohem více energie, což způsobí vznik stabilního krystalu s kohezní energií 7.3 eV.

Je třeba podotknout, že čistě kovalentní vazba je pouze u krystalů ze IV. skupiny, ale i u krystalů solí se na kohezní energii podílí částečně. Podíl iontové vazby roste s tím, jak se dva odpovídající prvky soli od sebe vzdalují v periodické tabulce, viz obr. 4.5.

4.5 Kovové krystaly

Kovy jsou charakteristické vysokou vodivostí. Velké množství elektronů se může pohybovat volně v celém krystalu kovu, typicky jeden nebo dva elektrony na atom. Tyto elektrony označujeme jako *vodivostní elektrony*. Krystal alkalických kovů je stabilní díky snížení energie elektronů v pásech vůči energii na hladině v izolovaném atomu. U přechodových kovů k vazebné energii přispívají i kovalentní vazby, které se vytvářejí mezi vnitřními stavy d-slupek atomů. Podrobný výklad bude následovat v samostatné kapitole kovy (kap. 7).

K vytváření vodivostních pásů je třeba dostatečný překryv elektronových stavů sousedních atomů, proto kovové krystaly preferují těsné uspořádání FCC, HCP, BCC, jak to ukazuje (PO. 4.1: Periodická tabulka).

4.6 Krystaly s vodíkovou vazbou

Atom vodíku má pouze jeden elektron a logicky by měl tvořit pouze jedinou vazbu. Je ale známo, že vodík může vytvářet *vodíkové můstky* mezi dvěma atomy s vazebnou energií ≈ 0.1 eV. V této vazbě je vodík ionizován, elektron se přesouvá na některý z propojovaných atomů a vazbu tvoří kladně nabitý proton mezi dvěma atomy spojenými můstkem. Vodíkové můstky jsou důležité pro popis neobvyklých fyzikálních vlastností, které jsou typické pro vodu. Jsou důležité také pro formování biologických sloučenin jako je DNA.

PO. 4.1: Periodická tabulka ukazuje pod názvem prvku krystalovou strukturu, kohezní energii a ionizační energii v elektronvoltech. Větší kohezní energie je znázorněna podbarvením sytější červenou, větší ionizační energie sytější zelenou. Prvky krystalů, u nichž je větší kohezní energie, jsou podbarveny šedivě. Tam, kde jsou obě energie srovnatelné, jsou značky prvku podbarveny žlutě. Data převzata z [2].

4.7 Příklady

Př. 4.1: Madelungova konstanta v 1D: Dokažte, že pro 1D řetízek soli, kde se střídají ionty s nábojem $+e$ a $-e$, vyjde Madelungova konstanta $\alpha = 2\ln(2) \approx 1.386\,294$.

Nápověda: Z definice dostaneme pro 1D řetízek

$$\alpha = 2\left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots\right].$$

Porovnejte s Taylorovým rozvojem funkce logaritmus v okolí hodnoty 1,

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots.$$

Př. 4.2: Kohezní energie neonu se strukturou FCC a BCC:
Porovnejte rovnovážné mřížkové konstanty a kohezní energie neonu ve dvou konfiguracích FCC a BCC. Použijte zápis Lennard-Jonesova potenciálu podle (4.12) a mřížkové sumy podle tab. 4.2.
Kittel, str. 115, př. 2

Nápověda: Pozor, rovnovážná vzdálenost R_0 se pro obě varianty mřížky liší.

Řešení: Podíl kohezní energie vyjde 0.9566.

Př. 4.3: Krystalický molekulární vodík:
Z měření plynného vodíku H_2 jsou známy parametry potenciálu (4.12): $\varepsilon = 5 \times 10^{-22}$ J, $\sigma = 2.96$ Å. Považujte krystalický vodík za FCC strukturu nejtěsnějšího uspořádání koulí molekul H_2. Najděte kohezní energii v jednotkách kJ/mol. Srovnáním s mnohem menší experimentální hodnotou 0.751 kJ/mol můžeme usoudit, že kvantové opravy musí být velmi důležité. Kittel, str. 115, př. 3

Nápověda: Pro FCC strukturu můžeme použít obecný výsledek odvozený v rovnici (4.13).

Řešení: $\varepsilon = 3.12$ meV, $E_{\text{koh}} = 2.59$ kJ/mol.

Př. 4.4: Kohezní energie dvou konfigurací soli KCl:
Parametry potenciálu (4.15) pro sůl KCl jsou ve struktuře NaCl: $z\lambda = 2.05 \times 10^{-15}$ J, $R_0 = 3.147$ Å, $\rho = 0.326$ Å. S využitím Madelungovy konstanty podle tab. 4.3 spočítejte kohezní energii KCl: 1) v kubické struktuře sfaleritu, 2) v kubické struktuře soli NaCl. Výsledné energie komentujte. Kterou krystalovou strukturu bude sůl KCl při krystalizaci preferovat?

Kittel, str. 116, př. 6

Nápověda: Pro obě struktury se liší parametry z a α.

Řešení: 1) Pro sfaleritovou strukturu vyjde kohezní energie 7.002 eV ($R_0 = 3.003$ Å), 2) pro uspořádání ve struktuře NaCl vyjde kohezní energie 7.174 eV.

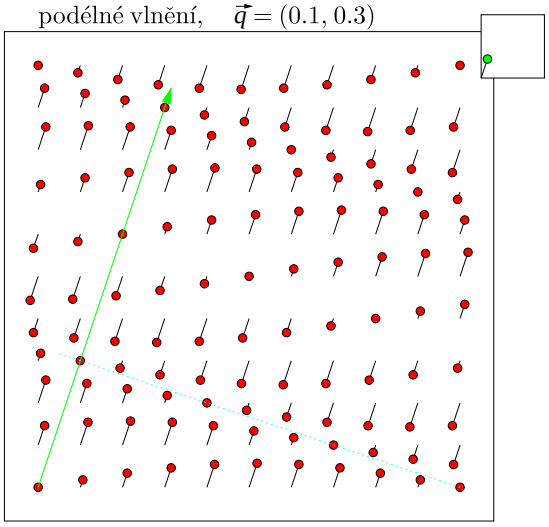
Př. 4.5: Kvantové opravy pro krystaly inertních plynů:
Použijte parametry inertních plynů uvedené v tab. 4.1 a spočítejte teoretickou hodnotu kohezní energie pro neon, argon a krypton. Porovnejte výsledky s experimentálními hodnotami kohezní energie pro tyto krystaly inertních plynů (`(PO. 4.1: Periodická tabulka)`).

Nápověda: Stačí dosadit do (4.13).

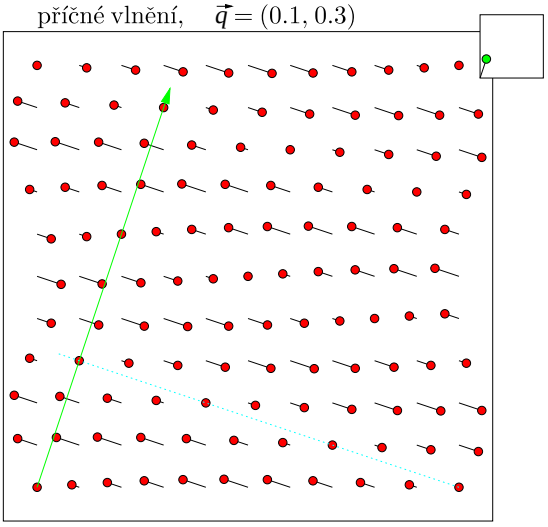
Př. 4.6: Určete kohezní energii kovového sodíku jako krystalu soli Na^+Na^-:
Uvažujte krystal sodíku jako iontový krystal soli ve struktuře NaCl. Použijte parametry z výpočtu uvedené v sekci 4.3. Elektronová afinita, t.j. energie potřebná na vytvoření iontu Na^-, je 0.78 eV. Meziatomární vzdálenosti (vzdálenost nejbližších sousedů) spočítejte z krystalové struktury kovového sodíku (`(PO. 1.1: Periodická tabulka)`). Výsledek porovnejte s experimentální hodnotou pro kovový krystal sodíku: 1.113 eV. Kittel, str. 115, př. 4

Řešení: $E_{\text{koh}} = \frac{1}{2}(6.88 + 0.78 - 5.14)$ eV $= 1.26$ eV.

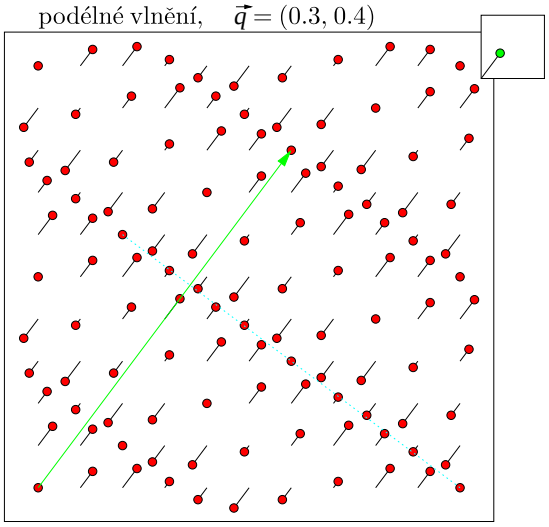
podélné vlnění, $\vec{q} = (0.1, 0.3)$



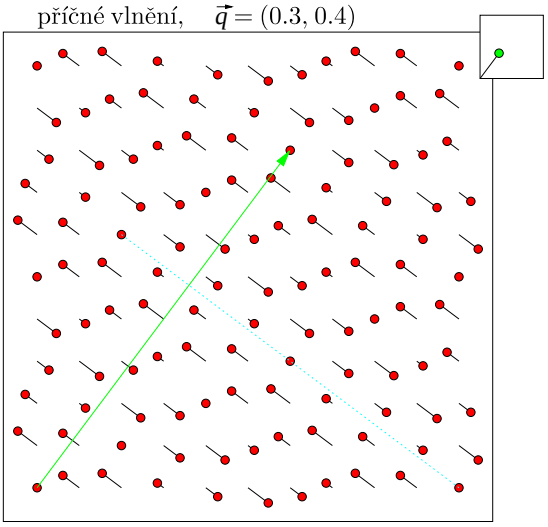
příčné vlnění, $\vec{q} = (0.1, 0.3)$



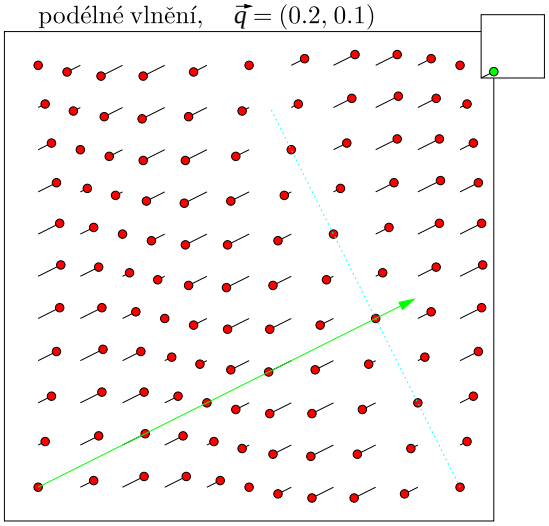
podélné vlnění, $\vec{q} = (0.3, 0.4)$



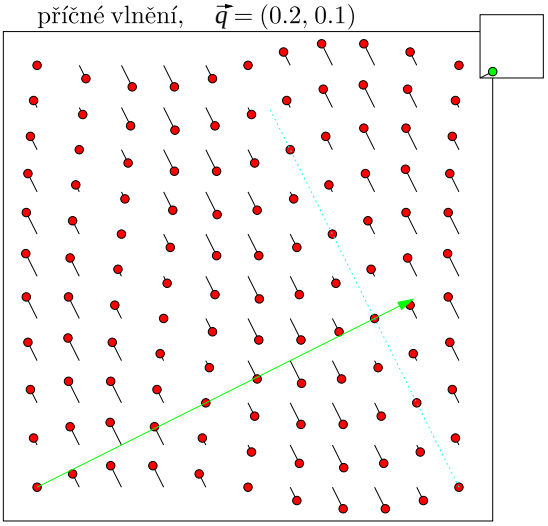
příčné vlnění, $\vec{q} = (0.3, 0.4)$



podélné vlnění, $\vec{q} = (0.2, 0.1)$



příčné vlnění, $\vec{q} = (0.2, 0.1)$

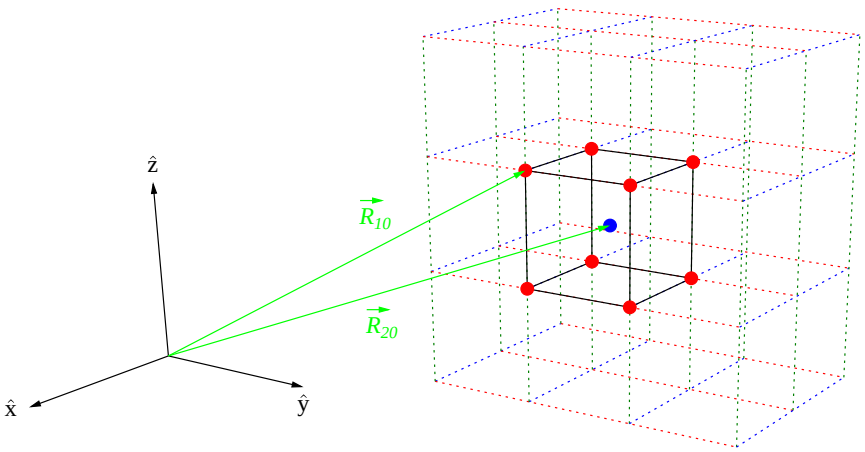


Kapitola 5

Fonony I - kmity mřížky

Obsah kapitoly

5.1 Popis dynamiky mřížky v harmonické aproximaci



Obr. 5.1: Rovnovážné polohy atomů v mřížce soli CsCl. Červený atom chlóru má index $k = 1$ a modrý atom cesia má index $k = 2$.

Pro popis kmitů mřížky musíme zavést vhodné značení. Jednotlivé primitivní buňky krystalu budeme číslovat indexem l. Jednotlivé atomy v buňce budeme značit indexem k. Protože rozmístění atomů je stejné v každé primitivní buňce, stačí nám pro zápis hmotností všech atomů v krystalu M_k pouze jeden index. Pro popis poloh atomárních jader v mřížce zavedeme rovnovážné polohy jader, které budeme označovat vektorem s indexem nula $\vec{R}_0$, viz obr 5.1. Tyto polohy jsme probírali v kapitole 1. Aktuální pozici atomu pak můžeme psát pomocí výchylky z rovnovážné pozice jako

$$\vec{R} = \vec{R}_0 + \vec{u},$$

kde vektor $\vec{u}$ označuje výchylku z rovnovážné polohy. Pro ionty můžeme napsat celkový hamiltonián jako

součet kinetické energie a potenciálu pro ionty $\mathcal{V}$. Tento potenciál můžeme rozepsat jako

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_0(\vec{R}_{0,kl}, \ldots) + \mathcal{V}'(\vec{u}_{kl}, \ldots).$$

První člen odpovídá energii mřížky s atomy v rovnovážných polohách a je konstantní, pro řešení dynamiky mřížky ho nemusíme uvažovat. Tím si pouze zvolíme nulovou hodnotu na energetické škále. Protože vektory $\vec{R}_0$ popisují rovnovážné polohy atomů, nemůže záviset $\mathcal{V}'$ na výchylkách z rovnováhy lineárně. Pro minimum potenciálu musí být první derivace podle výchylek nulová. První netriviální přiblížení je tedy kvadratický rozvoj ve výchylkách $\vec{u}_{kl}$. K celkové energii přispívá jeden konkrétní iont k v cele l svou kinetickou energií a kvadratickým neboli *harmonickým potenciálem* následovně

$$H'(\vec{u}_{kl}) = \frac{1}{2} M_k \left(\frac{\mathrm{d}\vec{u}_{kl}}{\mathrm{d}t} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{k'l'} \vec{u}_{kl} \Phi(kl, k'l') \vec{u}_{k'l'}. \tag{5.1}$$

První člen je kinetická energie, kde M_k značí hmotnost atomu. Druhý člen určuje změnu energie způsobenou výchylkou iontu s indexy (kl) zatímco ostatní atomy jsou ponechány na místě. Silové konstanty jsou dané derivací potenciálu jader[1]

$$\Phi(kl, k'l') = \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial \vec{u}_{kl} \partial \vec{u}_{k'l'}}.$$

Z definice přímo vyplývají některé vlastnosti silových konstant $\Phi(kl, k'l')$:

1. jsou reálné: $\Phi(kl, k'l') = \Phi^*(kl, k'l')$;
2. jsou symetrické: $\Phi(kl, k'l') = \Phi(k'l', kl)$;
3. závisí na indexech jen přes vzdálenost primitivních buněk: $|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|$;
4. celková suma silových konstant je nulová: $\sum_{k'l'} \Phi(kl, k'l') = 0$ (odpovídá posunu celého krystalu);
5. sílu působící na jeden atom je možné zapsat pomocí výchylek ostatních atomů:

$$\vec{F}_{kl} = -\frac{\mathrm{d}\mathcal{V}}{\mathrm{d}\vec{u}_{kl}} = -\sum_{k'l'} \Phi(kl, k'l') \vec{u}_{k'l'}$$

Silové konstanty zahrnují dvě interakce: a) přímou coulombovskou interakci jader, která je odpudivá; b) nepřímou interakci zprostředkovanou elektrony. Pohyb iontu vede ke změně rozložení hustoty elektronů, což dává vzniknout síle působící na okolní ionty.

Řešení dynamiky mřížky popsané hamiltoniánem (5.1) se dá provést klasicky, kdy se řeší klasické pohybové rovnice. Při klasickém popisu je celková energie součtem energie jednotlivých atomů konajících malé oscilace kolem rovnovážné polohy. Tento problém mnoha vázaných oscilátorů lze zjednodušit přechodem do normálních souřadnic. Normální souřadnice mají tu vlastnost, že jednotlivé oscilátory jsou v soustavě těchto souřadnic nezávislé, tyto kmity se označují jako *normální módy*. V druhém kroku se energie těchto normálních módů kvantují. Energie systému popsaného pomocí normálních módů se může zvětšovat pouze přechodem některého normálního harmonického oscilátoru na vyšší energetickou hladinu. Tyto hladiny jsou, jak známo, ekvidistantní [11]. Přechod na vyšší energetickou hladinu je tedy doprovázen zvýšením energie o jedno kvantum mřížkových vibrací. Toto kvantum energie se nazývá *fonon*.

Z translační symetrie silových konstant $\Phi(kl, k'l')$ vyplývá, že vlastní funkce řešeného problému výchylek iontů jsou rovinné vlny. Výchylku k-tého iontu v l-té primitivní buňce lze vztáhnout k výchylce odpovídajícího iontu v primitivní buňce v počátku souřadného systému ($l = 0$) podle

$$\vec{u}_{kl}(\vec{q}, \omega) = \vec{u}_{k0}\, \mathrm{e}^{\imath(\vec{q}\cdot\vec{R}_l - \omega t)}, \tag{5.2}$$

kde $\vec{q}$ je vlnový vektor a ω je frekvence šířící se vlny. Kvazičástici fonon charakterizujeme pomocí stejných parametrů $\vec{q}$ a ω. Díky diskrétnosti rozložení iontů v látce stačí pro popis všech vibračních módů vybrat vlnový vektor $\vec{q}$ pouze z 1.BZ. Substitucí (5.2) do (5.1) dostaneme pohybovou rovnici pro jeden vybraný

[1] Obecně jsou silové konstanty $\Phi(kl, k'l')$ tenzor druhého řádu.

atom. Řešení můžeme provést také tak, že si přímo zapíšeme Newtonovu pohybovou rovnici pro iont k v nulté primitivní buňce: (hmotnost)×(zrychlení)=(síla)

$$M_k\omega^2\vec{u}_{k0} = \sum_{k'l'} \Phi(k0,k'l')\,\mathrm{e}^{-\imath\vec{q}\cdot\vec{R}_{l'}}\,\vec{u}_{k'0}. \tag{5.3}$$

Za zrychlení jsme dosadili druhou derivaci $\vec{u}_{kl}$ podle času.

Nyní provedeme 3D Fourierovu transformaci silových konstant s modifikací na hmotnost podle

$$D_{kk'}(\vec{q}) = \sum_{l'} \Phi(k0,k'l')\,\mathrm{e}^{-\imath\vec{q}\cdot\vec{R}_{l'}}/\sqrt{M_kM_{k'}}.$$

Silové konstanty jsou funkcí polohových vektorů všech atomů mřížky, naproti tomu *dynamická matice* $D_{kk'}(\vec{q})$ je funkcí vlnového vektoru rovinné deformační vlny, která se šíří v krystalu. Tímto přechodem k frekvencím zjednodušíme rovnici (5.3) na

$$\sum_{k'=1}^{3s}[D_{kk'}(\vec{q}) - \omega^2\delta_{kk'}]\vec{u}_{k'0} = 0. \tag{5.4}$$

Hledání vlastních fononových módů v krystalu tímto způsobem vede na řešení soustavy lineárních rovnic s nulovou pravou stranou. Vlastní číslo této soustavy je ω. Nenulové řešení této soustavy rovnic je podmíněno nulovostí determinantu této soustavy. Podmínku pro vlastní hodnotu ω tedy přepíšeme následovně

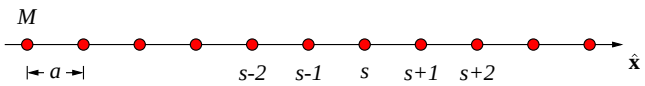
$$\det\left|D_{kk'}(\vec{q}) - \omega^2\delta_{kk'}\right| = 0. \tag{5.5}$$

Připomeňme si, že index k čísluje atomy v primitivní buňce. Pokud primitivní buňka krystalu obsahuje s atomů, potom má tato soustava pro 3D krystal $3s$ řešení.

Při kvantovém popisu dostaneme energii kvantového vibračního módu ω rovnou $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$, kde kvantové číslo n označuje obsazení vibračního módu. Analogií s řešením harmonického oscilátoru, což je typický příklad úlohy ze základů kvantové mechaniky, můžeme pro přechody mezi energetickými stavy obsazení módu použít *kreační a anihilační operátory* a zavést fonony. Kvantové číslo n pak označuje počet fononů s frekvencí ω.

5.2 Kmity mřížky stejných atomů

Uvažujme pružné kmity mřížky s jedním atomem v primitivní buňce. Pro popis vlnění v krystalu potřebujeme znát jeho vlnový vektor $\vec{q}$ a směr výchylek $\vec{u}$. Jsou-li tyto vektory paralelní (resp. kolmé), hovoříme o *podélném (resp. příčném) vlnění*. Někdy se užívají termíny podélná (longitudální), resp. příčná (transverzální) polarizace vlnění. Z obrázku 2D vlnění v úvodu této kapitoly je dobře patrné, že v případě podélného vlnění dochází k lokálnímu zhušťování a zřeďování atomů, kdežto u příčného vlnění se vzájemně posouvají atomární roviny nad sebou, ale hustota se nemění. Pokud se vlnění šíří podél osy symetrie např. [100], [110], [111], dá se řešení i pro 3D krystal hledat jako jednorozměrná úloha ve směru šíření.



Obr. 5.2: 1D řetízek stejných atomů.

Elastické pnutí v materiálu se popisuje pomocí Hookova zákona, který vyjadřuje vztah mezi působící silou a deformací předmětu. Protože deformace je obecně tenzorová veličina, obecně se tento zákon zapisuje v tenzorovém tvaru (viz dodatek A). Nejjednodušším způsobem se dá Hookův zákon zapsat jako: (napětí)=(tuhost)×(deformace). To umožňuje zapsat sílu působící na atom s v obr. 5.2 pomocí změny vzdálenosti vůči všem ostatním atomům

$$F_s = \sum_{p}{}' C_p(u_{s+p} - u_s), \tag{5.6}$$

kde C_p jsou silové konstanty vztažené na jeden atom. Známe-li sílu působící na atom s, můžeme řešit jeho pohybovou rovnici ve tvaru: (hmotnost)×(zrychlení)=(síla),

$$M\frac{\mathrm{d}^2 u_s}{\mathrm{d}t^2} = \sum_p{}' C_p(u_{s+p} - u_s). \tag{5.7}$$

Sumu můžeme zjednodušit tím, že sečteme symetrické členy s indexem $\pm p$. Řešení budeme předpokládat ve tvaru rovinné vlny ve tvaru

$$u_{s+p} = u\,\mathrm{e}^{\imath(s+p)qa}\,\mathrm{e}^{-\imath\omega t}, \tag{5.8}$$

kde q označuje vlnový vektor (v 1D by se měl správně nazývat vlnové číslo).

Obecné řešení, které získáme, se nazývá *disperzní zákon*, t.j. závislost frekvence na vlnovém vektoru:

$$\boxed{\omega^2 = \frac{2}{M}\sum_{p>0} C_p(1-\cos(pqa)).} \tag{5.9}$$

Tento zákon se zjednoduší v přiblížení interakce pouze nejbližších sousedů, ($C_p = 0$ pro $p > 1$, $C_1 = \alpha$)

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{M}(1-\cos(qa)) \qquad \Rightarrow \qquad \omega = \sqrt{\frac{4\alpha}{M}}\left|\sin\left(\frac{qa}{2}\right)\right|. \tag{5.10}$$

Pro popis vlnění zavádíme tři různé rychlosti:

Limita dlouhých vln (rychlost zvuku v látce)

$$v_0 \equiv \lim_{q\to 0+}\frac{\omega}{q} = a\sqrt{\frac{\alpha}{M}}. \tag{5.11}$$

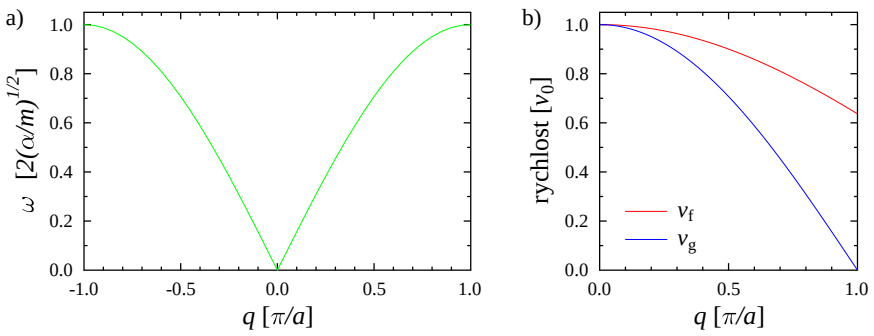
Fázová rychlost (rychlost šíření vlnoplochy)

$$v_\mathrm{f} \equiv \frac{\omega}{q} = v_0\left|\frac{\sin(\frac{qa}{2})}{\frac{qa}{2}}\right|.$$

Grupová rychlost (rychlost toku energie)

$$v_\mathrm{g} \equiv \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q} = v_0\cos\left(\frac{qa}{2}\right).$$

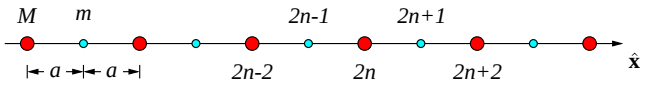
Všechny výše zavedené rychlosti spolu s disperzním zákonem (5.10) jsou graficky znázorněny v obr. 5.3. Je důležité si uvědomit, že rovinné vlny (5.8) popisují vlnění atomů, které jsou v prostoru diskrétně rozmístěné. Proto mají smysl pouze vlnové vektory fononových módů z 1.BZ. Vyšší prostorovou frekvenci nemohou diskrétní atomy přenášet.
(PO. 5.1: Podélné 1D fononové módy),
(PO. 5.2: Příčné 1D fononové módy).



Obr. 5.3: a) Disperzní zákon (5.10) pro řetízek identických atomů, b) fázová a grupová rychlost fononových módů s daným vlnovým vektorem q.

5.3 Dvouatomární řetízek

Nyní budeme uvažovat složitější případ lineárního řetízku. Může být např. složen z více druhů atomů, které se pravidelně střídají, nebo se mohou lišit silové konstanty jednotlivých vazeb. Vybereme si jako příklad situaci, kdy se v 1D řetízku střídají dva atomy v uspořádání podle obr. 5.4. Jako v předešlé sekci bude se i zde hledat řešení v přiblížení interakce omezené pouze na nejbližší sousedy. Hmotnosti atomů označíme mnemotechnicky podle velikosti, $M > m$. Rovnovážnou vzdálenost atomů označíme a.



Obr. 5.4: 1D řetízek ze dvou atomů, mřížková konstanta je zde $2a$.

V tomto případě musíme řešit dvě pohybové rovnice, pro každý druh atomů jednu. Při započítání pouze interakce nejbližších sousedů se silovou konstantou $C_1 = \alpha$ dostaneme pro atomy $2n$ a $2n+1$ tyto rovnice

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_{2n} &= \alpha(u_{2n-1} + u_{2n+1} - 2u_{2n}), \\ m\ddot{u}_{2n+1} &= \alpha(u_{2n} + u_{2n+2} - 2u_{2n+1}). \end{aligned} \tag{5.12}$$

Tečka nad funkcí značí časovou derivaci, $\ddot{u} = \mathrm{d}^2u/\mathrm{d}t^2$.

Řešení budeme hledat ve formě rovinných vln, kde ale mohou mít různé atomy různé amplitudy výchylky, takže

$$u_{2n} = A\,\mathrm{e}^{-\imath\omega t}\,\mathrm{e}^{\imath 2nqa}, \qquad u_{2n+1} = B\,\mathrm{e}^{-\imath\omega t}\,\mathrm{e}^{\imath(2n+1)qa}. \tag{5.13}$$

Dosazením do (5.12) získáme sadu dvou algebraických rovnic

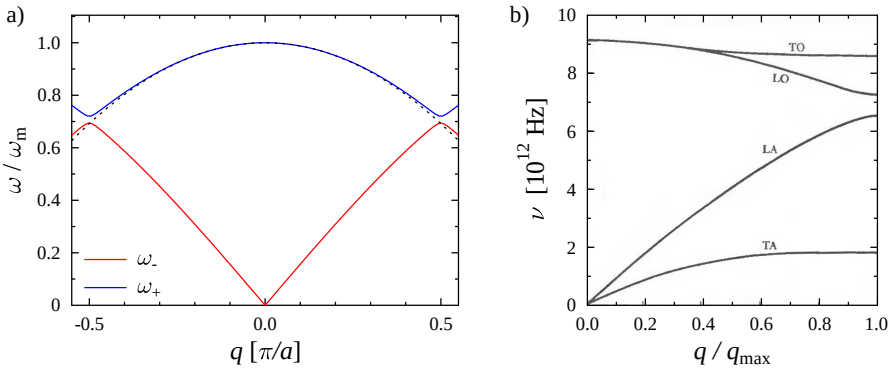
$$\begin{aligned} B\,(2\alpha\cos(qa)) + A(M\omega^2 - 2\alpha) &= 0, \\ B(m\omega^2 - 2\alpha) + A\,(2\alpha\cos(qa)) &= 0. \end{aligned} \tag{5.14}$$

Soustava homogenních lineárních rovnic má netriviální (nenulové) řešení pouze tehdy, když jsou obě rovnice závislé. Což je právě tehdy, pokud je determinant soustavy dvou rovnic roven nule. Tato podmínka nám dá dvě řešení pro ω^2. Řešení se záporným znaménkem je ale pouze vlna s opačným směrem šíření. Máme tedy dvě disperzní závislosti: akustickou $(-)$ a optickou $(+)$, které jsou dané výrazem

$$\omega_{\pm}^2(q) = \alpha\left\{\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)^2 - \frac{4\sin^2(qa)}{Mm}}\right\}. \tag{5.15}$$

Obecně můžeme říci, že pokud primitivní buňka krystalu obsahuje s atomů a krystal je složen z N elementárních buněk, potom má tato soustava $3Ns$ stupňů volnosti. Vlnový vektor fononových módů $\vec{q}$ nabývá v 1.BZ N různých hodnot. Fononové spektrum obsahuje 3 akustické větve (jedna podélná LA a dvě příčné TA) a $(3s-3)$ optické větve (z toho třetina podélných LO a dvě třetiny příčných TO). Tyto závislosti ukazuje obr. 5.5.

(PO. 5.3: Obrázek různých fononových módů dvouatomárního řetízku).



Obr. 5.5: a) Disperzní zákony (5.15) pro řetízek střídajících se atomů Ga a As, tečkovaně je zobrazen fit parabolou. b) Fononové disperzní závislosti ve směru [111] pro Ge při teplotě 80 K, převzato z [2].

5.4 Experimentální určování silových konstant kovů

V kovech mohou být síly mezi ionty dalekodosahové, byly pozorovány jevy, kde se ukázalo působení až na vzdálenost dvacet krystalových rovin. Máme-li k dispozici měřenou disperzní závislost, můžeme získat silové konstanty z teoretické závislosti (5.9) Fourierovou transformací. Obě strany rovnice vynásobíme $\cos(rqa)$, kde r je celé číslo, a přeintegrujeme přes oblast 1.BZ

$$M \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega_q^2 \cos(rqa)\mathrm{d}q = 2\sum_{p>0} C_p \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \left[1-\cos(pqa)\right]\cos(rqa)\mathrm{d}q = -\frac{2\pi C_r}{a}.$$

Integrál na pravé straně je nenulový pouze pro $r = p$, kdy se rovná $-\pi/a$. Takto dostaneme pro silovou konstantu $p-$té atomové roviny integrální vztah pomocí Fourierovy kosinové transformace funkce ω^2

$$C_p = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega_q^2 \cos(pqa)\mathrm{d}q.$$

Je třeba zmínit, že tento vztah platí pouze pro mřížky s jedním atomem v primitivní buňce.

5.5 Kvantování kmitů mřížky

Správný popis elektromagnetického záření absolutně černého tělesa byl možný až po zavedení kvantování elektromagnetického pole. Tato kvanta tepelně excitovaného záření zavedl M. Planck[2] a dnes je nazýváme *foton*. Kvantování energie elastických tepelných kmitů mřížky krystalu vede k popisu založeném na tepelně excitovaných kvazičásticích nazývaných *fonony*. Název této kvazičástice byl odvozen od názvu fotonu, ale je třeba si uvědomit podstatnou odlišnost. Fonon je pouze kvazičástice, popisuje excitace systému atomů v krystalové mřížce, mimo krystalovou mřížku se proto nemůže vyskytovat.

Energie fononového modu s frekvencí ω je $E = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$, kde $\frac{1}{2}\hbar\omega$ udává energii nulových kmitů a obsazení modu n je při dané teplotě dané Boseho-Einsteinovým rozdělením (viz dodatek B)

$$n_q = \frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_q/k_\mathrm{B}T}-1}.$$

V harmonické aproximaci (analogie s harmonickým oscilátorem) nese mód polovinu energie v kinetické a polovinu v potenciální energii. Hustota kinetické energie je $\frac{1}{2}\rho\dot{u}^2$. Časová střední hodnota vyjde $\frac{1}{2}\rho\frac{1}{2}\omega^2 u_0^2$. Pro celý krystal o objemu V tedy získáme porovnáním vztahů pro výpočet klasické a kvantové energie následující vztah

$$\frac{1}{4}\rho V\omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega.$$

Střední kvadratickou výchylku kmitů atomů v mřížce můžeme tedy získáme jako

$$u_0^2 = \frac{2(n+\frac{1}{2})\hbar}{\rho V\omega}.$$

Je to zajímavý vztah, který nám dává možnost spočítat klasickou veličinu (výchylku) z fyzikálních konstant a veličin popisujících kvantový objekt (kvantové číslo obsazení fononového módu n).

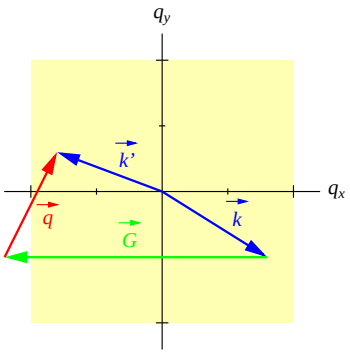
5.6 Kvazihybnost fononů, nepružný rozptyl neutronů

Fonony popisují výchylky atomů z rovnovážné polohy v mřížce. Celková hybnost je nulová, t.j. krystal se jako celek nikam nepohybuje. Avšak v různých rozptylových experimentech se kvazičástice fonon chová tak, jako by nesla hybnost $\hbar\vec{q}$.

Budeme uvažovat případ nepružného rozptylu neutronu na krystalové mřížce podle obr. 5.6. Při tomto rozptylu se předává část kinetické energie neutronu mřížce nebo naopak. Zákony zachování při

[2] Max Planck získal za objev kvantování elektromagnetického pole Nobelovu cenu za fyziku v roce 1918.

nepružném rozptylu neutronu na fononech v krystalu můžeme zapsat tak, že (+) znamená zánik fononu, (−) znamená vznik fononu.



Obr. 5.6: Schématické znázornění nepružného neutronového rozptylu ve čtvercové mřížce. Žlutý čtverec značí 1.BZ. Modře jsou znázorněny vlnové vektory neutronu, zeleně je zakreslen vektor reciproké mřížky $\vec{G} = -(2\pi/a, 0)$ a červeně fonon splňující současně zákon zachování energie a vlnového vektoru.

Zákon zachování energie:

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M_n} \pm \hbar\omega,$$

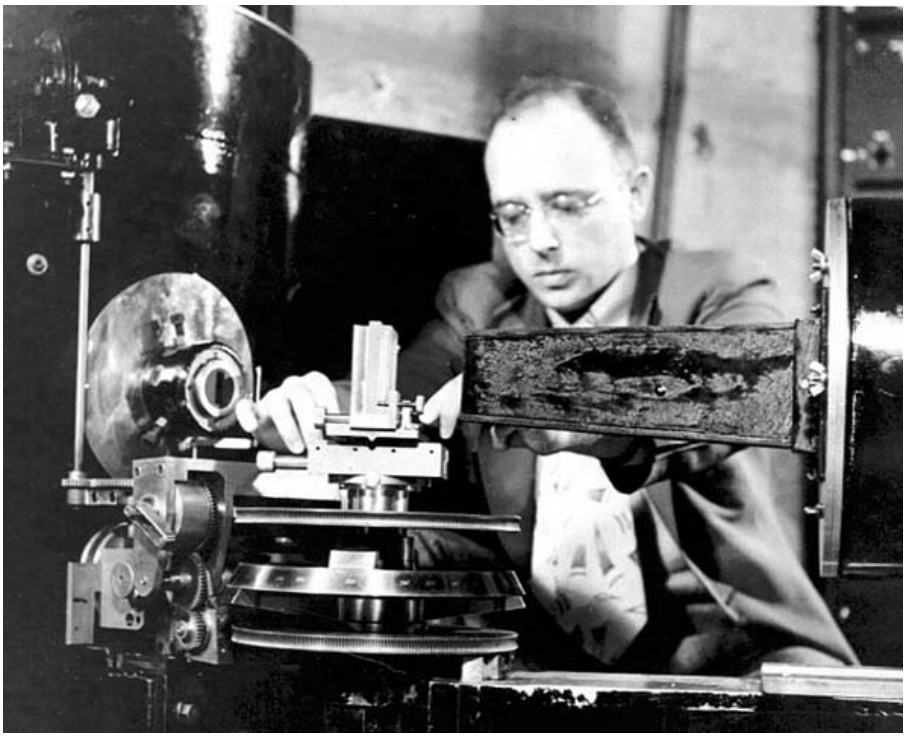
kde M_n označuje hmotnost neutronu, $M_n = 1.675 \times 10^{-27}$ kg. Neutron má na počátku vlnový vektor $\vec{k}$ a po nepružném rozptylu je jeho vlnový vektor $\vec{k}'$.

Zákon zachování hybnosti:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \pm \vec{q},$$

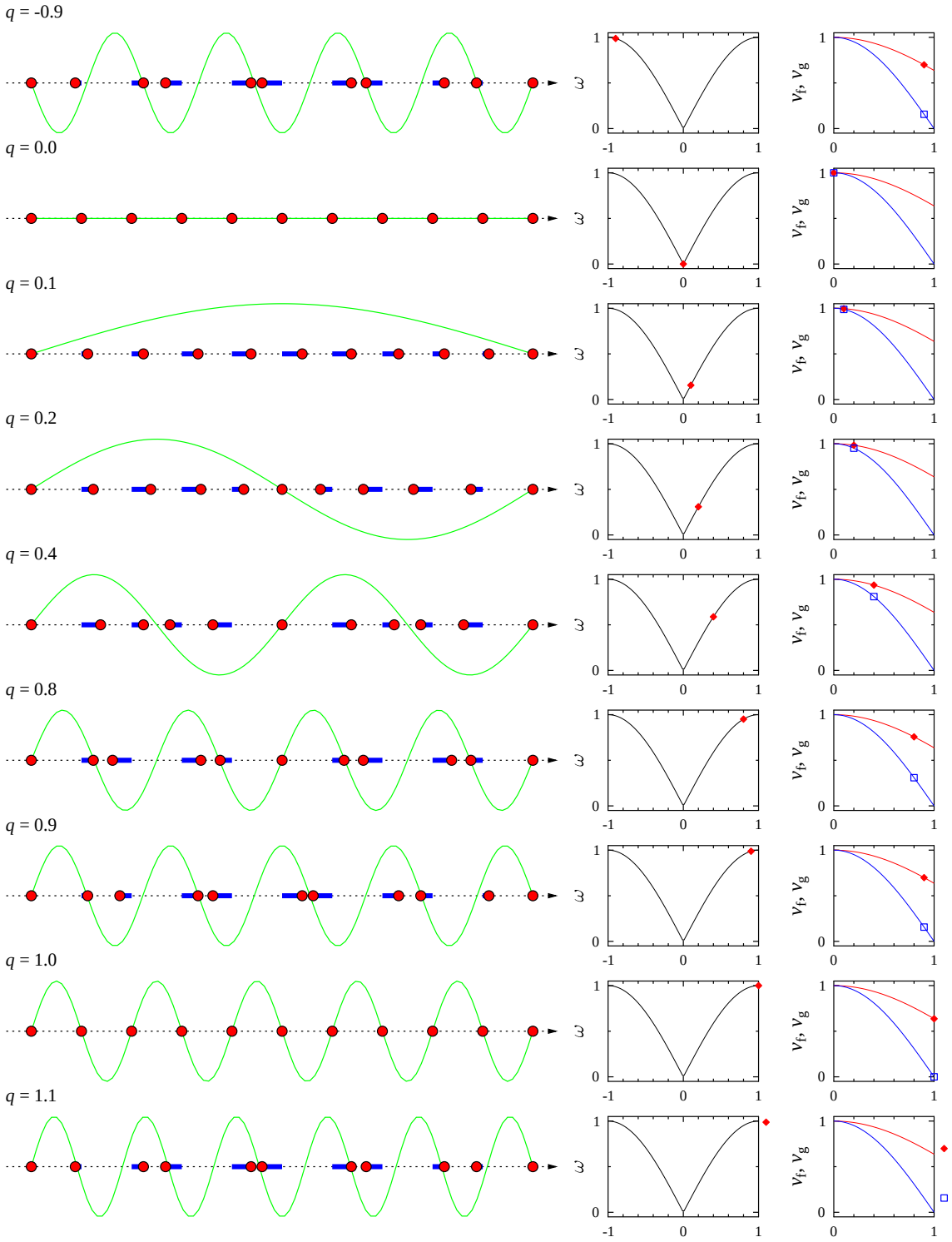
kde bereme vztah pro hybnost neutronu před rozptylem $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ a analogicky po rozptylu. Vektor reciproké mřížky $\vec{G}$ se vybere právě tak, aby vlnový vektor $\vec{q}$ fononu, který vstupuje do interakce, ležel v 1.BZ.

Experimentální disperzní zákon pro fonony v daném krystalu se získá měřením změny energie neutronu jako funkce směru šíření rozptýleného neutronu. Ve čtyřicátých letech dvacátého století rozvinuli techniku neutronové difrakce E. Wollan a C. Shull[3]. Jako zdroj neutronů používali reaktor, viz obr. 5.7.

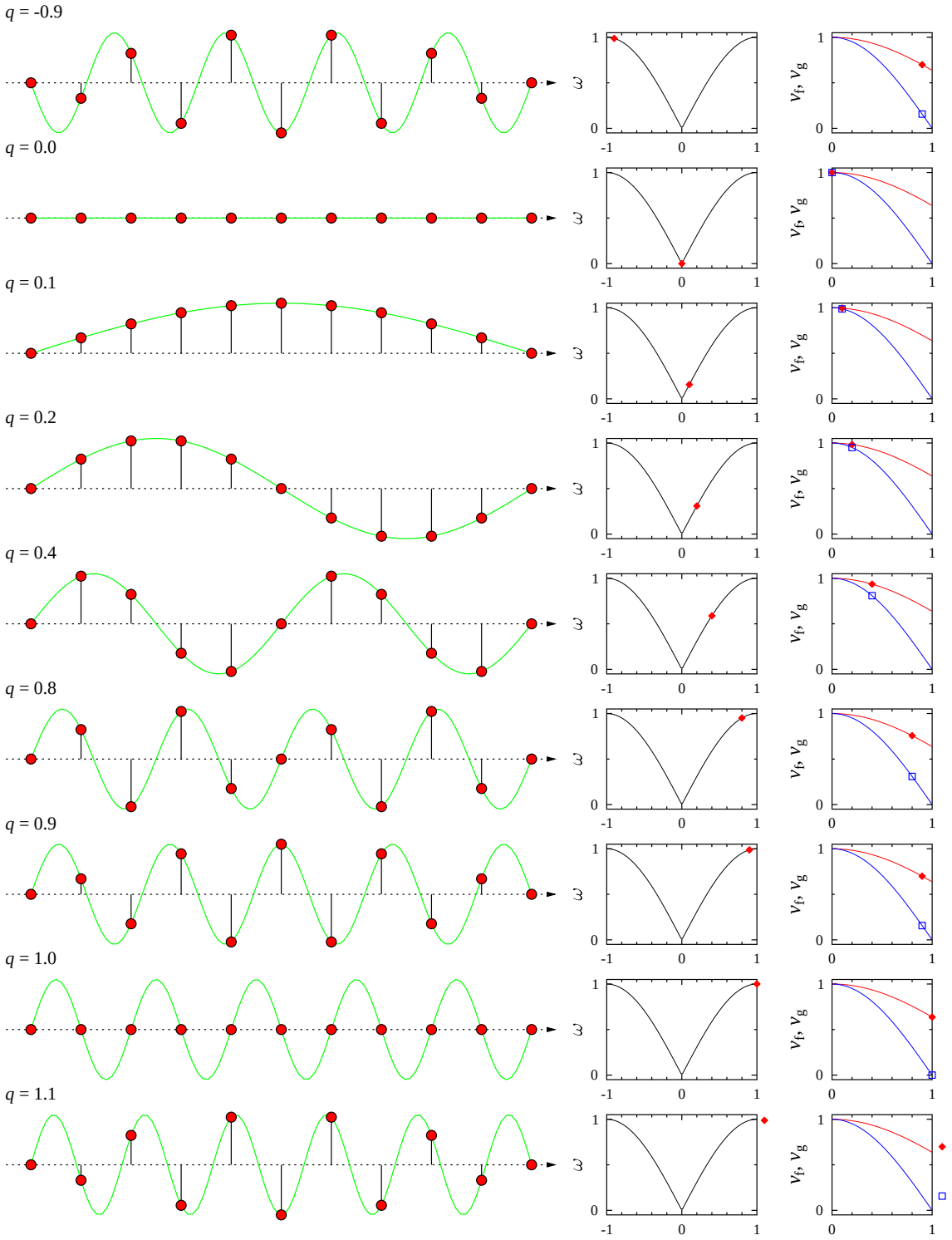


Obr. 5.7: Fotografie ukazuje Clifforda Shulla s neutronovým difraktometrem. Převzato z webu OAK RIDGE ASSOCIATED UNIVERSITIES: http://www.orau.org/ptp/museumdirectory.htm

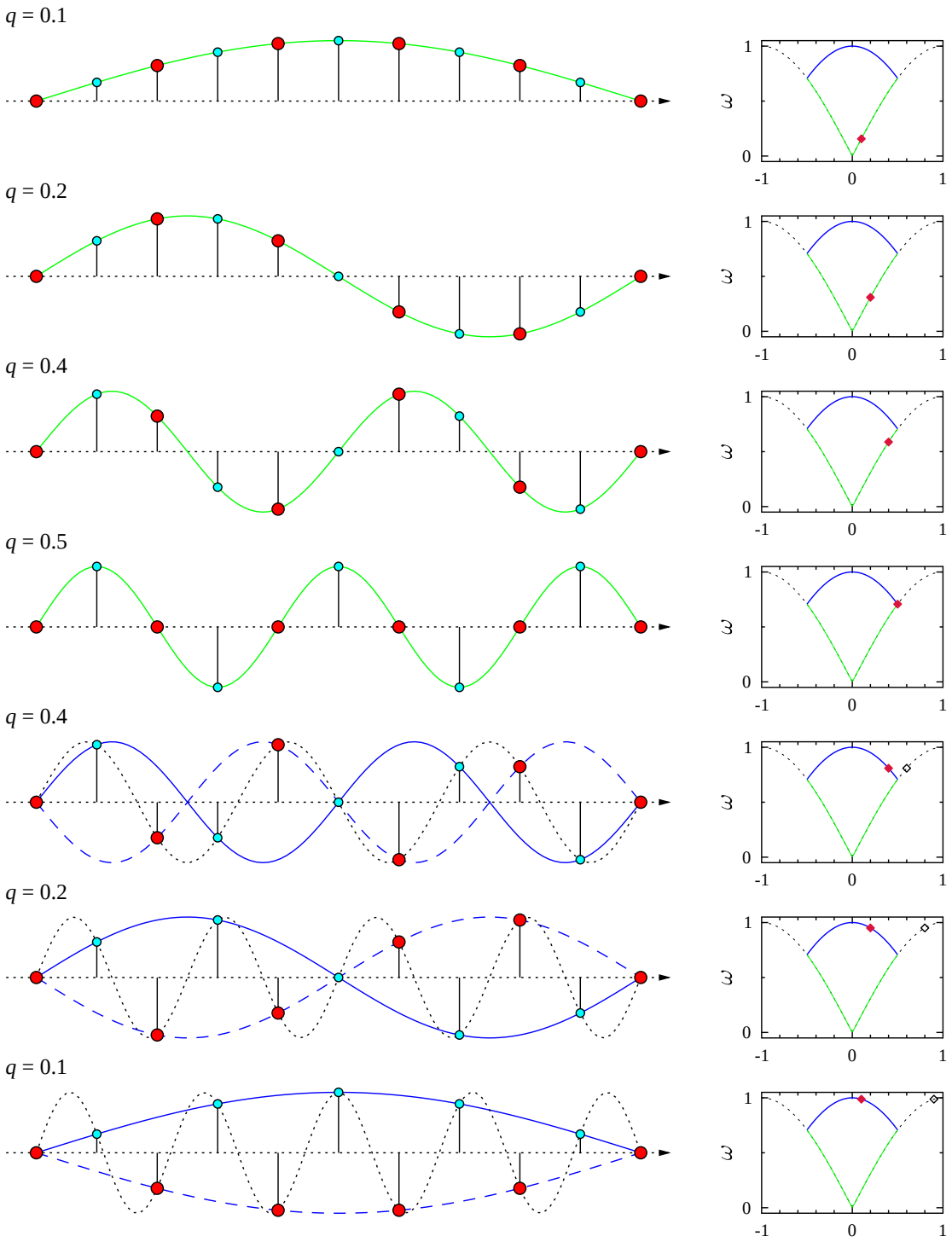
[3]Clifford Shull (1915 - 2001) získal za rozvoj techniky difrakce neutronů Nobelovu cenu za fyziku v roce 1994. Ernest Wollan (1902 - 1984) se této slávy nedožil.



PO. 5.1: Ukázka podélných módů vlnění pro vybrané vlnové vektory q. Pro tento vlnový vektor je označen odpovídající bod v závislosti frekvence a v závislostech rychlostí. Všechny zobrazené veličiny jsou znormované: q je v jednotkách $[\pi/a]$ a 1.BZ odpovídá intervalu $(-1, 1)$. Rychlost v je v jednotkách $[v_0]$ a ω je v $[2\sqrt{\alpha/M}]$.



PO. 5.2: Ukázka příčných módů vlnění pro vybrané vlnové vektory q. Pro tento vlnový vektor je označen odpovídající bod v závislosti frekvence a v závislostech rychlostí. Všechny zobrazené veličiny jsou znormované: q je v jednotkách $[\pi/a]$ a 1.BZ odpovídá intervalu $(-1, 1)$. Rychlost v je v jednotkách $[v_0]$ a ω je v $[2\sqrt{\alpha/M}]$.



PO. 5.3: Ukázka příčných módů vlnění dvouatomárního řetízku pro vybrané vlnové vektory q. Srovnáním s předchozím obrázkem je patrný vznik optického fononového módu, který je značen modře. Akustický mód je zeleně. V případě optických módů kmitají lehké a těžké atomy proti sobě. Všechny zobrazené veličiny jsou opět znormované.

5.7 Příklady

Př. 5.1: Podélné vlnění v tyči: Odvoďte vztah pro rychlost šíření zvuku v kovové tyči. Použijte vztah pro rychlost zvuku $v_0 = \sqrt{E/\rho}$, kde E je Youngův modul pružnosti a ρ je hustota.

Nápověda: Použijte vztah pro definici Youngova modulu podle: E=(napětí)/(relativní prodloužení) a pro hustotu: $\rho = m/a^3$.

Př. 5.2: Příčné kmity čtvercové mřížky:
Postupujte analogicky s řešeným 1D atomárního řetízku a odvoďte vztahy pro příčné vlnění 2D čtvercové mřížky. Hmotnost každého atomu je M, silová konstanta mezi nejbližšími atomy je C. Výchylka zvoleného atomu v $l-$tém sloupci a $m-$tém řádku je kolmá na rovinu atomů a značí se $u_{l,m}$. Odvoďte disperzní zákon ve směru osy $\hat{\mathrm{x}}$, ve směru diagonály čtverce a dále odvoďte limitu dlouhých vln. Kittel, str. 134, př. 1

Nápověda: Postupujte následovně: a) pohybová rovnice

$$M\ddot{u}_{l,m} = C[(u_{l+1,m} + u_{l-1,m} - 2u_{l,m}) + (u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 2u_{l,m})],$$

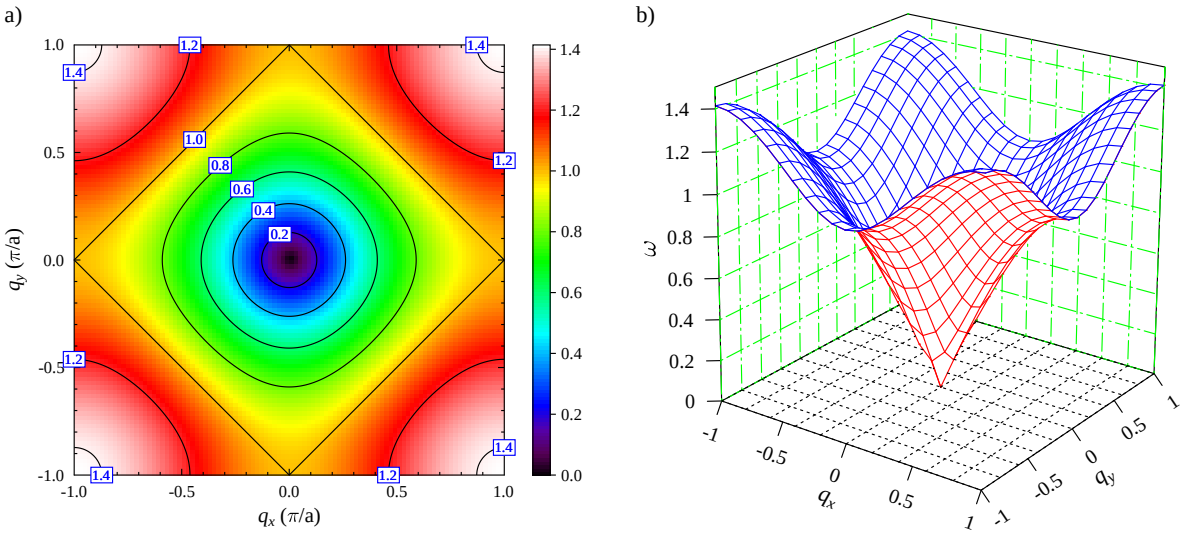
b) předpokládané řešení

$$u_{l,m} = u\,\mathrm{e}^{\imath l q_x a}\,\mathrm{e}^{\imath m q_y a}\,\mathrm{e}^{-\imath\omega t},$$

b) disperzní zákon

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(2 - \cos(q_x a) - \cos(q_y a)).$$

Disperzní zákon je zobrazen v obr. 5.8.



Obr. 5.8: Disperzní zákon příčného vlnění pro čtvercovou mřížku. Studovaná závislost je zobrazená v 1.BZ a) pomocí plošného barevného topologického zobrazení, b) pomocí 3D grafu.

Př. 5.3: Energie atomárního řetízku:
Uvažujte nejjednodušší atomární řetízek řešený v sekci 5.2 v přiblížení interakce pouze nejbližších sousedů, viz obr. 5.2 a disperzní závislost (5.10). Kittel, str. 134, př. 2 Po dosazení harmonické vlny,

$$u_s = u\,\mathrm{e}^{\imath s q a}\,\mathrm{e}^{-\imath\omega t},$$

ukažte že: a) Celková energie vlny je

$$E = \frac{1}{2}M\sum_s(\dot{u}_s)^2 + \frac{1}{2}\alpha\sum_s(u_s - u_{s+1})^2,$$

kde index s probíhá přes všechny atomy. b) Časová střední hodnota energie připadající na jeden atom je

$$\langle E_1\rangle = \frac{1}{4}M\omega^2u^2 + \frac{1}{2}\alpha[1 - \cos(qa)]u^2 = \frac{1}{2}M\omega^2u^2.$$

Př. 5.4: Vlnová rovnice ve spojitém prostředí:
Ukažte, že v limitě dlouhých vlnových délek ($\lambda \gg a$) je možné převést pohybovou rovnici

$$M\ddot{u}_s = \alpha(u_{s+1} - u_s) - \alpha(u_s - u_{s-1})$$

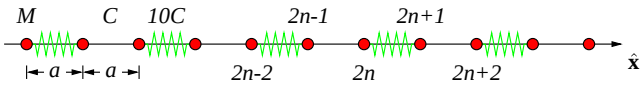
na vlnovou rovnici pro spojité prostředí:

$$\ddot{u}_s = v_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

kde v_0 označuje rychlost zvuku. Kittel, str. 135, př. 3

Př. 5.5: Dvouatomární řetízek:
Pro dvouatomární řetízek byl odvozen disperzní zákon ve tvaru (5.15). Namalujte tyto závislosti $\omega_\pm(q)$ a doplňte frekvence ω v limitních bodech BZ ($q_{\min} = 0$ a $q_{\max} = \pi/2a$). S využitím (5.13) najděte pro optickou i akustickou větev poměr amplitud výchylek A/B pro $q = q_{\min}$. Ukažte, že pro $q = q_{\max}$ se chovají obě skupiny atomů jako nezávislé mřížky, t.j. jedna kmitá a druhá je v klidu. Kittel, str. 135, př. 4

Př. 5.6: Řetízek molekuly H_2:
Uvažujte řetízek stejných atomů, kde se ale střídají silové konstanty $\alpha = C$ a $\beta = 10C$, viz obr. 5.9. Klidová vzdálenost atomů a je vždy stejná. Tato úloha simuluje krystal z dvouatomárních molekul. Pro tento krystal odvoďte a načrtněte disperzní zákon a dopočítejte frekvence ω v limitních bodech BZ ($q_{\min} = 0$ a $q_{\max} = \pi/2a$). Ukažte, že poměr amplitud výchylek A/B pro $q = q_{\min}$ je roven ± 1. Kittel, str. 135, př. 6



Obr. 5.9: 1D řetízek molekul H_2.

Řešení:

$$\omega_\pm^2(q) = \frac{1}{M}\left\{(\alpha+\beta) \pm \sqrt{(\alpha+\beta)^2 - 4\alpha\beta\sin^2(qa)}\right\}. \tag{5.16}$$

Př. 5.7: Experimentální fononové závislosti:
A) Obrázek 5.5 b) fononové disperzní závislosti pro germanium. Namalujte si v tomto grafu vodorovnou čáru odpovídají frekvenci fononů s energií 10 meV.
B) Odhadněte počet fononů n pro jeden gram atomárního vzorku s amplitudou výchylek $u_0 = 0.1$ Å. Použijte vztah odvozený v sekci 5.5. Dále předpokládejte kmity pouze na frekvenci ω_0 odpovídající energii 10 meV (Einsteinův model).

Řešení: A) ν =2.418 THz, B) 7.2×10^{21}.

Př. 5.8: Kmity atomů v kovu sodíku:*
Uvažujme následující hrubý model jednoduchého kovu (s jedním vodivostním elektronem) jako je sodík $^{23}_{11}$Na. Bodové ionty o hmotnosti M a náboji e jsou ponořeny do homogenního kontinua vodivostních elektronů. Představme si, že ionty jsou ve stabilní rovnováze v mřížkových bodech. Je-li některý atom vychýlen z rovnováhy o malou vzdálenost $\vec{u}$, je tlačen zpět silou, která je vyvolána homogenním rozložením elektrického náboje vodivostního elektronu uvnitř koule o poloměru právě $|\vec{u}|$ a se středem v rovnovážné poloze. Jinými slovy, síla působící na iont je vyvolaná elektronovou hustotou v kouli o poloměru rovném výchylce iontu, viz obr. 5.10. Hustotu vodivostních elektronů můžeme zapsat jako $3/4\pi R^3$, čímž je definováno R jako poloměr koule s právě jedním elektronem. Kittel, str. 135, př. 7
a) Odvoďte vztah pro vlastní frekvenci oscilací iontů,

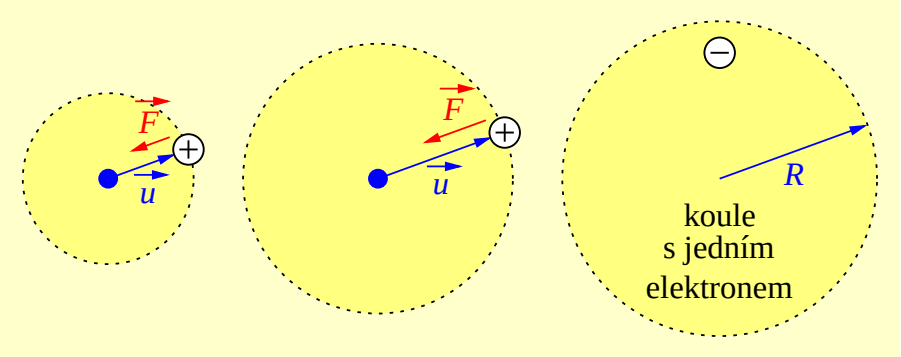
$$\omega = \sqrt{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}}\sqrt{\frac{e^2}{MR^3}}.$$

b) Kolik vychází tato hodnota pro sodík?
c) Pomocí výše uvedeného odhadněte řádově rychlost zvuku v kovu.
Typická hodnota pro kovy je 2–5×10^3 m/s.

Nápověda:

a) Převeďte vztah pro potenciál do tvaru obvyklého pro harmonický oscilátor: $U = \frac{1}{2}M\omega^2x^2$.
b) Parametry sodíku najdete diskutovány v kap. 7.

c) Pro výpočet řádového odhadu rychlosti zvuku použijte vlnový vektor daný typickou vzdáleností v kovu, t.j. $q = \pi/R$. Pro sodík dostaneme 1.7×10^3 m/s.

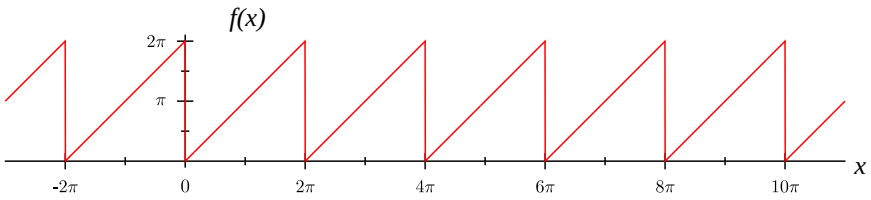


Obr. 5.10: Iont vychýlený z rovnovážné polohy o $\vec{u}$ je tlačen zpět silou $\vec{F}$, která vzniká coulombovskou interakcí kladně nabitého iontu s homogenním rozložením elektrického náboje vodivostního elektronu v kouli o poloměru rovném výchylce (tmavě žlutá oblast). Hustota náboje vodivostního elektronu je daná podmínkou, že v kouli o poloměru R je právě jeden elektron.

Př. 5.9: Kohnova anomálie:*
V kovech lze předpokládat působení mezi vzdálenějšími atomovými rovinami, přiblížení interakce nejbližších sousedů není dostačující. Předpokládejte, že silové konstanty ve vztahu (5.9) mají tvar, který předpověděl W. Kohn v roce 1959[4],

$$C_p = A\frac{\sin(pq_0a)}{pa}.$$

Parametry A a q_0 jsou konstanty a index p nabývá všech celých kladných čísel. Nalezněte disperzní závislost $\omega^2(q)$, ukažte, že má tato závislost pro $q = q_0$ svislou tečnu (zlom, nekonečnou derivaci). Kittel, str. 135, př. 5



Obr. 5.11: Tvar pilové funkce $f(x)$ uvedené ve vztazích (5.17).

Nápověda: Použijte identitu: $2\sin(\alpha)\cos(\beta) = \sin(\alpha+\beta) + \sin(\alpha-\beta)$.
Dále použijte Fourierovu řadu pilové funkce podle obr. 5.11, kterou lze zapsat jako:

$$f(x) = \pi - 2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin(nx)}{n} \qquad \Rightarrow \qquad \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin(nx)}{n} = \frac{\pi - f(x)}{2}. \tag{5.17}$$

[4] W. Kohn, „Image of the Fermi surface in the vibration spectrum of a metal“, Phys. Rev. Lett. **2**, 393 (1959).

Přístroj pro experimentální ověřování tepelné kapacity vody, který se běžně používá všude.

Kapitola 6

Fonony II - tepelné vlastnosti mřížky

Obsah kapitoly

6.1 Popis tepelných kapacit

Základní vztah pro měrné teplo materiálu C_V známý z termodynamiky udává měrné teplo při konstantním objemu

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V , \tag{6.1}$$

kde U označuje celkovou energii.

Naproti tomu měření se obvykle provádí při konstantním tlaku. Rozdíl obou hodnot je sice malý, ale není nulový. Zopakujme důležité konstanty, které budeme v této kapitole potřebovat. Látkové množství 1 mol je definované tak, že obsahuje počet částic rovný *Avogadrově konstantě*, jejíž velikost je $N_\mathrm{A} = 6.022\ 141 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$. *Boltzmannova konstanta* zase dává do poměru energii a absolutní teplotu, $k_\mathrm{B} = 1.380\ 662 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K}^{-1}$. Tepelné kapacity jsou často uváděny znormované na jeden mol látkového množství, což se označuje použitím malého písmene c_V.

Z experimentů jsou fenomenologicky známa následující fakta:

1. Při pokojové teplotě platí Dulongův-Petitův zákon: $c_V = 3N_\mathrm{A}k_\mathrm{B} \approx 25\ \mathrm{J\ mol}^{-1}\ \mathrm{K}^{-1}$. (Někdy se jako jednotka energie používá kalorie, 1 cal = 4.1868 J.)
2. Za nízkých teplot platí pro izolátory: $\lim_{T\to 0} c_V \sim T^3$.
3. Za nízkých teplot platí pro kovy: $\lim_{T\to 0} c_V \sim T$.

4. V magnetických pevných látkách přibude k tepelné kapacitě c_V příspěvek v oblasti teplot, kdy dochází k uspořádávání magnetických momentů.

Z výše uvedeného se dá usuzovat, že tepelná kapacita mřížky má teplotní závislost za nízkých teplot úměrnou T^3. U kovů je tepelná kapacita mřížky zastíněná dominantním příspěvkem od vodivostních elektronů, který má ale jinou teplotní závislost. V následující části této kapitoly se budeme věnovat charakterizaci tepelných vlastností mřížky, které souvisí s popisem vibrací pomocí fononů. Energii všech vibračních módů v (6.1) můžeme obecně zapsat jako sumu

$$U = \sum_p \sum_{\vec{q}} U_{p\vec{q}} = \sum_p \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_{p\vec{q}} \langle n_{p\vec{q}} \rangle, \tag{6.2}$$

kde se sčítá přes všechny vibrační módy p a všechny vlnové vektory $\vec{q}$ v 1.BZ. Obsazení vibračních módů při dané teplotě $n_{p\vec{q}}$ je dané Boseho-Einsteinovým rozdělením (viz dodatek B). Ve vztahu pro energii nezapočítáváme kvantový člen 1/2, který odpovídá vakuovým fluktuacím. Při derivování podle (6.1) tento konstantní člen stejně vypadne.

6.2 Hustota módů

Při výpočtu energie (6.2) se pro započítání všech normálních módů obvykle přechází od sumace přes $\vec{q}$ k integrálu přes frekvence ω. K tomu je třeba zavést novou veličinu, která se nazývá *hustota módů/stavů*, $\mathcal{D}$. Veličina $\mathcal{D}(\omega)\mathrm{d}\omega$ udává počet vibračních módů v intervalu $(\omega, \omega + \mathrm{d}\omega)$ pro daný krystal. Energie všech vibrací mřížky je potom daná výrazem

$$U = \int \mathrm{d}\omega \mathcal{D}(\omega) n(\omega, T) \hbar\omega \qquad = \int \mathrm{d}\omega \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_\mathrm{B}T} - 1}. \tag{6.3}$$

Pro výpočet měrného tepla musíme provést derivaci celkové energie podle teploty. Je dobré si uvědomit, že jediné, co v tomto vztahu závisí na teplotě, je obsazení módu $n(\omega, T)$. Naším úkolem je nyní najít tvar spektrální závislosti $\mathcal{D}(\omega)$. Nejprve musíme odvodit, jaké jsou dovolené hodnoty vlnového vektoru $\vec{q}$. Potom se určí frekvence vibračních módů pro všechny tyto dovolené vlnové vektory. A nakonec spočítáme histogram, t.j. kolikrát jsme dostali hodnotu z intervalu $(\omega, \omega + \mathrm{d}\omega)$.

6.2.1 Fixní okrajové podmínky

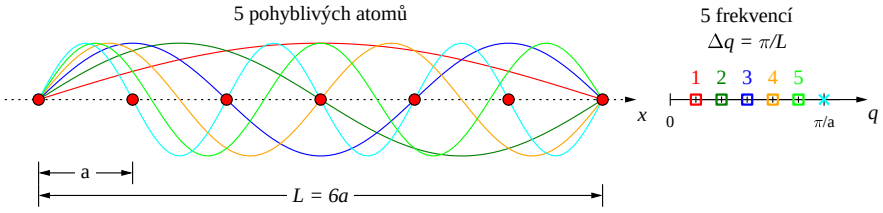
Jako obvykle nám kvantování nějaké veličiny, která je klasicky spojitá, vyplývá přímo z řešení okrajových podmínek. Podíváme se na jednoduchý 1D případ $(N + 1)$ atomů. U atomárního řetízku můžeme požadovat, aby koncové atomy řetízku byly fixní. Všechny možné normální vibrační módy lze potom zapsat ve formě stojatých vln pro s-tý atom

$$u_s = u \sin(sqa)\, \mathrm{e}^{-\imath\omega t}.$$

Jak to ukazuje obr. 6.1, podmínka fixního prvního atomu je automaticky splněna výběrem funkce sinus a podmínka fixního posledního atomu omezuje dovolené hodnoty vlnového vektoru q,

$$\sin(qL) = 0 \qquad \Rightarrow \qquad qL = n\pi, \quad n = 1, 2, \ldots, N - 1.$$

Dovolené hodnoty q jsou ekvidistantně rozmístěné v intervalu $(0, \pi/a)$, těchto hodnot je $(N - 1)$ a vzdálenost sousedních dovolených hodnot je: $\Delta q = \pi/L$.



Obr. 6.1: Řetízek sedmi atomů s fixními okrajovými podmínkami.

6.2.2 Periodické okrajové podmínky

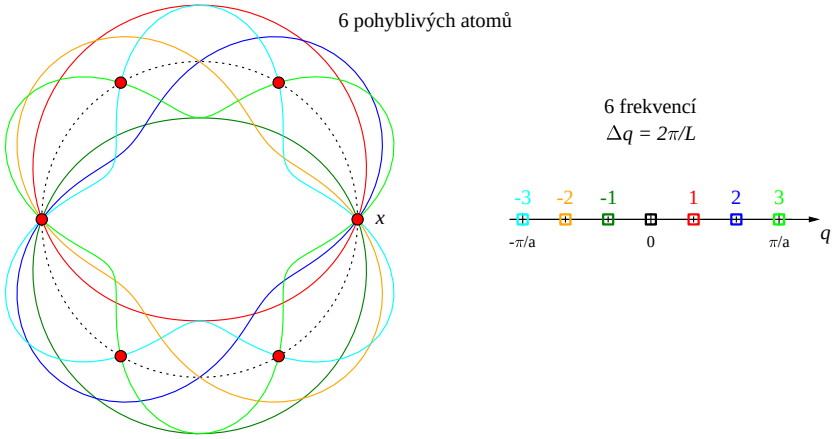
Nevýhodou fixních okrajových podmínek je to, že popisují pouze stojaté vlny. Samozřejmě volba okrajových podmínek nemůže ovlivnit výsledné vlastnosti objemového vzorku. Pro zjednodušení výpočtů je často vhodnější volit periodické okrajové podmínky. Všechny možné normální vibrační módy lze potom zapsat ve formě rovinných vln pro s-tý atom

$$u_s = u\,\mathrm{e}^{\imath\, sqa}\,\mathrm{e}^{-\imath\omega t}.$$

Zde jsou dovolené hodnoty vlnového vektoru omezeny periodickou podmínkou (*Bornovy-von Karmanovy okrajové podmínky*[1])

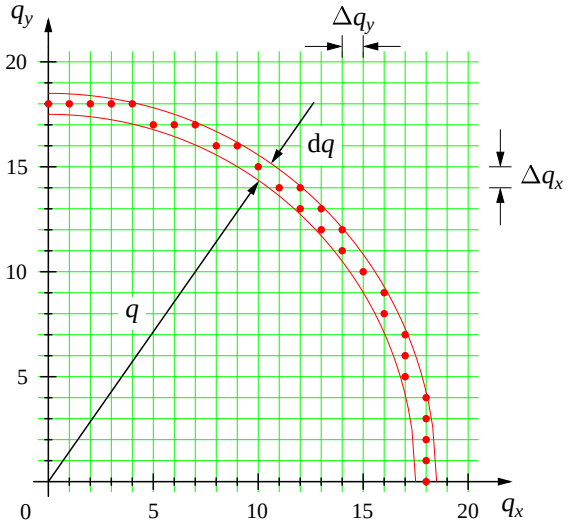
$$u(sa) = u(sa + L).$$

Požadujeme, aby řešení nalezené v libovolném bodě krystalu se po vzdálenosti L přesně zopakovalo. Jako bychom ke krystalu délky L připojili další krystal se stejným řešením a požadovali, aby vše plynule navazovalo. V 1D případě řetízku N atomů si to můžeme představit tak, že atomy uzavřeme do spojitého kroužku. Dovolené hodnoty q jsou omezeny na 1.BZ, t.j. interval $(-\pi/a, \pi/a)$. Dovolených hodnot je N a jejich vzdálenost je $\Delta q = 2\pi/L$, jak ukazuje obr. 6.2.



Obr. 6.2: Řetízek šesti atomů s periodickými okrajovými podmínkami.

6.2.3 3D periodické okrajové podmínky



Obr. 6.3: Dvoudimenzionální k-prostor, ve kterém jsou stavy (q_x, q_y) povolené okrajovými podmínkami znázorněny jako průsečíky zelených přímek. Červeně označené stavy leží ve zvoleném intervalu energií, což odpovídá vyznačenému mezikruží.

Pro nás je nejdůležitější velikost elementu k-prostoru připadající na jeden vibrační mód daný vlnovým vektorem $\vec{q}$ ve 3D. Z výše uvedeného je zřejmé, že pro periodické okrajové podmínky dostaneme velikost

[1] Max Born získal za statistickou interpretaci vlnové funkce Nobelovu cenu za fyziku v roce 1954.

tohoto elementu ve tvaru

$$\boxed{(\Delta q)^3 = (2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V_{\mathrm{ck}},} \tag{6.4}$$

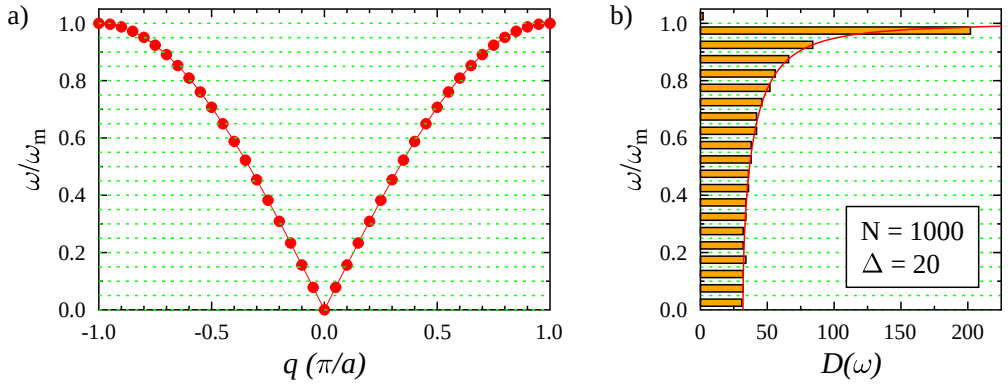
kde V_{ck} je objem celého krystalu. Tuto hodnotu budeme vždy používat při přechodu od sumace k integrálu v k-prostoru. K tomuto tématu se vztahuje př. 6.1 na konci této kapitoly a obr. 6.3.

6.2.4 Výpočet hustoty stavů

Vraťme se zpět k výpočtu hustoty módů. Budeme uvažovat nejjednodušší 1D řetízek atomů podle obr. 6.2. Disperzní závislost $\omega_p(q)$ budeme předpokládat v přiblížení interakce nejbližších sousedů (5.10). Obrázek 6.4 ukazuje v levém panelu a) tuto disperzní závislost a v pravém panelu b) histogram počtu existujících stavů v intervalu frekvencí $\Delta\omega$. Pro zobrazený případ tisíce atomů musí být i součet všech dvaceti sloupečků histogramu roven $N = 1000$. Symbolem N označujeme počet elementárních buněk, ale v případě jednoatomárního řetízku je N rovno i počtu atomů. Teoretická závislost hustoty stavů zobrazená červenou čarou se počítá v př. 6.3 na konci této kapitoly a vychází

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{2N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathrm{m}}^2 - \omega^2}}, \tag{6.5}$$

kde maximální frekvence $\omega_{\mathrm{m}} = 2\sqrt{\alpha/M}$, M značí hmotnost atomů a α je silová konstanta.



Obr. 6.4: Výpočet hustoty stavů pro jednoatomární řetízek N atomů: a) disperzní závislost; b) odpovídající histogram. Energetický interval je rozdělen na $\Delta = 20$ dílků.

Pro 3D krystal s s atomy v primitivní buňce existuje $3s$ fononových závislostí $\omega_p(q)$, *fononových větví*. Obecná hustota módů ve 3D pro p-tou větev fononů $\omega_p(\vec{q})$ se počítá jako počet stavů ve slupce k-prostoru s frekvencí v intervalu $(\omega, \omega + \mathrm{d}\omega)$. Pro výpočet je tedy potřeba znát tvar ekvienergetických ploch v k-prostoru

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_p(\omega)\mathrm{d}\omega &\equiv \frac{V_{\mathrm{ck}}}{(2\pi)^3}\int\limits_{\text{slupka}} \mathrm{d}^3 q \\ &= \frac{V_{\mathrm{ck}}}{(2\pi)^3}\int\limits_{\text{plocha}} \mathrm{d}S_\omega \mathrm{d}q_\perp = \frac{V_{\mathrm{ck}}}{(2\pi)^3}\int\limits_{\text{plocha}} \frac{\mathrm{d}S_\omega}{|\nabla_q \omega|}\mathrm{d}\omega = \frac{V_{\mathrm{ck}}}{(2\pi)^3}\int\limits_{\text{plocha}} \frac{\mathrm{d}S_\omega}{v_{\mathrm{g}}}\mathrm{d}\omega,\end{aligned} \tag{6.6}$$

kde složky grupové rychlosti ($\vec{v}_{\mathrm{g}} = \nabla_q \omega$) se ve 3D spočítají jako derivace ω podle složek vlnového vektoru $\vec{q}$. Hustota módů pro p-tou větev fononů s frekvencí ω se tedy spočítá jako plošný integrál v k-prostoru podle

$$\mathcal{D}_p(\omega) = \frac{V_{\mathrm{ck}}}{(2\pi)^3}\int\limits_{\text{plocha}} \frac{\mathrm{d}S_\omega}{v_{\mathrm{g}}}. \tag{6.7}$$

Při tomto výpočtu mají zvláštní význam body s nulovou grupovou rychlostí $v_{\mathrm{g}} = 0$. Tyto body způsobují singularity při výpočtu hustoty stavů a jejich příspěvek je tedy dominantní. Tyto tzv. sedlové body disperzní závislosti se označují jako *van Hoveovy singularity*.

6.3 Einsteinův model

Tento model uvažuje pouze jednu frekvenci fononů ω_0. Obsazení fononů při dané teplotě je dané Bosehо-Einsteinovým rozdělením (viz dodatek B). $3s$ určuje počet stupňů volnosti pro s atomů v primitivní buňce mřížky. Počet stavů vlnového vektoru je N, potom

$$U = \sum_{r=1}^{3s} \sum_{\vec{q}}^{N} \hbar\omega_0 (n_{r\vec{q}} + \frac{1}{2}) = 3Ns\ \hbar\omega_0 (n + \frac{1}{2}).$$

Derivací energie podle teploty dostaneme tepelnou kapacitu. Je dobré si opět povšimnout, že jediné, co ve vztahu pro energii závisí na teplotě, je rozdělovací funkce $n_{\vec{q}}$. Pro vysoké teploty dostaneme pro Einsteinův model správný klasický výsledek $C_V = 3Nsk_\mathrm{B}$. Pro nízké teploty $T \to 0$ jde C_V k nule ale exponenciálně. To je způsobené tím, že Einsteinův model zanedbává disperzi fononů. Přestože jde o přiblížení, dá se tento model použít pro popis dlouhovlnných optických fononů.

6.4 Debyeův model

Tento model předpokládá pouze akustickou větev se závislostí $\omega = v_0 q$, kde v_0 je konstantní rychlost zvuku. Předpokládáme, že všechny povolené stavy vektoru $\vec{q}$ vyplní kouli v k-prostoru. Počet módů s $q < q_\mathrm{max}$ je

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi q_\mathrm{max}^3}{\frac{(2\pi)^3}{V_\mathrm{ck}}} = \frac{V_\mathrm{ck}\omega_\mathrm{max}^3}{6\pi^2 v_0^3}. \tag{6.8}$$

Hustota módů pro jednu akustickou větev je pak daná

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\omega} = \frac{V_\mathrm{ck}\omega^2}{2\pi^2 v_0^3}.$$

Počet stavů v kouli v k-prostoru má být roven N, t.j. počtu elementárních buněk ve vzorku. Tato podmínka definuje mezní frekvenci (mezní vlnový vektor), která se označuje jako *Debyeova frekvence*:

$$\omega_\mathrm{D}^3 = \frac{6\pi^2 v_0^3}{V_\mathrm{c}}, \quad q_\mathrm{D}^3 = \frac{6\pi^2}{V_\mathrm{c}}, \qquad \text{kde} \quad V_\mathrm{c} = \frac{V_\mathrm{ck}}{N}.$$

V tomto modelu musí platit lineární disperzní závislost pro akustickou větev i pro Debyeovu frekvenci, $\omega_\mathrm{D} = v_0\, q_\mathrm{D}$.

Počet módů s $q < q_\mathrm{max}$ vyčerpá počet stupňů volnosti v mřížce s jedním atomem v primitivní buňce. Efektivně jsme takto nahradili 1.BZ koulí o poloměru q_D.

Od teď budeme uvažovat 3 akustické větve. Odvodíme hustotu módů ze znalosti Debyeovy frekvence. V kouli o poloměru q_D je $3N$ stavů, a proto

$$\mathcal{D}(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{3N}{\frac{4}{3}\pi q_\mathrm{D}^3} \cdot 4\pi q^2 \mathrm{d}q = 9N\frac{q^2\mathrm{d}q}{q_\mathrm{D}^3} = 9N\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{\omega_\mathrm{D}^3}.$$

Celková energie fononů vyjde

$$U = \int \mathrm{d}\omega\ \mathcal{D}(\omega)\ n(\omega, T)\ \hbar\omega = \frac{9N\hbar}{\omega_\mathrm{D}^3} \int_0^{\omega_\mathrm{D}} \frac{\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_\mathrm{B}T} - 1}.$$

Derivací podle teploty dostaneme měrné teplo mřížky ve tvaru

$$C_V = 9Nk_\mathrm{B}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \mathrm{d}x \frac{\mathrm{e}^x x^4}{[\mathrm{e}^x - 1]^2}, \qquad x = \frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}, \quad \Theta = \frac{\hbar\omega_\mathrm{D}}{k_\mathrm{B}}.$$

Při tomto odvozování bylo výhodné zavést tzv. *Debyeovu teplotu* Θ. Je třeba si zapamatovat, že Debyeova teplota je mez, která určuje, zda můžeme při dané teplotě mřížky T použít aproximaci nízké,

či vysoké teploty. V těchto limitách můžeme výraz pro tepelnou kapacitu výrazně zjednodušit.
Vysoké teploty: $T \gg \Theta$, $x \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{e}^x \approx 1 + x$,

$$C_V \approx 3Nk_\mathrm{B}. \tag{6.9}$$

Nízké teploty: $\Theta/T \to \infty \quad \Rightarrow \quad \int_0^\infty [\ldots]\mathrm{d}x = 4\pi^4/15$,

$$C_V \sim (T/\Theta)^3. \tag{6.10}$$

(PO. 6.1: Debyeovy teploty pro krystaly solí).

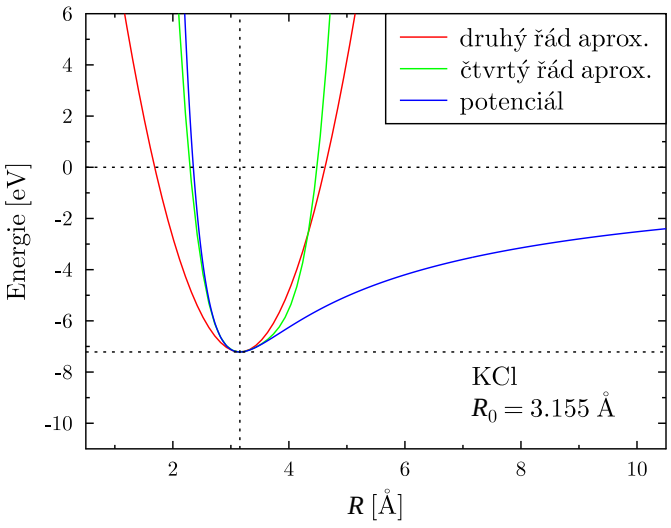
6.5 Anharmonické efekty

V rámci harmonické aproximace dostáváme některé nesprávné výsledky jako:

- Fonony vzájemně neinteragují, nemohou se s časem vyvíjet nebo se samy rozpadat.
- Neexistuje tepelná roztažnost.
- Elastické konstanty nezávisí na teplotě ani na tlaku.
- Tepelná kapacita je konstantní při vysokých teplotách ($T > \Theta$).

Tyto tzv. anharmonické efekty lze řešit pouze v rámci přesnějšího popisu krystalu.

6.5.1 Tepelná roztažnost



Obr. 6.5: Pokud použijeme Taylorův rozvoj potenciálu pro sůl KCl podle obr 4.4, získáme pro rozvoj do čtvrtého řádu lepší shodu, než pro harmonickou aproximaci. Rozvoj potenciálu má tvar $[-7.215+3.348x^2-4.281x^3+3.637x^4]$ eV, kde výchylka z rovnováhy x se dosazuje v angstromech.

Anharmonické efekty je nutné započítat zvláště při vyšších teplotách. Při větších výchylkách kmitů atomů je potřeba uvažovat vyšší řád rozvoje potenciální energie typicky až do čtvrtého řádu, viz obr. 6.5.

$$U(R_0 + x) = U_0(R_0) + U(x) = U_0(R_0) + cx^2 - gx^3 - fx^4,$$

je rozvoj 1D potenciálu do čtvrté mocniny souřadnice x, která popisuje délku vazby. Konstanty c, g a f jsou koeficienty rozvoje do druhého, třetího, resp. čtvrtého řádu.

Tepelnou roztažnost získáme z teplotní závislosti střední hodnoty výchylky x. Pro výpočet použijeme Boltzmanovo rozdělení následovně

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, x\, \exp[-U(x)/k_\mathrm{B}T]}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \exp[-U(x)/k_\mathrm{B}T]} = \frac{3g}{4c^2} k_\mathrm{B}T. \tag{6.11}$$

Dostali jsme, že tepelná roztažnost je daná poměrem g/c^2 konstant rozvoje potenciálu do vyšších řádů.

6.5.2 Tepelná vodivost

Budeme sledovat tok energie podél dlouhé tyče, jak to ukazuje obr 6.6. Pokud se na tepelné vodivosti podílí pouze mřížka, můžeme přenos energie popsat energií přenášenou fonony. Proti klasické kinetické teorii ideálního plynu fonony nepřenášejí hmotu, ale pouze energii. Nicméně na tok tepla (tepelné energie) se můžeme dívat z klasického pohledu termodynamiky pohybu částic v teplotním gradientu podle

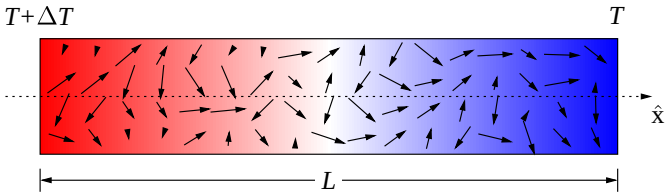
$$j_U = -\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}. \tag{6.12}$$

j_U označuje tok tepelné energie jednotkovou plochou za jednotku času. Konečná tepelná vodivost λ vyžaduje, aby fonony vzájemně interagovaly. K přenosu energie tedy nedochází balisticky z jednoho konce na druhý, ale difuzí provázenou mnoha srážkami, které se řídí statistikou. Jinak by byla teplotní vodivost nekonečná a konce uvažované tyče by musely mít vždy stejnou teplotu.

V klasické kinetické teorii se odvozuje následující vztah pro tepelnou vodivost

$$\lambda = \frac{1}{3} C v l. \tag{6.13}$$

Nyní musíme správně interpretovat jednotlivé členy pro fonony, jak to poprvé provedl Debye: C značí tepelnou kapacitu vztaženou na jednotku objemu, v označuje střední rychlost fononů a l střední volnou dráhu mezi následujícími srážkami.



Obr. 6.6: Tok energie v tyči, jejíž konce mají teplotní rozdíl ΔT. Pro ustálení lokální tepelné rovnováhy s teplotním gradientem podél osy $\hat{\mathrm{x}}$ jsou zapotřebí pro rozptyl fononů U-procesy.

Odvození vztahu (6.13) z klasické kinetické teorie je ilustrativní a jak platilo pro molekuly, tak bude platit za stejných předpokladů i pro fonony. Mějme částici s tepelnou kapacitou c, která se pohybuje v prostředí s gradientem teploty ve směru osy $\hat{\mathrm{x}}$, přitom přenese energii $c\Delta T$. Tok částic v kladném směru osy $\hat{\mathrm{x}}$ je $\frac{1}{2} n \langle |v_x| \rangle$. Částice se při srážkách termalizuje, takže tepelnou energii přenáší mezi srážkami. Energii přenáší stejným dílem částice, které se pohybují v obou směrech osy $\hat{\mathrm{x}}$. Rozdíl teploty v místech následujících srážek je

$$\Delta T = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} l = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} v_x \tau,$$

kde τ značí čas mezi následujícími srážkami. Tok energie při započtení pohybu částic oběma směry nám vyjde

$$j_U = -n v_x c \Delta T = -nc \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \langle v_x^2 \rangle \tau = -\frac{1}{3} nc \langle v^2 \rangle \tau \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}. \tag{6.14}$$

Pro fonony, které mají konstantní rychlost v, můžeme tuto rovnici převést na (6.12) a odvodit (6.13) s využitím znalosti $l \equiv v\tau$ a $C \equiv nc$.

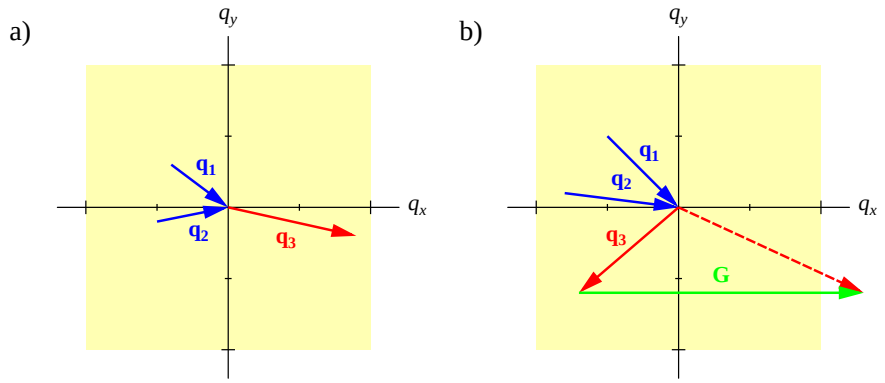
6.5.3 Tepelný odpor

Teorie anharmonických efektů předvídá závislost střední volné dráhy l nepřímo úměrnou teplotě T, což je v souladu s řadou experimentů. Toto tvrzení je intuitivní, neboť celkový počet fononů, na kterých může dojít k rozptylu, je úměrný teplotě T. Můžeme říci, že pokud se teplota zvýší dvojnásobně, počet fononů vzroste na dvojnásobek, pravděpodobnost srážky fononu za jednotku času bude dvojnásobná a střední volná dráha fononu bude tedy poloviční.

Pro konečný tepelný odpor musí ale ještě existovat mechanismus, který vede k ustálení lokální tepelné rovnováhy. Jak ukazuje obr. 6.7a), při normálních procesech rozptylu fononů (*N-procesy*) se zachovává celková hybnost souboru fononů

$$\vec{J} = \sum_{\vec{q}} n_{\vec{q}} \hbar \vec{q}.$$

Pokud je na jednom konci tyče nenulový tok rozdělení horkých fononů s $\vec{J} \neq 0$, pak se toto rozdělení v tyči šíří s nezměněnou hodnotou $\vec{J}$. Problém ustálení lokální tepelné rovnováhy podél tyče vyřešil v roce



Obr. 6.7: Schématické znázornění fononových rozptylových procesů ve čtvercové mřížce: a) normální N-proces, $\vec{q}_1+\vec{q}_2=\vec{q}_3$, b) překlápěcí U-proces, $\vec{q}_1+\vec{q}_2-\vec{G}=\vec{q}_3$. Žlutý čtverec značí 1.BZ. Při srážce zanikají dva modré fonony a vzniká červený fonon splňující současně zákon zachování vlnového vektoru a zákon zachování energie $\omega_1+\omega_2=\omega_3$. V případě b) vznikl fonon mimo 1.BZ, a proto je ho třeba vrátit zpět do 1.BZ odečtením vektoru reciproké mřížky $\vec{G}=(2\pi/a,0)$.

1929 R. Peierls. Jak ukázal, díky tomu, že fonony v mřížce mohou mít vlnový vektor pouze v 1.BZ, jsou možné tzv. překlápěcí *U-procesy*[2]. U těchto procesů se překlápí směr vlnového vektoru díky započítání vektoru reciproké mřížky $\vec{G}$. To umožňuje vytvoření lokální rovnováhy s různou teplotou každého místa podél tyče. Takto může vzniknout gradient teploty podél celé délky tyče.

Aby mohl proběhnout U-proces, musí mít oba fonony vlnový vektor větší než $\frac{1}{2}\vec{G}$. Tuto podmínku splňují fonony s energií větší než $\frac{1}{2}k_\mathrm{B}\Theta$. Při nízkých teplotách lze očekávat, že počet fononů s dostatečně velkým vlnovým vektorem se bude měnit podle Boltzmannova rozdělení úměrně $\exp(-\Theta/2T)$. Tato exponenciální závislost je ve shodě s experimentálním pozorováním.

Z předchozích úvah můžeme dedukovat, že fononová střední volná dráha, která vystupuje ve vztahu pro tepelnou vodivost (6.13), je určená právě a pouze U-procesy, které vedou k ustálení lokální rovnováhy s lokální teplotou každého místa.

6.5.4 Nedokonalé krystaly

Doposud jsme uvažovali pouze dokonalý nekonečný krystal. K omezení střední volné dráhy fononů ale přispívají i geometrické efekty. Samozřejmě, pokud by střední volná dráha vycházela větší než šířka krystalu, bude rozhodující rozptyl na hranicích krystalu. Tepelná vodivost se proto za nízkých teplot může stát funkcí rozměrů vzorku. Další omezení tepelné vodivosti je dané nedokonalostmi krystalu, které porušují přesnou translační symetrii. Jsou to buď příměsi jiných prvků (nečistoty), nebo všechny možné poruchy v krystalickém uspořádání.

[2]Sir Rudolf Ernst Peierls se věnoval popisu tepelné a elektrické vodivosti polovodičů s využitím konceptu kladných kvazičástic, děr. Zóny v k-prostoru používal ještě před L. Brillouinem a s využitím těchto zón formuloval Umklapp procesy důležité pro popis srážek fononů.

PO. 6.1: Periodická tabulka ukazuje pod názvem prvku Debyeovu teplotu mřížky Θ. Pokud je hodnota Θ nižší než pokojová teplota je prvek podbarven modře. Pokud je vyšší, tak je podbarven červeně, viz vykreslená škála. Pro zeleně podbarvené prvky není Debyeova teplota známa. Data převzata z [2].

6.6 Příklady

Př. 6.1: Počet stavů v Brillouinově zóně:
Bornovy-von Karmanovy periodické okrajové podmínky určují počet povolených stavů vlnového vektoru $\vec{q}$ v 1.BZ. Ukažte že:
a) Pokud platí periodické okrajové podmínky pro jakoukoliv obecnou vlnovou funkci ve tvaru

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_i\vec{a_i}),$$

pak je počet povolených stavů vektoru $\vec{q}$ v 1.BZ velikosti $(\frac{2\pi}{a_1}, \frac{2\pi}{a_2}, \frac{2\pi}{a_3})$, roven $N = N_1N_2N_3$.
b) Vzdálenost sousedních vlnových vektorů je $\Delta q_i = \frac{2\pi}{N_i a_i} = \frac{2\pi}{L_i}$.
c) Velikost objemu k-prostoru odpovídající jednomu stavu vektoru $\vec{q}$ je $\frac{(2\pi)^3}{V_{\mathrm{ck}}}$, kde V_{ck} je objem celého krystalu.

Př. 6.2: Odhad řádu silové konstanty pro křemík:
V křemíku se zvuk šíří rychlostí 2.2×10^3 m/s. Odhadněte řádově velikost silové konstanty α v přiblížení interakce nejbližších sousedů. Mřížková konstanta křemíku $a = 5.43$ Å.

Nápověda: Využijte vztah (5.11), kde atomová hmotnost křemíku je 28 a délka vazby z geometrie diamantového krystalu křemíku je $(\sqrt{3}/4)a$.

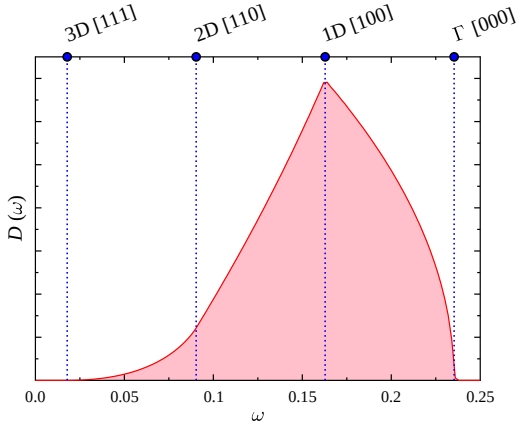
Řešení: [≈ 4 N/m]

Př. 6.3: Výpočet hustoty módů:
a) Uvažujte 1D lineární řetízek N stejných atomů s interakcí nejbližších sousedů. Pro tento model odvoďte vztah (6.5) pro hustotu stavů.
b) Předpokládejte, že optickou fononovou větev můžete aproximovat parabolou podle $\omega(q) = \omega_{\mathrm{m}} - Aq^2$. Ukažte, že ve 3D je

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{V_{\mathrm{ck}}}{(2\pi)^3}\frac{2\pi}{A^{3/2}}\sqrt{\omega_{\mathrm{m}} - \omega},$$

pro $\omega < \omega_{\mathrm{m}}$. Pro $\omega > \omega_{\mathrm{m}}$ je $\mathcal{D}(\omega) = 0$. Hustota optických módů je pro vybraný kubický krystal zobrazená v obr. 6.8. Zlomy závislosti odpovídají symetrickým bodům Brillouinovy zóny. Kittel, str. 161, př. 1

Nápověda: viz obr. 6.8.



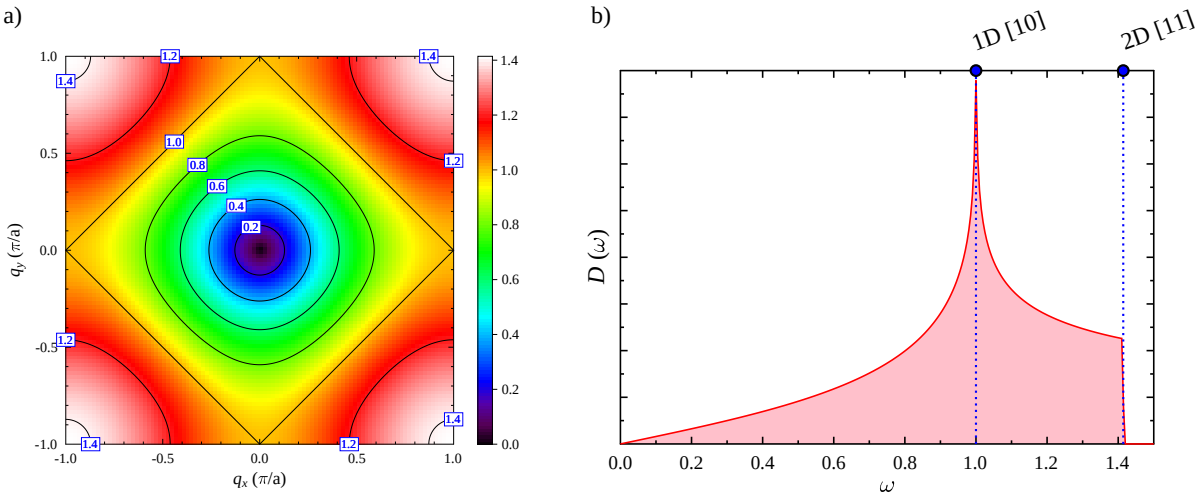
Obr. 6.8: Výpočet hustoty stavů pro optickou větev fononů.

Př. 6.4: Hustota módů pro čtvercovou mřížku:
V předchozí kapitole se v př. 5.2 získala disperzní závislost pro 2D čtvercovou mřížku ve tvaru

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(2 - \cos(q_x a) - \cos(q_y a)).$$

Spočítejte pro tuto čtvercovou mřížku hustotu stavů $\mathcal{D}(\omega)$. Úlohu řešte numericky tak, že 1.BZ rozdělíte na rovnoměrnou síť (např. 1000×1000) a hodnoty ω vynesete v histogramu. Kittel, str. 162, př. 6

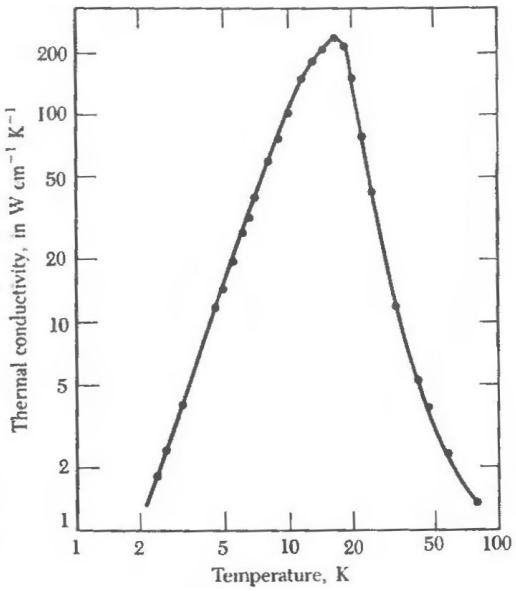
Nápověda: viz obr. 6.9.



Obr. 6.9: a) Disperzní závislost pro 2D čtvercovou mřížku. b) Hustoty stavů pro akustickou větev fononů ve 2D.

Př. 6.5: Tepelná vodivost:
a) Ukažte, že při vysokých teplotách je celkový počet vybuzených fononů úměrný teplotě.
b) Odvoďte tepelnou závislost tepelné vodivosti pro případ nízkých a vysokých teplot. Tuto závislost zhruba načrtněte.

Nápověda: Využijte vztah (6.13) a závislosti na teplotě jednotlivých členů: tepelné kapacity a střední volné dráhy. Použijte také závislost odvozenou v bodu a). Výsledek se musí shodovat s experimentem podle obr. 6.10.



Obr. 6.10: Tepelná vodivost velmi čistého krystalu NaF. Převzato z [2], původně z článku H.E. Jackson, C.T. Walker, T.F. McNelly, Phys. Rev. Lett. **25**, 26 (1970).

Kovy jako velmi výhodný konstrukční materiál: 49°35’16.525”N, 17°15’50.967”E.

Kapitola 7

Kovy - Fermiho plyn volných elektronů

Obsah kapitoly

7.1 Úvod

Většina prvků periodické tabulky (prvky od alkalických kovů až po diagonálu, viz obr. 4.1) vytváří kovové krystaly. Kovy tvoří specifické krystaly s typickými vlastnostmi. Kovy jsou sice tvrdé, ale lze je tavit a zpracovávat do požadovaných tvarů. Proto se kovy začaly využívat člověkem již před tisíci let a umožnily rozvoj civilizace až k dnešnímu stavu, což ukazuje úvodní obrázek této kapitoly.

První teorii, která byla schopná objasnit typické vlastnosti kovů, vypracoval P. Drude. V roce 1900, tedy tři roky po objevení elektronu J.J. Thomsonem, použil Drude kinetickou teorii plynů na popis pohybu vodivostních elektronů v celém objemu kovu. V této kapitole postupně odvodíme několik jednoduchých vztahů pro parametry kovů.

Vysoká vodivost kovů je způsobená tím, že *vodivostní elektrony* se mohou v celém objemu krystalu kovu volně pohybovat. Celkovou energii vodivostních elektronů můžeme tedy brát pouze jako kinetickou energii. Potenciální energii, která je pro vodivostní elektrony prakticky konstantní, můžeme položit rovnou nule. Protože vodivostní elektrony nejsou lokalizované, t.j. jejich vlnová funkce je teoreticky nenulová v celém objemu krystalu, musí *Fermiho plyn*[1] vodivostních elektronů splňovat Pauliho vylučovací princip.

Nejjednoduššími kovy jsou alkalické kovy. Jako typický příklad vezměme například sodík. Krystal sodíku je složen z iontů Na^+ s 10 elektrony v uzavřených slupkách $1s^2 2s^2 2p^6$, které zabírají pouze 15 %

[1] Enrico Fermi je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1938.

objemu krystalu. Každý atom sodíku přispívá do vodivostního pásu jedním elektronem, který by byl u volného atomu ve stavu $3s^1$.

Hustotu elektronů můžeme odvodit z parametrů krystalové mřížky. Sodík má v kubické struktuře BCC dva atomy na elementární buňku s mřížkovou konstantou $a = 4.225$ Å. Každý atom přispívá jedním vodivostním elektronem, valence $Z^* = 1$. Hustotu vodivostních elektronů spočítáme jako: $n_{\mathrm{BCC}} = 2Z^*/a^3$. Pro sodík takto dostaneme $n = 2.65 \times 10^{22}$ cm^{-3}. Správnou hodnotu hustoty můžeme získat i druhou metodou, a to bez znalosti struktury kovu. Stačí podělit hustotu kovu atomární hmotností a vynásobit Z^*. Pro hustotu elektronů se zavádí ještě jedna míra. *Wignerův poloměr* r_s je poloměr koule, která obsahuje právě jeden elektron, tedy

$$\frac{1}{n} = \frac{4}{3}\pi r_s^3. \tag{7.1}$$

Wignerův poloměr se často udává v jednotkách Bohrova poloměru ($a_0 = 0.529$ Å). Pro sodík dostaneme $r_s = 2.08$ Å $= 3.93\, a_0$.

Analogicky s výpočtem pro sodík můžeme nyní odvodit hustotu elektronů např. pro měď. Ta má ve struktuře FCC mřížkovou konstantu $a = 3.61$ Å a valenci jedna. Pozorný čtenář si nyní jistě snadno dopočítá Wignerův poloměr mědi: $r_s = 1.41$ Å $= 2.67\, a_0$.

7.2 Drudeho model

Použití kinetické teorie plynů na popis vodivostních elektronů vyžaduje provést některé aproximace. Ty potom limitují přesnost a použitelnost získaných výsledků.

1. Kinetická teorie předpokládá neinteragující částice. To znamená, že elektrony se mezi srážkami pohybují přímočaře. Pouze pokud je kov ve vnějším elektrickém nebo magnetickém poli, působí na elektrony Lorentzova síla, což vede ke změně přímočarého pohybu podle Newtonova zákona. Zavedli jsme tedy aproximaci nezávislých elektronů (mezi srážkami nepůsobí žádná elektron-elektronová interakce) a aproximaci volných elektronů (mezi srážkami se elektron-iontová interakce neprojevuje).

2. Srážky jsou okamžité, mění okamžitě rychlost elektronu. Oproti kinetické teorii plynů, kde se sráží volné částice mezi sebou, zde jsou nejvýznamnější srážky elektronů s vázanými ionty.

3. Pravděpodobnost, že dojde během infinitezimálního časového intervalu dt ke srážce, je daná výrazem dt/τ. Časová konstanta τ se označuje jako *relaxační doba* nebo také volná doba života a hraje fundamentální roli v teorii vodivosti kovů. Z teorie pravděpodobnosti vyplývá, že pokud zvolíme náhodně nějaký elektron, pak nejpravděpodobněji poputuje volně právě čas τ před tím, než dojde k další srážce. Předpokládáme, že τ nezávisí na poloze ani na rychlosti elektronu, což ve většině případů platí.

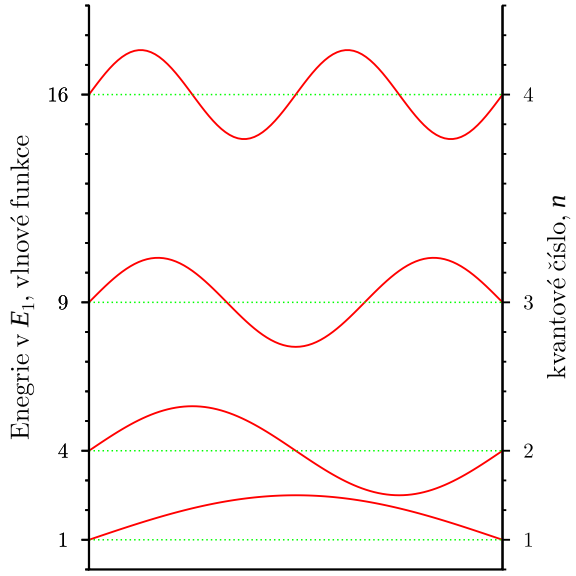
4. Předpokládáme, že elektrony dosáhnou termální rovnováhy se svým okolím výhradně a pouze prostřednictvím srážek. Rychlost elektronu po srážce nesouvisí s původní rychlostí, ale elektron má náhodný směr a velikost rychlosti právě tak, aby to odpovídalo distribuci pro teplotní rovnováhu v daném místě.

7.3 Nekonečná potenciálová jáma

Nyní musíme použít kvantovou teorii, abychom mohli spočítat energii elektronových stavů a mohli na nerozlišitelné elektrony použít Pauliho vylučovací princip. Mějme krystal složený z N atomů, kde každý atom přispívá jedním vodivostním elektronem. Musíme tedy nalézt N elektronových hladin tvořících vodivostní pás, které budou v základním stavu obsazeny elektrony. Hamiltonián ve Schrödingerově rovnici je dán pouze kinetickou energií elektronu s hmotností m

$$H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi_n}{\mathrm{d}x^2} = E_n\psi_n, \tag{7.2}$$

kde E_n označuje energii elektronu v jednoelektronovém stavu popsaném vlnovou funkcí ψ_n.



Obr. 7.1: První čtyři energetické hladiny a jim příslušné vlnové funkce pro elektrony v nekonečné potenciálové jámě. Kvantové číslo n udává počet půlvln vlnové funkce na šířku kvantové jámy L.

Nekonečná potenciálová jáma šířky L je standardní úloha z kvantové mechaniky [11], viz obr. 7.1. Řešením je vlnová funkce ve tvaru $\psi_n = A\sin(kx)$, která dosazením do Schrödingerovy rovnice dává vlastní energii $E_n = \hbar^2 k^2/2m$. Kvantování, t.j. diskretizace energetického spektra, je dané okrajovými podmínkami: $\psi_n(0) = 0$, $\psi_n(L) = 0$. První podmínka je splněna automaticky volbou funkce sinus. Druhá udává to, že funkce ψ_n má na délce L právě n půlvln,

$$kL = n\pi \quad \Rightarrow \quad k = \frac{\pi}{L}n \quad \Rightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2. \tag{7.3}$$

Nyní použijeme Pauliho princip, který říká, že na každé hladině E_n smí být pouze dva elektrony, které se liší opačnou orientací spinu, spinové kvantové číslo elektronu je $m_s = \pm 1/2$. Každý elektron má tedy unikátní kombinaci kvantových čísel (n, m_s).

V tomto 1D případě je nejvyšší energetická hladina, která je v základním stavu obsazená, daná výrazem

$$E_\mathrm{F} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(\frac{N}{2}\right)^2. \tag{7.4}$$

Tato energie se označuje jako *Fermiho energie*. Jinými slovy řečeno, jde o poslední obsazenou hladinu při teplotě absolutní nuly ($T = 0$ K).

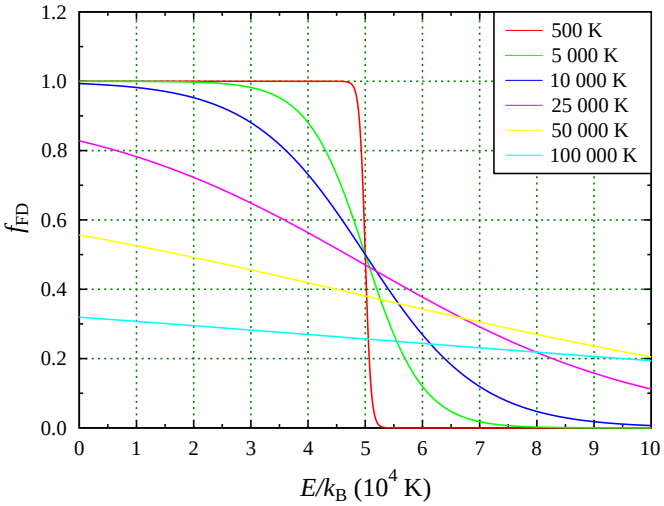
7.4 Fermiho-Diracovo rozdělení

Odpověď na otázku, co se děje s obsazením energetických hladin elektrony při zvyšování teploty, nám dává Fermiho-Diracovo rozdělení[2] (viz dodatek B). To nám udává pro ideální plyn volných elektronů v tepelné rovnováze na teplotě T pravděpodobnost, s jakou bude obsazen stav s energií E,

$$f_\mathrm{FD}(E) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_\mathrm{B}T} + 1}. \tag{7.5}$$

V tomto vztahu je nově zavedená veličina μ, která se označuje jako *chemický potenciál*. Hodnota této veličiny je funkcí teploty a je daná normovací podmínkou: „Při změně teploty se nemění celkový počet elektronů ve vzorku.“ Pro $T = 0$ K je z definice $\mu = E_\mathrm{F}$. Dále platí, že při jakékoliv nenulové teplotě musí být $f_\mathrm{FD}(\mu) = 1/2$. Tvar Fermiho-Diracovy distribuční funkce pro zvyšující se teploty ukazuje obr. 7.2.

[2] Paul Dirac je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1933.



Obr. 7.2: Fermiho-Diracova distribuční funkce (7.5) pro různé teploty s typickou Fermiho teplotou pro kovy $T_F = E_F/k_B = 5 \times 10^4$ K.

Někdy je výhodné pro energie dostatečně vysoko nad chemickým potenciálem ($E - \mu \gg k_B T$) provést limitu a zanedbat jedničku ve jmenovateli (7.5). Fermiho-Diracovo rozdělení nám tak přejde na klasické statistické Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení, $f_B(E) = e^{-(E-\mu)/k_B T}$.

7.5 3D elektronový plyn

Uvažujme nyní krystal jako 3D potenciálovou jámu. Schrödingerova rovnice bude mít tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \tag{7.6}$$

V tomto případě je vhodnější zavést periodické (Bornovy-von Karmanovy) okrajové podmínky na hledané vlnové funkce, které můžeme zapsat ve směru osy $\hat{x}$ jako: $\psi_k(x + L, y, z) = \psi_k(x, y, z)$. Vlnové funkce, které řeší Schrödingerovu rovnici a vyhovují těmto okrajovým podmínkám, jsou rovinné vlny, které mohou popisovat pohybující se elektrony. Nulové okrajové podmínky by naproti tomu umožňovaly popsat pouze stojaté vlny. Řešení Schrödingerovy rovnice lze potom zapsat jako:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{\imath\vec{k}\cdot\vec{r}}, \qquad E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{7.7}$$

Komponenty vlnového vektoru $\vec{k}$ představují nová kvantová čísla řešeného problému. Z okrajových podmínek plyne, že každá složka vlnového vektoru musí být celočíselným násobkem $2\pi/L$, např. $k_x = n_x(2\pi/L)$. Okrajové podmínky nám zase způsobují kvantování, konkrétně v tomto případě kvantování vlnového vektoru. Ten již nemůže nabývat všech hodnot, ale pouze diskrétních hodnot. Každému vlastnímu stavu vektoru $\vec{k}$ pak v k-prostoru odpovídá objem $(2\pi)^3/V_{ck}$, kde V_{ck} je objem celého krystalu. Tento výsledek jsme již dostali při řešení př. 6.1.

Hybnost elektronu v daném stavu $\vec{k}$ můžeme spočítat použitím operátoru hybnosti na odpovídající vlnovou funkci $\psi_{\vec{k}}$

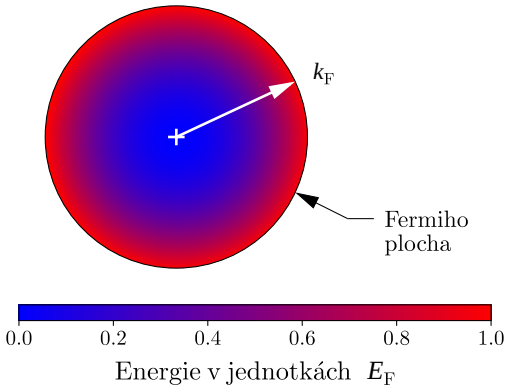
$$\mathbf{p}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -i\hbar\nabla\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \tag{7.8}$$

Vektorový operátor gradient znamená derivace $\nabla = (\mathrm{d}/\mathrm{d}x, \mathrm{d}/\mathrm{d}y, \mathrm{d}/\mathrm{d}z)$. Jak je vidět, vlnová funkce $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ je tedy vlastní funkcí operátoru hybnosti s vlastní hodnotou $\hbar\vec{k}$. Vlastní hodnota rychlosti je potom jednoduše $\vec{v} = \hbar\vec{k}/m$. Protože můžeme interpretovat vektor $\vec{k}$ jako vlnový vektor rovinné vlny, dostaneme také vlnovou délku elektronu

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}, \tag{7.9}$$

která odpovídá de Broglieově vlnové délce elektronu jakožto hmotné částice.

V základním stavu systému N volných elektronů bude obsazeno N elektronových stavů s nejnižší energií. Díky kvadratické závislosti energie podle (7.7), budou tyto stavy vyplňovat kouli v k-prostoru, jak je to znázorněno na obr. 7.3.



Obr. 7.3: Řez Fermiho koulí obsazených stavů volných elektronů v základním stavu. Stavy s nejvyšší energií (Fermiho energií E_F) leží na povrchu této koule a odpovídá jim vlnový vektor o velikosti k_F.

Velikost vlnového vektoru k_F určíme z normovací podmínky, kdy požadujeme, aby *Fermiho koule* obsahovala pro elektrony právě N stavů. Při odvozování musíme opět uvažovat, že každý stav popsaný vektorem $\vec{k}$ může být obsazen dvěma elektrony s opačnou orientací spinu

$$N = 2\frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{V_{ck}}{3\pi^2}k_F^3, \qquad \Rightarrow \qquad k_F = \sqrt[3]{3\pi^2\frac{N}{V_{ck}}}, \tag{7.10}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \tag{7.11}$$

Z těchto vztahů je zřejmé, že Fermiho energie ani Fermiho vlnový vektor nejsou funkcí velikosti vzorku, ale závisí pouze na koncentraci vodivostních elektronů: $n = N/V_{ck}$. K výše uvedeným veličinám se obvykle zavádí navíc ještě Fermiho rychlost $\vec{v}_F$ (rychlost elektronů na Fermiho ploše) a *Fermiho teplota* T_F podle

$$\vec{v}_F \parallel \vec{k}_F, \quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m}\sqrt[3]{3\pi^2\frac{N}{V_{ck}}}, \quad T_F = \frac{E_F}{k_B}. \tag{7.12}$$

Zde je třeba zdůraznit, že Fermiho teplota je konstanta nezávislá na teplotě. Tato teplota označuje mez, podle níž lze rozhodnout, zda můžeme při konkrétní teplotě T použít nízkoteplotní, nebo vysokoteplotní přiblížení.

Nyní využijme Wignerův poloměr r_s definovaný vztahem (7.1) a jako jednoduché cvičení si pomocí něho vyjádříme všechny výše zmiňované Fermiho veličiny. Výsledek je zapsán v tab. 7.1. Parametry dvou typických kovů se počítají v př. 7.2 na konci této kapitoly.

Tab. 7.1: Fermiho parametry kovů, které lze spočítat z Wignerova poloměru.

Popis	n	k_F	v_F	E_F [eV]	T_F
v SI	$0.239/r_s^3$	$1.92/r_s$	$2.22\times10^{-4}/r_s$	$1.40\times10^{-19}/r_s^2$	$1.63\times10^{-15}/r_s^2$
v CGS	$23.9/r_s^3$	$1.92/r_s$	$2.22/r_s$	$14.0/r_s^2$	$16.3/r_s^2$
[r_s v Å]	$\times10^{22}$ cm^{-3}	$\times10^{8}$ cm^{-1}	$\times10^{8}$ cm/s	$\times$ eV	$\times10^{4}$ K

7.5.1 Hustota stavů

Nyní nalezneme výraz pro počet stavů v daném intervalu energií. Tuto veličinu, analogicky jako v kapitole o fononech, budeme označovat jako *hustotu stavů*. $\mathcal{D}(E)\mathrm{d}E$ udává počet elektronových stavů v intervalu energie $(E, E+\mathrm{d}E)$. Dosazením za k_F do (7.10) z (7.11) získáme výraz, který udává počet stavů pro elektrony s energií $\leq E$. Tyto stavy tvoří kouli v k-prostoru podobné té na obr. 7.3. Hustotu stavů pak získáme jako derivaci této závislosti:

$$\mathcal{D}(E) = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E} = \frac{V_{ck}}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}. \tag{7.13}$$

Protože počet stavů v kouli s maximální energií E závisí na energii s úměrností $N \propto E^{3/2}$, můžeme zapsat hustotu stavů také jako

$$\mathcal{D}(E) = \frac{3}{2}\frac{N}{E}. \tag{7.14}$$

7.6 Měrné teplo elektronového plynu

Drudeho model volných elektronů s klasickým Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením kinetické energie by nám dal rozložení energií, které by odpovídalo fononům. To by způsobilo závislost měrného tepla na teplotě odpovídající fononům. My ale víme, že pro kovy je nízkoteplotní závislost měrného tepla na teplotě lineární. Navíc je známo, že pokud by k měrnému teplu přispívaly všechny vodivostní elektrony, bylo by za pokojové teploty C_V rovno $3/2Nk_\mathrm{B}$. Pozorované hodnoty pro kovy jsou ale asi 100-krát menší. Pro odvození správné závislosti je potřeba použít kvantovou teorii, která respektuje Pauliho vylučovací princip, a vede na Fermiho-Diracovo rozdělení (7.5). Při zahřívání vzorku kovu mohou získávat vyšší energii pouze stavy blízké Fermiho energii (viz obr. 7.2). Při excitaci mohou přejít do vyšších energetických stavů, které nejsou obsazené. Doplnění Drudeho modelu o Fermiho-Diracovu statistiku provedl německý fyzik Arnold Sommerfeld, proto se tento model elektronů v kovech někdy označuje jako Drudeho-Sommerfeldův model.

Odvození měrného tepla provedeme pro *nízké teploty*, $T \ll T_\mathrm{F}$. To je i případ pokojové teploty, neboť Fermiho teplota typických kovů je řádově 10^4 K. Nejdříve spočítáme změnu energie vzorku kovu při zahřátí z nuly na teplotu T

$$U = \int_0^\infty \mathrm{d}E\; E\,\mathcal{D}(E)\,f_\mathrm{FD}(E) \;-\; \int_0^{E_\mathrm{F}} \mathrm{d}E\; E\,\mathcal{D}(E). \tag{7.15}$$

Zde jsme využili toho, že při nulové teplotě je $f_\mathrm{FD}(E)$ schodová funkce. Při dalším výpočtu použijeme normovací podmínku

$$N = \int_0^\infty \mathrm{d}E\;\mathcal{D}(E)\,f_\mathrm{FD}(E). \tag{7.16}$$

Tepelnou kapacitu elektronů dostaneme derivací[3]. Navíc použijeme faktu, že derivace konstanty $E_\mathrm{F}N$ je nulová a můžeme ji tedy libovolně odečíst

$$\begin{aligned} C_\mathrm{el} &= \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^\infty \mathrm{d}E\; E\,\mathcal{D}(E)\,\frac{\partial f}{\partial T}, \\ 0 &= E_\mathrm{F}\frac{\partial N}{\partial T} = \int_0^\infty \mathrm{d}E\; E_\mathrm{F}\,\mathcal{D}(E)\,\frac{\partial f}{\partial T}. \end{aligned} \tag{7.17}$$

Odečtením obou řádků dostaneme měrné teplo elektronů ve tvaru

$$C_\mathrm{el} = \int_0^\infty \mathrm{d}E\;(E - E_\mathrm{F})\,\mathcal{D}(E)\,\frac{\partial f}{\partial T}. \tag{7.18}$$

Z obr. 7.4 je patrné, že derivace $\partial f/\partial T$ je nenulová pouze pro energie blízko Fermiho meze. Vztah pro měrné teplo pak přepíšeme tak, že vytkneme pomalu se měnící funkci $\mathcal{D}(E)$ před integrál

$$C_\mathrm{el} = \mathcal{D}(E_\mathrm{F}) \int_0^\infty \mathrm{d}E\;(E - E_\mathrm{F})\,\frac{\partial f}{\partial T}. \tag{7.19}$$

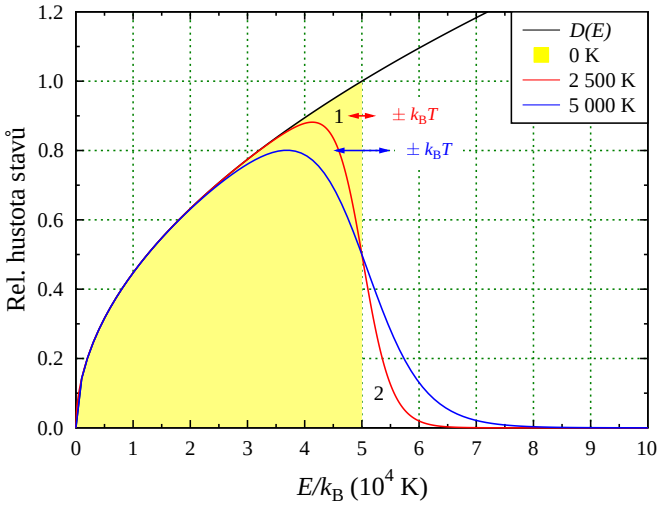
Pokud dosadíme derivaci Fermiho-Diracovy rozdělovací funkce, která jediná závisí na teplotě, získáme finální vztah

$$C_\mathrm{el} = \frac{1}{3}\pi^2\mathcal{D}(E_\mathrm{F})\,k_\mathrm{B}^2 T. \tag{7.20}$$

[3] Porovnejte s (6.1) pro fonony.

Na tomto místě je výhodné dosadit za hustotu stavů vztah (7.14). Tak můžeme získat pro měrné teplo alternativní výraz daný vynásobením několika konstant

$$C_{\mathrm{el}} = \frac{1}{2}\pi^2 \frac{N k_{\mathrm{B}}^2 T}{E_{\mathrm{F}}} = \frac{1}{2}\pi^2 N k_{\mathrm{B}} \frac{T}{T_{\mathrm{F}}}. \tag{7.21}$$



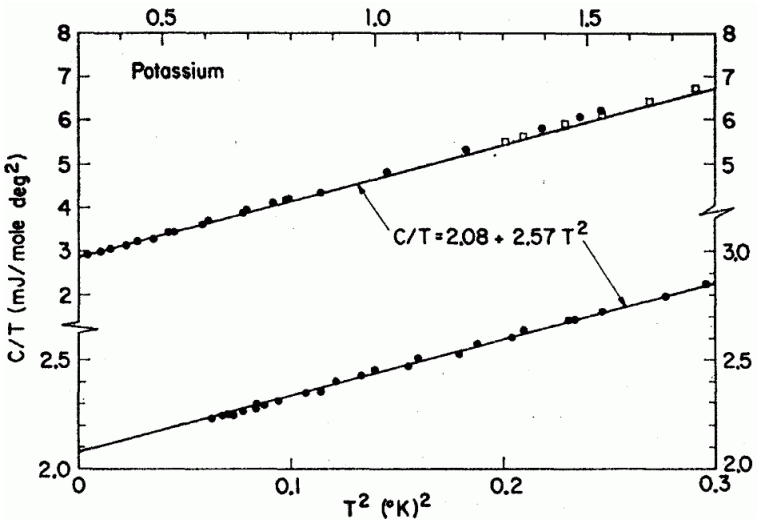
Obr. 7.4: Černá čára představuje hustotu stavů 3D plynu volných elektronů jako funkci energie. Žlutá oblast představuje zaplněné stavy při absolutní nule s typickou Fermiho teplotou pro kovy $T_{\mathrm{F}} = 5 \times 10^4$ K. Červená a modrá čára ukazují obsazení stavů pro dvě zvolené teploty $T \ll T_{\mathrm{F}}$. Šířka oblasti $\pm k_{\mathrm{B}}T$ je zobrazena barevnou šipkou. Při zvyšování teploty se elektrony excitují z oblasti 1 do oblasti 2.

7.6.1 Experimentální měrné teplo kovů

Je jasné, že i u kovů se bude v měřeném teple projevovat vliv mřížky. Pokud bude teplota pod Debyeovou teplotou, bude určitě i pod Fermiho teplotou, která bývá o řád vyšší (viz (PO. 6.1: Debyeova teplota)). V této oblasti můžeme sečíst příspěvky od elektronů (7.21) a od mřížky (6.10). Experimentální měrné teplo pro tři alkalické kovy publikovali W.H. Lien a N.E. Phillips[4] v roce 1963, viz obr. 7.5. Ukázali, že je zde vhodné graficky vykreslit funkci C/T v závislosti na T^2:

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2. \tag{7.22}$$

Tato lineární funkce má směrnici A a na ose hodnot vytíná úsek rovný γ.



Obr. 7.5: Experimentální měrné teplo draslíku za teplot blízko absolutní nuly.

[4] W.H. Lien a N.E. Phillips, „Low-temperature heat capacities of potassium, rubidium, and cesium“, Phys. Rew. **133**, A1370 (1963).

Dosazením Fermiho teploty do (7.21) můžeme odvodit teoretický vztah pro koeficient γ. Pro kov s valencí Z^* tak dostaneme

$$\gamma = \frac{1}{2}\pi^2 \frac{Z^* R}{T_\mathrm{F}} = 2.52 \times 10^{-4}\ Z^*\, r_s^2\ \mathrm{J\,mol^{-1}K^{-2}} \qquad [\text{pro } r_s \text{ v Å}],$$

kde univerzální plynová konstanta $R = k_\mathrm{B} N_\mathrm{A} = 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$. Například pro draslík s $r_s = 2.57$ Å dostaneme $\gamma = 1.66\ \mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$.

Experimentálně získaná data funkce (7.22) jsou skutečně body na přímce. Přesnost kvantitativní shody je daná tím, do jaké míry platí aproximace volných elektronů. Korekce k této aproximaci vedou k zavedení efektivní hmotnosti elektronů m_th. Podle vztahu (7.11) je $\gamma \propto m_\mathrm{th}$. Pomocí této efektivní hmotnosti lze korigovat tři nejvýznamnější efekty, které jsme zatím zanedbávali:

1. Interakce vodivostních elektronů se statickou periodickou mřížkou. Elektrony se pohybují ve vodivostním energetickém pásu kovu a ne v potenciálové krabici s nulovým potenciálem.
2. Interakce vodivostních elektronů s fonony. Elektron svou přítomností polarizuje/deformuje periodickou mřížku a takto interaguje s kmity mřížky.
3. Vzájemná interakce mezi vodivostními elektrony.

7.7 Tepelná vodivost kovů

V kapitole 6 jsme z klasické teorie odvodili vztah pro tepelnou vodivost částic s rychlostí v, měrným teplem na jednotkový objem C a se střední volnou dráhou l ve tvaru $K = \frac{1}{3}Cvl$. Pro elektrony využijeme měrné teplo podle (7.21) a Fermiho energii podle $E_\mathrm{F} = \frac{1}{2}mv_\mathrm{F}^2$. Za rychlost dosadíme v_F a pro střední volnou dráhu použijeme $l = v_\mathrm{F}\tau$, kde časová konstanta τ je relaxační doba. Takto dostaneme tepelnou vodivost

$$K_\mathrm{el} = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{2}\pi^2 n \frac{k_\mathrm{B}^2 T}{\frac{1}{2}mv_\mathrm{F}^2}\right] v_\mathrm{F}\ v_\mathrm{F}\tau = \frac{\pi^2 n k_\mathrm{B}^2 T\tau}{3m}. \tag{7.23}$$

Při pokojové teplotě mají kovy o jeden až o dva řády vyšší tepelnou vodivost než dielektrika, takže za těchto podmínek přenášejí elektrony téměř celý tepelný proud.

Střední volná dráha může pro čistý krystal za nízkých teplot dosahovat řádově centimetrů. Pro čistý krystal mědi byly zjištěny hodnoty

$$l(300\ \mathrm{K}) \approx 3\ \mu\mathrm{m}, \qquad l(4\ \mathrm{K}) \approx 3\ \mathrm{mm}.$$

Pokud vezmeme na zřetel, že při srážkách mohou interagovat pouze elektrony blízko Fermiho meze, můžeme odhadnout nízkoteplotní relaxační dobu tohoto vzorku mědi: $\tau = l/v_\mathrm{F} \approx 2$ ns.

7.8 Elektrická vodivost a Ohmův zákon

Pokud je na vzorek kovu přiloženo elektrické pole v čase $t = 0$, bude na jednotlivé elektrony působit silou $\vec{F}$. Tato síla vyvolá podle Newtonova pohybového zákona časovou změnu hybnosti, kterou můžeme pro elektron zapsat jako $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}$

$$\vec{F} = -e\vec{E} = \hbar\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t}. \tag{7.24}$$

Představuje-li systém obsazených elektronových hladin v čase $t = 0$ Fermiho kouli se středem v centru k-prostoru, bude se tato koule s časem posouvat podle vztahu, který dostaneme integrací (7.24)

$$\vec{k}(t) - \vec{k}(0) = -\frac{e\vec{E}t}{\hbar}. \tag{7.25}$$

V souladu s Drudeho modelem předpokládáme, že posun Fermiho koule je ve stacionárním stavu omezen relaxační dobou τ (střední doba mezi srážkami). Celkově tedy můžeme říci, že vlivem vnějšího elektrického

pole se Fermiho koule posune o $\delta\vec{k}$, což odpovídá tomu, že vodivostní elektrony budou mít střední rychlost (*driftovou rychlost*) $\vec{v}$ danou vztahem

$$\delta\vec{k} = -\frac{e\vec{E}\tau}{\hbar} \qquad \Rightarrow \qquad \vec{v} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m}. \tag{7.26}$$

Známe-li střední rychlost elektronů, můžeme snadno dopočítat elektrický proud. Pokud je hustota elektronů n, bude mít hustota proudu tvar

$$\vec{j} = n(-e)\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}. \tag{7.27}$$

Pokud si vezmeme standardní tvar Ohmova zákona, $\vec{j} = \sigma\vec{E}$, hned získáme vztah pro měrnou elektrickou vodivost

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \tag{7.28}$$

Měrný elektrický odpor je převrácenou hodnotou vodivosti, $\rho = 1/\sigma$.
(PO. 7.1: Periodická tabulka s hodnotami měrné vodivosti a odporu prvků.)

7.8.1 Experimentální měrný odpor kovů

Experimentální zkušenost ukazuje, že v kovech můžeme odlišit dva relaxační procesy. Při pokojové teplotě převažují srážky vodivostních elektronů s fonony, což charakterizuje relaxační doba (τ_L). Kmity mřížky způsobují neperiodičnost krystalové mřížky. Při teplotách kapalného helia je ale obsazení fononů zanedbatelné a dominantní relaxační proces je rozptyl na nečistotách a poruchách mřížky (τ_i). Protože oba zmiňované procesy jsou ve většině případů nezávislé (*Matthiessenovo pravidlo*), sčítají se pravděpodobnosti obou procesů. Výsledná relaxační doba je potom daná

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_i}.$$

Měrný elektrický odpor můžeme získat jako obdobný součet dvou příspěvků $\rho = \rho_L + \rho_i$. Měření měrného odporu v závislosti na teplotě nám napomáhá k zjištění čistoty vzorku kovu. Protože teplotně závislá část je daná rozptylem na fononech, je charakteristická teplota této závislosti často blízká Debyeově teplotě.

7.9 Pohyb v magnetickém poli

Rovnici (7.24) popisující elektron, na který působí vnější síla, můžeme přepsat na pohybovou rovnici pro posuv Fermiho koule $\delta\vec{k}$

$$\hbar\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{\tau}\right)\delta\vec{k} = \vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v}\times\vec{B}). \tag{7.29}$$

Jako vnější sílu jsme použili Lorentzovu sílu[5]. Vztah pro hybnost ($m\vec{v} = \hbar\,\delta\vec{k}$) nám umožní přejít od vlnového vektoru k rychlosti v reálném prostoru

$$m\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{\tau}\right)\vec{v} = -e(\vec{E} + \vec{v}\times\vec{B}). \tag{7.30}$$

Tuto vektorovou rovnici je vhodné zapsat pro jednotlivé složky za podmínky, že si zvolíme souřadnicový systém s orientací magnetického pole v ose $\hat{z}$, $\vec{B} = (0, 0, B)$. Pohybovou rovnici zapíšeme pro všechny tři složky

$$\begin{aligned} m\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{\tau}\right)v_x &= -e(E_x + v_y B), \\ m\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{\tau}\right)v_y &= -e(E_y - v_x B), \\ m\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{\tau}\right)v_z &= -eE_z. \end{aligned} \tag{7.31}$$

[5] Hendrik Antoon Lorentz je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1902.

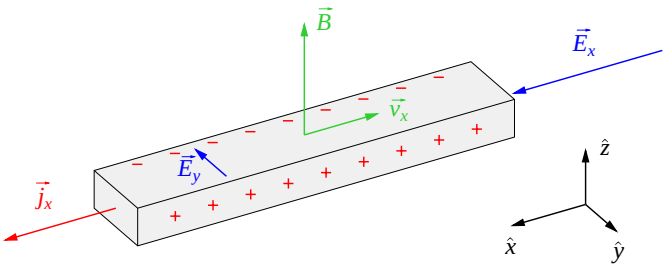
V obecném případě nemůžeme jednoduše zanedbat časové derivace, neboť vlivem vnějších polí se bude měnit velikost a směr rychlosti elektronu. Formální zanedbání časových derivací, které používá ve své knize C. Kittel [1, 2] sice vede ke správnému výsledku, ale je těžko obhajitelné. Správné odvození je založené na podmínce rovnováhy sil. Budeme uvažovat případ, kdy působí pouze magnetické pole. V tomto případě je Lorentzova síla vždy kolmá na rychlost pohybu elektronu, elektron se neurychluje, pouze se mění směr jeho pohybu. Vlivem statického magnetického pole se bude elektron pohybovat po kružnici, jejíž poloměr je dán podmínkou, že Lorentzova síla má stejnou velikost jako odstředivá síla

$$m\frac{v^2}{r} = evB.$$

Z této podmínky můžeme určit úhlovou frekvenci kruhového pohybu, která se označuje *cyklotronová frekvence*

$$\omega_c = \frac{v}{r} = \frac{eB}{m}.$$

7.9.1 Hallův jev



Obr. 7.6: Schéma standardního uspořádání měření Hallova jevu.

Pokud necháme procházet proud vzorkem pod vlivem magnetického pole, budou elektrony vedoucí proud vychylovány z původního směru. Protože ale vzorkem nemůže téct proud v příčném směru, na bocích se vytvoří napětí, které bude kompenzovat vliv magnetického pole. Tento jev pozoroval jako první americký fyzik Edwin Hall v roce 1879 na vzorku zlata. Uvažujme geometrii uspořádání experimentu podle obr. 7.6, kdy dojde k ustálení stacionárního režimu. V tomto případě jsou skutečně všechny časové derivace v (7.31) nulové. Řešení třetího řádku je triviální $v_z = 0$. S využitím stacionární podmínky $v_y = 0$ získáme z prvního řádku (7.31)

$$v_x = -\frac{e\tau}{m}E_x.$$

To dosadíme do druhého řádku (7.31) a dostaneme výraz

$$E_y = v_x B = -\frac{e\tau}{m}E_x B. \tag{7.32}$$

Nyní si definujme *Hallův koeficient*

$$R_{\mathrm{H}} \equiv \frac{E_y}{j_x B} = \frac{E_y}{\sigma E_x B}. \tag{7.33}$$

Do čitatele dosadíme vztah (7.32) a do jmenovatele (7.28). Většina parametrů se pokrátí a získáme tak velmi důležitý vztah

$$\boxed{R_{\mathrm{H}} = -\frac{1}{ne}.} \tag{7.34}$$

Díky jednoduchosti tohoto výsledku je měření Hallova koeficientu velmi efektivní experimentální metodou určení koncentrace nosičů proudu. Navíc Hallův koeficient pro obecné částice s nábojem $\tilde{q}$ by vyšel $R_{\mathrm{H}} = 1/\tilde{q}n$. V následujících kapitolách budeme probírat polovodiče, u nichž jsou majoritní nosiče díry s nábojem $\tilde{q} = +e$. Pro tyto materiály, ale i pro některé kovy (hliník, indium), je Hallův koeficient kladný.

7.10 Wiedemannův-Franzův zákon

Na závěr této kapitoly zmíníme ještě vztah mezi tepelnou a elektrickou vodivostí kovů. Protože přenos energie i elektrického náboje obstarávají v kovech elektrony, měly by být tyto veličiny v korelaci. To platí pro teploty, pro něž jsou relaxační doby pro oba zmíněné procesy shodné. To bývá splněno obvykle při teplotách dostatečně vzdálených od absolutní nuly.

Použijeme vztahy (7.23) a (7.28) odvozené v předešlých odstavcích a vyjádříme si podíl obou vodivostí

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 n k_\mathrm{B}^2 T\tau/3m}{ne^2\tau/m} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_\mathrm{B}}{e}\right)^2 T = \mathcal{L}T. \tag{7.35}$$

Konstanta $\mathcal{L}$ se označuje jako *Lorentzovo číslo* podle holandského fyzika H.A. Lorentze. Tato konstanta je daná pouze fundamentálními konstantami a nezávisí na materiálu daného kovu. Její teoretická hodnota je

$$\mathcal{L} = 2.44 \times 10^{-8}\ \mathrm{W\,\Omega\,K^{-2}}.$$

Experimentálně získané hodnoty $\mathcal{L}$ při teplotě 0°C jsou velmi blízké této teoretické hodnotě, jak ukazuje tab. 7.2. Tuto shodu experimentu s teoretickou předpovědí považoval Lorentz za potvrzení použitelnosti teorie volných elektronů pro popis základních vlastností kovů.

Tab. 7.2: Experimentálně měřené Lorentzovo číslo některých kovů při teplotě 0°C. Data byla převzata z [2].

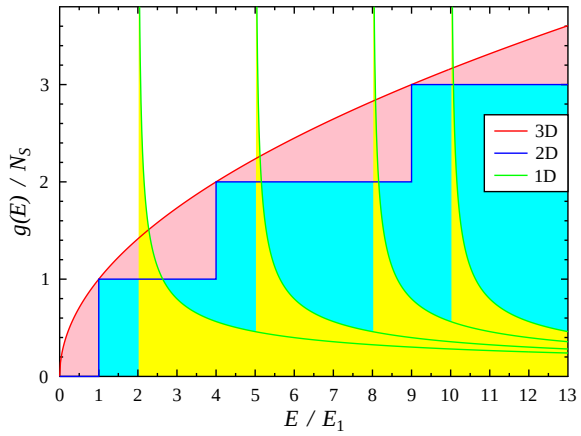
Prvek	$\mathcal{L}$ $[10^{-8}\ \mathrm{W\,\Omega\,K^{-2}}]$
Ag	2.31
Au	2.35
Cd	2.42
Cu	2.23
Pb	2.47
Pt	2.51
W	3.04
Zn	2.31

PO. 7.1: Periodická tabulka ukazuje pod názvem prvku měrnou elektrickou vodivost a měrný elektrický odpor v uvedených jednotkách. Větší vodivost je znázorněna podbarvením sytější červenou barvou podle zakreslené stupnice. Data převzata z [2].

7.11 Příklady

Př. 7.1: Vliv dimenze na hustotu stavů:
V této kapitole byl odvozen vztah (7.13) pro hustotu elektronových stavů v 3D vzorku. Odvoďte analogicky z geometrie dané dimenze hustotu stavů pro 2D případ (kvantová jáma), který odpovídá vzorku, kde se mohou elektrony pohybovat pouze v tenké vrstvě. Dále odvoďte hustotu stavů i pro 1D případ (kvantový drát). Výsledky porovnejte.

Nápověda: viz obr. 7.7.



Obr. 7.7: Výpočet hustoty stavů elektronů pro různé dimenze.

Řešení:

$$\text{3D}: g_{3D} = \frac{\mathcal{D}_{3D}}{V_{\text{ck}}} = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E};$$
$$\text{2D}: g_{2D} = \frac{\mathcal{D}_{2D}}{S} = \frac{m}{\pi\hbar^2} = N_s;$$
$$\text{1D}: g_{1D} = \frac{\mathcal{D}_{1D}}{L} = \sqrt{\frac{2m}{\pi^2\hbar^2}}\frac{1}{\sqrt{E}}.$$

Př. 7.2: Fermiho parametry kovů:
S využitím tabulky 7.1 a vztahu (7.1) vypočítejte parametry krystalů kovu sodíku a mědi ($n, k_{\text{F}}, v_{\text{F}}, E_{\text{F}}, T_{\text{F}}$).

Př. 7.3: Převody Hallova koeficientu:
Hallův koeficient se v soustavě SI vypočítá podle vztahu $R_{\text{H}}^{\text{SI}} = -1/ne$. V některých pracích se používají jednotky CGS, v nichž se ale Hallův koeficient spočítá podle vztahu $R_{\text{H}}^{\text{CGS}} = -1/nec$. Ukažte, že poměr obou hodnot pro daný materiál musí splňovat rovnost: $R_{\text{H}}^{\text{SI}}/R_{\text{H}}^{\text{CGS}} = 9.0 \times 10^{13}$.

Nápověda: Pozor, v jednotkách CGS je náboj elektronu roven $e = 4.803 \times 10^{-10}$ esu.

Př. 7.4: Kinetická energie elektronového plynu:
Ukažte, že kinetická energie 3D elektronového plynu N volných elektronů při teplotě 0 K je $U_0 = \frac{3}{5}NE_{\text{F}}$, neboli střední kinetická energie jednoho elektronu je rovna $\frac{3}{5}E_{\text{F}}$. Kittel, str. 186, př. 1

Nápověda:

$$U_0 = \int_0^{k_{\text{F}}} \left(\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)\frac{2(4\pi k^2)}{(2\pi/L)^3}\,\mathrm{d}k.$$

Př. 7.5: Tlak elektronového plynu:
Ukažte že závislost tlaku na objemu elektronového plynu z předešlé úlohy lze zapsat jako $p = \frac{2}{3}U_0/V_{\rm ck}$. Kittel, str. 186, př. 2

Nápověda: Pracujte s objemem obsahujícím jeden elektron $V_1 = z^3 = V_{\rm ck}/N$. Tato podmínka definuje hranu krychle z právě s jedním elektronem. Spočítejte tlak na stěnu této krychle jako

$$p = \frac{(\text{zmna hybnosti})}{(\text{as})(\text{plocha})}.$$

Př. 7.6: Chemický potenciál v 2D případě:
Odvoďte vztah pro tepelnou závislost chemického potenciálu pro 2D Fermiho plyn volných elektronů

$$\mu(T) = k_{\rm B}T \ln(\,{\rm e}^{E_{\rm F}/k_{\rm B}T} - 1).$$

Využijte konstantní hustotu stavů pro 2D případ z příkladu 7.1. Kittel, str. 186, př. 3

Př. 7.7: Frekvenční závislost elektrické vodivosti:
Využijte vztah pro driftovou rychlost $m(\mathrm{d}v/\mathrm{d}t + v/\tau) = -eE$ a ukažte, že vodivost při frekvenci budícího elektrického pole ω je

$$\sigma(\omega) = \sigma(0)\left(\frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}\right).$$

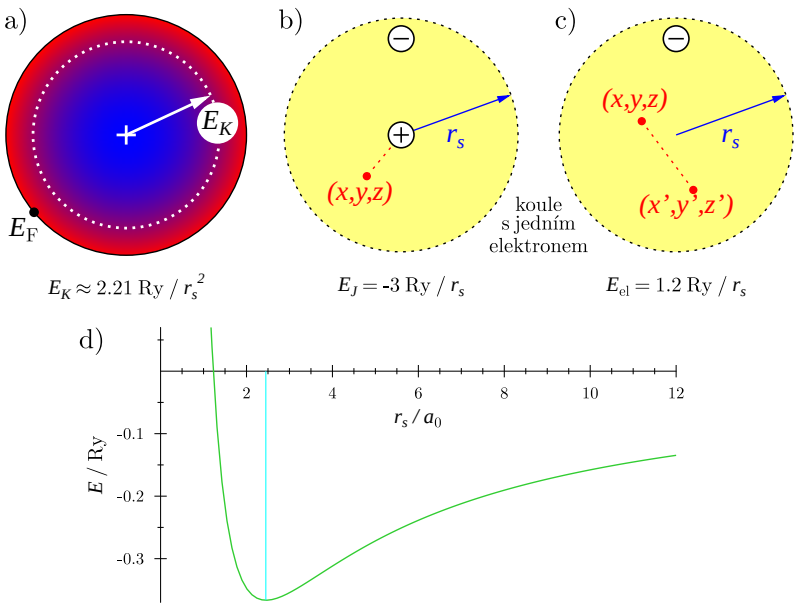
Statická vodivost je daná výrazem $\sigma(0) = ne^2\tau/m$. Kittel, str. 186, př. 6

Př. 7.8: Kohezní energie Fermiho plynu volných elektronů:*

Spočítejte kohezní energii kovu s jedním vodivostním elektronem na atom. Použijte bezrozměrné jednotky: Wignerův poloměr r_s v jednotkách Bohrova poloměru $a_{\rm B}$ a energii v jednotkách Rydberg [Ry]

$$a_{\rm B} = 4\pi\varepsilon_0\frac{\hbar^2}{me^2}, \qquad \text{Ry} = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Postupujte podle schématu na obr. 7.8 následovně, ukažte, že:
(a) Průměrná kinetická energie jednoho elektronu je $E_K \approx 2.21\text{Ry}/r_s^2$.
(b) Coulombovská energie jádra reprezentovaného bodovým nábojem $+e$ ve středu koule s poloměrem r_s s homogenním rozložením náboje elektronu v této kouli je $E_J = -3\text{Ry}/r_s$.



Obr. 7.8: Výpočet kohezní energie: a) kinetická energie elektronu z parametrů Fermiho koule, b) coulombovská interakce elektron-jádro, c) coulombovská interakce elektronu se sebou samým, d) celková energie jako funkce Wignerova poloměru.

(c) Vlastní coulombovská energie interakce elektronu s homogenním rozložením náboje v kouli o poloměru r_s (interakce elektronu se sebou samým) je $E_{\mathrm{el}} = (6/5)\mathrm{Ry}/r_s$.
(d) Celková energie $E = E_K + E_J + E_{\mathrm{el}}$. Ukažte, že tato závislost energie umožňuje vznik stabilnímu krystalu kovu s minimální energií pro $r_s = 2.45\, a_{\mathrm{B}}$.
Kittel, str. 187, př. 8

Řešení: $E(r_s = 2.45) \approx 4.98$ eV

Př. 7.9: Maximální povrchový odpor:
Uvažujme čtverec kovu o straně L a tloušťce ($d \ll L$) s elektrickým měrným odporem ρ. Odpor měřený mezi protilehlými stranami čtverce se označuje jako povrchový odpor: $R_\square = \rho L/Ld = \rho/d$. Tento odpor nezávisí na velikosti strany čtverce L. Použijte vztah pro vodivost (7.28), předpokládejte, že relaxační doba je daná srážkami na tloušťce vzorku $\tau \approx d/v_{\mathrm{F}}$. Uvažujeme co nejužší (jednoatomární) vrstvu s tloušťkou odpovídající $d = r_s$. Spočítejte maximální povrchový odpor $R_\square$.

Řešení: Po dosazení vyjde $R_\square \approx \hbar/e^2 = 4.1$ kΩ.

Pásová struktura zeber na pozici: 50°25’52.798”N, 15°47’51.410”E.

Kapitola 8

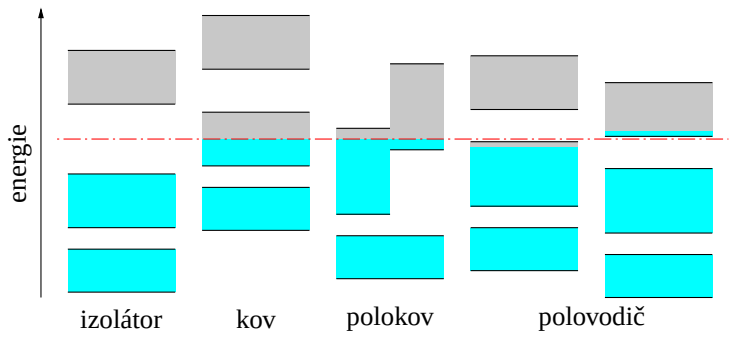
Energetické pásy

Obsah kapitoly

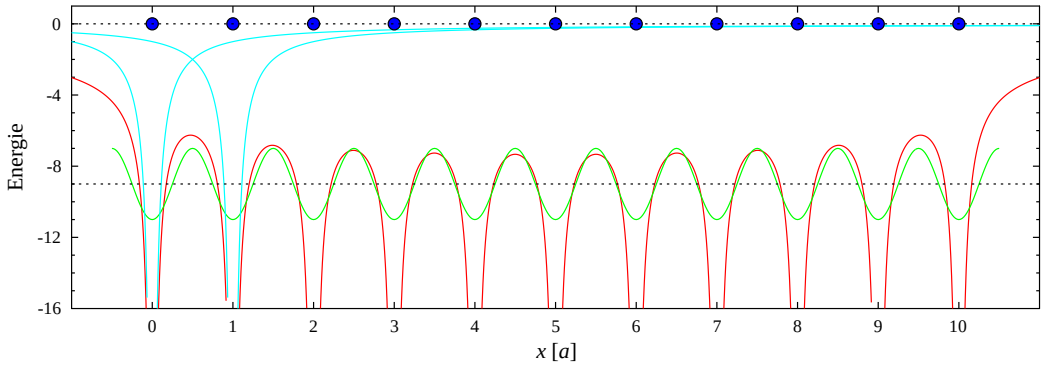
V předchozí kapitole jsme probrali model volných elektronů, který dokáže vysvětlit mnoho vlastností kovů. Tento naivní model ovšem neumožňuje objasnit některé složitější jevy jako:

1. rozdíl mezi kovy, polovodiči a izolátory;
2. původ kladné hodnoty Hallova koeficientu pro některé látky;
3. vztah mezi vodivostními elektrony v kovu a valenčními elektrony ve volných atomech.

Stojí za povšimnutí, že měrný odpor je veličina, která má u pevných látek největší rozptyl (až 32 řádů). Při nízkých teplotách dosahuje pro čisté kovy 10^{-10} Ωcm a pro dobré izolátory 10^{22} Ωcm. Pro



Obr. 8.1: Schéma typické pásové struktury látek.



Obr. 8.2: Typický příklad krystalického potenciálu podél 1D řetízku deseti atomových jader zobrazených modrými kolečky podél osy x̂. Světle modré čáry ukazují coulombovské potenciály prvních dvou atomů $U \propto -1/|x|$. Červená čára je součtem potenciálů všech deseti atomů. Zelená čára je aproximace potenciálu funkcí cosinus.

vysvětlení tohoto fenoménu je třeba popsat pásovou strukturu energetických stavů elektronů v pevné látce, kterou schematicky zobrazuje obr. 8.1. Smyslem této kapitoly je popsat a pochopit tento obrázek.

8.1 Periodický potenciál

V této kapitole se budeme zabývat modelem ideálního krystalu, který má perfektní periodickou mřížku bez poruch a bez příměsí. Tyto odchylky se pak k řešení pro ideální krystal dopočítávají pomocí poruchového počtu.

V jednoelektronové aproximaci je energetické spektrum pevné látky jednoznačně určené tvarem potenciálu, který tuto látku nejlépe vystihuje. Tento potenciál zahrnuje jednak vliv atomárních jader v mřížce, ale také potenciál popisující vzájemnou elektron-elektronovou interakci. Získání správného potenciálu je značně složité a často se řešení hledá sofistikovanými iteračními metodami. Správnost řešení se hodnotí podle souladu vypočítaných energetických hladin s měřenými hodnotami pro danou látku. Při řešení Schrödingerovy rovnice se využije dvou vlastností potenciálu: a) je reálný, b) je periodický. Potenciál je invariantní vůči operaci translace $\mathbf{T}_{\vec{T}}$ o libovolný vektor Bravaisovy mřížky $\vec{T}$, která odpovídá symetrii daného krystalu

$$\mathbf{T}_{\vec{T}} U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T}) = U(\vec{r}).$$

Protože hamiltonián je vůči translaci invariantní, můžeme říci, že operace translace komutuje s jednoelektronovým hamiltoniánem. Z pouhé periodicity potenciálu, bez znalosti jeho přesného tvaru, se dá vysvětlit několik důležitých vlastností krystalů. Budeme tedy studovat řešení Schrödingerovy rovnice pro jeden elektron,

$$\boxed{H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = E\psi.} \tag{8.1}$$

Vlastní stavy energie můžeme zapsat jako vlastní stavy operátoru translace.

8.2 Blochův teorém

Švýcarský fyzik F. Bloch[1] odvodil jako první výraz pro vlnovou funkci elektronu v periodickém potenciálu.

Teorém: *V dokonalém periodickém potenciálu krystalu lze napsat řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru rovinné vlny vynásobené periodickou funkcí, která má periodu shodnou s periodou krystalu.*

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\imath \vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{\vec{k}}(\vec{r}), \qquad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \tag{8.2}$$

Tyto vlnové funkce popisují stavy vlastní celému krystalu. Někdy se označují jako *Blochovy elektrony* v protikladu k volným elektronům. Matematicky se dá zapsat Blochův teorém několika způsoby, které

[1] Felix Bloch je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1952.

jsou ale významem vzájemně ekvivalentní. Ze vztahu (8.2) přímo plyne druhý zápis Blochovy vlnové funkce

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{T}) = \mathrm{e}^{\imath\vec{k}\cdot\vec{T}}\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \tag{8.3}$$

K tomuto vztahu lze dojít také tak, že si uvědomíme, že vlnová funkce elektronu se musí transformovat shodně při použití dvou obecných operací translace po sobě v libovolném pořadí, nebo pokud provedeme pouze jednu translaci o součtový vektor. Pro tyto translace musí platit

$$\mathbf{T}_{\vec{T}}\mathbf{T}_{\vec{T}'} = \mathbf{T}_{\vec{T}'}\mathbf{T}_{\vec{T}} = \mathbf{T}_{\vec{T}+\vec{T}'},$$

kde $\mathbf{T}_{\vec{T}}$ označuje operátor translace o vektor mřížkové translace $\vec{T}$.

Jako obvykle je vhodné zavést Bornovy-von Karmanovy periodické okrajové podmínky. Po jejich zavedení dostaneme, že vlnové vektory $\vec{k}$ jsou reálné a mohou nabývat pouze diskrétních hodnot. Těchto dovolených hodnot je v první Brillouinově zóně N, t.j. právě tolik, kolik je elementárních buněk v daném vzorku krystalu (viz př. 6.1).

8.3 Ústřední rovnice

Protože pracujeme s periodickým potenciálem, je nasnadě, že bude výhodné přejít pomocí Fourierovy transformace z přímého prostoru do reciprokého prostoru (k-prostor). Pro jednoduchost se někdy uvádí následující odvození pouze v jedné dimenzi s tím, že rozšíření na 3D je triviální. V některých místech odvozování by to však mohlo být zavádějící, a proto se budeme v následující části této sekce držet ve 3D. Uvažujme periodický potenciál s periodou danou třemi translačními vektory $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$. Tento potenciál můžeme zapsat pomocí Fourierovy řady

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}}\,\mathrm{e}^{\imath\vec{G}\cdot\vec{r}}, \tag{8.4}$$

kde $\vec{G}$ označuje všechny mřížkové vektory reciprokého prostoru.

Koeficienty rozvoje $U_{\vec{G}}$ rychle klesají s rostoucím G. Pro čistě coulombovský potenciál je závislost těchto koeficientů $U_{\vec{G}} \propto 1/G^2$. Z vlastností Fourierovy transformace lze dopočítat koeficienty $U_{\vec{G}}$ integrací přes jednu elementární buňku

$$U_{\vec{G}} = \frac{1}{V_c}\int_{\text{buka}} \mathrm{d}V\;\mathrm{e}^{-\imath\vec{G}\cdot\vec{r}}U(\vec{r}). \tag{8.5}$$

Konstantní člen U_0 můžeme zvolit roven nule, protože určuje pouze hladinu odčítání energie. Díky reálnosti potenciálu musí pro koeficienty rozvoje obecně platit $U_{-\vec{G}} = U^*_{\vec{G}}$. Pokud má krystal navíc ještě symetrii inverze, získáme navíc další podmínku

$$U_{-\vec{G}} = U_{\vec{G}} = U^*_{\vec{G}}.$$

Dále budeme potřebovat Fourierův rozvoj vlnové funkce jednoho typického elektronu. Protože víme, že hledaná funkce ψ musí splňovat Bornovy-von Karmanovy okrajové podmínky, je možné zapsat tuto funkci jako rozvoj do rovinných vln splňujících tyto okrajové podmínky

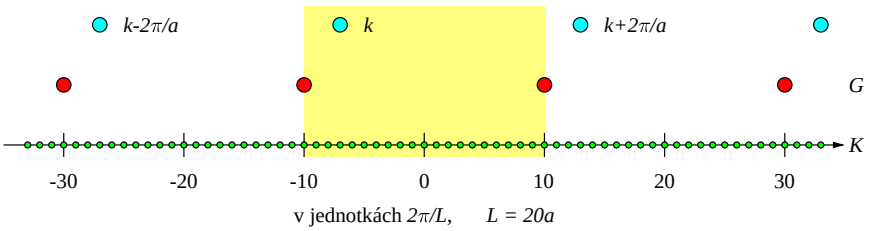
$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C(\vec{K})\,\mathrm{e}^{\imath\vec{K}\cdot\vec{r}}. \tag{8.6}$$

Suma se provádí přes vlnové vektory $\vec{K}$, které zahrnují vlnový vektor $\vec{k}$ a všechny jeho repliky získané posunutím do dalších BZ, $\vec{K} = \vec{k} + \vec{G}$, jak to ukazuje obr. 8.3.

Nyní dosadíme rozvoje (8.4) a (8.6) do Schrödingerovy rovnice (8.1). Takto získáme výraz

$$\sum_{\vec{K}} \frac{\hbar^2}{2m}K^2 C(\vec{K})\,\mathrm{e}^{\imath\vec{K}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}}\sum_{\vec{K}} U_{\vec{G}}\,C(\vec{K})\,\mathrm{e}^{\imath(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = E\sum_{\vec{K}} C(\vec{K})\,\mathrm{e}^{\imath\vec{K}\cdot\vec{r}}. \tag{8.7}$$

Protože rovinné vlny rozvoje vlnové funkce tvoří ortogonální systém, musí se shodovat koeficienty u jednotlivých Fourierových složek na obou stranách rovnice. Jednoduše řečeno pokrátíme u všech členů



Obr. 8.3: Na ose jsou zelenými body označeny vlnové vektory K povolené periodickými okrajovými podmínkami pro 1D řetízek 20 atomů. Červeně jsou označeny vektory reciproké mřížky G. Žlutě je vyznačena 1.BZ. Modře je znázorněn jeden vlnový vektor k z 1.BZ a jeho repliky posunuté pomocí všech vektorů G.

sumu přes $\vec{K}$ a exponencielu se součinem $(\vec{K}\cdot\vec{r})$. Takto dostaneme výslednou rovnici, která musí platit pro libovolný vybraný vlnový vektor $\vec{k}$ z 1.BZ, který vyhovuje okrajovým podmínkám

$$\boxed{(\lambda_k - E)C(\vec{k}) + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}}\, C(\vec{k}-\vec{G}) = 0, \qquad \lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.} \tag{8.8}$$

Tato rovnice se označuje jako *ústřední rovnice* (v originále *central equation*). Je třeba si uvědomit, že tato rovnice vznikla pouze přepisem Schrödingerovy rovnice do momentového prostoru (k-prostoru).

Pro daný vlnový vektor $\vec{k}$ z 1.BZ obsahuje ústřední rovnice pouze koeficienty $C(\vec{k}-\vec{G})$. Problém hledání energetického spektra v 1.BZ se takto rozpadá na řešení ústřední rovnice pro každou povolenou hodnotu vektoru $\vec{k}$. Řešením každé této rovnice je superpozice rovinných vln obsahujících pouze vlnový vektor $\vec{k}$ a vektory posunuté o vektory reciproké mřížky $\vec{G}$. Tímto postupem jsme diferenciální Schrödingerovu rovnici nahradili soustavou algebraických rovnic. Nekonečné sumy se mohou zdát komplikované, v praxi je ale často potřeba zkombinovat jen několik málo koeficientů, dva nebo čtyři.

Jakmile jsou známy koeficienty C z řešení ústřední rovnice, můžeme zapsat Blochovu vlnovou funkci v pořadí již ve třetím tvaru

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k}-\vec{G})\ \mathrm{e}^{\imath(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}. \tag{8.9}$$

Z tohoto zápisu je zřejmé, že periodickou část Blochovy funkce lze získat podle

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k}-\vec{G})\ \mathrm{e}^{-\imath\vec{G}\cdot\vec{r}}. \tag{8.10}$$

Důkaz toho, že tato funkce je skutečně periodická s periodou krystalové mřížky, je triviální, a proto ho přenechme čtenáři jako cvičení.

8.4 Kvazihybnost

Nyní bychom se měli zamyslet nad významem vlnového vektoru $\vec{k}$, který vystupuje v definici Blochových vlnových funkcí.

1. Z výrazu (8.3) plyne, že Blochovy vlnové funkce jsou vlastními stavy operátoru mřížkové translace $\mathbf{T}_{\vec{T}}$ s vlastní hodnotou danou fázovým faktorem $\mathrm{e}^{\imath\vec{k}\cdot\vec{T}}$.

2. V limitě nulového potenciálu se ústřední rovnice (8.8) redukuje na výraz $(\lambda_k - E)C(\vec{k}) = 0$. Řešením jsou standardní rovinné vlny s odpovídajícím tvarem $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\imath\vec{k}\cdot\vec{r}}$, které popisují volný elektron.

3. Vlnový vektor $\vec{k}$ vystupuje v zákonech zachování při srážkách elektronu v krystalu. Proto veličinu $\hbar\vec{k}$ nazýváme kvazihybnost. Jako příklad uveďme nejjednodušší zákon zachování pro rozptyl elektronu na fononu
$$\vec{k} + \vec{q} = \vec{k}' + \vec{G}.$$

4. Blochův stav už není vlastním stavem operátoru hybnosti, $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$. Můžeme ale určit střední hodnotu operátoru hybnosti
$$\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{m}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}).$$

5. Při působení vnější síly se Blochův stav elektronu vyvíjí podle jednoduché kinetické rovnice
$$\vec{F} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\hbar\vec{k}).$$

8.5 Vlastnosti Blochových funkcí

Pokud dosadíme Blochovu vlnovou funkci ve tvaru (8.2) do Schrödingerovy rovnice (8.1), můžeme zjistit obecné vlastnosti řešení, které tyto funkce splňují. Schrödingerova rovnice po zkrácení exponenciely získá tvar
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\triangle + 2\imath\vec{k} \cdot \nabla - k^2 \right) + U(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\, u_{\vec{k}}(\vec{r}), \tag{8.11}$$
kde $\triangle = (\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}^2/\mathrm{d}y^2 + \mathrm{d}^2/\mathrm{d}z^2)$ označuje Laplaceův operátor. Díky symetrii při komplexním sdružení zjistíme, že musí platit
$$u^*_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{-\vec{k}}(\vec{r}), \qquad E(\vec{k}) = E(-\vec{k}), \qquad E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}).$$

Energetické spektrum je tedy periodické. Závislosti získané v nějaké vyšší Brillouinově zóně lze jednoduše posunou do 1.BZ. Tomuto zobrazení energetických pásů se říká *redukované pásové schéma*. Často se také dají energetické závislosti znázorňovat tak, že spojitě přecházejí, kopírují se, do všech Brillouinových zón. Takto vzniká tzv. *periodické pásové schéma*.

8.6 Řešení ústřední rovnice v 1D

V této sekci budeme hledat řešení 1D ústřední rovnice
$$(\lambda_k - E)C(k) + \sum_G U_G\, C(k - G) = 0, \qquad \lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{8.12}$$

Jde o soustavu homogenních lineárních rovnic svázaných koeficienty $C(k-G)$. Soustava homogenních rovnic má nenulové řešení pouze tehdy, pokud je její determinant roven nule. Hledání vlastních stavů energie pro daný vektor k odpovídá řešení podmínky nulovosti determinantu. Budeme uvažovat nejjednodušší potenciál, který lze popsat pouze jednou harmonickou složkou (zelená čára v obr. 8.2)
$$U(x) = U_g\, \mathrm{e}^{\imath g x} + U_g\, \mathrm{e}^{-\imath g x}, \qquad g = \frac{2\pi}{a}.$$

Zapíšeme si část determinantu, který budeme dále řešit za různých podmínek
$$\det \begin{vmatrix} (\lambda_{k-2g} - E) & U_g & 0 & 0 & 0 \\ U_g & (\lambda_{k-g} - E) & U_g & 0 & 0 \\ 0 & U_g & (\lambda_k - E) & U_g & 0 \\ 0 & 0 & U_g & (\lambda_{k+g} - E) & U_g \\ 0 & 0 & 0 & U_g & (\lambda_{k+2g} - E) \end{vmatrix}. \tag{8.13}$$

8.6.1 Řešení na hraně Brillouinovy zóny

Uvažujme 1D řešení na hranici zóny, kde $k = \pi/a$. V tomto bodě budeme skládat řešení z rovinných vln s koeficienty $C(\pi/a)$ a $C(-\pi/a)$. Dosazením do vztahu pro λ získáme energii pro volný elektron na hraně pásu, $E_1 = \hbar^2\pi^2/2ma^2$. Z ústřední rovnice (8.12) nám vyjde determinant matice 2×2, který se má rovnat nule
$$\det \begin{vmatrix} E_1 - E & U_g \\ U_g & E_1 - E \end{vmatrix} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad E_\pm = E_1 \pm U_g = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \pm U_g. \tag{8.14}$$

Tento výsledek interpretujeme tak, že na hranici BZ dochází ke štěpení energetické závislosti, vzniká zakázaný pás o šířce $2U_g$. Pro slabý periodický potenciál se řešení uvnitř BZ blíží volnému elektronu s úzkým zakázaným pásem na hranici BZ. Pro silný periodický potenciál s velkou modulací vznikají jakoby oddělené potenciálové jámy s vlastními energetickými hladinami pro každé minimum potenciálu. Zakázané pásy jsou pak velmi široké.

Vlastním stavům energie odpovídají vlastní vlnové funkce stavů na hranici Brillouinovy zóny. Dosazením vlastního řešení E do ústřední rovnice dostaneme podíl koeficientů $C(-\pi/a)/C(\pi/a) = \pm 1$. Z toho pak dále dostaneme vlnové funkce

$$\psi_\pm(x) = \mathrm{e}^{\imath\pi x/a} \pm \mathrm{e}^{-\imath\pi x/a}.$$

8.6.2 Řešení v blízkosti hrany Brillouinovy zóny

Nyní budeme hledat řešení v těsné blízkosti hranice Brillouinovy zóny. Hledaná vlnová funkce má tvar

$$\psi(x) = C(k)\ \mathrm{e}^{\imath kx} + C(k-g)\,\mathrm{e}^{\imath(k-g)x}. \tag{8.15}$$

Pro tento případ zapíšeme dva řádky ústřední rovnice a z nich pak sestavíme determinant

$$\left.\begin{array}{rr} (\lambda_k - E)C(k) & +U_g C(k-g) = 0 \\ U_g C(k) & +(\lambda_{k-g} - E)C(k-g) = 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \quad \det \begin{vmatrix} \lambda_k - E & U_g \\ U_g & \lambda_{k-g} - E \end{vmatrix} = 0. \tag{8.16}$$

Řešení determinantu nám dá kvadratickou rovnici, která má dvě řešení

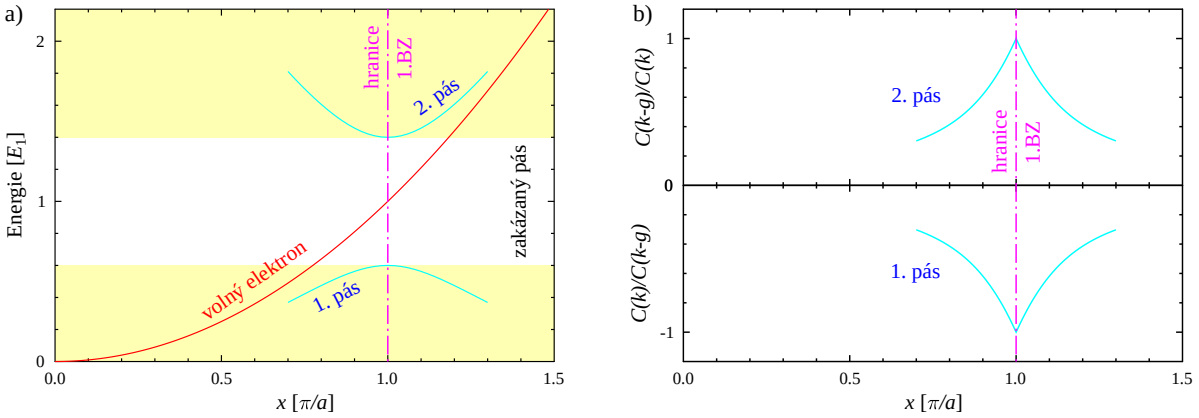
$$E_\pm = \frac{\lambda_{k-g} + \lambda_k}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda_{k-g} - \lambda_k}{2}\right)^2 + U_g^2}.$$

Což přepíšeme v jednotkách vzdálenosti od hrany BZ, $k = \frac{\pi}{a} + \xi$,

$$E_\pm(\xi) = E_1 + \frac{\hbar^2\xi^2}{2m} \pm \sqrt{4E_1\frac{\hbar^2\xi^2}{2m} + U_g^2} \approx E_1 + \frac{\hbar^2\xi^2}{2m} \pm U_g\left(1 + 2\frac{E_1}{U_g^2}\frac{\hbar^2\xi^2}{2m}\right), \tag{8.17}$$

kde $E_1 = \hbar^2\pi^2/2ma^2$.

Tento výsledek je graficky znázorněn na obr. 8.4. Vlnové funkce, které pro oba pásy dostaneme, jsou tvořeny majoritně jednou složkou rozvoje do rovinných vln. Pouze v oblasti hrany se podíl obou složek vyrovná. Obrázek 8.4 a) ukazuje, jak se na hraně 1.BZ vytvoří zakázaný pás šířky $2U_g$. První i druhý pás mají na tomto místě extrém. Obrázek 8.4 b) ukazuje přelévání podílu koeficientů C v blízkosti hranice zóny.



Obr. 8.4: a) Vznik zakázaného pásu na hranici 1.BZ pro parametry: $U_g = 0.4\,E_1$. Modře je znázorněn tvar pásů na hranici zóny a vznik zakázaného pásu podle (8.17). Pásy povolených energií jsou podbarveny žlutě. b) Podíl koeficientů C pro oba pásy.

8.7 Přiblížení 3D prázdné mřížky

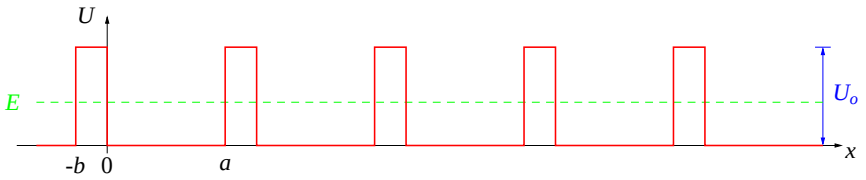
V případě prázdné 3D mřížky je potenciál zcela nulový. Oproti případu zcela volných elektronů musíme pouze přenést energetickou závislost na vlnovém vektoru pomocí translací $\vec{G}$ do 1.BZ. Je výhodné vytknout konstanty a pracovat v relativních veličinách: $\xi_x = k_x/(\pi/a)$, $\varepsilon = E/E_1$

$$\varepsilon = (\xi_x - 2i)^2 + (\xi_y - 2j)^2 + (\xi_z - 2k)^2, \qquad i, j, k \ldots \text{cel sla.}$$

Výsledky tohoto modelu pro SC mřížku jsou zobrazeny v následujících obrázcích:
(PO. 8.1: Schéma směrů a bodů v reciproké mřížce ke krystalu SC).
(PO. 8.2: Redukované energetické schéma SC mřížky) a (PO. 8.3: FCC mřížky).

8.8 Řešení modelových úloh

8.8.1 Kronigův-Penneyův model ze Schrödingerovy rovnice



Obr. 8.5: Kronigův-Penneyův potenciál pevné látky jako periodické uspořádání obdélníkových jam.

R. de L. Kronig a W.G. Penney[2] jako první formulovali v roce 1930 tento model pevné látky, který budeme dále označovat jako KP.

V tomto příkladu budeme řešit přímo Schrödingerovu rovnici pro periodický pravoúhlý potenciál podle obr. 8.5. Nalezneme řešení nejprve v jámě a potom v bariéře. Protože jde o oblasti s konstantním potenciálem, předpokládáme řešení v následujícím tvaru:

	Schrödingerova rovnice	vlnová funkce	energie
v jámě $0 < x < a$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = E\psi$	$\psi = A\,\mathrm{e}^{\imath\alpha x} + B\,\mathrm{e}^{-\imath\alpha x}$	$E = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}$
v bariéře $-b < x < 0$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + U_o\psi = E\psi$	$\psi = C\,\mathrm{e}^{\beta x} + D\,\mathrm{e}^{-\beta x}$	$U_o - E = \frac{\hbar^2\beta^2}{2m}$

Kvantování dostaneme z okrajových podmínek. První dvě podmínky vycházejí ze spojitosti ψ a $d\psi/dx$ v bodě $x = 0$. Zde Navážeme řešení zleva a zprava,

$$A + B = C + D,$$

$$\imath\alpha A - \imath\alpha B = \beta C - \beta D.$$

Dále využijeme blochovskou podmínku $\psi(-b) = \psi(a)\,\mathrm{e}^{-\imath k(a+b)}$ pro navázání řešení v bodě $x = -b$ s řešením v bodě $x = a$,

$$A\,\mathrm{e}^{\imath\alpha a}\,\mathrm{e}^{-\imath k(a+b)} + B\,\mathrm{e}^{-\imath\alpha a}\,\mathrm{e}^{-\imath k(a+b)} = C\,\mathrm{e}^{-\beta b} + D\,\mathrm{e}^{\beta b},$$

$$\imath\alpha A\,\mathrm{e}^{\imath\alpha a}\,\mathrm{e}^{-\imath k(a+b)} - \imath\alpha B\,\mathrm{e}^{-\imath\alpha a}\,\mathrm{e}^{-\imath k(a+b)} = \beta C\,\mathrm{e}^{-\beta b} - \beta D\,\mathrm{e}^{\beta b}$$

Tyto čtyři podmínky můžeme zapsat jako soustavu čtyř lineárních rovnic pro parametry A, B, C, D s nulovou pravou stranou. Pokud má existovat nenulové řešení této soustavy, musí být nulový determinant této soustavy rovnic:

$$\det \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \imath\alpha & -\imath\alpha & -\beta & \beta \\ \mathrm{e}^{\imath\alpha a}\,\mathrm{e}^{-\imath k(a+b)} & \mathrm{e}^{-\imath\alpha a}\,\mathrm{e}^{-\imath k(a+b)} & -\mathrm{e}^{-\beta b} & -\mathrm{e}^{\beta b} \\ \imath\alpha\,\mathrm{e}^{\imath\alpha a}\,\mathrm{e}^{-\imath k(a+b)} & -\imath\alpha\,\mathrm{e}^{-\imath\alpha a}\,\mathrm{e}^{-\imath k(a+b)} & -\beta\,\mathrm{e}^{-\beta b} & \beta\,\mathrm{e}^{\beta b} \end{vmatrix} = 0. \tag{8.18}$$

[2] R. de L. Kronig, W.G. Penney, Proc. Roy. Soc. (London) **A130**, 499 (1930).

Pro zjednodušení zápisu je vhodné zavést následující substituci

$$x = \alpha a, \qquad y = \beta b, \qquad z = k(a+b).$$

Pozor: x, y, z použité odsud až po (8.20) nejsou souřadnice! Determinant (8.18) se nám zjednoduší na

$$\det \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \imath\alpha & -\imath\alpha & -\beta & \beta \\ \mathrm{e}^{\imath x}\,\mathrm{e}^{-\imath z} & \mathrm{e}^{-\imath x}\,\mathrm{e}^{-\imath z} & -\,\mathrm{e}^{-y} & -\,\mathrm{e}^{y} \\ \imath\alpha\,\mathrm{e}^{\imath x}\,\mathrm{e}^{-\imath z} & -\imath\alpha\,\mathrm{e}^{-\imath x}\,\mathrm{e}^{-\imath z} & -\beta\,\mathrm{e}^{-y} & \beta\,\mathrm{e}^{y} \end{vmatrix} = 0. \tag{8.19}$$

Determinant budeme počítat jako determinant (2×2) z prvních dvou řádků krát determinant (2×2) z dalších dvou řádků. Permutací všech kombinací sloupců dostaneme šest členů, které si můžeme zapsat pro přehlednost do tabulky

$+(1,2)$	$(-2\imath\alpha)(-2\beta)$	$= 4\imath\alpha\beta$
$-(1,3)$	$-\beta^2\,\mathrm{e}^{-\imath z}(\,\mathrm{e}^{-\imath x} - \,\mathrm{e}^{\imath x})(-\,\mathrm{e}^{y} + \,\mathrm{e}^{-y})$	$= -4\imath\beta^2\,\mathrm{e}^{-\imath z}\sin(x)\sinh(y)$
$+(1,4)$	$-\beta\imath\alpha\,\mathrm{e}^{-\imath z}(\,\mathrm{e}^{-\imath x} + \,\mathrm{e}^{\imath x})(\,\mathrm{e}^{y} + \,\mathrm{e}^{-y})$	$= -4\imath\alpha\beta\,\mathrm{e}^{-\imath z}\cos(x)\cosh(y)$
$+(2,3)$	$\beta\imath\alpha\,\mathrm{e}^{-\imath z}(\,\mathrm{e}^{-\imath x} + \,\mathrm{e}^{\imath x})(-\,\mathrm{e}^{y} - \,\mathrm{e}^{-y})$	$= -4\imath\alpha\beta\,\mathrm{e}^{-\imath z}\cos(x)\cosh(y)$
$-(2,4)$	$-(\imath\alpha)^2\,\mathrm{e}^{-\imath z}(-\,\mathrm{e}^{-\imath x} + \,\mathrm{e}^{\imath x})(\,\mathrm{e}^{y} - \,\mathrm{e}^{-y})$	$= 4\imath\alpha^2\,\mathrm{e}^{-\imath z}\sin(x)\sinh(y)$
$+(3,4)$	$\mathrm{e}^{-2\imath z}(-2\imath\alpha)(-2\beta)$	$= 4\imath\alpha\beta\,\mathrm{e}^{-2\imath z}$

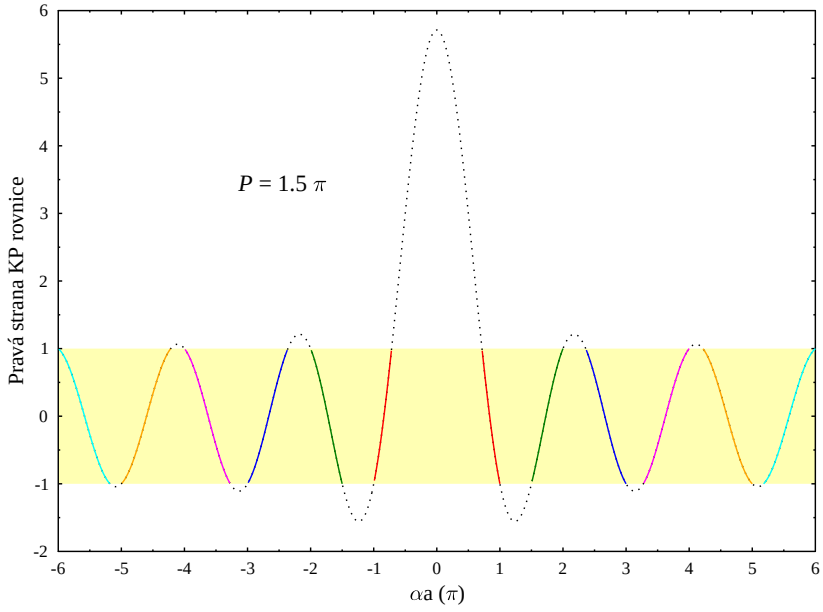
V levém sloupci jsou zapsaná čísla sloupců, ze kterých se počítá determinant na prvních dvou řádcích a je uvedeno znaménko odpovídající permutace. Pravý sloupec obsahuje výpočet násobku subdeterminantu z prvních dvou řádků a subdeterminantu ze zbylých dvou řádků. Podtrženo a sečteno, podmínka nulovosti determinantu nám dá rovnici pro vlastní hodnoty

$$4\imath\alpha\beta(1 + \,\mathrm{e}^{-2\imath z}) - 4\imath\,\mathrm{e}^{-\imath z}\left[(\beta^2 - \alpha^2)\sin(x)\sinh(y) + 2\alpha\beta\cos(x)\cosh(y)\right] = 0.$$

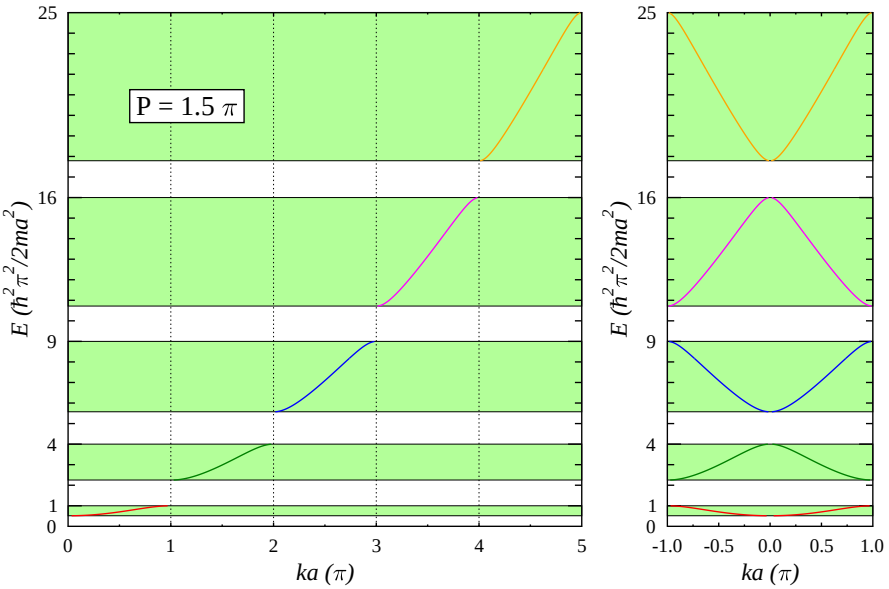
Rovnici upravíme na

$$\alpha\beta(\,\mathrm{e}^{\imath z} + \,\mathrm{e}^{-\imath z}) = (\beta^2 - \alpha^2)\sin(x)\sinh(y) + 2\alpha\beta\cos(x)\cosh(y)$$

$$\Rightarrow \qquad \cos(z) = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\sin(x)\sinh(y) + \cos(x)\cosh(y). \tag{8.20}$$



Obr. 8.6: Pravá strana rovnice (8.22).



Obr. 8.7: Dovolené energetické pásy jsou naznačeny žlutě. Vlevo rozšířené pásové schéma, vpravo redukované pásové schéma.

Nyní dosadíme zpět za zkratky x, y, z odpovídající hodnoty

$$\cos(k(a+b)) = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\sin(\alpha a)\sinh(\beta b) + \cos(\alpha a)\cosh(\beta b). \tag{8.21}$$

Toto je tedy přesné řešení Kronigova-Penneyova modelu bez jakýchkoliv aproximací. Pro názornost provedeme nyní limitu pro tenkou nekonečně vysokou bariéru ($b \to 0, \beta \to \infty$). Limita se provede tak, aby zůstal konečný součin $P = \frac{1}{2}ab\beta^2$:

$$\cosh(\beta b) \to 1,$$
$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\sinh(\beta b) \to \frac{\beta^2}{2\alpha\beta}(\beta b) = \frac{\beta^2 b}{2\alpha} = \frac{P}{\alpha a}.$$

V uvedené limitě dostaneme tedy finální vztah pro KP model

$$\boxed{\cos(ka) = \frac{P}{\alpha a}\sin(\alpha a) + \cos(\alpha a).} \tag{8.22}$$

Pro $P = \frac{3}{2}\pi$ dostaneme pravou stranu jako funkci αa, jak ukazuje obr. 8.6. Protože funkce kosinus na levé straně může nabývat hodnot pouze v intervalu $(-1, 1)$, štěpí se energetické spektrum do pásů povolených energií oddělených zakázanými pásy. Tento výsledek je graficky znázorněn na obr. 8.7.

Je nutné si získaný výsledek důkladně promyslet a odvodit z něho některé skutečnosti:

- Energetické spektrum elektronu je rozděleno na dovolené a zakázané pásy.
- S rostoucí energií elektronů se šířka dovolených pásů zvětšuje a šířka zakázaných pásů zmenšuje.
- Pro $P \to \infty$ dostaneme izolované jámy $\Rightarrow$ čárové spektrum.
- Pro $P \to 0$ zmizí vázané stavy v jámě $\Rightarrow$ volný elektron.
- Nespojitosti energie, zakázané pásy vznikají v bodech vyšší symetrie
$$k = \pm n(\pi/a), \qquad n = 1, 2, \ldots.$$
- Derivace energetické závislosti pásu na hraně BZ je nulová,
$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}\Big|_{0,\pm\frac{\pi}{a}} = 0.$$
- Počet stavů v každém pásu uvnitř 1.BZ $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ je roven N.
- Se započtením spinu je tedy možné na jeden pás umístit $2N$ elektronů.

8.8.2 Kronigův-Penneyův model pomocí ústřední rovnice

Nabízí se samozřejmě otázka: Můžeme získat vztah (8.22) řešením ústřední rovnice? A bylo by skutečně tristní, pokud by to v tomto obzvláště jednoduchém případě nešlo. Pro porovnání obtížnosti obou variant řešení provedeme v této sekci výpočet ještě jednou pomocí ústřední rovnice. Tento výpočet publikoval v roce 1983 indický fyzik Surjit Singh[3].

Vlnovou funkci hledáme ve tvaru (8.6). Potenciál (8.4) budeme rovnou uvažovat s úzkými bariérami ve tvaru δ-funkcí,

$$U(x) = Aa \sum_{s=0}^{N} \delta(x - sa).$$

Potenciál dosadíme do ústřední rovnice (8.12). Pro koeficienty rozvoje potenciálu dostaneme přímou integrací $U_G = A$, a to pro všechny vektory reciproké mřížky $G = 2\pi n/a$,

$$(\lambda_k - E)C(k) + A \sum_n C(k - 2\pi n/a) = 0. \tag{8.23}$$

Sumu v tomto výrazu si označíme jako funkci $f(k)$. Tato funkce je díky své definici periodická: $f(k) = f(k - 2\pi n/a)$. Rovnici (8.23) upravíme na tvar

$$C(k) = -\frac{f(k)2mA/\hbar^2}{k^2 - \alpha^2}, \qquad \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \tag{8.24}$$

Tuto rovnici můžeme přepsat pro posunutý vlnový vektor $k \to k - 2\pi n/a$. Využíváme periodičnosti funkce $f(k)$ a provedeme sumu přes index n

$$f(k) = \sum_n C(k - 2\pi n/a) = -f(k)2mA/\hbar^2 \sum_n \frac{1}{(k - 2\pi n/a)^2 - \alpha^2}.$$

Nyní funkci $f(k)$ na obou stranách rovnice pokrátíme a dostaneme vztah, ve kterém se budeme snažit vypočítat sumu

$$\frac{\hbar^2}{2mA} = -\sum_n \frac{1}{(k - 2\pi n/a)^2 - \alpha^2} = -\frac{1}{2\alpha} \sum_n \left[\frac{1}{(k - 2\pi n/a) - \alpha} - \frac{1}{(k - 2\pi n/a) + \alpha} \right].$$

Tento vztah dále upravíme na

$$-\frac{2\hbar^2\alpha}{mAa} = \sum_n \left[\frac{1}{\frac{a}{2}(k - \alpha) - \pi n} - \frac{1}{\frac{a}{2}(k + \alpha) - \pi n} \right].$$

Na tento tvar jsme upravili sumu proto, abychom mohli použít rozvoj funkce cotangens

$$\cot(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{x - \pi n}.$$

S jeho pomocí se nám podaří zbavit se sum a získat

$$-\frac{2\hbar^2\alpha}{mAa} = \cot\left(\frac{a}{2}(k - \alpha)\right) - \cot\left(\frac{a}{2}(k + \alpha)\right).$$

Pro finální úpravu tohoto výrazu budeme potřebovat ještě tři známé trigonometrické identity

$$\begin{aligned} &\sin(x \pm y) = \sin(x)\cos(y) \pm \cos(x)\sin(y), \\ &\sin^2(x/2) = (1 - \cos(x))/2, \\ &\cos^2(x/2) = (1 + \cos(x))/2. \end{aligned}$$

S jejich pomocí upravíme odvozovaný vztah na tvar

$$-\frac{2\hbar^2\alpha}{mAa} = \frac{2\sin(\alpha a)}{\cos(\alpha a) - \cos(ka)}.$$

Tento výraz se shoduje s rovnicí (8.22). Musíme pouze sjednotit konstanty zavedené v obou metodách výpočtu následovně: $P = mAa^2/\hbar^2$.

[3] Surjit Singh, „Kronig-Penney model in reciprocal lattice space“, Am. J. Phys. **51**, 179 (1983).

8.9 Poznámky k pásové struktuře

Z periodických okrajových podmínek plyne, že počet stavů vektoru $\vec{k}$ v jednom energetickém pásu je právě N. Každá primitivní buňka krystalu přispívá jedním bodem (povolenou hodnotou) $\vec{k}$ do každého energetického pásu. Pro dvě možné orientace spinu je tedy v každém pásu $2N$ dovolených stavů.

Krystal může být izolátor pouze tehdy, pokud má sudý počet valenčních elektronů. Kovy mají buď lichý počet valenčních elektronů (alkalické kovy), nebo mohou vznikat z prvků se sudým počtem valenčních elektronů za předpokladu vzájemného překryvu energetických pásů (kovy alkalických zemin). Na konci této kapitoly se tedy vracíme zpět k obr. 8.1, který by měl být nyní zcela jasný. Popis tohoto obrázku je dobrým cvičením a čtenáři ho vřele doporučuji.

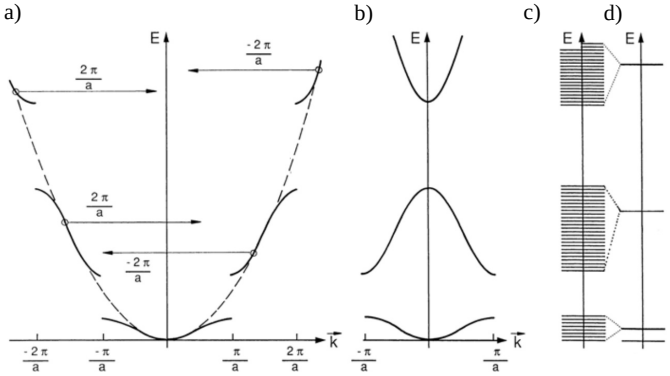
8.9.1 Metoda těsné vazby

Pokud předpokládáme slabé interakce mezi atomy krystalu, můžeme využít k vytvoření periodické části Blochovy funkce atomární orbitaly

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_{\mathrm{ck}}}} \sum_{\vec{m}} \mathrm{e}^{\imath \vec{k}\cdot(\vec{m}-\vec{r})}\, f(\vec{r}-\vec{m}). \tag{8.25}$$

Tento postup je použitelný pro nižší energetické pásy, jako je valenční pás. Vektory $\vec{m}$ označují místa, kde leží atomy v krystalové mřížce. Funkce $f(\vec{r}-\vec{m})$ zde představuje atomární orbital, např. $1s$ funkci, na atomu s polohovým vektorem $\vec{m}$. Proto se metoda těsné vazby někdy označuje jako lineární kombinace atomárních orbitalů s anglickou zkratkou *LCAO*. Jako cvičení je vhodné ověřit, že takto vytvořená funkce je skutečně periodická, $u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$.

8.9.2 Bloch mezi volnými elektrony a atomárními orbitaly



Obr. 8.8: Energetické pásové schéma: a) čárkovaná parabola pro volné elektrony bude po započítání slabého periodického potenciálu nespojitá (plné čáry), b) překlopení do 1.BZ pro Blochovy elektrony, c, d) energie atomárních orbitalů, které se vlivem interakce těsné vazby rozšíří na energetické pásy. Převzato z [8] str. 163.

Výpočet pásové struktury daného materiálu lze provést různými způsoby. Pro valenční pás je možné použít metodu těsné vazby, pro vodivostní pás je zase vhodnější použít metodu téměř volných elektronů. Pásová struktura, která vychází pro Blochovy elektrony, je někde uprostřed, jak to ukazuje obr. 8.8. To je dané vhodnou volbou Blochovy vlnové funkce, která se skládá z exponenciely a periodické části. Exponenciela je řešením pro volný elektron a periodickou část můžeme napočítat z atomárních orbitalů (8.25). Porovnání těchto tří metod ukazuje `(PO. 8.4: Pásová struktura Ge)`.

Projděme si nyní jednotlivé modely výpočtu energetických stavů v pevné látce logicky seřazené. Jak je zřejmé výpočet energetické pásové struktury a disperze $E(\vec{k})$ propojuje celý výklad fyziky pevných látek a vyžaduje provázání několika probraných i ještě neprobraných částí. Uvedeme tedy relevantní odkazy jak do předchozí, tak i do navazujících částí skripta. Výpočty a experimentální testování energetických pásů pomocí tomografie Fermiho plochy bude dále zmíněno v sekci 10.3.

1. Chování kovu popisuje dobře Fermiho plyn volných vodivostních elektronů. Potenciál uvnitř kovu je nulový a celý krystal lze chápat jako potenciálovou krabici (viz sekce 7.3). Výsledkem je to, že všechny kovy se podle tomto modelu mají chovat stejně. Materiál kovu má být izotropní, nejsou žádné preferované směry. Systém vodivostních elektronů vyplní Fermiho kouli, která má na povrchu

vlnový vektor k_F a energii E_F. Zopakujme zde vztahy (7.7) pro vlnovou funkci a energii elektronu jako funkci vlnového vektoru,

$$\psi = \mathrm{e}^{\imath\vec{k}\cdot\vec{r}}, \qquad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{8.26}$$

Jednotlivé elektrony se liší kvantovým číslem, kterým je právě vlonvý vektor $\vec{k}$.

2. Model prázdné mřížky odpovídá modelu téměř volných elektronů, který byl diskutován v sekci 8.7. Periodičnost potenciálu vede na podmínku periodičnosti energetické disperzní závislosti,

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}).$$

Díky tomuto vztahu lze části parabolické disperzní závislosti (8.26), které jsou již mimo 1.BZ, do této první zóny překlopit. Lze říci, že periodičnost krystalu způsobuje periodičnost disperzní závislosti $E(\vec{k})$, kterou je možné celou namapovat do 1.BZ.

3. Dalším logickým krokem je započtení slabého periodického potenciálu.

$$U(\vec{r} + \vec{T}) = U(\vec{r}).$$

Tam, kde se původně paraboly energetických závislostí křížily, dojde ke vzniku zakázaných pásů. Pásy se nechtějí vzájemně křížit a dochází k efektu zvanému *anti-crossing*. Tyto body jsou typicky v bodech vyšší symetrie reciprokého prostoru. Obvykle se jedná buď o střed Γ, nebo kraje 1.BZ. Tento efekt je nádherně vidět v obr. 8.4. Celé energetické spektrum se díky slabému periodickému potenciálu rozdělí na pásy povolených a pásy zakázaných energií.

4. Zde se v našich úvahách dostáváme do centrálního bodu, kde přichází ke slovu Blochův elektron. Ten jsme podrobně probírali již od začátku této kapitoly. Zopakujme vztah pro vlnovou funkci Blochova elektronu (8.2),

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\imath\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{\vec{k}}(\vec{r}), \qquad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Je zřejmé, první část odpovídá vlnové funkce volnému elektronu (8.26). Kdežto periodická část Blochovy vlnové funkce $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ se váže k atomárním orbitalům volného atomu. Z vybraného atomárního orbitalu (např. $f(\vec{r}) = f_{3s}$) můžeme sestrojit tuto funkci podle předpisu (8.25), který odpovídá normování na jednotkový objem. V případě, že zvolíme normování na jeden atom, vypadal by zápis pro krystal složený z N atomů následovně,

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{m}}^{N} \mathrm{e}^{\imath\vec{k}\cdot(\vec{m}-\vec{r})}\, f(\vec{r} - \vec{m}).$$

Toto normování bude výhodné pro výpočet kolem vztahu (10.6).

5. Nyní se od středového bodu začneme posouvat na druhý okraj rozsahu uvažovaných modelů. Následuje model těsné vazby, nebo-li LCAO − lineární kombinace atomárních orbitalů. Pokud má atom 6 nejbližších sousedů, rozštěpí se atomární energetická hladina na pás o šesti stavech. Započtením periodického uspořádání atomů dostaneme disperzní závislost $E(\vec{k})$ a energetické pásy. Metodu těsné vazby budeme diskutovat v sekci 10.3.1, kde pro nejjednodušší 1D případ vyjde,

$$E(k) = E_\mathrm{at} - \beta - 2\gamma\cos(ka).$$

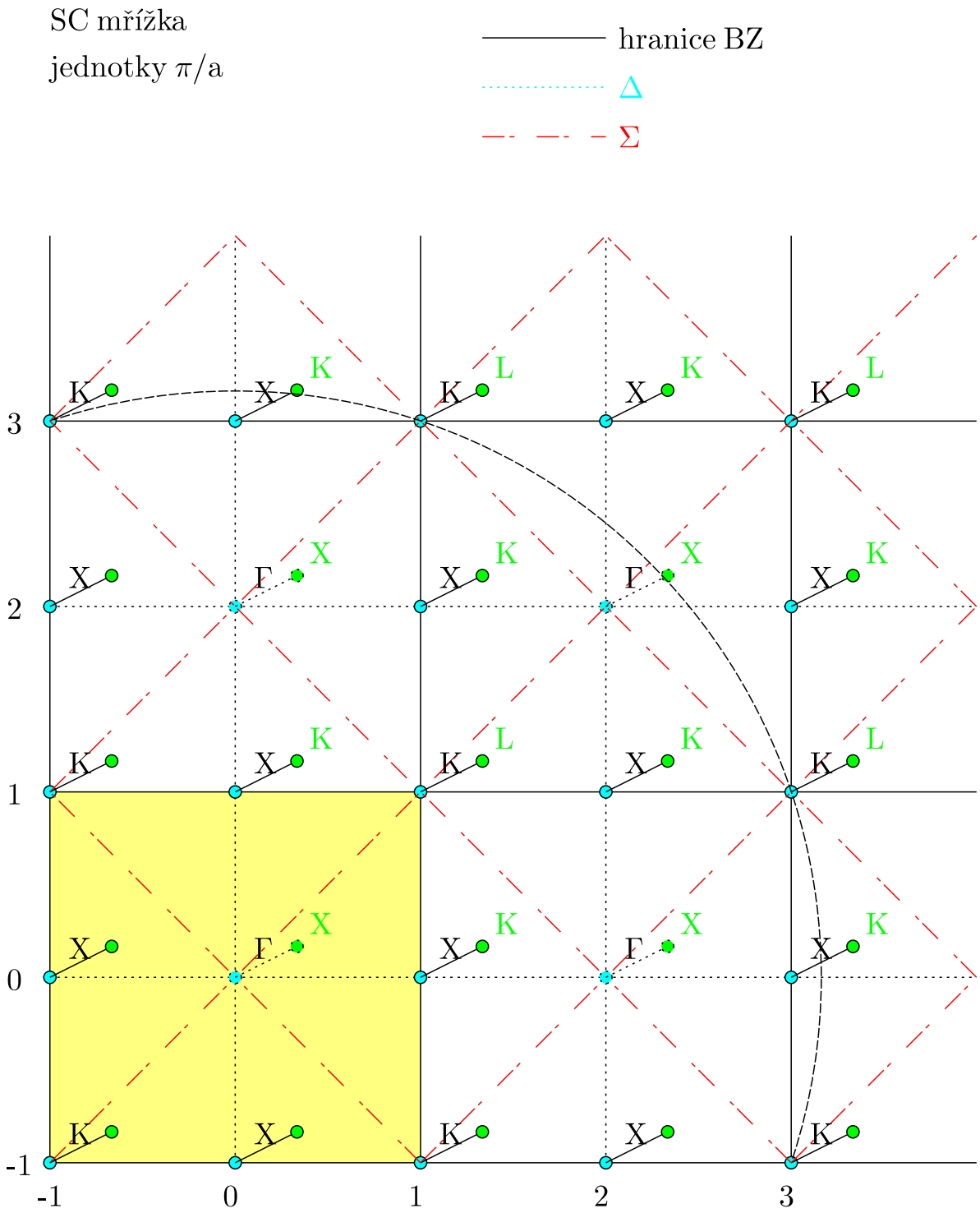
Parametr β určuje posun atomární energetické hladiny a γ udává překryv vlnových funkcí sousedních atomů.

6. Díky symetrii dochází u polovodičů typicky k hybridizaci tetraedrických vazeb. Rozebereme-li krystal a necháme pouze nejbližší sousedy, dostaneme molekulové orbitaly. Originální atomární s a p orbitaly se zkombinují na sp^3 orbitaly, které nám umožňují popsat symetrii vzájemných vazeb v krystalech, která pak odpovídá hustotě elektronů.

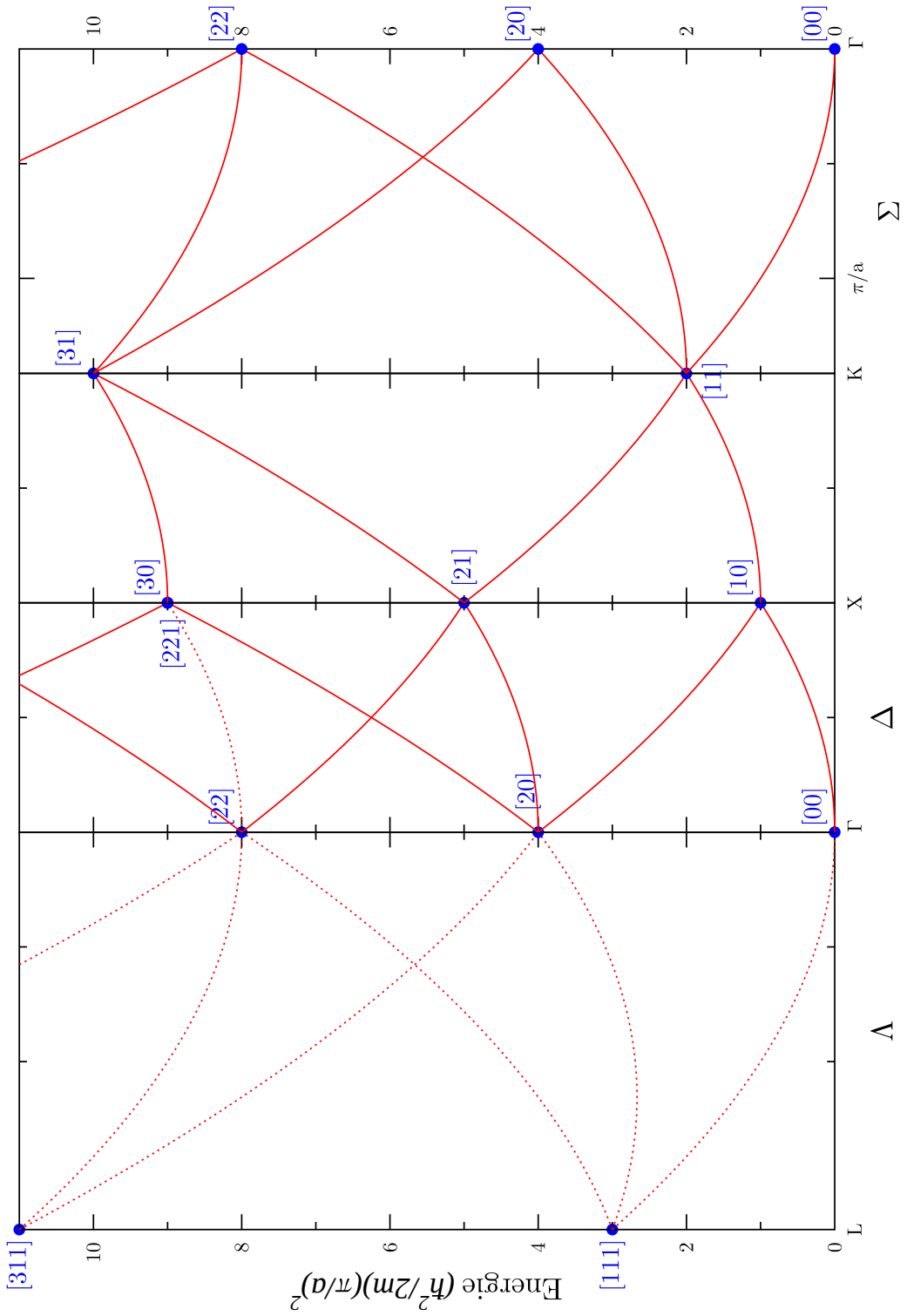
7. Na úplném konci našeho zkoumaného rozsahu jsou volné atomy bez jakékoliv interakce s okolím. Volný atom lze řešit klasicky pomocí Bohrova modelu, viz sekce 1.1.1. Kvantová teorie elektronu v coulombovském potenciálu dává kupodivu stejné energie (1.3) jako Bohrův model,

$$E_n = -\frac{\mathrm{Ry}}{n^2}.$$

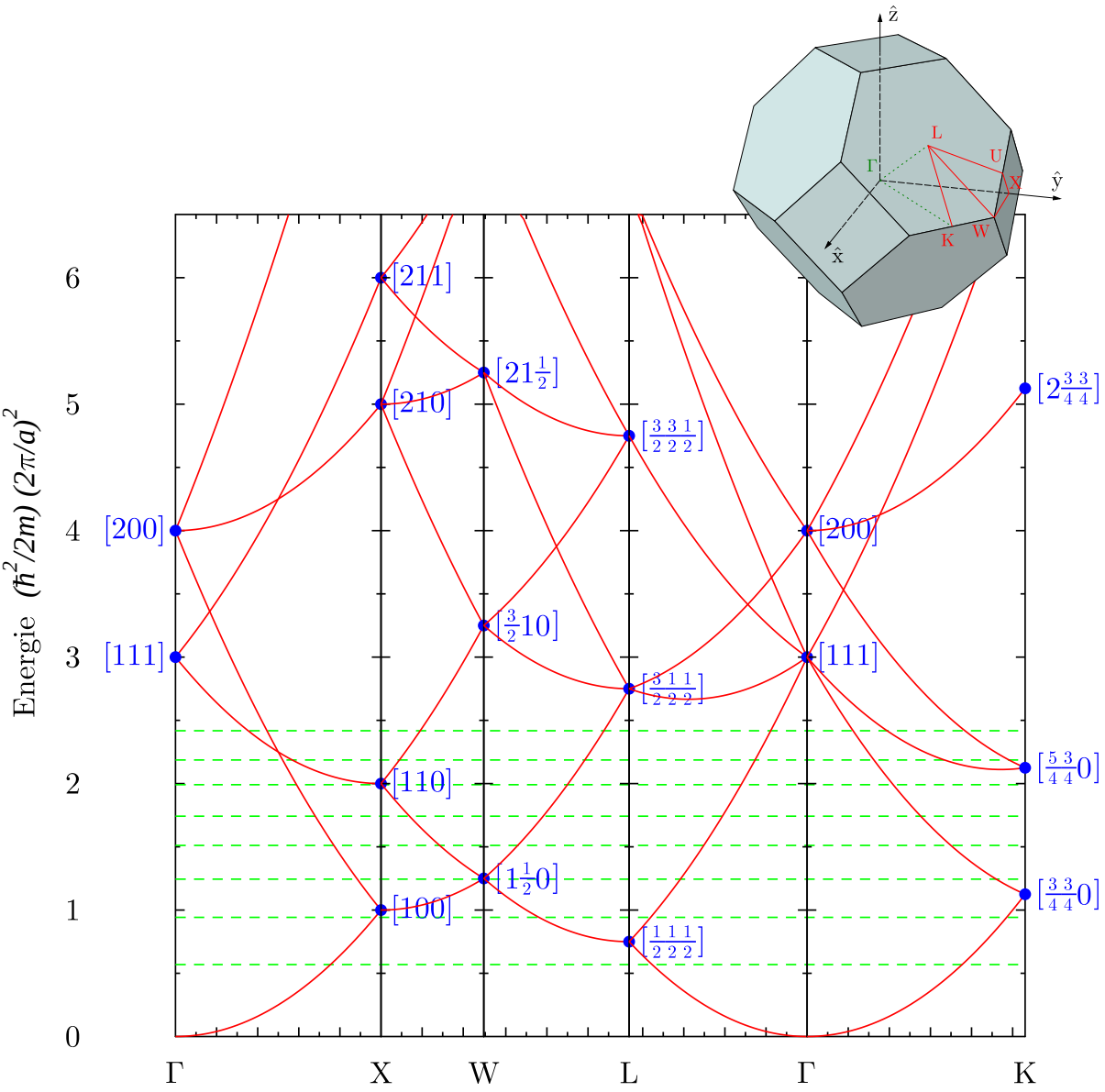
Kvantová teorie ale navíc umožňuje spočítat vlnové funkce, které zapisujeme jako orbitaly $1s$, $2s$, $2p$, atd. Z nich je pak možné napočítat rozložení elektronové hustoty.



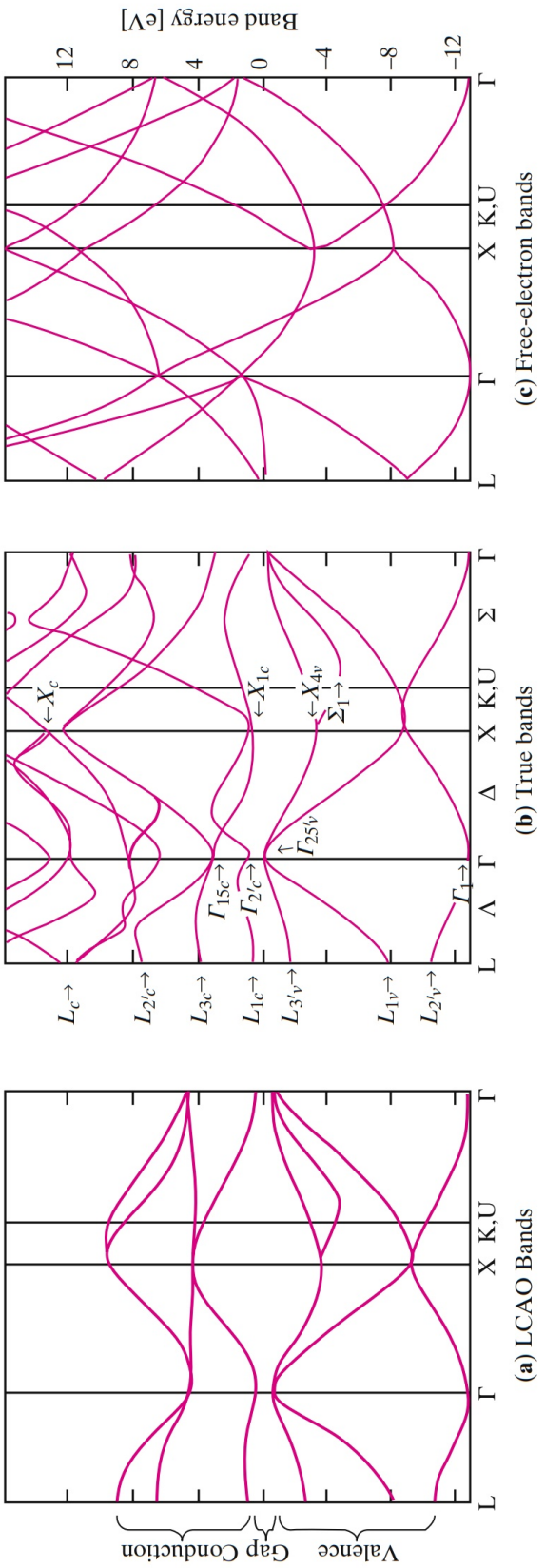
PO. 8.1: Směry a body v periodickém schématu reciproké mřížky ke kubickému krystalu s mřížkou SC. 1.BZ je zvýrazněna žlutě.



PO. 8.2: Redukované energetické schéma pro SC krystal v aproximaci prázdné mřížky. Energetické závislosti ve 2D jsou zobrazeny plnou čarou, pro 3D jsou zobrazeny tečkovaně.



PO. 8.3: Redukované energetické schéma pro FCC krystal v aproximaci prázdné mřížky.



PO. 8.4: Porovnání pásové struktury germania spočítané: a) metodou těsné vazby, b) metodou empirického pseudopotenciálu, c) metodou téměř volných elektronů. Převzato z [14] str. 93.

8.10 Příklady

Př. 8.1: Energie téměř volných elektronů ve čtvercové/kubické mřížce:
(a) Pro jednoduchou čtvercovou 2D mřížku v modelu téměř volných elektronů ukažte, že kinetická energie elektronu v rohu 1.BZ, $\vec{k} = \pi/a(1,1)$, je dvojnásobná než ve středu strany, $\vec{k} = \pi/a(1,0)$. (b) Určete tento poměr pro případ 3D SC mřížky. Kittel, str. 209, př. 1

Nápověda: Využijte obrázky:
(PO. 8.1: Schéma reciproké mřížky ke krystalu SC).
(PO. 8.2: Redukované energetické schéma).

Př. 8.2: Energie téměř volných elektronů v mřížce FCC:
Analogicky s předešlým příkladem uvažujte energetické pásy ve struktuře FCC. Pro připomenutí si zopakujte tvar 1.BZ a (PO. 3.3: Zaplnění reciprokého prostoru).
Výsledek je zobrazen na (PO. 8.3: Energetické pásové schéma FCC).
Komentujte energetické pásy např. ve směru [111]. Právě tady je vidět, že minimum energie nemusí nutně ležet v bodě Γ nebo na hranici zóny. Kittel, str. 209, př. 2

Př. 8.3: Kronigův-Penneyův model:
Využijte vztah pro energii elektronů v KP modelu pevné látky (8.22) odvozený v této kapitole. (a) Nalezněte energii nejnižšího energetického pásu pro $k = 0$ v limitě slabého potenciálu, $P \ll 1$. (b) Pro stejný případ najděte velikost prvního zakázaného pásu pro $k = \pi/a$. Kittel, str. 209, př. 3

Nápověda: Energii budeme normovat na hodnotu na hraně pásu $E_1 = \hbar^2\pi^2/2ma^2$.
(a) V uvedené limitě se nám vztah pro energii (8.22) změní na: $1 - P = \cos(\alpha a) = 1 - (\alpha a)^2/2$.
(b) Zde budeme řešit rovnici: $1 = P\sin(\pi+\xi)/(\pi+\xi) + \cos(\pi+\xi)$.

Řešení: (a) $E/E_1 \approx 2P/\pi^2$, (b) $E_g/E_1 = (E - E_1)/E_1 \approx 4P/\pi^2$.

Př. 8.4: Čtvercová mřížka:
Uvažujte 2D čtvercovou mřížku s krystalovým potenciálem tvaru

$$U(x,y) = -4U\cos(2\pi x/a)\cos(2\pi y/a).$$

Použijte ústřední rovnici a nalezněte velikost zakázaného pásu v bodě $k = (\pi/a, \pi/a)$. Postačí řešit determinant řádu 2×2. Kittel, str. 209, př. 6

Nápověda: Potenciál lze přepsat následovně

$$U(x,y) = -U\sum_{n=1}^{4} \mathrm{e}^{\imath\vec{G}_n\cdot\vec{r}},$$

kde $\vec{G}_n = 2\pi/a(\pm1, \pm1)$. Protože v rohu 1.BZ se budou kombinovat dva členy $C(\vec{k})$ a $C(-\vec{k})$, bude řešení ústřední rovnice

$$E_\pm = \lambda \pm U = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \pm U.$$

Šířka zakázaného pásu bude tedy $2U$.

Př. 8.5: Metoda těsné vazby v 1D:
Při této metodě považujme potenciály jednotlivých atomů za delta funkce. Pevná látka vznikne jako 1D řetízek těchto delta funkcí. Interakce mezi sousedními atomy je zprostředkovaná pouze tunelováním s koeficientem t. Poruchový hamiltonián můžeme zapsat v Diracově symbolice jako

$$\mathcal{H} = -t\sum_l |l+1\rangle\langle l| + |l\rangle\langle l+1|,$$

kde l indexuje atomy na pozici $R_l = la$ a vlnové funkce $|l\rangle$ označují atomární orbital na pozici l-tého atomu.

Řešení: V Diracově symbolice je Schrödingerova rovnice zapsaná jako

$$\mathcal{H}|k\rangle = E_k|k\rangle.$$

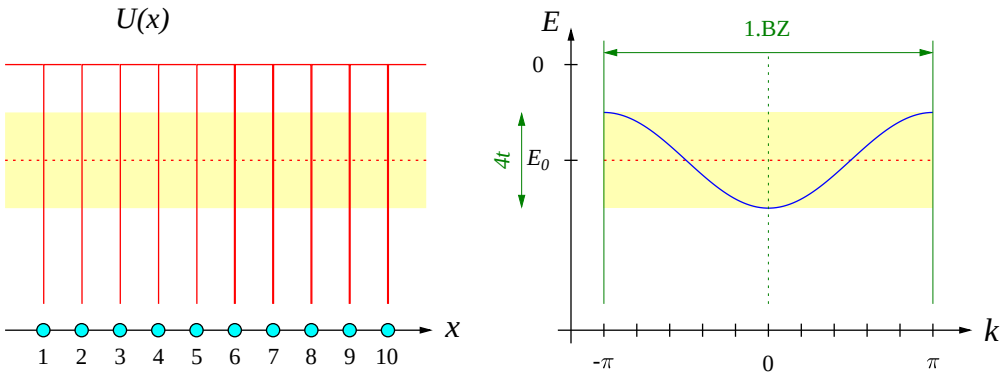
Blochovy vlnové funkce jsou

$$|k\rangle = \sum_l \mathrm{e}^{\imath k l}|l\rangle.$$

Přímým dosazením hamiltoniánu a vlnové funkce do Schrödingerovy rovnice získáme vztah pro energii v energetickém pásu, který vznikne z atomárních energetických hladin

$$E_k = -2t\cos(k), \quad \text{kde} \qquad k \in (-\pi, \pi). \tag{8.27}$$

Nulová hladina energie odpovídá energii atomární hladiny. Tato hladina se díky tunelování podél 1D atomárního řetízku rozšíří na pás šířky $4t$, viz obr. 8.9.



Obr. 8.9: Potenciál deseti δ-funkcí (vlevo) a energetický pás (8.27) vzniklý tunelováním (vpravo).

Př. 8.6: Atom jako δ-potenciál:
Vyřešte Schrödingerovu rovnici pro jednoduchý δ-potenciál v dimenzi 1D, $U(x) = -\lambda\delta(x)$. Nalezněte energii a vlnovou funkci základního stavu. V tomto příkladu používáme delta funkci, která má rozměr 1/Å. Integrací $\delta(x)$ podle souřadnice x dostaneme jedničku. Proto je rozměr λ roven eVÅ.

Řešení: Víme, že hledáme vázaný stav. Mimo δ-funkci se bude vlnová funkce v bariéře přirozeně exponenciálně tlumit. Normovaná vlnová funkce a jí odpovídající energie vázaného stavu má tedy tvar

$$\psi(x) = \sqrt{\kappa}\,\mathrm{e}^{-\kappa|x|}, \qquad E = -\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m}. \tag{8.28}$$

Zintegrujeme Schrödingerovu rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right]_{-\xi}^{\xi} - \int_{-\xi}^{\xi}\mathrm{d}x\,\lambda\delta(x)\psi(x) = \int_{-\xi}^{\xi}\mathrm{d}x\,E\psi(x).$$

Provedeme limitu $\xi \to 0$ a dostaneme

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\left.\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right|_{+} - \left.\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right|_{-}\right) - \lambda\psi(0) = 0.$$

Dosadíme vlnovou funkci (8.28) a její derivace

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(-2\sqrt{\kappa}\kappa) = \lambda\sqrt{\kappa} \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{\hbar^2\kappa}{m}, \quad \kappa = \frac{m\lambda}{\hbar^2}.$$

Tento výsledek můžeme dosadit do výrazu pro energii základního stavu

$$E_0 = -\frac{m}{2\hbar^2}\lambda^2.$$

Tak např. pro $\lambda = 12.4$ eVÅ dostaneme energii základního stavu $E_0 = -10$ eV a parametr $\kappa = 1.6$ Å^{-1}. Pro typickou vzdálenost atomů, $a = 2$ Å, pak dostaneme parametr štěpení z předchozího příkladu: $t = \lambda\kappa\,\mathrm{e}^{-\kappa a} = 0.8$ eV a šířku energetického pásu $4t = 3.2$ eV.

Replika prvního tranzistoru: Tranzistorový efekt byl objeven v Bellových laboratořích týmem pracovníků ve složení William Shockley, John Bardeen a Walter Brattain. Jako den objevu se udává 16. prosinec 1947. Za tento objev získal tříčlenný tým v roce 1956 Nobelovu cenu za fyziku.

John Bardeen je doposud jediná osoba, která získala Nobelovu cenu za fyziku dvakrát. Podruhé to bylo v roce 1972 za BCS teorii supravodivosti. Tu s ním získali ještě Leon Cooper a John Robert Schrieffer.

Převzato z webu WIKIPEDIA: http://en.wikipedia.org/wiki/Transistor

Kapitola 9

Polovodiče

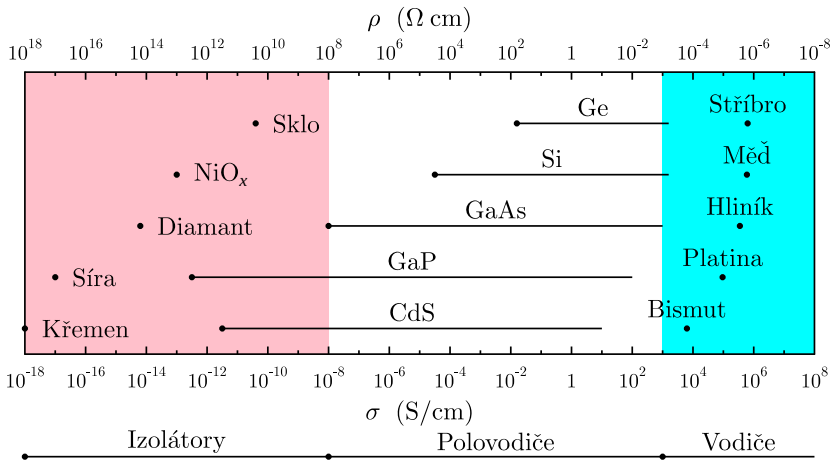
Obsah kapitoly

9.1 Charakteristické vlastnosti polovodičů

Na úvod je dobré si vyjasnit, co je polovodič a jak se liší od kovů a izolátorů. Předpokladem pro polovodičové chování materiálů je kovalentní vazba. Tato vazba má kvantový charakter a vzniká překryvem vlnových funkcí valenčních elektronů sousedních atomů. Tato vazba je tvořena dvojicí elektronů s opačně orientovaným spinem.

Při nízkých teplotách se dokonalý krystal polovodiče bude chovat jako izolátor. Vlastnosti typické pro polovodič vznikají hlavně v důsledku tepelné excitace a vlivem příměsí. Typické polovodiče jsou prvky ze 4. skupiny periodické tabulky prvků (Si, Ge). Ty mají čtyři valenční elektrony, které vytvářejí vazby v tetraedrické hybridizační konfiguraci sp^3. Přestože existují dvě možné prostorové konfigurace tetraedrických vazeb, v krystalech těchto polovodičů se vyskytuje pouze uspořádání typu diamantu. Obě možné konfigurace současně se objevují pouze u amorfních materiálů.

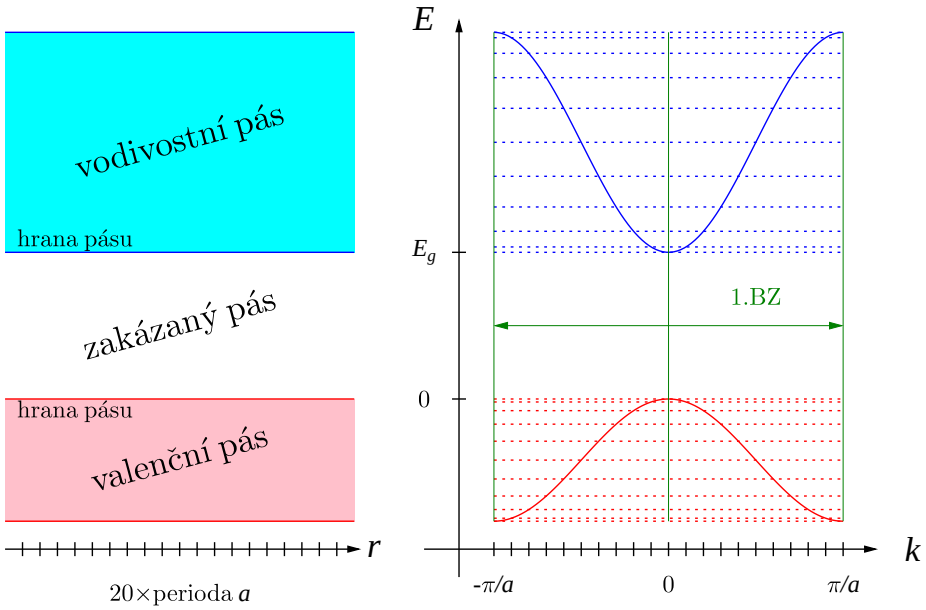
Tetraedrické vazby vytvářejí i binární polovodiče, které můžeme dělit podle čísla sloupců v periodické tabulce následovně. Polovodiče III-V (tři-pět) jsou sloučeniny: GaAs, AlAs, GaN; polovodiče II-VI (dva-šest) jsou sloučeniny: CdTe, HgTe, ZnS. Většina těchto polovodičů vytváří krystaly typu sfalerit. Kovalentní vazba u těchto polovodičů se částečně kombinuje s vazbou iontovou, což vede k polarizaci vazby.



Obr. 9.1: Typické vodivosti, resp. rezistivity izolátorů, polovodičů a kovů při pokojové teplotě. U polovodičů je uveden rozsah, jehož levá krajní hodnota je zdůrazněná tečkou. Ta odpovídá čistému polovodiči bez příměsí.

9.2 Pásová struktura polovodičů

Pro typické polovodiče se udává měrný odpor při pokojové teplotě v rozmezí 10^{-3} až 10^{8} Ωcm. Typické odpory/vodivosti některých materiálů jsou uvedeny v obr 9.1. Pásová struktura v přímém prostoru při teplotě 0 K odpovídá tomu, že poslední zcela obsazený pás je valenční pás. Nad ním je pás zakázaných energií, oddělující vodivostní pás, který je zcela prázdný (obr. 9.2). Plný ani prázdný pás nemůže vést elektrický proud. Při nízkých teplotách jsou proto čisté polovodiče izolátory, nemají volné elektrony a nevedou elektrický proud. S rostoucí teplotou může dojít k vytržení elektronu z některé vazby a tento volný elektron přispívá k vodivosti. V pásové struktuře to odpovídá přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu. Energie potřebná k tomuto přechodu odpovídá právě šířce zakázaného pásu E_g. Hodnoty pro různé materiály jsou zapsány v tab. 9.1. Pomocí pásové struktury je pak navíc možné popsat i to, že k vodivosti přispívá i prázdný stav, který zůstal po vytrženém elektronu ve valenčním pásu a který se nazývá *díra*.

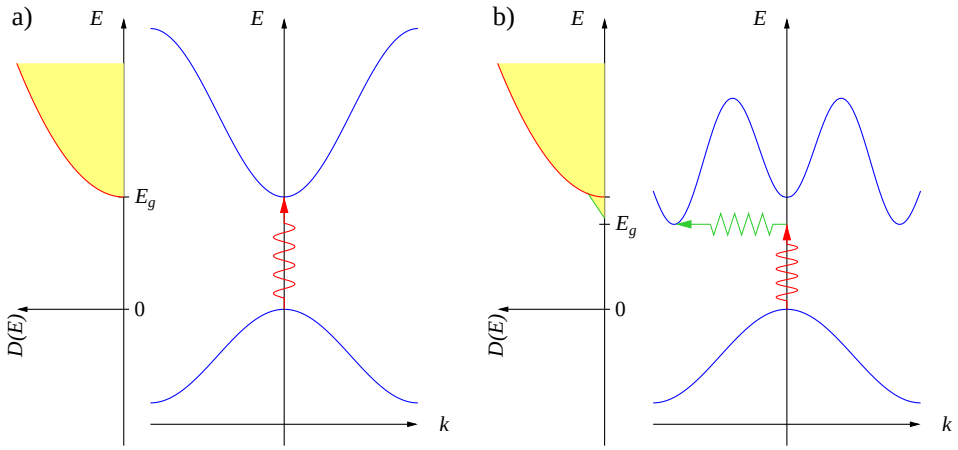


Obr. 9.2: Standardní pásová struktura polovodiče zobrazená v přímém prostoru (vlevo) a disperzní relace v reciprokém prostoru s vyznačenou 1. Brillouinovou zónou (vpravo).

Tab. 9.1: Zakázaný pás typických krystalů při 300 K.

Krystal	C (diamant)	Si	Ge	GaAs
E_g(eV)	5.4	1.14	0.67	1.43

Energie zakázaného pásu E_g polovodičů je typicky kolem 1 eV. Polovodiče dělíme na *přímé* a *nepřímé* podle toho, zda minimum vodivostního pásu leží v k-prostoru nad maximem valenčního pásu. Typické příklady nepřímých polovodičů jsou Si a Ge, typický přímý polovodič je např. GaAs.
(PO. 9.1: Pásová schémata polovodičů Si, Ge, GaAs),
(PO. 9.2: Minima pásové struktury ve vodivostním pásu).



Obr. 9.3: Schéma absorpce fotonu v pásové struktuře a) přímého a b) nepřímého polovodiče. Přechod elektronu mezi pásy je znázorněn červenou šipkou, fonon zelenou šipkou. Žlutě je zakresleno odpovídající spektrum absorpce. V případě nepřímého polovodiče není minimum vodivostního pásu v centru BZ globálním minimem.

K přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu polovodiče může dojít např. při absorpci fotonu. Ve valenčním pásu pak zůstane díra. Protože foton s energií řádově 1 eV má zanedbatelný vlnový vektor, je uvedený přechod vertikální v k-prostoru. Pokud se má uskutečnit přechod elektronu, který není vertikální v k-prostoru, musí se pro splnění zákona zachování hybnosti na přechodu podílet další kvazičástice. Nejčastěji se setkáme s tím, že se využije fonon, který má k tomu vhodné vlastnosti. Fonony mají vlnové vektory pokrývající celou Brillouinovu zónu, naproti tomu jejich typické energie jsou pouze 10 až 30 meV. Typické energetické schéma přechodu elektronu v pásové struktuře přímého a nepřímého polovodiče je zobrazeno v obr. 9.3.

Zákony zachování při absorpci fotonu s vlnovým vektorem $\vec{k}$ a s frekvencí ω_{opt} lze zapsat ve tvaru:

$$\vec{k}(\text{elektron ve vod. p.}) \pm \vec{q}(\text{fonon}) = \vec{k}(\text{foton}) \approx 0; \qquad E_g \pm \hbar\omega(\vec{q}) = \hbar\omega_{\text{opt}}. \tag{9.1}$$

Přechodu se účastní fonon s vlnovým vektorem $\vec{q}$ a s frekvencí $\omega(\vec{q})$. Znaménko $(+)$ platí, pokud v procesu fonon vznikne, znaménko $(-)$ platí, pokud při procesu jeden fonon zanikne.

Obrovský význam polovodičů v dnešní elektronice tkví především v tom, že vlastnosti polovodičů můžeme významně měnit pomocí přidání příměsí jiných prvků, neboli dotováním polovodičů. Jako *vlastní* označujeme ty polovodiče, které jsou nominálně bez příměsí. Polovodiče, které jsou dotované tak, aby v nich převládaly elektrony, resp. díry, označujeme jako *nevlastní* polovodiče n-typu, resp. p-typu.

9.3 Pohybové rovnice elektronu v energetickém pásu

Odvodíme pohybovou rovnici elektronu v energetickém pásu. Protože Blochovy vlnové funkce jsou rozprostřené v celém krystalu, chceme-li popsat elektron, který je lokalizován, musíme ho popsat jako vlnové klubko se středním vlnovým vektorem $\vec{k}$. Ve vlnovém klubku má hodnota k určitý rozptyl, není ostrá. Grupová rychlost tohoto klubka, která odpovídá šíření elektronu v krystalu, je daná derivací $\vec{v}_{\text{g}} = \mathrm{d}\omega/\mathrm{d}\vec{k}$.

Kmitočet ω souvisí s energií podle vztahu $E = \hbar\omega$, a tedy platí

$$\vec{v}_{\mathrm{g}} = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\vec{k}}. \tag{9.2}$$

9.3.1 Elektrické pole

V případě působení vnějšího elektrického pole bude energie předaná elektronu za čas δt rovna elektrické síle násobené dráhou elektronu podle

$$\delta E = \vec{F}\cdot\delta\vec{x} = -e\vec{E}\cdot\vec{v}_{\mathrm{g}}\ \delta t.$$

Pokud přepíšeme diferenciál energie užitím derivace podle k a dosadíme za grupovou rychlost z (9.2), dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\vec{k}}\cdot\delta\vec{k} = -e\vec{E}\cdot\frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\vec{k}}\ \delta t.$$

Snadnou úpravou dostaneme finální tvar pohybové rovnice elektronu

$$\hbar\ \delta\vec{k} = -e\vec{E}\ \delta t \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\hbar\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = \vec{F}.} \tag{9.3}$$

Podle druhého Newtonova zákona pro volný elektron platí, že působící síla se rovná časové změně hybnosti. Tento vztah se dá zapsat pro volný elektron ve tvaru shodném s (9.3). Ale pro elektron vázaný v energetickém pásu polovodiče to má trochu odlišný význam. Zde je disperzní vztah mezi energií a vlnovým vektorem dán vlastnostmi krystalu. Působením vnější síly na elektron dochází k předávání energie jak elektronu, tak i krystalové mřížce. To je popsané právě pohybem elektronu v daném energetickém pásu.

Použijeme-li tvar Blochovy vlnové funkce (8.9) s vlnovým vektorem $\vec{k}$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k}+\vec{G})\ \mathrm{e}^{\imath(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \tag{9.4}$$

můžeme spočítat střední hodnotu operátoru hybnosti elektronu v tomto stavu jako

$$\langle\mathbf{p}_{\mathrm{el}}\rangle = \langle\psi_{\vec{k}}|-\imath\hbar\nabla|\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{G}}\hbar(\vec{k}+\vec{G})|C(\vec{k}+\vec{G})|^2 = \hbar\vec{k}+\hbar\sum_{\vec{G}}\vec{G}|C(\vec{k}+\vec{G})|^2. \tag{9.5}$$

První člen odpovídá hybnosti volného elektronu a druhý člen je zodpovědný za interakci s mřížkou, které se předává impuls po kvantech $\hbar\vec{G}$. Podrobnější rozbor interakce s mřížkou je téma pro pokročilejší učebnice.

Střední hodnotu operátoru hybnosti lze počítat i s použitím zápisu Blochovy vlnové funkce jako součinu rovinné vlny a periodické části $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ve tvaru (8.2). Toto odvození se provádí následovně,

$$\mathbf{p}_{\mathrm{el}}\ \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -\imath\hbar\nabla\left(\mathrm{e}^{\imath\vec{k}\cdot\vec{r}}\,u_{\vec{k}}(\vec{r})\right) = \left(\hbar\vec{k}-\imath\hbar\frac{\nabla u_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}}\right)\psi_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Při výpočtu střední hodnoty tohoto operátoru je potřeba spočítat integrál z $(\imath\hbar\nabla u_{\vec{k}}/u_{\vec{k}})$. Tak získáme výraz pro výpočet hybnosti elektronu z parametrů pásu, ve kterém se tento elektron pohybuje. Tento vztah je důležitý např. pro výpočet proudu

$$\boxed{\mathbf{p}_{\mathrm{el}}\ = \frac{m}{\hbar}\ \nabla_{\vec{k}}E(\vec{k}).} \tag{9.6}$$

Formálně musí být tento výraz ekvivalentní s výsledkem předešlého výpočtu (9.5), což se dá ověřit.

9.3.2 Magnetické pole

Pohybová rovnice (9.3) bude platit stejně i při působení magnetické Lorentzovy síly

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = -e\ \vec{v}\times\vec{B} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = -\frac{e}{\hbar^2}\nabla_{\vec{k}}E\times\vec{B}. \tag{9.7}$$

Za povšimnutí stojí to, že pohybová rovnice vpravo je zapsaná v souřadnicích k-prostoru. Z tvaru této pohybové rovnice můžeme odvozovat následující vlastnosti řešení:

- Při působení magnetického pole se elektron v k-prostoru pohybuje po ploše konstantní energie (kolmo na směr gradientu energetické disperzní závislosti).
- Průmět vlnového vektoru $\vec{k}$ do směru magnetického pole je během celého pohybu konstantní. V reciprokém k-prostoru to představuje pohyb v rovině kolmé na vektor $\vec{B}$ po ploše konstantní energie. V reálném x-prostoru tomu odpovídá pohyb po šroubovici s osou ve směru $\vec{B}$.

9.4 Kvazičástice elektron a díra

9.4.1 Efektivní hmotnost elektronu

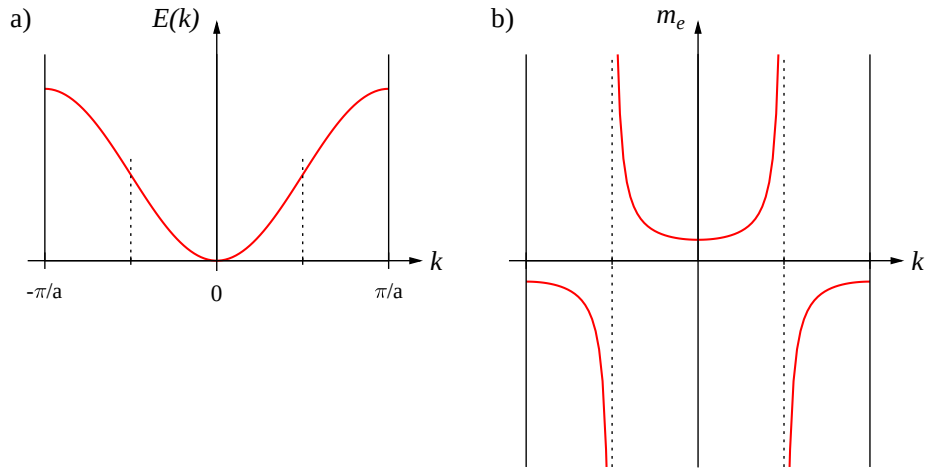
Zderivujeme výraz pro grupovou rychlost (9.2) podle času. Tím získáme vztah pro zrychlení, který budeme dále upravovat, abychom dostali formální podobnost s druhým Newtonovým zákonem

$$\frac{\mathrm{d}\vec{v}_\mathrm{g}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}\nabla_{\vec{k}}E}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar}(\nabla_{\vec{k}}\nabla_{\vec{k}}E)\cdot\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar^2}(\nabla_{\vec{k}}\nabla_{\vec{k}}E)\cdot\vec{F} = \overleftrightarrow{\left(\frac{1}{m^*}\right)}\cdot\vec{F}.$$

Při odvozování jsme za derivaci podle času dosadili pohybovou rovnici (9.3). Nově zavedený tenzor $\overleftrightarrow{\left(\frac{1}{m^*}\right)}$ má význam převrácené hmotnosti a představuje velmi důležitou veličinu: tenzor *reciproké efektivní hmotnosti* s maticovými elementy

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k_\mu \mathrm{d}k_\nu}. \tag{9.8}$$

Podle tohoto vztahu provedeme výpočet efektivní hmotnosti v celé Brillouinově zóně pro nejjednodušší energetický pás zobrazený v obr. 9.4a). Z obr. 9.4b) je zřejmé, že efektivní hmotnost je nespojitá a může být i záporná. Pokud je sledovaný energetický pás vodivostní a je pouze slabě obsazen, elektrony obsadí nejnižší hladiny blízko středu zóny. Pro tyto obsazené stavy lze pokládat efektivní hmotnost za konstantní veličinu.



Obr. 9.4: Výpočet efektivní hmotnosti v jednoduchém energetickém pásu. a) Typický energetický pás, b) efektivní hmotnost elektronů v tomto pásu spočítaná podle (9.8).

Tato efektivní hmotnost umožňuje popsat dynamiku pohybu elektronu v pásu tak, jako by se jednalo o částici s touto hmotností. Efektivní hmotnost je daná tvarem energetického pásu a je jiná než klidová hmotnost volného elektronu. Proto je i Blochův elektron v energetickém pásu kvazičástice. Nyní můžeme provést rozvoj energetické disperzní závislosti kolem minima, jehož polohu si označíme $\vec{k}_0$

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu}\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k_\mu \mathrm{d}k_\nu}\Big|_{\vec{k}_0}(k-k_0)_\mu(k-k_0)_\nu. \tag{9.9}$$

Efektivní hmotnost elektronu v pásu je tedy tenzorová veličina, při působení vnější síly v různých směrech se bude elektron urychlovat různě. Jakýkoliv obecný tenzor ve 3D lze zapsat v diagonálním tvaru, kdy jsou nenulové pouze tři koeficienty.

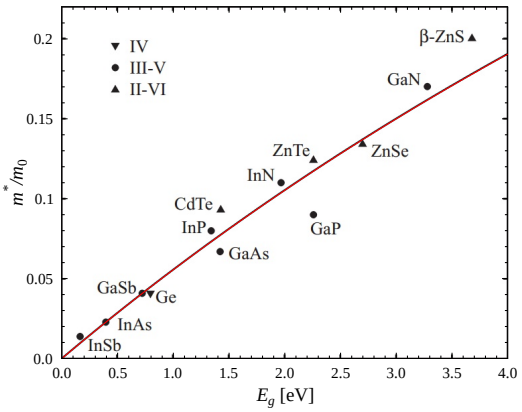
Tab. 9.2: Šířka zakázaného pásu E_g v elektronvoltech a efektivní hmotnosti v jednotkách hmotnosti volného elektronu pro tři typické III-V polovodiče.

materiál	E_g	m_e	m_{lh}	m_{hh}
GaAs	1.52	0.067	0.082	0.45
InAs	0.42	0.023	0.025	0.41
InSb	0.24	0.014	0.016	0.40

Tabulka 9.2 ukazuje efektivní hmotnosti typických III-V polovodičů. Pro ně jsou typické tři vlastnosti: a) efektivní hmotnost elektronů je podobná hmotnosti lehkých děr, b) tyto hmotnosti jsou úměrné šířce zakázaného pásu, c) efektivní hmotnost těžkých děr příliš nezávisí na materiálu. Jednoduchou empirickou závislost efektivní hmotnosti elektronů na šířce zakázaného pásu uvádí Thomas Ihn ve své knize *Semiconductor Nanostruckures*.

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{m_0}\left(1 + \frac{17\,\mathrm{eV}}{E_g}\right).$$

Tato závislost je na obr. 9.5 zakreslena červenou čarou. Je vidět, že tato empirická křivka dobře kopíruje řadu experimentálních bodů.



Obr. 9.5: Typická závislost efektivní hmotnosti elektronů na šířce zakázaného pásu E_g pro různé polovodiče. Pro zobrazení jsou použity tři různé symboly odpovídající stoupající iontovosti polovodičů IV, III-V a II-VI. Převzato z knihy Thomase Ihna[19].

Rozborem vlastností pásové struktury polovodiče zjistíme, že následují výroky musí buď všechny platit, nebo platí všechny výroky negované:

- Elektron se může v pásu snadno urychlovat.
- Elektron má malou efektivní hmotnost.
- Energetický pás má velkou křivost.
- Tento pás má velkou šířku.
- Pás vzniknul díky silné interakci stavů na sousedních atomech.

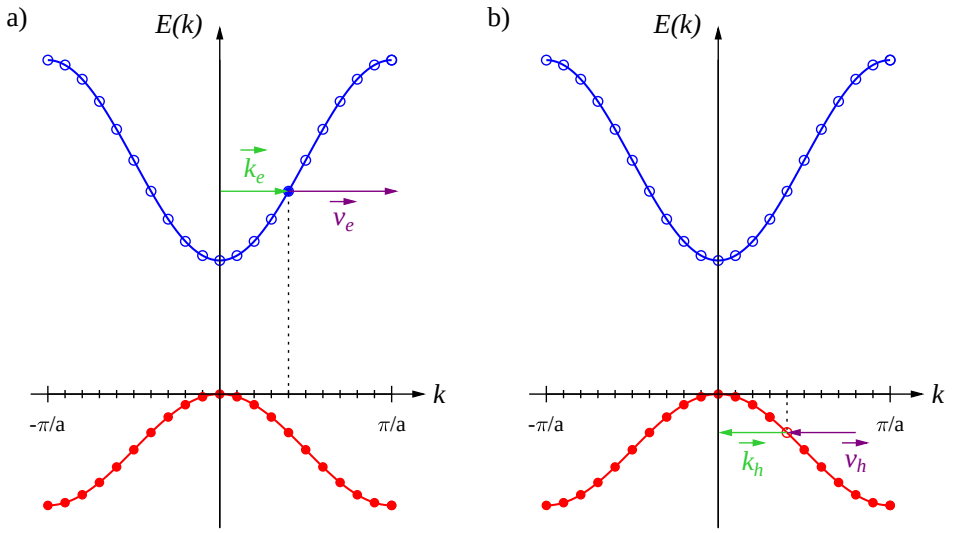
Takto formulované výroky obvykle platí pro vodivostní pás.

9.4.2 Díra jako kvazičástice v obsazeném pásu

Nyní se budeme zabývat případem, kdy je valenční pás prakticky zcela zaplněn. V takovém případě je rychlejší popsat obsazení stavů výčtem prázdných míst (děr), než říkat, které stavy jsou v tomto pásu zaplněné. Dále je vhodné připomenout, že zcela obsazený pás nemůže vést elektrický proud, neboť ke každému stavu s rychlostí $\vec{v}_e$ je obsazen i stav s opačnou rychlostí $-\vec{v}_e$. Suma rychlostí, vlnových vektorů nebo spinů $\vec{s}$ přes stavy v celé Brillouinově zóně musí být díky této symetrii nulová,

$$\sum_{1.\mathrm{BZ}} \vec{v}(\vec{k}) = 0, \qquad \sum_{1.\mathrm{BZ}} \vec{k} = 0, \qquad \sum_{1.\mathrm{BZ}} \vec{s} = 0. \tag{9.10}$$

Obrázek 9.6 ukazuje pro porovnání energetické schéma polovodiče s jedním elektronem ve vodivostním pásu a druhé energetické schéma s jednou dírou ve valenčním pásu. Díra se ve vnějších polích chová tak, jako by měla kladný náboj. Pokud např. přiložíme na polovodič elektrické pole v kladném směru osy $\hat{x}$, elektrony se budou ve valenčním pásu přemísťovat doleva. Díra v pásu se proto bude posouvat opačně, doprava, ve směru pole. Vlastnosti díry se dají odvodit z vlastností elektronů v daném pásu s využitím sumačních pravidel (9.10).



Obr. 9.6: Energetický pas a) s jedním elektronem, b) s jednou dírou.

Tab. 9.3: Parametry díry na základě vlastností elektronu chybějícího ve valenčním pásu.

kvazičástice	náboj	hmotnost	energie	k-vektor	rychlost	spin
elektron	$-e$	$m_e < 0$	E_e	$\vec{k}_e$	$\vec{v}_e$	$\vec{s}_e$
díra	$+e$	$m_h = -m_e > 0$	$E_h = -E_e$	$\vec{k}_h = -\vec{k}_e$	$\vec{v}_h = \vec{v}_e$	$\vec{s}_h = -\vec{s}_e$

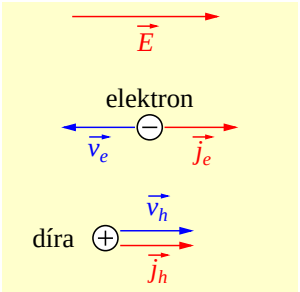
V tab. 9.3 jsou sepsány všechny parametry díry na základě vlastností elektronu chybějícího ve valenčním pásu. Všechny tyto vztahy spolu souvisí a budeme je pouze krátce komentovat. Uvažujme nejdříve energii díry, čím níže je díra ve valenčním pásu, tím výše jsou stavy obsazené elektrony a celková energie je vyšší. Energie díry tedy roste směrem dolů v obr. 9.6b). Protože díry mají stejně jako elektrony poločíselný spin, musí se řídit Fermiho-Diracovou statistikou (7.5). Distribuční funkce pro díry je daná jako pravděpodobnost, že stav není obsazen elektronem, takže

$$f_h(E) = 1 - f_e = 1 - \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_\mathrm{B}T}+1} = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\mu-E)/k_\mathrm{B}T}+1}. \tag{9.11}$$

Pokud u této distribuční funkce otočíme znaménko energie $E_h = -E_e$, dostaneme obvyklý výraz pro Fermiho-Diracovo rozdělení. Vztah pro vlnový vektor a spin díry vychází přímo z (9.10), vztah pro rychlost odvodíme z celkového proudu

$$\vec{j} = -e\sum_{\vec{k}\neq\vec{k}_e}\vec{v}_e = -e\left(\sum_{1.BZ}\vec{v}_e - \vec{v}_e\right) = e\vec{v}_e.$$

Zcela zaplněný pás s jednou dírou s vlnovým vektorem $\vec{k}_e$ a s rychlostí elektronu $\vec{v}_e$ způsobuje proud, který je ekvivalentní jedné díře s kladným nábojem $+e$ a rychlostí $v_h = v_e$. Nakonec připomeňme ještě efektivní hmotnosti. Označíme si efektivní hmotnost elektronů m_e a efektivní hmotnost děr m_h. V důsledku otočení znaménka energie pro díry bude i opačné znaménko u efektivní hmotnosti $m_h = -m_e$. Jak je patrné z obr. 9.4b), díry u vrcholu valenčního pásu budou mít kladnou efektivní hmotnost. Díky tomuto zavedení jsou efektivní hmotnosti elektronů i děr kladné veličiny. Jak ukazují červené šipky v obr. 9.7, elektrický proud generovaný elektrony i dírami je vždy ve směru elektrického pole $\vec{E}$.



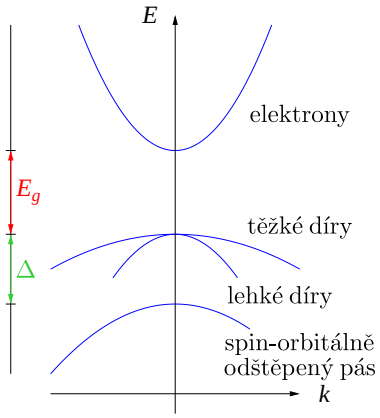
Obr. 9.7: Pohyb elektronu ve vodivostním pásu a díry ve valenčním pásu pod vlivem elektrického pole E. Přestože rychlosti obou kvazičástic směřují v opačných směrech, elektrický proud způsobený oběma kvazičásticemi směřuje ve směru elektrického pole.

Zavedení díry způsobem představeným v této sekci musí být konzistentní. Směr vlnového vektoru a rychlosti musí být kolineární. Jako cvičení je vhodné si provést rozbor příkladu optické excitace elektronu z valenčního do vodivostního pásu pro $\vec{k} \neq 0$, při kterém musí platit zákon zachování energie, k-vektoru i spinu.

V následujícím rámečku shrneme všechny důležité rovnice popisující dynamiku kvazičástice v energetickém pásu:

$$\boxed{\vec{v} = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}} E, \qquad \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k_\mu \mathrm{d}k_\nu}, \qquad \hbar\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = \vec{F}, \qquad \frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = \overleftrightarrow{\left(\frac{1}{m^*}\right)} \cdot \vec{F}.} \tag{9.12}$$

9.4.3 Disperzní relace v okolí středu 1.BZ

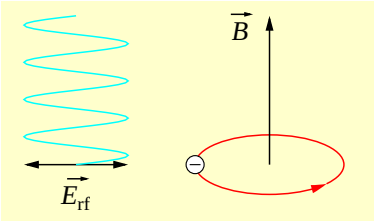


Obr. 9.8: Zjednodušené pásové schéma polovodiče s jedním elektronovým vodivostním pásem a třemi děrovými pásy ve valenčním pásu. Pásy jsou uvažovány v parabolické aproximaci podle (9.9), E_g – šířka zakázaného pásu, Δ – spin-orbitální štěpení.

Pásová schémata tří typických polovodičů jsou zobrazena na konci kapitoly, (PO. 9.1: Pásová schémata Si, Ge, GaAs). Vybereme si GaAs, který je přímý polovodič, a popíšeme základní rysy jeho energetických pásů. Při obvyklých výpočtech vlastností polovodičů není nutné znát globální disperzní relace v celé BZ, ale stačí charakterizovat energetické pásy v okolí extrémů pásu. Zjednodušené pásové schéma typického přímého polovodiče obsahuje čtyři energetické pásy, jak je to zobrazeno na obr. 9.8. Zakázaný pás šířky E_g odděluje obsazené stavy ve valenčním pásu a prázdné stavy ve vodivostním pásu. Vodivostní pás vzniká z atomárních s hladin, a proto je pouze jeden. Valenční pás vzniká z atomárních p hladin (p_x, p_y, p_z), a proto jsou ve valenčním pásu tři děrové pásy. Pás lehkých děr a pás těžkých děr mají společné maximum na vrcholu valenčního pásu. Díky interakci spinu s orbitálním momentem děr je třetí děrový pás posunutý k nižším energiím. Tento posun se označuje jako spin-orbitální štěpení Δ. Typické pásové schéma polovodiče tedy obsahuje čtyři energetické pásy, které mají rozlišné křivosti a tedy i efektivní hmotnosti odpovídajících kvazičástic (elektrony, lehké díry, těžké díry a díry ve spin-orbitálně odštěpeném pásu).

9.4.4 Měření efektivní hmotnosti v polovodičích

Ještě jednou zopakujme, že elektron i díra v polovodiči jsou kvazičástice. Mohou existovat pouze v krystalu, ale ne mimo něj. Nesmíme si je plést s elementárními částicemi, jako je volný elektron nebo pozitron. Efektivní hmotnost elektronů je např. v GaAs pouze 0.067 m_0.



Obr. 9.9: Geometrie uspořádání experimentu pro měření cyklotronové rezonance. Vysokofrekvenční elektrické pole $\vec{E}_{\mathrm{rf}}$ osciluje ve směru kolmém na směr statického magnetického pole $\vec{B}$.

Efektivní hmotnost se zavádí pro popis stavů blízko hrany pásu, kdy má smysl použít parabolickou aproximaci energetického pásu. Tenzor efektivní hmotnosti lze měřit pomocí magnetického pole $\vec{B}$. No-

sitelé proudu se pohybují po spirálách s osou podél směru magnetického pole. Budeme uvažovat např. měření efektivní hmotnosti elektronu. Podobně, jako jsme to odvozovali pro elektrony v kovu, využijeme podmínky rovnováhy sil působících na elektron při kruhovém pohybu. Stejně jako v kapitole o kovech (v sekci 7.9) dojdeme k výrazu pro cyklotronovou frekvenci

$$\boxed{\omega_c = \frac{eB}{m^*}.} \tag{9.13}$$

V experimentálním uspořádání podle obr. 9.9 máme studovaný vzorek umístěný v magnetickém poli $\vec{B}$. Elektrony budou v tomto vzorku vykonávat pohyb po kružnici. Pokud na vzorek bude působit vysokofrekvenční elektrické pole polarizované ve směru kolmém na magnetické pole s rezonanční frekvencí ω_c, bude se směr elektrického pole měnit ve fázi stejně jako složka rychlosti elektronu. Dojde tedy k rezonanční absorpci energie. Uveďme jednoduchý příklad elektrického pole s frekvencí $\nu = 24$ GHz. Tomu odpovídá úhlová frekvence $\omega = 1.5 \times 10^{11}$ s^{-1} a energie $E = \hbar\omega_c \approx 0.1$ meV. Vlnová délka odpovídajícího fotonu je přibližně 10 mm. Pro typickou efektivní hmotnost 0.1 m_0 pak podle (9.13) dostaneme, že budeme pro tento experiment potřebovat magnetické pole o intenzitě 0.085 Tesla (850 Gauss).

9.5 Koncentrace vlastních nositelů

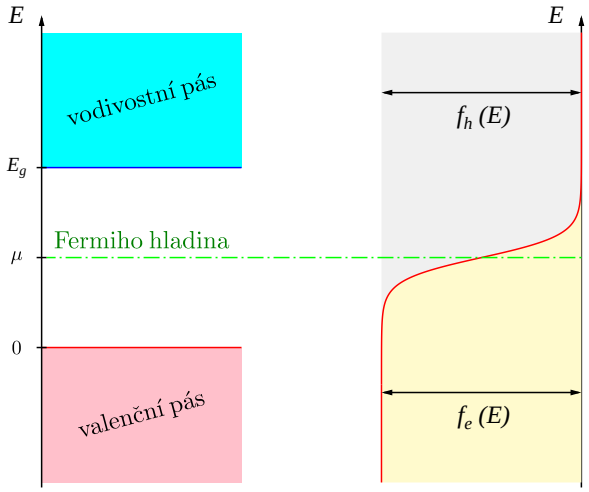
Odvodíme si koncentraci elektronů a děr v polovodiči s danou šířkou zakázaného pásu a při dané teplotě.

Pozor: *U polovodičů se název chemický potenciál μ nepoužívá. Místo něj se používá termín Fermiho mez, přestože byla původně tato mez definována pouze pro teplotu absolutní nuly.*

Tato Fermiho mez nechť leží v zakázaném pásu, jak to ukazuje obr. 9.10. Pro elektrony excitované přes zakázaný pás do vodivostního pásu dostaneme jejich koncentraci integrací přes celý vodivostní pás:

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{V}\int_{E_g}^{\infty} \mathcal{D}_e(E)\, f_e(E)\, \mathrm{d}E = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{\mu/k_\mathrm{B}T} \int_{E_g}^{\infty} \sqrt{E - E_g}\, \mathrm{e}^{-E/k_\mathrm{B}T}\, \mathrm{d}E \\ &= 2\left(\frac{m_e k_\mathrm{B} T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{(\mu - Eg)/k_\mathrm{B}T} = n_0\, \mathrm{e}^{(\mu - Eg)/k_\mathrm{B}T}. \end{aligned} \tag{9.14}$$

Pro hustotu stavů jsme použili vztah (7.13), Fermiho-Diracovo rozdělení pro obsazení hladin elektrony jsme za podmínky ($E - \mu \gg k_\mathrm{B}T$) nahradili pouze Boltzmannovým faktorem $\mathrm{e}^{-(E-\mu)/k_\mathrm{B}T}$ (viz dodatek B). Parametr n_0 představuje efektivní počet stavů ve vodivostním pásu při dané teplotě, $n(\mu = Eg) = n_0$.



Obr. 9.10: Vlevo: zjednodušené pásové schéma polovodiče s Fermiho hladinou ve středu zakázaného pásu. Vpravo: Fermiho-Diracovo rozdělení, žlutě je znázorněno rozdělení pro elektrony a šedivě pro díry.

Zcela analogicky bychom mohli postupovat při výpočtu koncentrace děr ve valenčním pásu,

$$p = \frac{1}{V}\int_{-\infty}^{0} \mathcal{D}_h(E)\, f_h(E)\, \mathrm{d}E = 2\left(\frac{m_h k_\mathrm{B} T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\mu/k_\mathrm{B}T} = p_0\, \mathrm{e}^{-\mu/k_\mathrm{B}T}. \tag{9.15}$$

Toto je velmi zajímavý výsledek. Pokud vynásobíme koncentraci elektronů a děr, získáme hodnotu, která není závislá na poloze Fermiho meze, ale závisí pouze na šířce zakázaného pásu

$$np = 4\left(\frac{k_\mathrm{B}T}{2\pi\hbar^2}\right)^3 (m_e m_h)^{3/2}\ \mathrm{e}^{-E_g/k_\mathrm{B}T} \tag{9.16}$$

Hodnota násobku np tedy nezávisí na dopování polovodiče. Tato relace se nazývá *zákon působení aktivních hmotností*. Pro kompenzovaný (intrinsický) polovodič je $n_i = p_i = \sqrt{np}$. Pokud vlivem dopování na n-typ zvýšíme koncentraci elektronů o tři řády, pak je to na úkor děr, jejichž koncentrace bude zase o tři řády nižší proti případu nedopovaného polovodiče.

Podmínka $n/p = 1$ musí platit pro intrinsický polovodič nezávisle na teplotě. Přímým dosazením pak dostaneme vztah pro teplotní závislost polohy Fermiho meze pro nedopovaný polovodič,

$$\mu(T) = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_\mathrm{B}T \ln\frac{m_h}{m_e}. \tag{9.17}$$

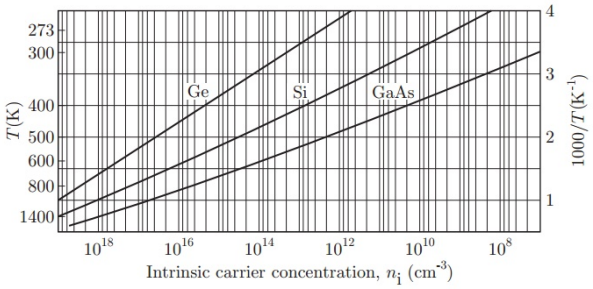
Při zvyšování teploty od absolutní nuly se začne Fermiho mez posouvat od poloviny zakázaného pásu k pásu s lehčími nositeli proudu (obvykle stoupá, posouvá se za elektrony ve vodivostním pásu).

Koncentraci elektronů n a děr p v polovodiči určuje zákon působení aktivních hmotností. Násobek np nezávisí na konkrétním dopování, mění se pouze poměr obou druhů nosičů. Těžké díry mají z definice větší efektivní hmotnost než lehké díry. Pás těžkých děr je tedy plošší a mají u hrany valenčního pásu mnohem vyšší hustotu stavů. Pokud lehké díry při výpočtu mezipásových přechodů úplně ignorujeme, neuděláme velkou chybu, ale podstatně zjednodušíme výpočet.

Budeme-li chtít vyjádřit teplotní závislost koncentrace nosičů proudu, vyjdeme ze vztahů (9.14) a (9.15). Násobek np je úměrný efektivnímu počtu stavů ve vodivostním pásu n_0, počtu stavů ve valenčním pásu p_0 a exponenciele. Všechny tyto tři části jsou závislé na teplotě. Efektivní počty stavů jsou úměrné teplotě v mocnině 3/2. Proto vychází celková teplotní závislost následovně,

$$np \propto n_0 p_0\, \mathrm{e}^{-E_g/k_\mathrm{B}T} \propto T^3\, \mathrm{e}^{-E_g/k_\mathrm{B}T}. \tag{9.18}$$

Teoreticky napočítaná teplotní závislost intrinsické koncentrace elektronů tří druhů čistých polovodičů je v obr. 9.11.



Obr. 9.11: Teplotní závislost koncentrace elektronů pro tři různé polovodiče [21].

9.5.1 Elektrická vodivost

Budeme postupovat analogicky jako v sekci 7.8. Při výpočtu elektrické vodivosti musíme na rozdíl od kovů započítat dva nosiče proudu (elektrony a díry). Protože vlastnosti obou nosičů se liší, je třeba si definovat novou charakterizující veličinu *pohyblivost*. Tato kladná veličina se definuje vztahem

$$\mu = \frac{|v|}{E}. \tag{9.19}$$

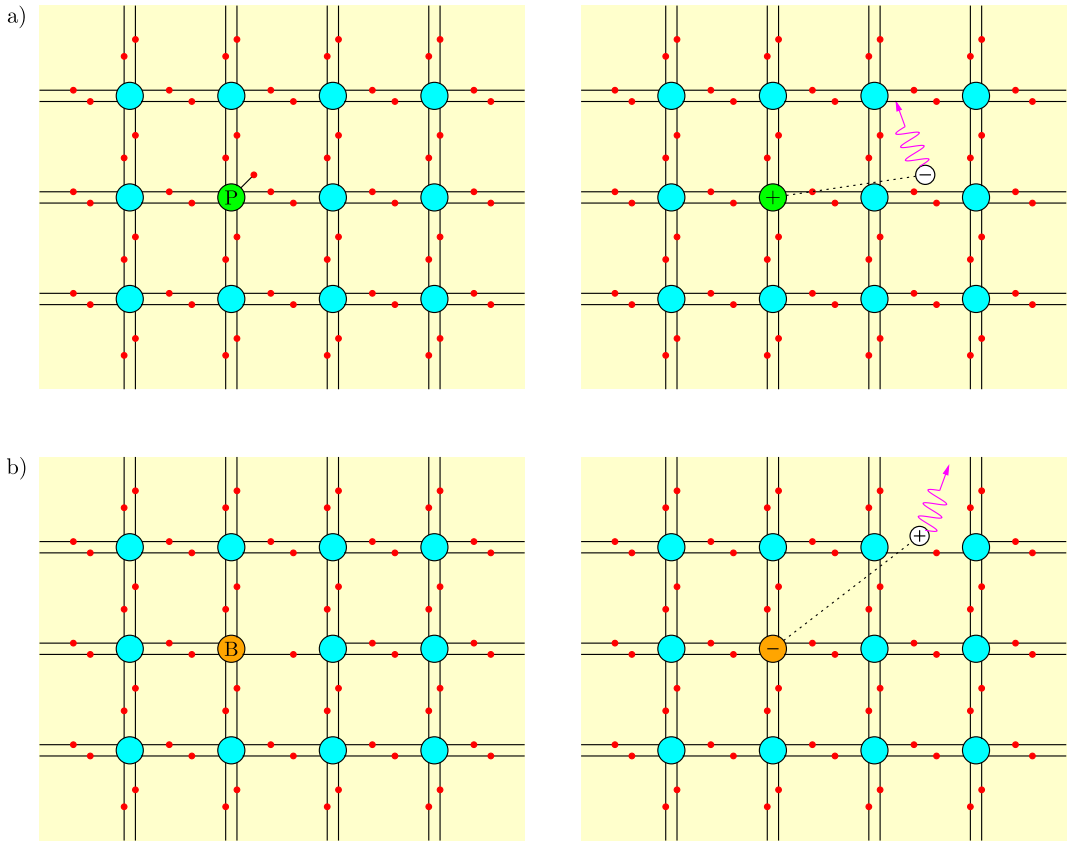
Pohyblivost je střední driftová rychlost nositelů pod vlivem jednotkového pole ($E = 1$ V/cm). Využijeme vztah (7.26) a můžeme rovnou zapsat pohyblivosti elektronů a děr za pomoci jejich efektivních hmotností a relaxačních dob

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e}, \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h}. \tag{9.20}$$

Celkovou elektrickou vodivost polovodiče pak můžeme zapsat jako součet dvou příspěvků,

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h). \tag{9.21}$$

9.6 Příměsová vodivost nevlastních polovodičů



Obr. 9.12: Ionizace příměsí v křemíku: a) fosfor jako donor, b) bór jako akceptor. Vlevo je zakreslen základní energetický stav, vpravo je excitovaný stav, t.j. ionizovaná příměs a volná částice v energetickém pásu. Fialová šipka naznačuje volný pohyb kvazičástice v pásu.

Jak jsme ukazovali na začátku této kapitoly na obr. 9.1, lze elektrické vlastnosti polovodiče řádově měnit dopováním[1]. To se provádí tak, že se do teoreticky ideální mřížky polovodiče umístí atomy příměsí. Příměsi se dělí na dvě základní skupiny: *donory* a *akceptory*. Jako typický příklad můžeme uvést křemíkový polovodič. Příměs třímocného prvku, jako je bór nebo hliník, se v křemíku chová jako akceptor, kdežto příměs pětimocného prvku, jako je fosfor, se chová jako donor. U III-V polovodičů závisí charakter příměsi na pozici v mřížce. Donorem v GaAs může být Si na místě Ga, nebo Te na pozici As. Jako akceptor by v GaAs působilo Be na místě Ga, nebo Si na pozici As.

Nejlépe je možné si toto chování vysvětlit pomocí ionizace příměsí zakreslené na obr. 9.12. Nejprve budeme uvažovat případ donorového atomu fosforu. Jeho čtyři valenční elektrony tvoří tetraedrické koordinační vazby se sousedními atomy křemíku. Poslední pátý elektron je slabě vázán, a pokud dojde např. k tepelné excitaci, uvolní se do volného stavu, kterým je stav ve vodivostním pásu. V krystalové mřížce zůstane ionizovaný iont P^+. Zcela zaplněný valenční pás nemusíme uvažovat a na systém kladného iontu a volného elektronu se můžeme dívat jako na modifikovaný atom vodíku, jehož řešení je tématem základních učebnic kvantové mechaniky [11]. Vliv okolního prostředí se započítá relativní permitivitou ε. Analogie s atomem vodíku nám umožňuje ihned napsat vazebnou energii základního stavu tohoto systému, kdy je elektron na $1s$ vázané hladině v potenciálu iontu atomu fosforu

$$E_d = \frac{e^4 m_e}{2(4\pi\varepsilon\varepsilon_0\hbar)^2} = \frac{13.6}{\varepsilon^2}\frac{m_e}{m_0}\ \text{eV}. \tag{9.22}$$

Protože elektron se při excitaci uvolňuje z atomu fosforu do vodivostního pásu, nachází se jemu odpovídající příměsová hladina v zakázaném pásu, a to přesně na energii o hodnotu E_d pod hranou vodivostního

[1] V některých textech se používají alternativní termíny jako dotování nebo legování.

pásu, viz obr. 9.13a). Vázaný stav elektronu můžeme co do rozměrů charakterizovat pomocí modifikovaného Bohrova poloměru,

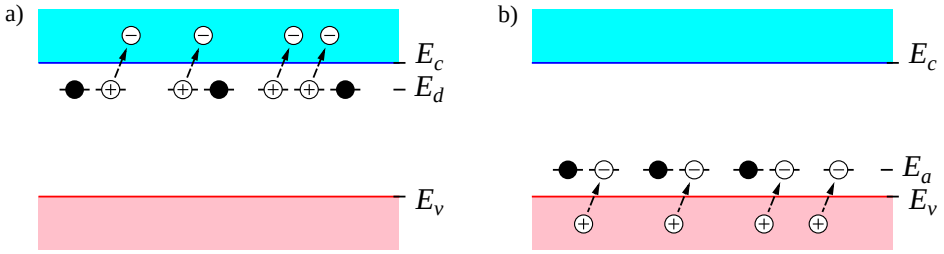
$$a_d = \frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\hbar^2}{e^2 m_e} = 0.53\,\varepsilon\,\frac{m_0}{m_e}\ \text{Å}. \tag{9.23}$$

Tento poloměr udává střední vzdálenost elektronu od donoru na stabilní hladině. Kupodivu tento poloměr bývá větší než meziatomární vzdálenosti. Vazebné energie a Bohrovy poloměry pro donory u typických polovodičů jsou uvedeny v tab. 9.4.

Tab. 9.4: Parametry donorů u typických polovodičů. Je zřejmé, že takto napočítané parametry donorů závisí pouze na materiálu polovodiče a nezávisí na konkrétní příměsi.

Krystal	Si	Ge	GaAs
m_e/m_0	0.2	0.1	0.067
ε	11.7	15.8	12.85
E_d(meV)	20	5.5	5.5
a_d(nm)	3	8	10

Nyní se věnujme akceptorům, u nichž je situace obdobná. Bór v základním stavu má pouze tři valenční elektrony. Při doplnění čtvrtého elektronu vznikne záporný iont, který má propojené koordinační vazby na všechny sousední křemíky. Tento doplněný elektron pak ale musí chybět někde jinde ve valenčním pásu. Protože k přechodu elektronu na atom bóru je potřeba dodat energii, bude mít vázaný akceptorový stav hladinu v zakázaném pásu, a to o excitační energii nad vrcholem valenčního pásu, viz obr. 9.13b). Na proces excitace se lze dívat také tak, že elektron přejde na akceptor a vzniká díra ve valenčním pásu.



Obr. 9.13: Ionizace příměsí v polovodiči: a) n-typ s donory, b) p-typ s akceptory. Energie E_v a E_c označují hranu valenčního, resp. vodivostního pásu.

Je dobré si uvědomit rozdíl mezi vodivými stavy (elektrony ve vodivostním pásu, díry ve valenčním pásu) a vázanými stavy. Stavy donorů a akceptorů jsou v krystalu lokalizované a nemohou tedy přímo přispívat k vodivosti. K vodivosti přispívají tím, že poskytují slabě vázané nosiče, které je možné snadno excitovat do pásů. Donory a akceptory tedy vytvářejí povolené hladiny v zakázaném pásu polovodiče. Fermiho mez se v dopovaném polovodiči nachází v blízkosti této příměsové hladiny. Pásové schéma typického dopovaného polovodiče je zobrazeno na obr. 9.13. Základní polovodičová součástka – dioda – vznikne, pokud máme polovodič dopovaný v jedné polovině krystalu na n-typ a ve druhé polovině na p-typ. Teoreticky si to můžeme představit tak, že dva kusy polovodiče v obr. 9.13 přitiskneme k sobě. Takto se ale reálné polovodičové součástky nevyrábějí. Diodě a p-n přechodu se bude podrobněji věnovat kapitola 12.

Pokud je koncentrace dopování vysoká, $N_d > 1/a_d^3$, dochází k přeskokům elektronů přímo mezi příměsemi bez využití pásů polovodiče. Tento degenerovaný polovodič je potom vodivý i za velmi nízkých teplot. Poloha Fermiho meze se s teplotou moc nemění a degenerovaný polovodič se chová elektrický podobně jako špinavý kov. S tímto tématem souvisí i př. 9.3.

9.6.1 Teplotní ionizace donorů a akceptorů

Jak jsme již upozorňovali, dopování polovodičů se používá pro změnu koncentrace volných nosičů proudu v polovodiči. Proto si nyní uvedeme vztah pro nízkoteplotní koncentraci elektronů ve vodivostním pásu pro n-dopovaný polovodič. Teplotní závislost této koncentrace je řešena v př. 9.4 na konci této kapitoly.

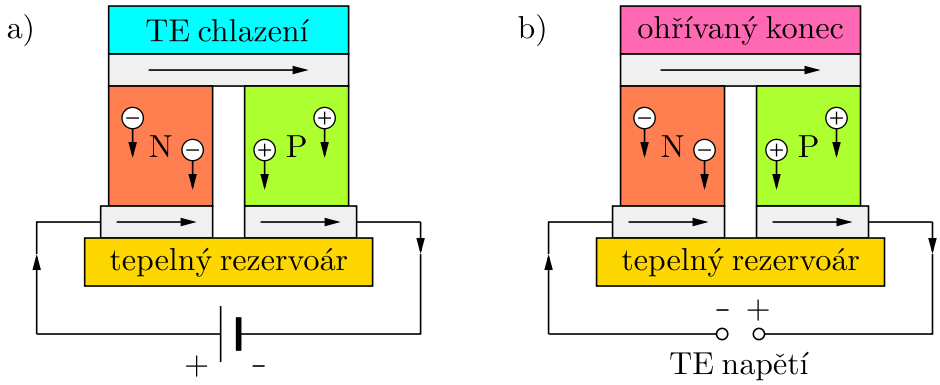
$$n = (n_0 N_d)^{1/2}\,\mathrm{e}^{-E_d/2k_\mathrm{B}T}, \qquad n_0 = 2\left(\frac{m_e k_\mathrm{B} T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}, \tag{9.24}$$

kde N_d je koncentrace donorů v polovodiči a n_0 je efektivní koncentrace stavů ve vodivostním pásu.

Na první pohled by se mohlo zdát, že čím větší bude koncentrace donorů v polovodiči, tím větší bude koncentrace vodivostních elektronů ve vodivostním pásu a tím větší bude elektrická vodivost polovodičového materiálu. Přítomnost ionizovaných příměsí v mřížce ale způsobuje snížení pohyblivosti elektronů, které se na nabitých iontech rozptylují, což vede ke zkrácení relaxační doby. U všech polovodičů je jedním rozptylovým mechanismem rozptyl na fononech. Ten je ale dominantní u čistých polovodičů a za vyšších teplot. Rozptyl na fononech se dá potlačit ochlazením vzorku. Naproti tomu rozptyl na příměsích nezávisí na teplotě. Za nízkých teplot je možný rozptyl i na neutrálních příměsích, u vyšších teplot převládá Rutherfordův rozptyl na nabité příměsi.

Vliv ionizovaných atomů příměsí na vodivost se u některých polovodičových součástek dá kompenzovat vhodným návrhem *heterostruktury*. Lze navrhnout strukturu diody nebo tranzistoru, kde jsou ionty příměsí prostorově odděleny od vodivého kanálu, kde se mohou elektrony s velkou koncentrací pohybovat s velkou pohyblivostí podobně jako v čistém polovodiči.

9.7 Termoelektrické jevy v polovodičích



Obr. 9.14: Termoelektrické jevy: a) Peltierův článek mění elektrický proud na TE chlazení spoje dvou typů polovodiče. b) Seebeckův jev popisuje to, že se ohříváním spoje dvou polovodičů generuje TE napětí na konektorech.

Studium termoelektrických vlastností je důležité hlavně u dopovaných polovodičů, kde je jeden typ majoritních nosičů (elektrony nebo díry). Protože elektrony přenášejí elektrický proud v opačném směru, než ve kterém se pohybují, tepelná energie, kterou si s sebou nesou, se pohybuje proti směru elektrického proudu. Základní dva termoelektrické jevy lze vysvětlit pomocí obr. 9.14. Levý obrázek představuje termoelektrické (TE) chlazení vlivem procházejícího proudu (*Peltierův jev*). Pokud by se obrátila polarita zdroje a proud protékal v opačném směru, TE článek by fungoval jako ohřívač. Pravý obrázek ukazuje TE napětí, které se generuje ohřevem p-n přechodu (*Seebeckův jev*).

Pro popis termoelektrických jevů se zavádí několik parametrů. *Peltierův koeficient* – Π se definuje jako podíl toku energie vůči elektrickému proudu, které jsou přenášené volnými nosiči. Tento Peltierův koeficient je tedy kladný pro díry a záporný pro elektrony:

$$\Pi_e = \frac{j_U}{j_e} < 0, \qquad \Pi_h = \frac{j_U}{j_h} > 0. \tag{9.25}$$

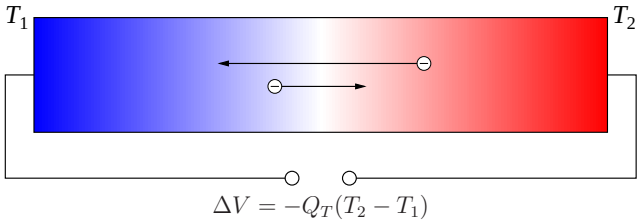
Jak je zřejmé z definice, jednotkou Peltierova koeficientu je podíl W/A, což dává jednotku volt.

Absolutní termoelektrická síla – Q_T udává velikost intenzity elektrického pole E generovaného v polovodiči gradientem teploty ∇T nebo jako podíl termoelektrického napětí ΔV generovaného na koncích tyčky s teplotním rozdílem ΔT. Tato veličina se někdy označuje jako Seebeckův koeficient

$$Q_T = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{E}{\nabla T}. \tag{9.26}$$

Z definice je jednotkou Seebeckova koeficientu V/K. Generace napětí na materiálu, jehož konce jsou na různé teplotě znázorňuje obr. 9.15. Uvažujme případ kdy nosiče proudu jsou elektrony a sledujme jejich rychlosti uprostřed tyče. Zleva doprava míří elektrony z chladnější oblasti a tedy s nižší kinetickou energií

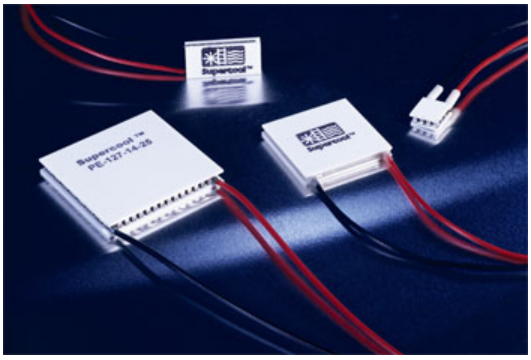
a rychlostí. Zprava míří elektrony s vyšší rychlostí. Plochou kolmého řezu tyče tedy převládá proud částic zprava doleva a na chladném konci se bude hromadit záporný náboj podle vztahu (9.26).



Obr. 9.15: Seebeckův jev, generované napětí je úměrné teplotnímu rozdílu. Délka šipek naznačuje jak s teplotou narůstá střední rychlost elektronů.

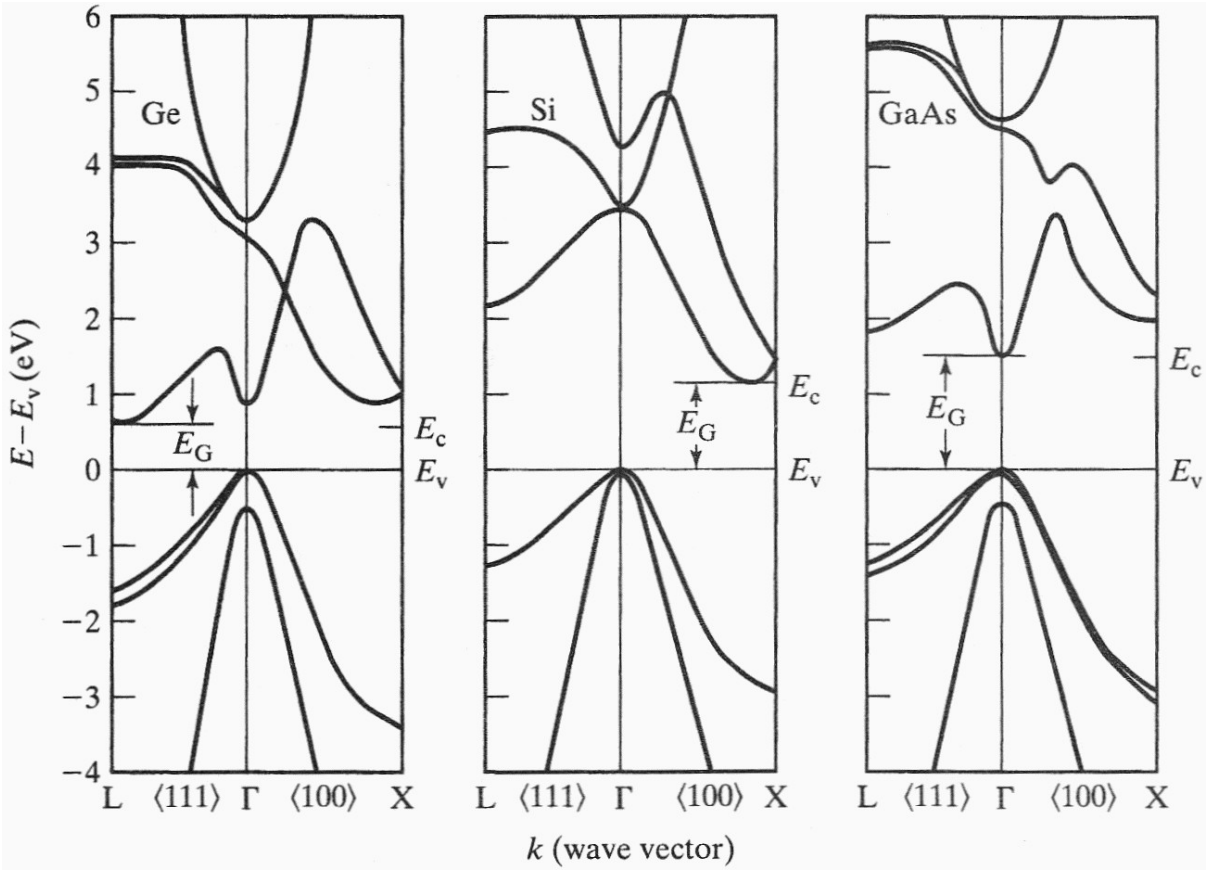
Podle Kelvinova vztahu[2] je Peltierův koeficient úměrný absolutní teplotě s úměrností danou termoelektrickou silou. Platí tedy vztah $\Pi = Q_T T$. V jednotkách to vychází následovně: volt se rovná $\mathrm{V/K \cdot K}$. Díky změně znaménka Peltierova koeficientu můžeme určit typ dopování podle polarity elektrického napětí na povrchu vzorku s gradientem teploty. Pro p-typ je konec s vyšší teplotou záporně nabitý, u n-typu je teplejší konec kladně nabitý.

Rozdílné chování různě dopovaných polovodičů umožňuje konstrukci Peltierových článků, které umožňují použít elektrický proud přímo ke stimulaci přenosu tepelné energie. Toho se dnes používá v tzv. elektronických chladničkách. Fotografie typických Peltierových článků je na obr. 9.16.

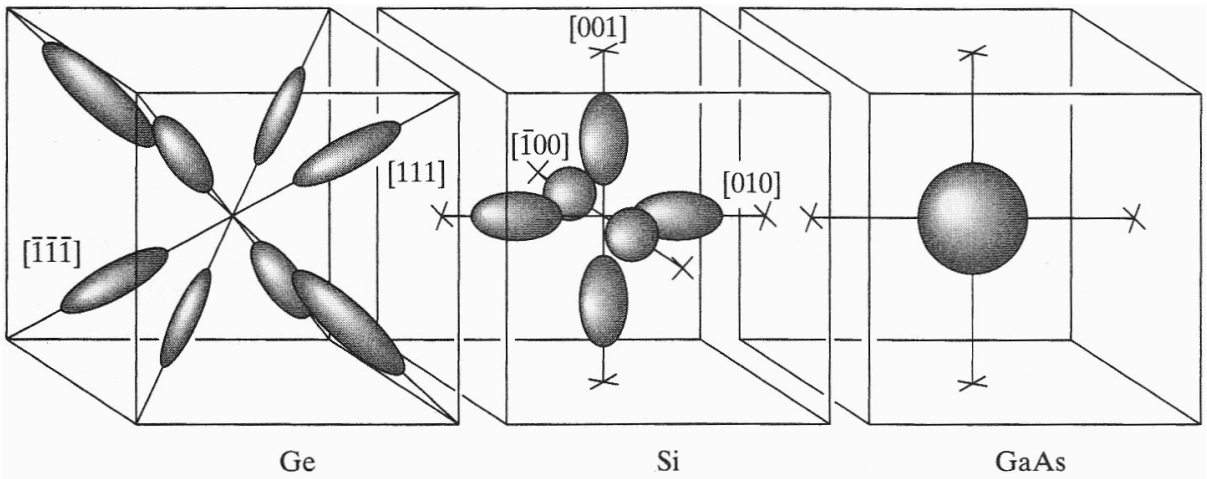


Obr. 9.16: Termoelektrické chladící prvky, převzato z webu PELTIERY: http://www.peltiery.cz/

[2] Významný skotsko-irský fyzik William Thomson (1824 – 1907) je známý spíše pod svým šlechtickým jménem lord Kelvin of Largs.



PO. 9.1: Redukované pásové schéma pro tři typické polovodiče (Ge, Si, GaAs) v 1.BZ. Zakresleny jsou disperzní závislosti ve dvou významných směrech. Převzato z [3].



PO. 9.2: 3D zobrazení oblastí minima vodivostního pásu tří typických polovodičů (Ge, Si, GaAs). Převzato z [3].

9.8 Příklady

Př. 9.1: Teplotní závislost Fermiho meze:
Vysvětlete, čím je způsoben posun Fermiho meze v intrinsickém (čistém) polovodiči se vzrůstající teplotou směrem k vodivostnímu pásu.

Nápověda: Použijte vztah (9.17) a doprovodný text v této kapitole, důležitá je podmínka rovnováhy.

Př. 9.2: Absorpční hrana polovodiče:
Odvoďte vztah mezi energií zakázaného pásu přímého polovodiče a vlnovou délkou odpovídající absorpční hraně. Materiál polovodiče bude absorbovat fotony s touto a kratší vlnovou délkou.

Řešení:

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar 2\pi c}{\lambda} = e\tilde{E},$$

kde $\tilde{E}$ označuje energii v elektronvoltech. Dosadíme konstanty a budeme uvažovat vlnovou délku λ v mikrometrech, takže pro převod do SI budeme násobit faktorem 10^{-6}

$$\tilde{E} = \frac{hc}{e\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \cdot 2.9979 \times 10^{8}}{1.602 \times 10^{-19} \cdot \lambda \times 10^{-6}}\ [\mathrm{eV}],$$

$$\tilde{E}\ [\mathrm{eV}] = 1.24/\lambda\ [\mu\mathrm{m}].$$

Př. 9.3: Příměsové stavy v InSb:
Parametry tohoto polovodiče jsou: $E_g = 0.23$ eV, $\varepsilon = 18$, $m_e = 0.15\ m_0$. Podle vztahů odvozených v této kapitole dopočítejte následující: a) ionizační energii donorů, b) Bohrův poloměr donorů, c) minimální koncentraci donorů, kdy se začne projevovat překrývání drah elektronů na sousedních příměsích.

Nad touto koncentrací dochází k vytváření příměsového pásu. Přeskakováním po příměsích může již dojít k vedení elektrického proudu přímo na této hladině. Kittel, str. 250, př. 1

Řešení: a) 6.3 meV, b) 6.4 nm, c) 3.9×10^{18} cm^{-3}.

Př. 9.4: Ionizace donorů:
Uvažujme polovodič s koncentrací donorů N_d a ionizační energií E_d, která je definovaná jako kladná veličina. Určete koncentraci elektronů ve vodivostním pásu a polohu Fermiho meze pro: a) nízkoteplotní limitu, b) při pokojové teplotě. Použijte vztahy (9.11) a (9.14). Pro nízkoteplotní limitu odvoďte vztah (9.24). Kittel, str. 250, př. 5

Řešení: Nejprve obecně určíme koncentraci ionizovaných donorů. Pravděpodobnost, že je příměs ionizovaná, odpovídá pravděpodobnosti, že je na tomto stavů díra:

$$f_h = (\,\mathrm{e}^{(\mu-E)/k_\mathrm{B}T} + 1)^{-1} = (\,\mathrm{e}^{(\mu-E_g+E_g-E)/k_\mathrm{B}T} + 1)^{-1} = (\,\mathrm{e}^{(\mu'+E_d)/k_\mathrm{B}T} + 1)^{-1}.$$

V tomto odvození je vhodné zavést μ' jako vzdálenost Fermiho meze od hrany vodivostního pásu. Ionizované donory jsou zdrojem pro volné elektrony ve vodivostním pásu $N_d^+ = n$. Tuto rovnost můžeme přepsat následovně

$$N_d^+ = \frac{N_d}{\mathrm{e}^{(\mu'+E_d)/k_\mathrm{B}T} + 1} = n = n_0\,\mathrm{e}^{\mu'/k_\mathrm{B}T}.$$

A to upravíme na rovnost

$$N_d = n_0\,\mathrm{e}^{\mu'/k_\mathrm{B}T}\left(\mathrm{e}^{\mu'/k_\mathrm{B}T}\,\mathrm{e}^{E_d/k_\mathrm{B}T} + 1\right). \tag{9.27}$$

a) V nízkoteplotní limitě zanedbáme v (9.27) jedničku vůči exponenciele

$$\mathrm{e}^{2\mu'/k_\mathrm{B}T} = \frac{N_d}{n_0}\,\mathrm{e}^{-E_d/k_\mathrm{B}T} \qquad \Rightarrow \qquad \mu' = -\frac{E_d}{2} - \frac{1}{2}k_\mathrm{B}T\ln\left(\frac{n_0}{N_d}\right).$$

Koncentraci elektronů potom dostaneme dosazením za exponencielu z levé strany předešlého řádku

$$n = n_0\,\mathrm{e}^{\mu'/k_\mathrm{B}T} = (n_0 N_d)^{1/2}\,\mathrm{e}^{-E_d/2k_\mathrm{B}T}.$$

b) Pro pokojové teploty je $k_\mathrm{B}T \approx 26$ meV a v závorce vztahu (9.27) můžeme zanedbat exponencielu vůči jedničce. Tím přímo dostaneme, že všechny donory jsou ionizované

$$N_d = n_0\,\mathrm{e}^{\mu'/k_\mathrm{B}T} = n \qquad \Rightarrow \qquad \mu' = -k_\mathrm{B}T \ln\left(\frac{n_0}{N_d}\right).$$

Př. 9.5: Parametry donorů v polovodiči:
Uvažujme polovodič s koncentrací donorů $N_d = 10^{13}$ cm^{-3}, $E_d = 1$ meV a $m = 0.01\ m_0$.
a) Použijte výsledky z předchozího příkladu a určete koncentraci vodivostních elektronů při teplotě 4 K.
b) Určete navíc ještě Hallův koeficient. Kittel, str. 250, př. 2

Nápověda: Připomeňme hodnotu Boltzmannovy konstanty $k_\mathrm{B} = 1.3807 \times 10^{-23}$ JK$^{-1} = 0.0862$ meVK^{-1}. Při výpočtu si nejprve spočítejme $n_0 = 3.87 \times 10^{13}$ cm^{-3}.

Řešení: $n = 0.46 \times 10^{13}$ cm^{-3}, $R_\mathrm{H} = -1.35$ m^{3}C^{-1}.

Př. 9.6: Výpočet Hallova koeficientu pro polovodiče:
Postupujte analogicky s odvozením v sekci 7.9.1 a vypočítejte vztah pro Hallův koeficient pro polovodič s dvěma typy nosičů proudu. Hledaný vztah je analogií výrazu (7.34). Pro výpočet je nutné znát koncentraci elektronů n, koncentraci děr p a poměr pohyblivostí obou nosičů $b = \mu_e/\mu_h$. Kittel, str. 250, př. 3

Nápověda: Nejprve ukažte, že poměr b určuje kromě poměru pohyblivostí i poměr cyklotronové frekvence násobené relaxačním časem a také poměr středních driftových rychlostí, které ale mají opačný směr,

$$b = \frac{\mu_e}{\mu_h} = \frac{\omega_e\tau_e}{\omega_h\tau_h} = -\frac{v_{ex}}{v_{hx}}.$$

Řešení:

$$R_\mathrm{H} = \frac{1}{e}\,\frac{p - nb^2}{(p + nb)^2}.$$

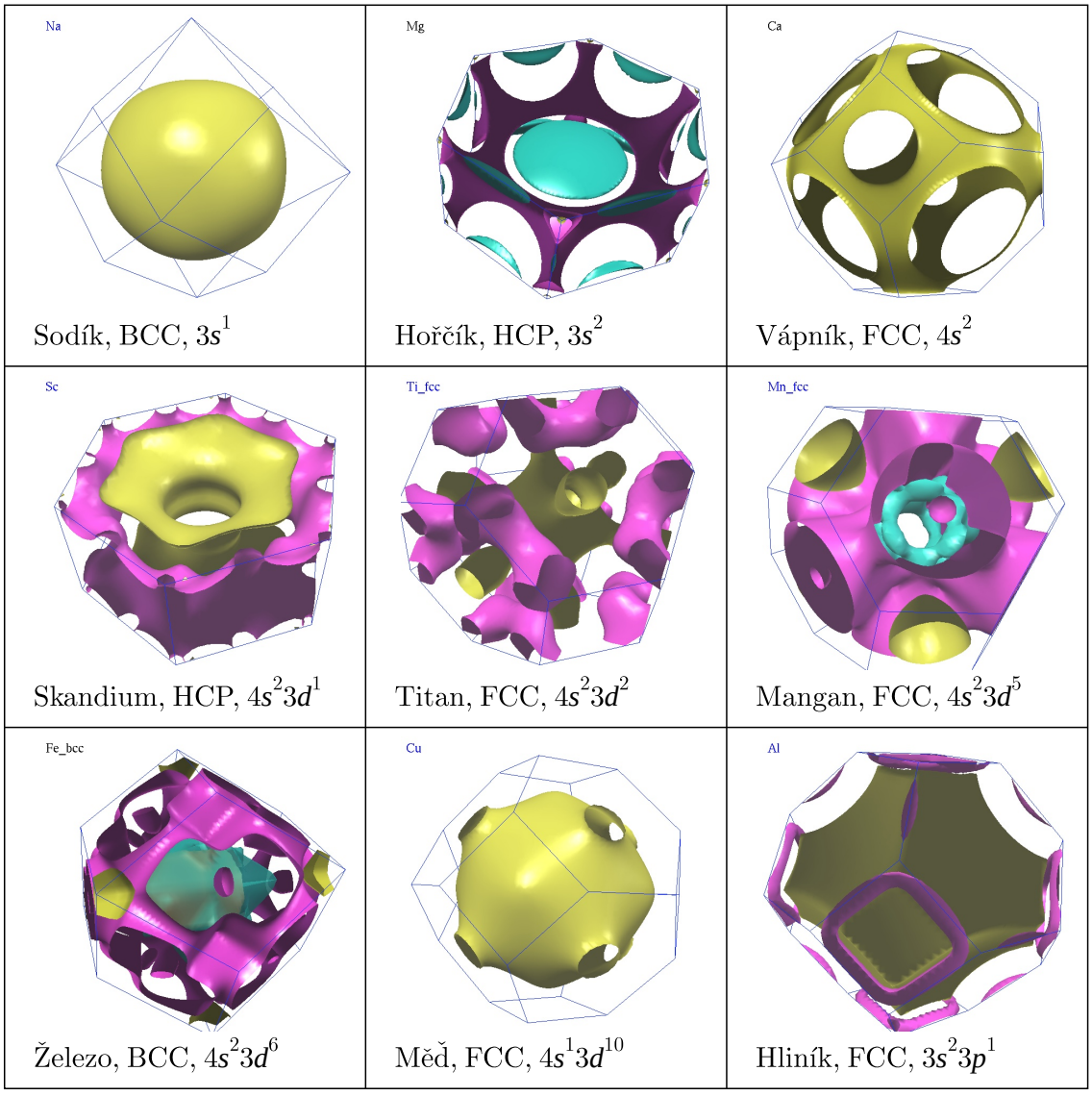
Př. 9.7: Cyklotronová rezonance pro anizotropní efektivní hmotnost:
Uvažujme energetickou plochu ve tvaru jednoosé anizotropie.

$$E(\vec{k}) = \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_\mathrm{T}} + \frac{k_z^2}{2m_\mathrm{L}}.\right)$$

Konstanty m_T a m_L představují transverzální a longitudální efektivní hmotnost elektronu. Určete efektivní hmotnost a odpovídající cyklotronovou frekvenci pro magnetické pole orientované: a) kolmo na osu symetrie, b) podél této osy, c) v obecném směru, který svírá s osou úhel θ. Kittel, str. 250, př. 4

Nápověda: Pro obecný směr magnetického pole je efektivní hmotnost daná elipsou,

$$\frac{1}{(m^*)^2} = \frac{\cos^2\theta}{m_\mathrm{T}^2} + \frac{\sin^2\theta}{m_\mathrm{T}m_\mathrm{L}}.$$



Fermiho plochy různých kovů. Převzato z webu UNIVERSITY OF FLORIDA:
http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/

Kapitola 10

Fermiho plochy v kovech

Obsah kapitoly

V kapitole 7 jsme probrali základní vlastnosti kovů a ukázali si, že typické elektrické a tepelné vlastnosti kovů lze odvodit z chováním Fermiho elektronového plynu. Díky Pauliho vylučovacímu principu je stav každého elektronu v kovu popsán unikátními kvantovými čísly. Všechny obsazené stavy elektronů při teplotě absolutní nuly zaplňují v k-prostoru geometrické těleso ohraničené Fermiho plochou. Stavy na Fermiho ploše mají nejvyšší energii a stavy uvnitř tohoto tělesa mají energii nižší. Experimenty studující vlastnosti kovů jsou proto zaměřené na zkoumání geometrického tvaru Fermiho plochy.

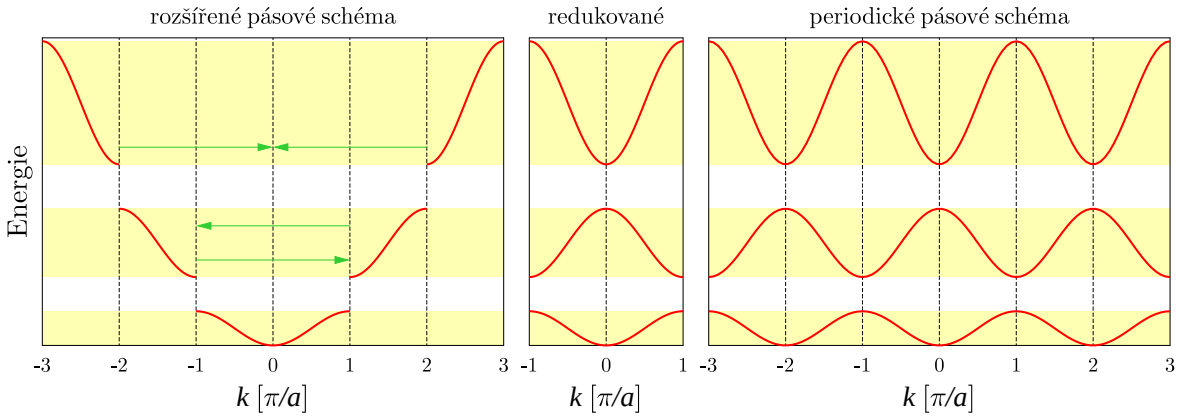
10.1 Zavedení pásových schémat

Pro periodickou strukturu krystalu se zavádí popis stavů elektronů pomocí Blochových vlnových funkcí. Vlastní číslo těchto vlnových funkcí je vlnový vektor $\vec{K}$, který lze díky symetrii vždy transformovat do 1.BZ. Této proceduře se říká mapování energetické závislosti do redukovaného pásového schématu. Při tomto mapování je potřeba vlnový vektor posunout o vhodný vektor reciproké mřížky $\vec{G}$ tak, že $\vec{k} = \vec{K} + \vec{G}$ už leží v 1.BZ.

Energetické disperzní závislosti elektronů lze potom zobrazit třemi způsoby, které jsou vzájemně ekvivalentní, jak ukazuje obr. 10.1.

Rozšířené pásové schéma: vychází z energetické závislosti pro volné elektrony, pouze se započítá štěpení pásů na hranách zón.

Redukované pásové schéma: získáme posunutím všech energetických závislostí do 1.BZ. Toto schéma má tu vynikající vlastnost, že každý energetický pás obsahuje v 1.BZ právě tolik stavů, kolik je elementárních buněk v krystalu N. Pro správný popis stavů všech elektronů je tedy potřeba dodat nové kvantové



Obr. 10.1: Energetické pásy 1D řetízku zakreslené zleva v rozšířeném, redukovaném a periodickém pásovém schématu. Zelené šipky ukazují vektor $\vec{G}$ odpovídající šířce BZ, o který se provádí posun energetických závislostí.

číslo. Pro zvolený vektor $\vec{k}$ je potřeba ještě udat číslo energetického pásu n. Blochovu vlnovou funkci pak označujeme jako $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$. Podle počtu valenčních elektronů studovaného kovu můžeme odhadnout počet obsazených pásů.

Periodické pásové schéma: vznikne kopírováním redukovaného schématu do všech zón. Díky tomu je možné názorně sledovat dynamiku chování elektronů ve vnějším poli, kdy může elektron v daném pásu plynule přecházet do sousedních zón. Toto poslední pásové schéma má zase nejblíže k popisu energetických pásů pomocí metody těsné vazby.

10.2 Sestrojení Fermiho plochy

Tento úkol si přiblížíme pro případ 2D čtvercové mřížky. Hranice mezi Brillouinovými zónami jsou dané podmínkou (3.6), kterou jsme si odvodili v sekci 3.3

$$2\vec{k}\cdot\vec{G} = G^2. \tag{10.1}$$

Jednotlivé BZ jsou pro tuto mřížku zakresleny v `(PO. 3.2: Čtvercová mřížka)`.

10.2.1 Model volných elektronů

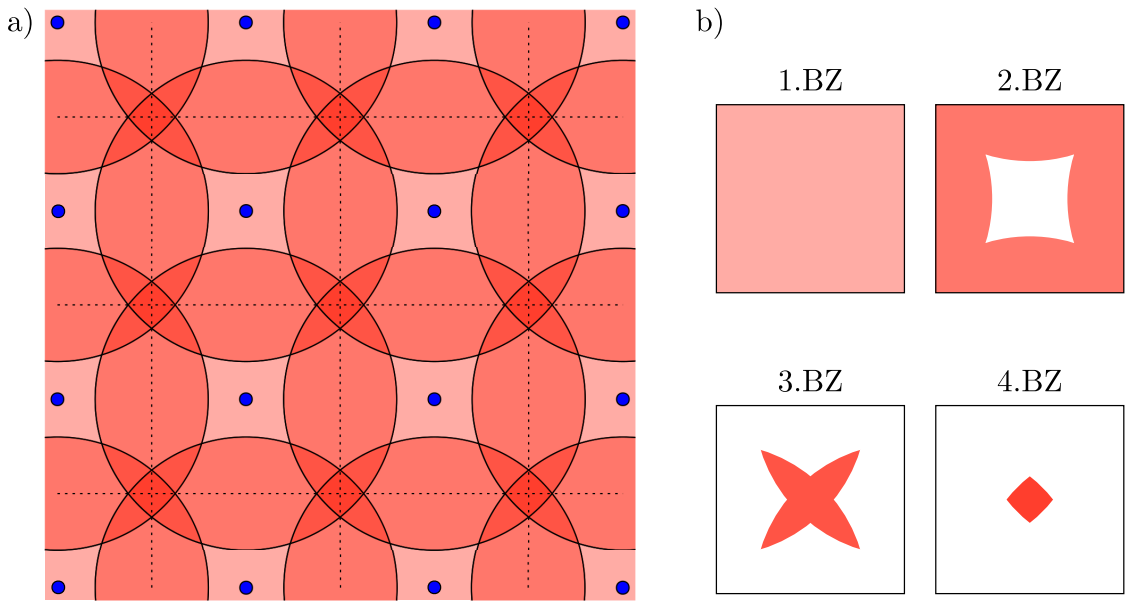
Sestrojení Fermiho ploch pro volné elektrony provedeme Harrissonovým[1] postupem [20]. Obrázek 10.2a) ukazuje reciprokou mřížku, do které zakreslíme všechny mřížkové body (modré tečky). V každém mřížkovém bodě zakreslíme kružnici o poloměru odpovídajícímu dané koncentraci volných elektronů. Poloměr této kružnice odpovídá Fermiho vlnovému vektoru. Každý bod k-prostoru, který leží uvnitř alespoň jedné kružnice, představuje obsazený stav 1.BZ. Body společné alespoň dvěma kružnicím odpovídají obsazeným stavům 2.BZ. Obdobně můžeme postupovat dál, bod sdílený m kružnicemi bude obsazen ve všech zónách až do řádu m.

Obdobně bychom postupovali i u 3D krystalu, kde bychom kružnice nahradili koulemi. Nejjednodušími kovy jsou alkalické kovy, které mají jeden valenční elektron na buňku, $Z^* = 1$. Fermiho plocha např. sodíku je prakticky kulová, jak ukazuje úvodní obrázek této kapitoly. Pro vícemocné kovy je třeba započítat vliv mřížky a přejít od modelu volných elektronů minimálně k modelu téměř volných elektronů. Popisu kovů, jakožto speciálních pevných látek, se věnují některé specializované knihy [7].

Vraťme se ještě zpět k 2D čtvercové mřížce. Poloměr Fermiho kružnice na obr. 10.2a) je takový, aby odpovídal čtyřem elektronům na elementární buňku. Fermiho vlnový vektor má v tomto případě velikost

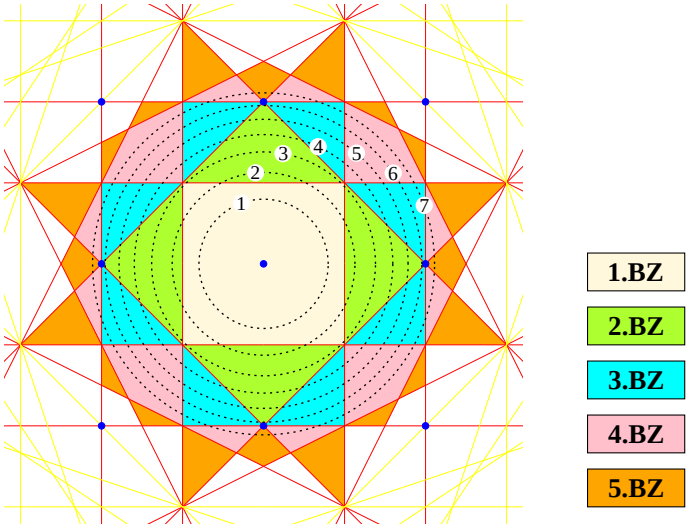
$$k_\mathrm{F} = \sqrt{\frac{2Z^*}{\pi}}\,\frac{\pi}{a}, \tag{10.2}$$

[1] W.A. Harrison je autorem řady knih o pevných látkách: „Elementary Electronic Structure“, „Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond“, „Fermi surface“ a další.



Obr. 10.2: Harrisonova geometrická konstrukce Fermiho plochy volných elektronů v první až čtvrté BZ čtvercové mřížky. Tmavší červená barva odpovídá vyššímu číslu Brillouinovy zóny.

kde a značí mřížkovou konstantu a n udává počet elektronů na elementární buňku. To, jak Fermiho plocha pro různé hodnoty n zasahuje do jednotlivých 2D BZ, ukazuje obr. 10.3. Číslování zón na obr. 10.2b) odpovídá tomu, z jakých barevně označených oblastí na obr. 10.3 se příslušná zóna poskládá.



Obr. 10.3: Jednotlivé barvy zobrazují pět BZ pro čtvercovou mřížku. Tečkovaně jsou znázorněny Fermiho kružnice (10.2) s indexem, který udává počty elektronů na elementární buňku.

10.2.2 Model téměř volných elektronů

Jak přejít od Fermiho ploch pro volné elektrony k Fermiho plochám pro téměř volné elektrony? Přibližný odhad můžeme provést bez složitých výpočtů, využijeme pouze několik úvah zohledňujících symetrii řešeného problému.

1. Jak jsme si ukazovali v kapitole 8, interakce elektronů se slabým periodickým potenciálem mřížky způsobí vznik zakázaných energetických pásů v místě křížení energetických závislostí (na hranici BZ nebo v bodě Γ).
2. Fermiho plocha bude vždy[2] protínat hranici zóny kolmo. Tím je zaručena spojitost rychlosti odpovídajícího elektronu při přechodu přes okraj BZ.

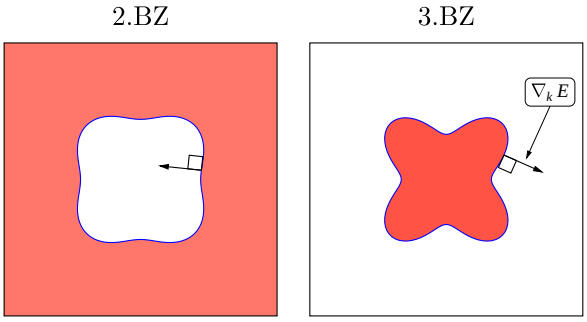
[2] Ojediněle jsou možné případy, kdy tomu tak není.

3. Ostré rohy na Fermiho plochách se zaoblí, aby se mohly elektrony spojitě posouvat po Fermiho ploše vlivem vnějšího pole.

4. Celkový objem uzavřený Fermiho plochou závisí pouze na koncentraci elektronů, ale nezávisí na detailech krystalového potenciálu. Pokud při zakulacování rohů někde kousek Fermiho tělesa odebereme, musíme jinde stejný objem přidat.

Pod vlivem těchto poznatků se můžeme pokusit upravit dvě zóny z pravé strany obr. 10.2. Na zónách 2.BZ a 3.BZ nám vadí hlavně ostré rohy. Zaoblením získáme realističtější tvary Fermiho plochy, které ukazuje obr. 10.4.

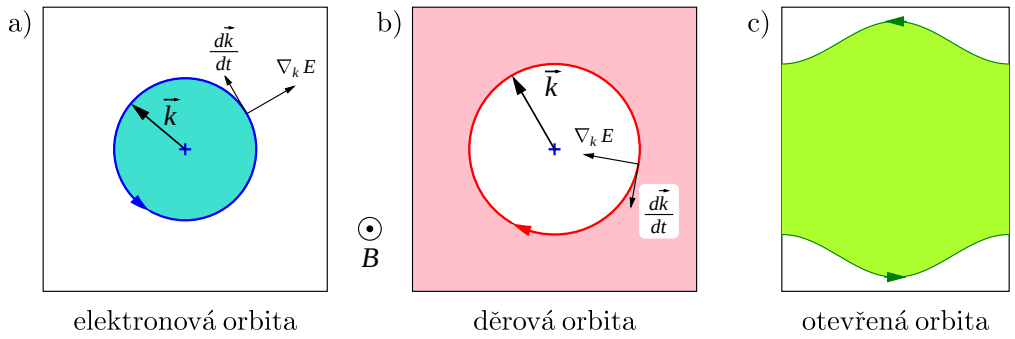
Zatím jsme se v této kapitole zabývali pouze 2D modely krystalu. Reálné 3D krystaly jsou podstatně náročnější na představivost. Fermiho plochy typických kovů jsou zakresleny na obrázku na začátku této kapitoly. Různé barvy označují Fermiho plochu v různých zónách. Prakticky kulovou plochu mají jednomocné kovy jako sodík a měď. Náročnější jsou Fermiho plochy pro hexagonální krystaly. Za povšimnutí stojí také Fermiho plochy trojmocného hliníku s FCC mřížkou. Transformace energetických závislostí do 1.BZ vede ke vzniku neočekávaných geometrických útvarů ve třetí zóně (na úvodním obrázku této kapitoly zobrazeno fialově).



Obr. 10.4: Kvalitativní odhad změny tvaru Fermiho ploch v druhé a třetí BZ čtvercové mřížky podle obr. 10.2 při započítání slabého periodického potenciálu mřížky. Na jednom místě Fermiho plochy je zakreslen směr derivace $\nabla_{\vec{k}} E$, který směřuje k vyšší energii a tedy ven z Fermiho tělesa.

10.2.3 Orbity v magnetickém poli

Pokud na kov, jehož obsazené energetické stavy jsou uzavřeny Fermiho plochou, působí magnetické pole, budou se elektrony na Fermiho ploše pohybovat po orbitách[3]. Podle geometrie této orbity rozlišujeme tři základní typy, jak ukazuje obr. 10.5. Elektronová orbita uzavírá prostor se stavy obsazenými elektrony, děrová orbita uzavírá prostor s prázdnými stavy a elektrony ji obklopují zvenku. Otevřená orbita je taková dráha elektronu, která se neuzavírá, ale elektron na této orbitě má stále jeden preferovaný směr. Elektron na spodní straně Fermiho plochy v obr. 10.5c) se pohybuje doprava, přejde-li hranici zóny, objeví se na levé straně opět v 1.BZ.



Obr. 10.5: Tři typy orbit na Fermiho ploše v magnetickém poli vystupujícím z plochy obrázku: a) elektronová, elektrony se pohybují proti směru hodinových ručiček, b) děrová, elektrony se pohybují po směru hodinových ručiček, c) otevřená orbita není uzavřená v 1.BZ, ale přechází do sousední BZ.

[3] „Orbita“ popisuje oběžnou dráhu částice, kdežto atomární „orbital“ (např. $2s$, $2p$) představuje pravděpodobnostní rozložení výskytu elektronu v odpovídajícím atomárním stavů.

Zopakujme pohybové rovnice (9.7) a (9.2), které popisují pohyb elektronu v magnetickém poli, a které byly vysvětleny v předchozí kapitole

$$\boxed{\hbar\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = -e(\vec{v}_\mathrm{g}\times\vec{B}), \quad \vec{v}_\mathrm{g} = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}}E \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = -\frac{e}{\hbar^2}(\nabla_{\vec{k}}E\times\vec{B}).} \tag{10.3}$$

Je dobré si ještě navíc promyslet pohyb děr na Fermiho ploše. Zjistíme, že díry se díky kladnému znaménku náboje, otočené energetické ose a otočenému vlnovému vektoru, budou po Fermiho ploše pohybovat opačným směrem než elektrony. To ukazuje obr. 10.5 na místě a) a b). Musíme si uvědomit, že elektronová orbita popisuje pár elektronů uprostřed jinak prázdného pásu. Kdežto děrová orbita představuje nehybný plný pás ve kterém se uprostřed pohybuje pár děr. Zkráceně se dá říci, že elektrony i díry se pohybují v takovém směru, že po levé straně míjejí stavy obsazené elektrony a po pravé straně mají stavy prázdné (obsazené dírami).

10.3 Výpočet pásové struktury

Používá se několik metod výpočtu pásové struktury. Různé metody se liší tím, jak přesně dokáží popsat daný systém elektronů v pevné látce. Zmíníme zde tři jednodušší metody, které jsou snadno pochopitelné a jsou výpočetně nenáročné. První výpočty tohoto typu byly prováděny bez použití počítačů, což si dnes dokážeme jen stěží představit. Nicméně i s použitím nejmodernější výpočetní techniky je třeba dobře formulovat řešený problém a správně naprogramovat odpovídající algoritmus. V dalších sekcích budeme postupně probírat metodu těsné vazby, Wignerovu-Seitzovu metodu a jako třetí metodu pseudopotenciálů. Náročnost těchto tří metod je mírně vzestupná. Vynikající knihou, která se zabývá různými výpočetními metodami pásové struktury, je „Solid State Physics“ autorů Ashcroft a Mermin, která vyšla roku 1976 [7].

10.3.1 Metoda těsné vazby

Tuto metodu lze použít tam, kde se při vytváření krystalu z jednotlivých atomů zachovává atomární charakter vlnových funkcí elektronů. Proto se tato metoda někdy označuje jako *LCAO – linear combination of atomic orbitals*. Metoda vychází z předpokladu, že v blízkosti každého mřížkového bodu můžeme celkový hamiltonián krystalu H aproximovat hamiltoniánem volného atomu H_at, který se nachází na této mřížkové pozici. Zapíšeme si systém elektronových hladin volného atomu v počátku souřadného systému,

$$H_\mathrm{at}\psi_n = E_n\psi_n. \tag{10.4}$$

Dále předpokládejme, že vlnové funkce ψ_n obsazených stavů jsou dobře lokalizované, jejich hodnota je zanedbatelně malá ve vzdálenosti od středu odpovídající mřížkové konstantě.

Uvažujme pro jednoduchost nejprve případ, kdy k sobě přiblížíme dva atomy vznikajícího krystalu s jedním valenčním elektronem popsaným vlnovou funkcí s orbitalu. Ve chvíli, když se začnou částečně překrývat vlnová funkce elektronu na atomu A (ψ_A) s vlnovou funkcí elektronu na atomu B (ψ_B), jak to ukazuje obr. 4.3, musíme systém elektronů popsat jinými vlnovými funkcemi. Ty můžeme zapsat jako lineární kombinaci atomárních funkcí ($\psi_\mathrm{A}\pm\psi_\mathrm{B}$). Symetrická vlnová funkce ($\psi_\mathrm{A}+\psi_\mathrm{B}$) bude mít energii o něco nižší než volný atom a přispívá k vazbě obou atomů. Anti-symetrická vlnová funkce ($\psi_\mathrm{A}-\psi_\mathrm{B}$) bude mít energii o něco vyšší.

Rozšíříme-li naše úvahy na N atomů (a N elektronů v případě atomů s valencí jedna), potom se díky překryvu elektronových obalů musí původní energetická hladina odpovídající volnému atomu rozšířit na pás, který bude obsahovat právě N povolených energetických stavů. Šířka pásu se zvětšuje se zvyšujícím se překryvem. Má-li atom valenční elektrony v s, p a d orbitalech, vytvoří se odpovídající počet různých energetických pásů. Různých znamená to, že se pásy v k-prostoru mohou křížit, ale nemohou se úplně překrývat. Stavy, které jsou ve volném atomu degenerované, vytvoří v krystalu různé pásy.

Podrobný výpočet

Uvažujme ten nejjednodušší případ atomu s jedním s valenčním elektronem[4] s vlnovou funkcí základního stavu ψ a energií E_{at}. Systém N vlnových funkcí popisujících elektrony v krystalu budeme hledat ve tvaru lineární kombinace atomárních orbitalů s vlastním číslem $\vec{k}$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=1}^{N} C_{\vec{k},m} \psi(\vec{r} - \vec{a}_m), \quad \text{neboli} \qquad |\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=1}^{N} C_{\vec{k},m} |\psi_m\rangle. \tag{10.5}$$

Za podmínky správné volby koeficientů $C_{\vec{k},m}$ bude mít tato vlnová funkce Blochův tvar. Ukážeme si, že exponenciální tvar je správná volba,

$$\begin{aligned} C_{\vec{k},m} = \mathrm{e}^{\imath \vec{k}\cdot\vec{a}_m} \quad &\Rightarrow \quad |\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \mathrm{e}^{\imath \vec{k}\cdot\vec{a}_m} |\psi_m\rangle \\ &\Rightarrow \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \mathrm{e}^{\imath \vec{k}\cdot(\vec{a}_m - \vec{r})} \psi(\vec{r} - \vec{a}_m). \end{aligned} \tag{10.6}$$

Jako důkaz správnosti této volby ověříme nyní periodičnost $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ při posunu o vektor přímé mřížky $\vec{T}$

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{T})/\sqrt{N} &= \sum_m \mathrm{e}^{\imath \vec{k}\cdot(\vec{a}_m - \vec{r} - \vec{T})} \psi(\vec{r} + \vec{T} - \vec{a}_m) = \sum_m \mathrm{e}^{\imath \vec{k}\cdot(\vec{a}_m - \vec{T} - \vec{r})} \psi(\vec{r} - (\vec{a}_m - \vec{T})) \\ &= \sum_{m'} \mathrm{e}^{\imath \vec{k}\cdot(\vec{a}_{m'} - \vec{r})} \psi(\vec{r} - \vec{a}_{m'}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})/\sqrt{N}. \end{aligned} \tag{10.7}$$

Energie jednotlivých Blochových vlnových funkcí napočítáme v prvním řádu poruchové teorie

$$E(\vec{k}) = \langle \psi_{\vec{k}} | H | \psi_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_m \sum_j \mathrm{e}^{\imath \vec{k}\cdot(\vec{a}_j - \vec{a}_m)} \langle \psi_m | H | \psi_j \rangle. \tag{10.8}$$

Dvojitou sumu můžeme díky translační symetrii krystalu vyjádřit jako N násobek jednoduché sumy s jednou atomární vlnovou funkcí posunutou do počátku souřadnic,

$$E(\vec{k}) = \sum_m \mathrm{e}^{-\imath \vec{k}\cdot\vec{a}_m} \langle \psi_m | H | \psi_0 \rangle. \tag{10.9}$$

Celkový hamiltonián zapíšeme jako atomární hamiltonián (10.4) plus porucha, která doplňuje atomární potenciál na periodický potenciál krystalu: $H = H_{\mathrm{at}} + \Delta U$. Jednoduše můžeme říci, že ΔU je vlastně periodický potenciál krystalu, od něhož je odečten potenciál jednoho volného atomu v počátku. Vztah pro energii přepíšeme

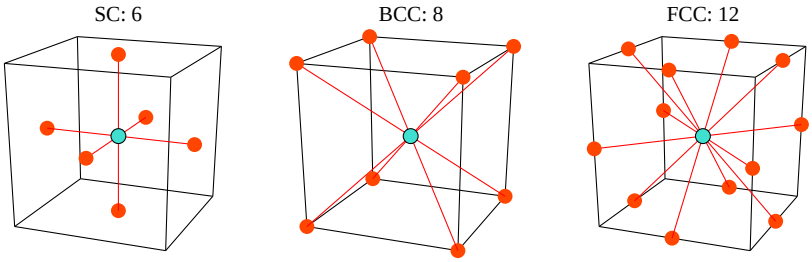
$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= E_{\mathrm{at}} + \langle \psi_0 | \Delta U | \psi_0 \rangle + \sum_{m \neq 0} \mathrm{e}^{-\imath \vec{k}\cdot\vec{a}_m} \langle \psi_m | \Delta U | \psi_0 \rangle \\ &= E_{\mathrm{at}} - \beta - \gamma \sum_n \mathrm{e}^{-\imath \vec{k}\cdot\vec{\rho}_n}. \end{aligned} \tag{10.10}$$

První člen E_{at} představuje energetickou hladinu atomárního hamiltoniánu. Druhý člen $-\beta$ popisuje pokles atomární energetické hladiny vlivem poruchového potenciálu ΔU. Poslední člen popisuje poruchovou změnu energie díky vlivu nejbližších sousedů, které jsou na pozicích $\vec{\rho}_n$ vůči počátku. Polohu nejbližších sousedů jsme probírali v první kapitole. Pro kubické mřížky je to znázorněno na obr. 10.6. Překryvový parametr γ je konstantní, pokud jsou všichni nejbližší sousedé stejně vzdáleni o ρ a pokud je použitá atomární vlnová funkce dostatečně symetrická. Jako příklad lze provést výpočet tohoto parametru pro dva atomy vodíku s $1s$ elektronovými hladinami:

$$\gamma[\mathrm{Ry}] = 2 \left(1 + \frac{\rho}{a_{\mathrm{B}}}\right) \mathrm{e}^{-\rho/a_{\mathrm{B}}}, \tag{10.11}$$

kde energie je v jednotkách Rydberg (≈ 13.6 eV) a vzdálenost se škáluje v jednotkách Bohrova poloměru (≈ 0.529 Å).

[4] Pokud bychom uvažovali obsazení více orbitalů (s, p, d), pak bychom museli přidat ještě jeden index označující číslo pásu a sumaci přes tento index. Výpočet by byl obdobný, ale méně přehledný.



Obr. 10.6: Polohy nejbližších sousedů (červené body) vůči zvolenému atomu (modrý bod) ve třech typech prostorového uspořádání kubických mřížek.

SC mřížka

Pro prostou kubickou mřížku je šest nejbližších sousedů na pozicích

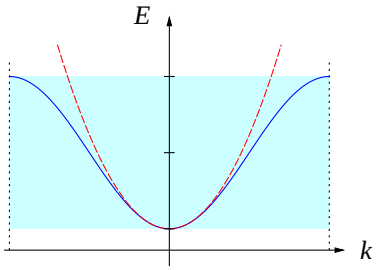
$$\vec{\rho} = (\pm a, 0, 0);\ (0, \pm a, 0);\ (0, 0, \pm a).$$

Energetický pás (10.10) můžeme zapsat jako

$$E(\vec{k}) = E_{\mathrm{at}} - \beta - 2\gamma \left[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)\right]. \tag{10.12}$$

Takto získáme kosinový profil energetického pásu s celkovou šířkou pásu 12γ. Pokud bychom udělali harmonický rozvoj v minimu pásu, tak dostaneme vztah, z něhož lze určit efektivní hmotnost elektronů na hraně tohoto pásu m^*, viz obr. 10.7:

$$E(\vec{k}) = E_{\mathrm{at}} - \beta - 6\gamma + \gamma k^2 a^2 \quad \Rightarrow \quad m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}. \tag{10.13}$$



Obr. 10.7: Modře je zobrazena energetická závislost (10.12), energetický pás je podbarven. Červenou čárkovanou čarou je zakreslena parabolická aproximace na hraně pásu, která určuje efektivní hmotnost podle (10.13).

BCC mřížka

Stejný výpočet provedeme nyní pro prostorově centrovanou kubickou mřížku. Osm nejbližších sousedů je zde na pozicích

$$\vec{\rho} = \pm\frac{a}{2}(1,1,1);\ \pm\frac{a}{2}(-1,1,1);\ \pm\frac{a}{2}(1,-1,1);\ \pm\frac{a}{2}(-1,-1,1).$$

Energetický pás můžeme zapsat jako

$$E(\vec{k}) = E_{\mathrm{at}} - \beta - 8\gamma \left[\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_z a}{2}\right)\right].$$

FCC mřížka

Pro úplnost zopakujeme výpočet ještě pro plošně centrovanou kubickou mřížku. Dvanáct nejbližších sousedů je zde na pozicích

$$\vec{\rho} = \pm\frac{a}{2}(1,1,0);\ \pm\frac{a}{2}(-1,1,0);\ \pm\frac{a}{2}(1,0,1);\ \pm\frac{a}{2}(-1,0,1);\ \pm\frac{a}{2}(0,1,1);\ \pm\frac{a}{2}(0,-1,1).$$

Energetický pás pro FCC mřížku vyjde

$$E(\vec{k}) = E_{\mathrm{at}} - \beta - 4\gamma \left[\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_z a}{2}\right)\right].$$

10.3.2 Wignerova-Seitzova metoda

Pro alkalické kovy s jedním valenčním elektronem jsou vlnové funkce elektronu v krystalu podobné atomárním funkcím volného atomu. Energetickou závislost uvažujeme jako v modelu téměř volných elektronů. Vlnové funkce ale musí respektovat hromadění náboje v blízkosti iontů, stejně tak jako je tomu u atomárních vlnových funkcí. To je rozdíl proti rovinným vlnám volných elektronů, které nejsou v prostoru nikde lokalizované. Zapíšeme si Schrödingerovu rovnici pro Blochovu vlnovou funkci

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\vec{r})\right) \mathrm{e}^{\imath\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\, \mathrm{e}^{\imath\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \tag{10.14}$$

Pokud provedeme derivace exponenciely ($\mathbf{p} = -\imath\hbar\nabla$), získáme Schrödingerovu rovnici pro $u_{\vec{k}}(\vec{r})$

$$\left(\frac{(\mathbf{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + U(\vec{r})\right) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}). \tag{10.15}$$

Ve středu BZ (bod Γ, $\vec{k} = 0$) je řešením $\psi_0 = u_0(\vec{r})$. Tato funkce je periodická s periodou mřížky a blízko atomů bude mít charakter atomárních vlnových funkcí. Je mnohem snazší najít tvar funkce $u_0(\vec{r})$, která je řešením rovnice

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\vec{r})\right) u_0(\vec{r}) = E_0 u_0(\vec{r}). \tag{10.16}$$

Energii v celé BZ pak aproximujeme výrazem $E_0 + (\hbar^2 k^2/2m)$.

Důležitou předností této metody je to, že Wigner a Seitz vytvořili jednoduchý a poměrně přesný způsob nalezení funkce $u_0(\vec{r})$. Například, pro $3s$ funkci elektronu v kovu sodíku je funkce $\mathrm{e}^{\imath\vec{k}\cdot\vec{r}} u_0(\vec{r})$ ve většině objemu prakticky shodná s rovinnou vlnou. Pouze v blízkosti atomů vzroste hodnota funkce a začne oscilovat.

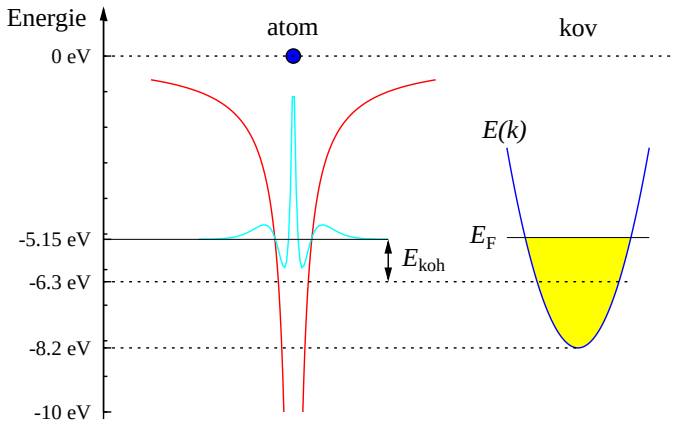
Kohezní energie sodíku

Při vzniku kovu z jednotlivých atomů dojde k rozšíření energetických hladin na pásy. Díky tomu, že se tento pás celkově posouvá k nižším energiím, a díky tomu, že valenční pás kovů, jako je sodík, je zaplněn jen z části, je střední energie valenčních elektronů nižší než energetická hladina volného atomu. Tento rozdíl udává kohezní energii kovu.

Parametry krystalové struktury jsme probírali v kap. 1, detaily pro sodík lze vyčíst z (PO. 1.1: Periodická tabulka). Sodík krystalizuje v BCC struktuře. Na začátku kapitoly Kovy (str. 100) jsme si odvodili jeho Wignerův poloměr, $r_s = 2.08$ Å. Z krystalového uspořádání odvodíme, že polovina vzdálenosti nejbližších sousedů činí 1.86 Å.

Fermiho energii pro sodík pak spočítáme podle vztahu uvedeného v tab. 7.1, $E_\mathrm{F} = 3.1$ eV. V příkladu 7.4 jsme si odvodili, že střední kinetická energie volných elektronů je $\frac{3}{5}E_\mathrm{F} = 1.9$ eV. Všechny výše uvedené energetické vztahy jsou pro přehlednost graficky znázorněny na obr. 10.8. Obrázek nám pomůže správně zformulovat energetickou bilanci pro kohezní energii sodíku,

$$E_\mathrm{koh} \cong (-5.2 - (-8.2 + 1.9))\ \mathrm{eV} = 1.1\ \mathrm{eV}.$$



Obr. 10.8: Grafické znázornění výpočtu kohezní energie krystalu sodíku. Vlevo je červeně zobrazen potenciál atomu sodíku a modře vlnová funkce a energie valenčního elektronu. Vpravo je modře energetický pás kovu se zaplněním po Fermiho mez. Kohezní energie je rozdílem energie atomární hladiny a střední energie v pásu krystalu kovu.

10.3.3 Další metody výpočtu pásové struktury

Zmínili jsme zde pouze několik metod výpočtu pásové struktury. Různých výpočetních metod však vzniklo značně mnoho, a proto zde uvedeme pouze krátký výčet. Podrobný výklad těchto metod lze nalézt v literatuře např. v [7].

Jaké metody výpočtu je vhodné použít třeba pro krystal kovu železa, který má elektronovou strukturu ${}_{18}\mathrm{Ar}{:}4s^2 3d^6$? Elektrony ve $3d$ orbitalech popíše **metoda těsné vazby**, $4s$ elektrony započteme pomocí **modelu téměř volných elektronů**. Osmnáct elektronů v hlubokých slupkách můžeme popsat přesnými atomárními vlnovými funkcemi. Pro zpřesnění výpočtů můžeme nyní požadovat, aby vlnové funkce vyšších stavů byly kolmé na hluboké atomární stavy. Takto přejdeme k aproximaci **OPW**, kdy požadujeme, aby Blochovy stavy ve vodivostním pásu byly zapsány rozvojem do ortogonalizovaných rovinných vln. Na tuto metodu navazuje **metoda Pseudopotenciálu**, která započítává vyšší řády oprav.

Obr. 10.9: Plech na pečení mufin (vlevo) připomíná tvar potenciálu s konstantní hodnotou v oblasti mezi atomy. Mufiny po upečení (vpravo) nechte vychladnout.

Reálný potenciál krystalu můžeme také aproximovat atomárním potenciálem v oblasti blízko atomárních jader (koule). V oblasti mezi těmito koulemi pak potenciál nahradíme konstantou. Toto přiblížení se označuje jako **Muffin-tin potenciál**, což je dané podobností tohoto potenciálu s formou na pečení mufin, jak ukazuje obr. 10.9. Metoda **APW** používá pro navazování řešení na kulových rozhraních přechod od rovinných vln ke kulovým vlnám, které jsou řešením sféricky symetrického problému. K nejsložitějším metodám patří metoda **KKR**, která spočívá v řešení Schrödingerovy rovnice pro krystalový potenciál metodou Greenových funkcí.

Seznam zmiňovaných metod

Na závěr této sekce zopakujme všechny zmiňované výpočetní metody seřazené podle náročnosti:

- Metoda téměř volných elektronů,
- LCAO – lineární kombinace atomárních orbitalů (metoda těsné vazby),
- OPW – Orthogonal Plane Wave,
- Metoda Pseudopotenciálu,
- Muffin-tin potenciál,
- APW – Augmented Plane Wave,
- KKR – vyžívá Greenovy funkce.

10.4 Experimentální metody zkoumání Fermiho ploch

Jak jsme si odvozovali v předešlých kapitolách, pro studium vlastností systému elektronů je výhodné použít statické magnetické pole. Protože magnetické pole vyvolává sílu kolmou na směr rychlosti nabité částice, nemůže jí předávat energii a tato částice se tedy pohybuje po ekvienergetické (Fermiho) ploše. Na tomto základě se vyvinulo hned několik experimentálních metod mapování tvaru Fermiho plochy. Mezi ně patří následující měření:

- oscilace magnetorezistence (Šubnikovův-de Haasův jev),
- oscilace magnetizace (de Haasův-van Alphenův jev),
- oscilace délky vzorku,

- magnetoakustické geometrické rezonance,
- oscilace teploty vzorku,
- oscilace Peltierova jevu a termoelektrického napětí,
- oscilace teplotní vodivosti.

Všechny tyto jevy vyžadují detailní teoretický rozbor, z kterého se získá charakteristická periodičnost vlastností kovů (ale i polovodičů) v homogenním magnetickém poli $\vec{B}$. Tyto vlastnosti jsou periodické s periodou $1/B$.

10.4.1 Kvantování v magnetickém poli – Landauovy hladiny

Pro popis stavu dané částice je potřeba zadat kanonicky sdružené veličiny, kterými jsou pro volnou částici souřadnice a hybnost (impulz). V magnetickém poli $\vec{B}$ je k polohovému vektoru elektronu $\vec{r}$ kanonicky sdružen impulz $(\hbar\vec{k} + e\vec{A}) = (-\imath\hbar\nabla + e\vec{A})$. Náboj elektronu $(-e)$ je zodpovědný za kladné znaménko u druhého členu. Vektor $\vec{A}$ označuje vektorový potenciál, který musí splňovat podmínku $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$. Zvolme si orientaci magnetického pole $\vec{B} = (0, 0, B)$. Volba vektorového potenciálu není jednoznačná. Výběr vektorového potenciálu ve tvaru $\vec{A} = (0, Bx, 0)$ se nazývá *Landauovo cejchování*, viz obr. 10.10. Schrödingerovu rovnici pro volný elektron v magnetickém poli zapíšeme jako modifikaci vztahu (7.6)

$$\frac{(-\imath\hbar\nabla + e\vec{A})^2}{2m}\psi(\vec{r}) = \frac{1}{2m}\left[\left(-\imath\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(-\imath\hbar\frac{\partial}{\partial y} + eBx\right)^2 + \left(-\imath\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \tag{10.17}$$

Proti volnému elektronu nám přibyl jeden člen závislý na souřadnici x. Proto budeme hledat řešení ve tvaru

$$\psi(\vec{r}) = \varphi(x)\,\mathrm{e}^{\imath(k_y y + k_z z)}. \tag{10.18}$$

Tuto vlnovou funkci dosadíme do Schrödingerovy rovnice a provedeme derivace podle souřadnic y a z, čímž získáme členy $\hbar k_y$ a $\hbar k_y$,

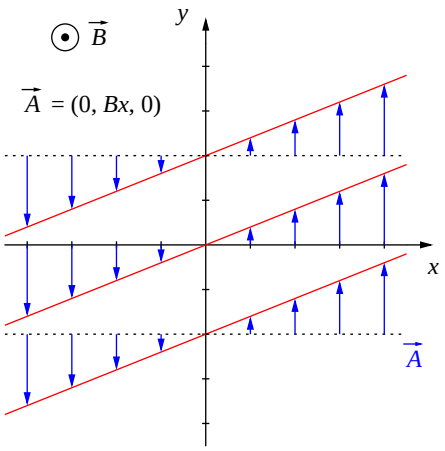
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right) + \frac{1}{2m}\left(\hbar k_y + eBx\right)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right]\varphi(x) = E\varphi(x). \tag{10.19}$$

Tuto rovnici upravíme následovně

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right) + \frac{1}{2}m\left(\frac{eB}{m}\right)^2\left(\frac{\hbar k_y}{eB} + x\right)^2\right]\varphi(x) = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right)\varphi(x),$$

a provedeme substituce za červené členy. Touto transformujeme Schrödingerovu rovnici na tvar rovnice řešené pro harmonický oscilátor posunutý v souřadnici x o hodnotu x_0,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right) + \frac{1}{2}m\omega_c^2\left(x_0 + x\right)^2\right]\varphi(x) = E_{xy}\varphi(x), \tag{10.20}$$



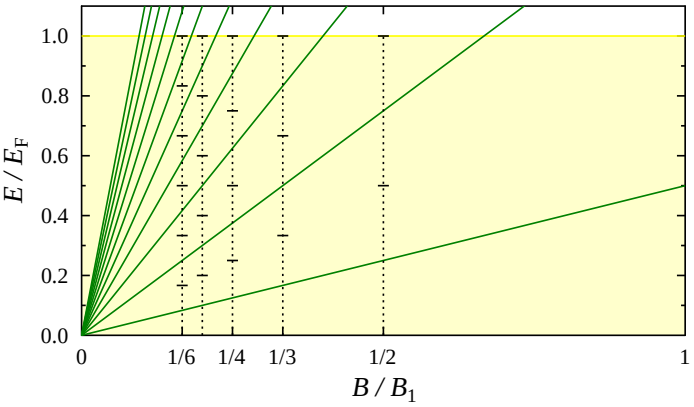
Obr. 10.10: Volba směru (cejchování) vektorového potenciálu $\vec{A}$ pro popis vlivu magnetického pole $\vec{B}$. Nejednoznačnost volby $\vec{A}$ znamená, že není důležitá konkrétní hodnota v daném místě ale symetrie rozložení potenciálu v prostoru, neboť magnetické pole se počítá jako rotace vektorového potenciálu.

kde $\omega_c = eB/m$ je obvyklá *cyklotronová frekvence*, v posunu souřadnice $x_0 = \hbar k_y/eB$ se skrývá závislost na y-ové souřadnici. Celkovou energii, $E = E_{xy} + \hbar^2 k_z^2/2m$, jsme rozdělili na kvantovanou složku v rovině xy a volný pohyb ve směru z, t.j. ve směru magnetického pole.

U harmonického oscilátoru dochází k periodickému přelévání energie mezi kinetickou a potenciální. Při cyklotronovém pohybu v magnetickém poli dochází k přelévání kinetické energie mezi x-ovou a y-ovou složkou. Matematicky je to ale stejné a protože řešení rovnice harmonického oscilátoru je známé [11], můžeme rovnou zapsat výsledný vztah pro kvantování energie harmonického oscilátoru

$$E_{xy} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c = (2n+1)\mu_\mathrm{B} B, \qquad \mu_\mathrm{B} = \frac{e\hbar}{2m}, \tag{10.21}$$

kde jsme použili výraz pro Bohrův magneton μ_B. Kvantové číslo n označuje pořadové číslo hladiny harmonického oscilátoru a v tomto kontextu se nazývá číslem *Landauovy hladiny*[5], $n = 0, 1, \ldots$.



Obr. 10.11: Znázornění vývoje Landauových hladin při zvyšování magnetické indukce od 0 T do hodnoty B_1. Tečkovaně jsou označeny příklady několika magnetických polí, kdy je nejvyšší hladina zcela obsazena.

Obrázek 10.11 ukazuje typický vějíř Landauových energetických hladin. Magnetické pole je znormované na hodnotu B_1, při takto silném magnetickém poli je obsazena pouze jedna jediná Landauova hladina s kvantovým číslem $n = 0$. Pro slabší pole se začne obsazovat vyšší hladina s číslem $n = 1$. Ze vztahu (10.21) plyne podmínka $B_1 = E_\mathrm{F}/2\mu_\mathrm{B}$.

Vlnové funkce stavů na jednotlivých hladinách mají tvar

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \lambda_B \sqrt{\pi}}}\ \mathrm{e}^{-(x-x_0)^2/2\lambda_B^2} \mathrm{H}_n\left(\frac{x-x_0}{\lambda_B}\right), \qquad \lambda_B = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_c}} = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}, \tag{10.22}$$

kde prostorové souřadnice se škálují s *magnetickou délkou* λ_B, která udává poloměr nejmenší orbity, po které se elektron pohybuje. H_n označuje Hermitův polynom n-tého řádu. Obrázek 10.12 ukazuje, jak se po zapnutí magnetického pole zformují Landauovy hladiny v k-prostoru, viz též př. 10.6.

Celé řešení Schrödingerovy rovnice pro volný elektron v magnetickém poli by se dalo stejným způsobem zopakovat i pro model téměř volných elektronů. Jak ale víme, slabý periodický potenciál se dá pro stavy na hraně pásu započítat pouhým zavedením efektivní hmotnosti. V průběhu výše uvedeného řešení by se pouze provedla všude substituce $m \to m^*$.

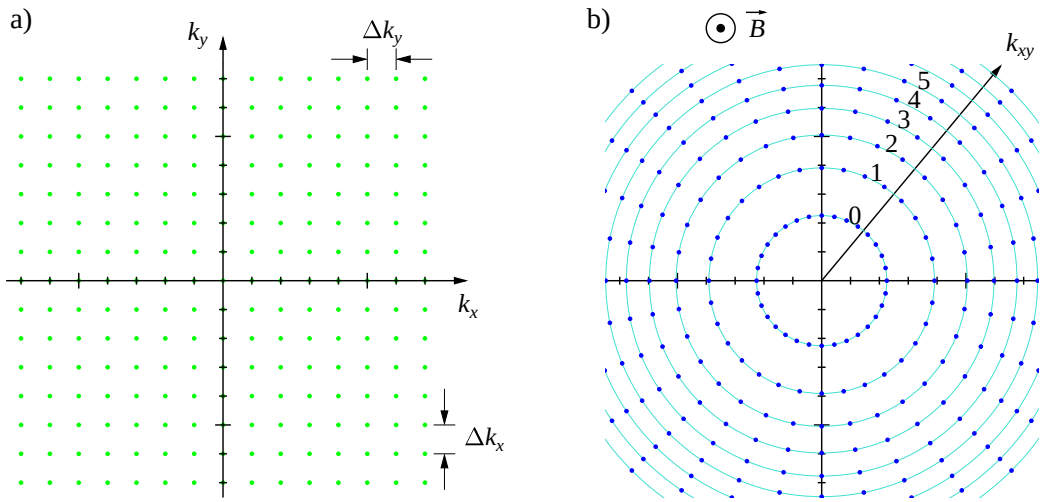
10.4.2 Cyklotronvý pohyb – integrál v čase

Při pohybu elektronu v magnetickém poli $\vec{B}$ platí pohybová rovnice (10.3). Dále použijeme vztah pro výpočet rychlosti elektronu při pohybu v energetickém pásu uvedený v témže rámečku. Vzájemnou kombinací obou můžeme spočítat skalární součin

$$\nabla_{\vec{k}} E \cdot \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\partial E}{\partial k_x}\frac{\partial k_x}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial k_y}\frac{\partial k_y}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial k_z}\frac{\partial k_z}{\partial t} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = 0.$$

První výraz lze interpretovat tak, že změna vektoru $\vec{k}$ je vždy kolmo ke gradientu energie, což vede na rozpis diferenciálu vpravo, který říká, že energie elektronu se s časem nemění. Jak bylo již zmíněno, měřením v magnetickém poli nutíme elektrony obíhat po ekvienergetické ploše po křivce, která je kolmá na magnetické pole. Děláme tedy sondu Fermiho plochy pomocí řezů kolmých na magnetické pole $\vec{B}$.

[5] Lev Davidovič Landau [Лев Давидович Ландау] je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1962.



Obr. 10.12: a) Krystal bez magnetického pole, zelené tečky označují povolené stavy vektoru $\vec{k}$, které jsou dané Bornovými-von Karmanovými okrajovými podmínkami. b) Krystal v magnetickém poli, v tomto případě pro popis elektronových stavů používáme kvantové číslo n – číslo Landauovy hladiny. V obrázku je znázorněno n u prvních šesti hladin. Degenerace každé hladiny je v zobrazeném případě rovna $D = 32$. Úhlová poloha zobrazených stavů na Landauově hladině není relevantní.

Uvažujme pohyb elektronu v časovém intervalu $\Delta t = t_2 - t_1$, při kterém přejde vlnový vektor z hodnoty $\vec{k}_1$ na $\vec{k}_2$.

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t = \int_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} \frac{\mathrm{d}k}{|\frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t}|} = \frac{\hbar^2}{eB} \int_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} \frac{\mathrm{d}k}{|\nabla_{\vec{k}} E|}. \tag{10.23}$$

Rozeberme význam $\nabla_{\vec{k}} E$. Uvažujme plochu konstantní energie E a sousední plochu s energií $E + \delta E$. Nechť bod $\vec{k}$ na ploše E je spojen vektorem $\delta\vec{k}$ s bodem na ploše $E + \delta E$, viz obr. 10.13. Pro malé δE je gradient kolmý na ekvienergetické plochy a platí

$$\delta E = \nabla_{\vec{k}} E \cdot \delta\vec{k} = |\nabla_{\vec{k}} E| \delta k.$$

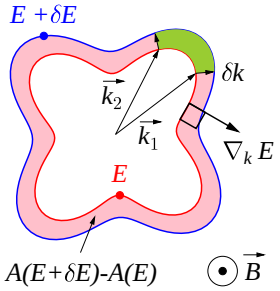
Tento vztah dosadíme do jmenovatele v integrálu ve vztahu (10.23) a získáme

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{1}{\delta E} \int_{\vec{k}_1}^{\vec{k}_2} \delta k \mathrm{d}k. \tag{10.24}$$

Teď již jen sjednotíme body k_1 a k_2 a budeme tedy uvažovat periodický pohyb po uzavřené orbitě. Čas Δt bude tedy odpovídat periodě oběhu a můžeme definovat úhlovou frekvenci tohoto pohybu jako

$$\omega_c = \frac{eB}{m_c^*} = \frac{2\pi}{\Delta t} \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{m_c^* = \frac{eB}{2\pi} \Delta t = \frac{eB}{\omega_c}}.$$

V magnetickém poli bude elektron obíhat po ekvienergetické orbitě kolmo na vektor $\vec{B}$. Určením frekvence tohoto pohybu zjistíme efektivní cyklotronovou hmotnost m_c^* v tomto místě, která je určená křivostí

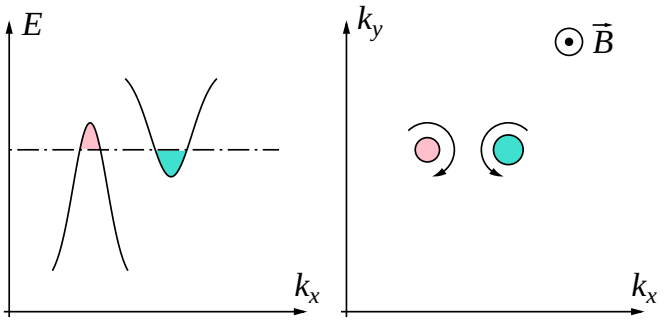


Obr. 10.13: Geometrická interpretace v textu použitých parametrů. Rovina nákresu je kolmá na magnetické pole. Červeně je zakreslena orbita s energií E a modře orbita s energií $E + \delta E$. Růžová plocha označuje rozdílovou plochu mezi orbitami. Zelená část představuje integrál mezi body $\vec{k}_1$ a $\vec{k}_2$ podle vztahu (10.24) a je úměrný rozdílu času $(t_2 - t_1)$.

energetické závislosti v tomto místě k-prostoru. Dosazením (10.24) a integrací po uzavřené orbitě získáme

$$m_c^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(E, k_\parallel)}{\partial E}.$$

Veličina $A(E, k_\parallel)$ určuje velikost orbity elektronu na ekvienergetické ploše s danou velikostí paralelní složky $k_\parallel$, která je projekcí vlnového vektoru do směru magnetického pole. Derivace této plochy popisuje, jak roste velikost plochy s energií E při diferenciálním zvýšení energie. Je zřejmé, že pokud je $\partial A/\partial E > 0$, plocha orbity s energií roste, jedná se o elektronovou orbitu. Naopak pokud $\partial A/\partial E < 0$, plocha orbity se vzrůstem energie klesá, jedná se o děrovou orbitu (obr. 10.14).



Obr. 10.14: Nákres děrové orbity (růžová) a elektronové orbity (tyrkysová) v energetickém schématu (vlevo) a v k-prostoru (vpravo). Čerchovaná čára představuje Fermiho mez. Směr obíhání elektronů a děr v důsledku magnetického pole je naznačen šipkou. Srovnejte s obr. 10.5.

10.4.3 Kvantování v magnetickém poli – kvantování momentu hybnosti

Pro periodický pohyb elektronu po uzavřené orbitě musí platit Bohrova-Sommerfeldova kvantovací podmínka na moment hybnosti ve tvaru

$$\oint \vec{p} \cdot \mathrm{d}\vec{r} = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right), \tag{10.25}$$

kde n je kvantové číslo označující Landauovu hladinu a fázová oprava velikosti $\frac{1}{2}$ je daná kvadratickou disperzní závislostí energie na $\vec{k}$ pro volný elektron. Právě tato hodnota je potřeba též pro soulad s odvozením vedoucím na energii Landauových hladin (10.21).

Nyní budeme uvažovat obecnou orbitu pro elektron nebo pro díru s nábojem $\tilde{q}$. Za kanonickou hybnost dosadíme $\vec{p} = \hbar\vec{k} + \tilde{q}\vec{A}$. Pro odvozování budeme ještě potřebovat vztah mezi vektory $\vec{k}$ a $\vec{r}$, který získáme integrací pohybové rovnice (9.7) následovně:

$$\hbar \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = \tilde{q}\, \frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t} \times \vec{B} \qquad \Rightarrow \qquad \hbar\vec{k} = \tilde{q}\, \vec{r} \times \vec{B}. \tag{10.26}$$

Pomocí těchto vztahů budeme upravovat integrál momentu hybnosti na levé straně (10.25):

$$\oint \vec{p} \cdot \mathrm{d}\vec{r} = \oint \hbar\vec{k} \cdot \mathrm{d}\vec{r} + \tilde{q} \oint \vec{A} \cdot \mathrm{d}\vec{r} \tag{10.27}$$

$$= \tilde{q} \oint \vec{r} \times \vec{B} \cdot \mathrm{d}\vec{r} + \tilde{q} \int \nabla \times \vec{A} \cdot \mathrm{d}\vec{S} \tag{10.28}$$

$$= -\tilde{q}\vec{B} \cdot \oint \vec{r} \times \mathrm{d}\vec{r} + \tilde{q}\vec{B} \cdot \int \mathrm{d}\vec{S} \tag{10.29}$$

$$= -2\tilde{q}\vec{B} \cdot \vec{S} + \tilde{q}\vec{B} \cdot \vec{S} = -\tilde{q}\vec{B} \cdot \vec{S} = -\tilde{q}\Phi, \tag{10.30}$$

kde Φ označuje magnetický tok plochou, kterou ohraničuje dráha částice v reálném prostoru. Pro úpravu prvního integrálu jsme použili geometrický vztah, který udává, že dráhový integrál

$$\left| \oint \vec{r} \times \mathrm{d}\vec{r} \right| = |2\vec{S}| = 2S,$$

je roven dvojnásobku plochy uzavřené křivkou, po níž se integruje. Pro úpravu druhého integrálu se využila Stokesova věta o převodu křivkového integrálu na plošný integrál z rotace. Výsledek dosadíme do

kvantovací podmínky (10.25) a dostaneme podmínku kvantování magnetického toku orbitou opisovanou elektronem ($\tilde{q} = -e$) v magnetickém poli

$$\Phi_n = BS_n = \frac{2\pi\hbar}{e}\left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad \Rightarrow \qquad S_n = \frac{2\pi\hbar}{eB}\left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{10.31}$$

Velikost konstanty $(2\pi\hbar/e)$ je 4.14×10^{-15} Tm^2. Je důležité si uvědomit, že velikost cyklotronové orbity se mění s magnetickým polem právě tak, aby magnetický tok orbitou Φ_n nezávisel na magnetickém poli.

Využijeme opět (10.26) pro výpočet plochy orbity v k-prostoru

$$A_n = \left(\frac{eB}{\hbar}\right)^2 S_n = \frac{2\pi eB}{\hbar}\left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{10.32}$$

Při zvětšení kvantového čísla n o 1 se zvětší plocha orbity v reciprokém prostoru o ΔA,

$$\Delta A = A_{n+1} - A_n = \frac{2\pi eB}{\hbar}. \tag{10.33}$$

Při zapnutí magnetického pole není již vektor $\vec{k}$ dobrým kvantovým číslem. Dříve homogenně rozložené stavy v k-prostoru se shromáždí na Landauových hladinách. Díky tomu, že plocha ΔA je konstantní, je počet stavů na všech Landauových hladinách stejný. Tato hodnota se nazývá degenerací hladiny a můžeme ji odvodit následovně

$$D = \frac{\Delta A}{(\Delta k)^2} = \frac{2\pi eB}{\hbar}\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 = \rho B, \quad \text{kde} \qquad \rho = \frac{eL^2}{2\pi\hbar}, \tag{10.34}$$

kde L značí délku krystalu, jehož průřez kolmo na magnetické pole je L^2. Z tohoto vztahu lze odvodit velikost magnetického pole, při němž bude N elektrony kovu obsazeno přesně s Landauových hladin. To znamená, že jsou zcela obsazeny Landauovy hladiny s kvantovým číslem: $n = 0, 1, \ldots, s-1$.

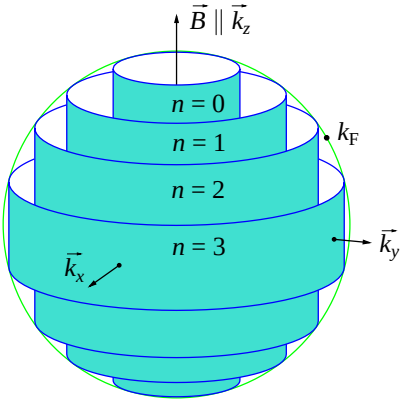
$$D(B_s)s = \rho B_s s = N = \rho B_1.$$

Při nulovém magnetickém poli jsou v kovu obsazeny všechny stavy v kouli ohraničené Fermiho mezí. Pro magnetické pole o velikosti B_1, které se nazývá *fundamentální pole*, se stavy všech těchto N elektronů přesunou na jedinou Landauovu hladinu. (PO. 10.1: Obsazení Landauových hladin).

Ze znalosti velikosti plochy orbity A_n v k-prostoru můžeme spočítat příčný vlnový vektor z podmínky $A_n = \pi k_{xy}^2$. Výsledek můžeme dosadit do vztahu pro energii a získáme

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_{xy}^2}{2m^*} = E_z + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{10.35}$$

Tento výsledek přesně souhlasí s kvantováním do Landauových hladin podle vztahu (10.21). Tyto 3D energetické plochy tvoří válce v k-prostoru, jak ukazuje obr. 10.15.



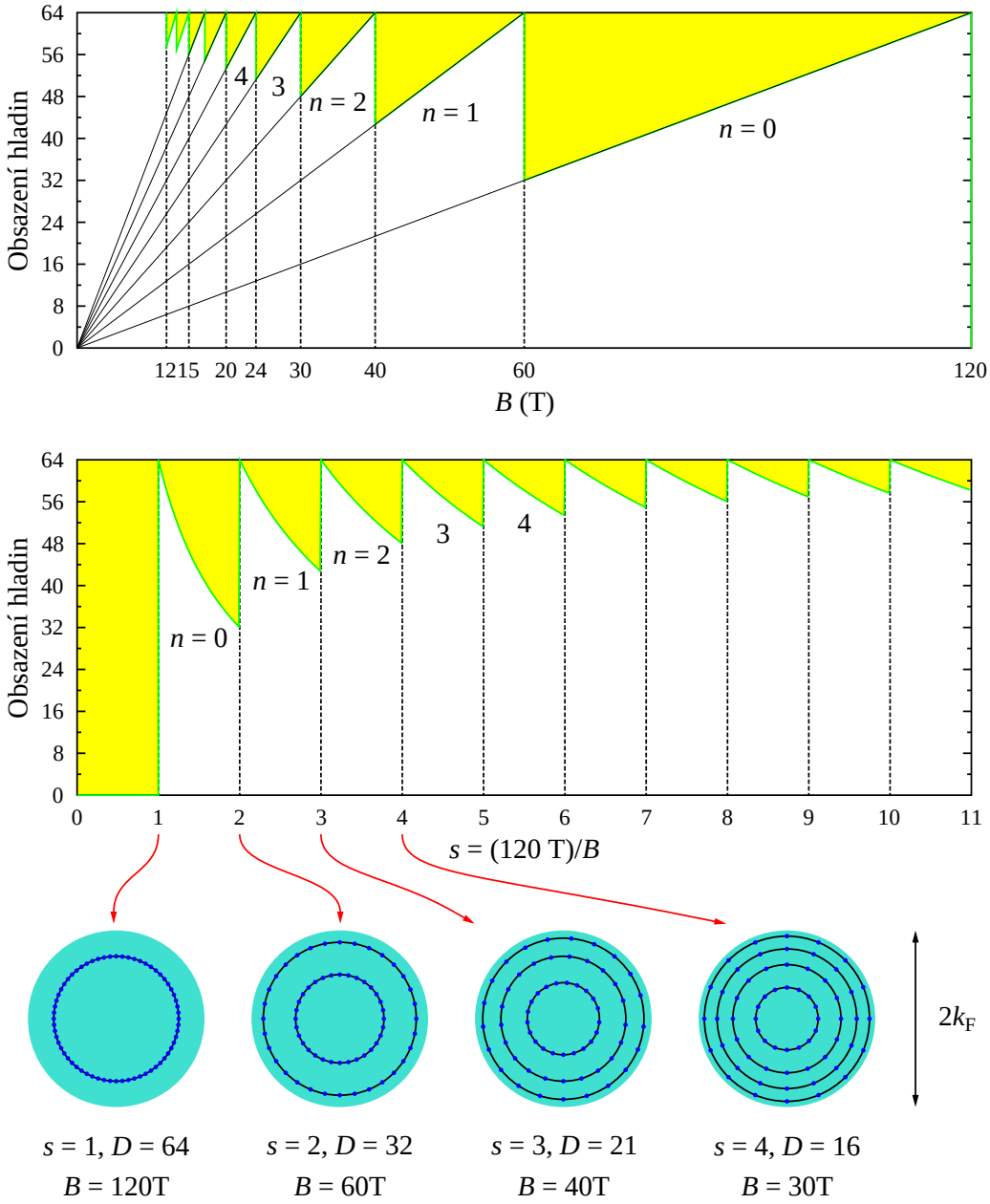
Obr. 10.15: Znázornění 3D Landauových energetických hladin v k-prostoru. Index n značí číslo hladiny podle (10.35), zeleně je zakreslena poloha Fermiho meze pro případ bez magnetického pole.

10.4.4 Extremální orbita

V této sekci jsme probíraly několik pohledů na vliv, který má statické magnetické pole na chování elektronů a děr v pásové struktuře kovu nebo polovodiče. Souhrnně lze říci toto např. pro elektrony:

- Energie pohybu elektronu v rovině kolmo na magnetické pole je kvantovaná do Landauových hladin (10.21) s kvantovým číslem $n = 0, 1, \ldots$.
- Kvantum energie pohybu v rovině je $\hbar\omega_c$. Pro přechod mezi hladinami je potřeba dodat elektronu toto kvantum energie.
- Na různých Landauových hladinách mají elektrony různou rychlost, ale úhlová rychlost je vždy stejná ω_c. Všechny Landauovy hladiny mají stejný počet stavů, kolik se na ně dá umístit elektronů. Degenerace D se počítá podle (10.34).
- Plochy orbity v k-prostoru kolmo na $\vec{B}$ jsou rovněž kvantované (podstava Landauovy trubky, viz obr. 10.15). Přechodem na vyšší hladinu se zvětší plocha orbity vždy o konstantní hodnotu ΔA, jejíž velikost udává (10.33).
- Kvantováním orbit v k-prostoru dojde současně ke kvantování velikostí orbit elektronu i v reálném prostoru. Jejich velikost S_n je úměrná Landauovu číslu.
- Magnetický tok Φ_n tekoucí orbitou v reálném prostoru se kvantuje v jednotkách podílu Planckovy konstanty a náboje elektronu $(2\pi\hbar/e)$. Velikost magnetického toku (10.31) nezávisí na poli $\vec{B}$. Dvojnásobně pole tedy způsobí zmenšení Landauovy orbity na poloviční plochu.
- Ve směru magnetického pole se chová elektron volně a zachovává si konstantní projekci vlnového vektoru $k_\parallel$.

Pozorný čtenář si možná již položil choulostivou otázku. Pro obecnou 3D Fermiho plochu budou mít její řezy v různých bodech podél směru $\vec{B}$ různou plochu a tedy i různou periodu oscilací. Celková odezva látky bude součtem příspěvků od všech částí Fermiho plochy. Bude možné takto komplexní signál rozumně interpretovat? Naštěstí rozhodující vliv mají pouze příspěvky od extremálních orbit, neboť ostatní příspěvky se díky rozdílům ve fázi vzájemně vyruší. Tomu dává za pravdu i experimentální pozorování, kdy se i u složitých Fermiho ploch pozorují ostré oscilace, ve kterých se projevuje nejvíce extremální orbita. Ta může být elektronová, nebo děrová. Otevřené orbity se neprojevují charakteristickými oscilacemi. Extremální orbita v obr. 10.15 by byla kružnice o poloměru k_F.



PO. 10.1: Obsazení Landauových hladin v závislosti na magnetickém poli. U horního obrázku je vodorovná osa B a u druhého obrázku je to $1/B$. Počet elektronů je vždy $N = 64$, plocha pod zelenou čarou představuje zcela obsazené hladiny, žlutě jsou zobrazeny elektrony v částečně zaplněné Landauově hladině. Dole jsou zakresleny polohy stavů na Landauových hladinách uvnitř Fermiho koule pro čtyři magnetická pole. Fundamentální pole má hodnotu $B_1 = 120$ T.

10.5 Příklady

Př. 10.1: 2D kov s čtvercovou mřížkou:
Obrázek 10.2 ukazuje geometrický způsob nalezení tvaru Fermiho plochy v jednotlivých zónách pomocí Harissonovy konstrukce. Levou stranu tohoto obrázku jsme mohli vidět již v jedné z předešlých kapitol. Zkuste tento obrázek najít.

Nápověda: Hledejte na obrázku v kapitole Úvod.

Př. 10.2: Poloměr 2D Fermiho plochy:
Odvoďte vztah (10.2) pro velikost Fermiho vektoru pro čtvercovou mřížku s mřížkovou konstantou a a s elementární buňkou obsazenou n valenčními elektrony. Udělejte tabulku, ve které bude pro každé číslo $n \leq 7$ a pro každou z prvních pěti BZ uvedeno, zda je tato zóna prázdná, nebo je obsazená částečně, nebo úplně.

Nápověda: Použijte obr. 10.3.

Př. 10.3: Poloměr Landauovy hladiny:
Využijte vztahy (10.32), (10.34) a obr. 10.12. Odvoďte vztah pro poloměr n-té Landauovy hladiny $k_{xy,n}$, pokud znáte degeneraci Landauových hladin D a vzdálenost stavů v k-prostoru bez magnetického pole Δk. Pro srovnání s obr. 10.12 dosaďte ($D = 32$).

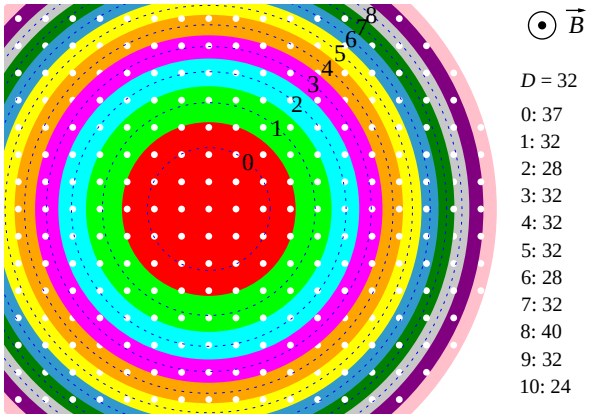
Řešení:

$$k_{xy,n} = \Delta k \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{n + \frac{1}{2}}.$$

Př. 10.4: Brillouinovy zóny obdélníkové mřížky:
Načrtněte první dvě Brillouinovy zóny 2D obdélníkové mřížky s poměrem mřížkových vektorů $b = 3a$. Kittel, str. 284, př. 1

Př. 10.5: Brillouinovy zóny 2D kovu:
Uvažujte 2D kov se čtvercovou mřížkou, který má dva vodivostní elektrony na atom. Načrtněte Fermiho plochu v přiblížení téměř volných elektronů. Využijte obr. 10.3. Kittel, str. 285, př. 4

Př. 10.6: Obsazení Landauových hladin:
Využijte vztahy od (10.32) až po (10.34) a s využitím vhodného počítačového programu spočítejte počet stavů, které geometricky spadají na jednotlivé Landauovy hladiny s $D = 32$ podle obr. 10.16.



Obr. 10.16: Výpočet obsazení jednotlivých Landauových hladin stavy z barevných mezikruží. Nápověda: Pokud zvolíme $\Delta k = 1$, potom bude $A_n = D(n + 1/2)$. Takže třeba červená plocha obsahuje původně 37 povolených stavů. Poloměry barevných ploch najdeme z rovnosti $\pi k_{xy}^2 = D(n + 1)$.

Př. 10.7: Perioda oscilací v magnetickém poli pro draslík:
a) Vypočítejte periodu $\Delta(1/B)$, kterou bychom dostali pro draslík v modelu volných elektronů. Tuto periodu mají oscilace magnetického momentu (de Haasovy-van Alphenovy) i oscilace elektrického odporu (Šubnikovy-de Haasovy). b) Jaká plocha v reálném prostoru odpovídá ploše extremální orbity pro velikost magnetického pole $B = 1$ T. Kittel, str. 285, př. 7

Řešení: b) Průměr plochy vyjde 72.6 nm.

	Kvazičástice	Popis
	elektron	Blochův elektron
	foton	elektromagetické pole
	fonon	kmity mřížky
	plazmon	kolektivní elektronová vlna
	magnon	vlna magnetizace
	exciton	elektron-díra
	polariton	foton-fonon
	polaron	elektron-fonon

Kvazičástice v pevných látkách.

SPP na zeměpisné pozici: 49°35’51.509”N, 17°15’46.747”E.

Kapitola 11

Kvazičástice

Obsah kapitoly

11.1 Zavedení formalismu kvazičástic

Kvazičásticí se ve fyzice označuje kolektivní excitace systému mnoha identických částic. Zavedením kvazičástice můžeme modelovat chování mikroskopicky komplikovaného systému mnoha interagujících částic např. elektronů v pevné látce. Chování látky lze potom popsat tak, jako by obsahovala fiktivní slabě interagující kvazičástice ve volném prostoru. Vezměme si jako příklad elektron v polovodiči. Pohyb elektronu v polovodiči je velmi obtížně popsatelný, neboť je ovlivněn coulombovskými interakcemi se všemi ostatními elektrony a jádry.

Kvazičástici elektron pohybující se v pásu polovodiče definujeme jako kolektivní stav elektronů popsaný pomocí Blochovy vlnové funkce. Tato kvazičástice se pohybuje jakoby bez interakcí volně v objemu celého krystalu, ale její hmotnost je pouze zlomkem hmotnosti volného elektronu m_0. Pokud přiložíme na polovodič napětí přes elektrické kontakty, můžeme při průchodu proudu sledovat elektron na jedné straně vstupující do polovodiče a na druhé straně elektron vystupující. Pokud by se mezi elektrodami šířil elektron volným prostorem, měl by hmotnost m_0. Pokud se ale šíří polovodičem, má hmotnost nižší, přejít mezi kontakty je pro něj tedy snazší.

Abychom toto vysvětlili, musíme si uvědomit, že polovodič je systém s mnoha elektrony. Elektron na vstupu je „jiný“ než ten na výstupu, jenže elektrony jsou nerozlišitelné elementární částice, jsou všechny stejné. Proto ten elektron na výstupu z polovodiče je „stejný“ jako ten na vstupu.

Kvazičástice představuje elementární excitaci systému identických částic. Je nutné, aby byl systém těchto částic blízký základnímu stavu a kvazičástice pak představují energii, která je v systému navíc. Je zajímavé si uvědomit např. to, že systém elektronů v kovu má i při teplotě blízké absolutní nule (0 K) stále obrovskou energii uloženou v kinetické energii elektronů díky Pauliho vylučovacímu principu. Na jeden kubický centimetr vychází stovky kilojoule.

11.1.1 Opakování již dříve probraných kvazičástic

Pro popis přenosu elektrického proudu v polovodiči se zavádí kvazičástice *elektron* a *díra*. Blochův elektron popisuje dobře velmi málo obsazený vodivostní pás. Naproti tomu díra je kvazičástice, která umožňuje velmi efektivně popsat valenční pás, který je skoro úplně obsazený. Tyto kvazičástice jsme probrali podrobně v kap. 9. Podle Blochova teorému je pro kvazičástice možné zavést jako dobré kvantové číslo vlnový vektor s tím, že veličina $\hbar\vec{k}$ se chová jako impulz (hybnost) této kvazičástice.

Jako další kvazičástici jsme definovali *fonon* pro popisu vibrací mřížky. Jedná se o elementární excitaci daného vibračního módu. Díky harmonické aproximaci potenciálu atomárních jader jsme dospěli k formulaci řešeného problému ve tvaru harmonického oscilátoru. Protože energetické hladiny jsou zde ekvidistantní, je možné zvyšování energie vibrací mřížky pouze po kvantech, která nazýváme fonon.

Pro definici každé kvazičástice je nutné zadat tři vlastnosti:

- disperzní závislost $E(\vec{k})$;
- statistické chování, t.j. zda se jedná o fermiony, nebo o bosony;
- zda je fixní počet částic, nebo je konstantní chemický potenciál.

Pro výpočty chování systému kvazičástic je umění zvolit dostatečně komplexní hamiltonián, tak aby popsal všechny studované efekty. Ale aby byl jen tak složitý, aby byl ještě rozumně řešitelný. Při kvantovém popisu se zavedou kreační a anihilační operátory. Využije se tedy druhé kvantování, které automaticky započítává statistické vlastnosti, což se musí brát do úvahy, pokud je těch kvazičástic v látce více.

11.1.2 Nové kvazičástice

- Kvazičástice *plazmon* popisuje kolektivní podélné oscilace plynu vodivostních elektronů. Tento efekt je výrazný u kovů a projevuje se vznikem plazmové hrany obvykle v ultrafialové oblasti spektra. Pro nižší frekvence a tedy celou viditelnou oblast jsou potom kovy perfektní zrcadla.
- Kvazičástice *polariton* popisuje interakci fotonového a fononového systému v pevné látce. Protože disperzní relace pro fotony a pro optické fonony v látce se protínají, můžou tyto částice vzájemně interagovat. Vytváří tak společně novou kvazičástici.
- Kvazičástice *polaron* je typická spíše pro soli. Elektron v tomto krystalu může svým elektrickým nábojem modifikovat polohy iontů v polární mřížce. Tím se mřížka při pohybu elektronu krystalem polarizuje, což pocítí i další elektrony. U polaronu jde tedy o elektron-fononovou interakci.
- *Exciton* je kvazičástice složená z elektronu ve vodivostním pásu a díry ve valenčním pásu. Díky coulombovské interakci záporně nabitého elektronu a kladně nabité díry může tento pár vytvořit vázaný stav podobný atomu vodíku.
- Velmi populární kvazičásticí jsou *Cooperovy páry elektronů*, které vznikají za velmi nízkých teplot, kdy jeden elektron modifikuje mřížku a tak se vytváří energetická hladina pro druhý elektron v jeho blízkosti. Díky mřížce tak vzniká velmi slabá virtuální přitažlivá interakce mezi elektrony. Základní stav elektronů v supravodiči je oddělen malou energetickou mezerou od prvního excitovaného stavu. Pokud je za nízkých teplot tepelná excitace $k_{\mathrm{B}}T$ menší než šířka energetické mezery, vede tento materiál proud bez jakéhokoliv odporu. Proto se takovému materiálu říká supravodič a pro jeho provoz je často zapotřebí héliových teplot (teplota zkapalnění hélia, 4.2 K ≈ -269 °C).
- Kvazičástice *magnon* popisuje šíření spinové vlny, která se šíří ve feromagnetiku.

S některými z vyjmenovaných kvazičástic se ještě setkáme v dalším výkladu této kapitoly. Podrobnější popis těchto jevů je ale nad rámec tohoto úvodního textu.

11.2 Interakce pevné látky s optickým polem

V předešlých kapitolách jsme probrali základní koncepty popisu pevné látky od mřížky vázaných iontů přes volné elektrony v kovu až po pásovou strukturu polovodičů. V této části se pokusíme využít těchto znalostí pro popis interakce optického pole s pevnou látkou. V celém skriptu striktně používáme soustavu jednotek SI, které jsou sepsané v seznamu na konci skripta na str. 214. V celé řadě knih jsou ale optické parametry látek popsané v soustavě CGS [2]. V učebnici „Fundamentals of Semiconductors“ [14] si dali autoři Yu a Cardona tu práci, že uvádí vzorce v obou soustavách. Neocenitelná je u nich také zadní předsádka, kde přehledně shrnuli všechny převodní vztahy. Výňatek z této jejich tabulky je přepsán na konci skripta na str. 217.

Věnujme se tedy popisu interakce pole a látky. Vývoj klasického optického pole je přesně popsán řešením čtyř Maxwellových rovnic

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{E} &= -\tfrac{\partial}{\partial t}\vec{B}, & \nabla \cdot \vec{B} &= 0, \\ \nabla \times \vec{H} &= \vec{j} + \tfrac{\partial}{\partial t}\vec{D}, & \nabla \cdot \vec{D} &= \rho. \end{aligned} \tag{11.1}$$

Zopakujme značení jednotlivých veličin, $\vec{E}$ je elektrická intenzita a $\vec{D}$ indukce, $\vec{H}$ je magnetická intenzita a $\vec{B}$ indukce. Veličina ρ označuje koncentraci volných nábojů a jejich pohyb popisuje hustota proudu $\vec{j}$.

Pro řešení Maxwellových rovnic (11.1) je potřeba ještě zadat materiálové vztahy, které popisují odezvu materiálu na vnější pole. Budeme se věnovat pouze nemagnetickým materiálům, takže první materiálový vztah je triviální, $\vec{B} = \mu_0\vec{H}$, s permeabilitou $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m. Druhý materiálový vztah dává do vzájemného poměru elektrické vektory optického pole

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}_e = \varepsilon\varepsilon_0\vec{E}, \qquad \Rightarrow \qquad \vec{P}_e = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0\vec{E}, \tag{11.2}$$

kde $\vec{P}_e$ je vektor polarizace, který představuje hustotu dipólových momentů v látce. V tomto vztahu vystupuje relativní permitivita[1], která je obecně funkcí frekvence a vlnového vektoru $\varepsilon(\omega, \vec{K})$, ε_0 je permitivita vakua. Třetím materiálovým vztahem by byl Ohmův zákon pro elektrický proud, $\vec{j} = \sigma(\omega)\vec{E}$.

Pro popis některých jevů je nutné místo rozdělení nábojů a proudů na volné a vázané, které je obvyklé, použít místo toho dělení na náboje a proudy externí a indukované. Toto dělení použijme nyní a ukažme si, kam to vede. Pro náboje bude platit,

$$\rho_{\text{tot}} = \rho_{\text{ext}} + \rho_{\text{ind}}, \qquad \nabla \cdot \vec{D} = \rho_{\text{ext}}, \qquad \varepsilon_0 \nabla \cdot \vec{E} = \rho_{\text{tot}}.$$

Jak je zřejmé intenzita pole je svázaná s celkovým nábojem, kdežto externí náboj vyvolává jako odezvu elektrickou indukci. Provedeme Fourierův rozklad obou vztahů s divergencí do prostorových frekvencí s vlnovým vektorem $\vec{K}$, kde použijeme $\vec{D}(\vec{K}) = \varepsilon_0\varepsilon(\vec{K})\vec{E}(\vec{K})$.

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{D} = \varepsilon_0 \nabla \cdot \sum_{\vec{K}} \varepsilon(\vec{K})\vec{E}(\vec{K})\, \mathrm{e}^{\imath\vec{K}\cdot\vec{r}} &= \sum_{\vec{K}} \rho_{\text{ext}}(\vec{K})\, \mathrm{e}^{\imath\vec{K}\cdot\vec{r}}, \\ \varepsilon_0 \nabla \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \nabla \cdot \sum_{\vec{K}} \vec{E}(\vec{K})\, \mathrm{e}^{\imath\vec{K}\cdot\vec{r}} &= \sum_{\vec{K}} \rho_{\text{tot}}(\vec{K})\, \mathrm{e}^{\imath\vec{K}\cdot\vec{r}}. \end{aligned} \tag{11.3}$$

Protože obě rovnosti musí platit pro každou harmonickou složku, můžeme provést podíl obou rovnic po jednotlivých složkách. Takto získáme rovnici pro výpočet permitivity,

$$\varepsilon(\vec{K}) = \frac{\rho_{\text{ext}}}{\rho_{\text{tot}}} = \frac{\rho_{\text{ext}} + \rho_{\text{ind}} - \rho_{\text{ind}}}{\rho_{\text{tot}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{ind}}}{\rho_{\text{tot}}}. \tag{11.4}$$

11.2.1 Komplexní optické konstanty

Optické pole může s pevnou látkou interagovat mnoha různými způsoby. Různé interakce jsou typické pro různé spektrální oblasti. Studium interakce látky s optickým polem dalo vzniknout celé řadě experimentálních metod, které se dnes rutinně používají.

Na začátku kapitoly 3 jsme si říkali, že strukturu krystalu můžeme pozorovat pouze pomocí záření v rentgenové oblasti. Viditelné světlo se může na krystalu odrazit, může projít nebo může být absorbováno.

[1] V některé literatuře se místo termínu permitivita používá dielektrická funkce.

Mikroskopickou podobu látky takto nevidíme a zákon odrazu nebo lomu je dán optickými konstantami krystalu, jako je např. index lomu. Pro šíření rovinné vlny v prostředí s absorpcí je vhodné zavést tyto optické konstanty jako komplexní veličiny, které jsou díky disperzi závislé na frekvenci optického pole ω.

Pro značení komplexních veličin používáme vlnovku. Komplexní index lomu můžeme zapsat jako

$$\widetilde{N}(\omega) = n(\omega) + \imath\kappa(\omega). \tag{11.5}$$

Klasický index lomu $n(\omega)$ je zodpovědný za snížení rychlosti šíření světla uvnitř krystalu a díky tomu způsobí zkrácení vlnové délky uvnitř materiálu. Index extinkce $\kappa(\omega)$ je zodpovědný za absorpci a způsobuje postupné snižování amplitudy procházejícího světla. Protože komplexní index lomu je analytickou funkcí v celém spektrálním rozsahu, dá se na tuto funkci použít matematický aparát komplexní funkce komplexní proměnné[2]. Ten vede na *Kramersovy-Kronigovy relace*, které říkají, že reálná a imaginární část jedné komplexní proměnné jsou spolu navzájem integrálně svázané. Pokud naměřím v dostatečně širokém spektru absorpci danou extinkcí $\kappa(\omega)$, pak mohu pomocí těchto relací dopočítat profil indexu lomu $n(\omega)$.

V nemagnetickém prostředí platí mezi permitivitou a komplexním indexem lomu vztah $\widetilde{N}^2 = \widetilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + \imath\varepsilon_2$. Tato rovnost zavádí komplexní permitivitu, jejíž reálná část ε_1 označuje dosud používanou permitivitu např. v (11.2). Imaginární část permitivity ε_2 je svázaná s absorpcí a též s vodivostí daného materiálu. Podobně lze definovat také komplexní funkci odrazivosti při kolmém dopadu rozšířením platnosti vztahu platného původně pro reálné veličiny

$$\widetilde{r}(\omega) = \frac{\widetilde{N} - 1}{\widetilde{N} + 1} = \sqrt{R(\omega)}\, e^{\imath\varphi(\omega)}. \tag{11.6}$$

V tomto vztahu komplexní veličina $\widetilde{r}(\omega)$ označuje odrazivost pro elektrické pole a reálné veličiny $R(\omega)$ a $\varphi(\omega)$ značí intenzitní odrazivost a posun fáze elektrického pole při odrazu.

Pro všechny zavedené komplexní veličiny popisující optické vlastnosti látky musí platit Kramersovy-Kronigovy relace. Na tomto principu je založena metoda studia parametrů krystalů pomocí měření spekter odrazivosti. Často se používá konfigurace kolmého dopadu světla na povrch krystalu.

11.3 Plazmon – reflexe na volných elektronech

Působení látky na procházející elektromagnetickou vlnu je popsané komplexní permitivitou $\widetilde{\varepsilon}(\omega, \vec{K})$. Její reálné limity mají následující význam, $\varepsilon(\omega, 0)$ popisuje objemové i povrchové plazmony a je svázaná s kolektivním pohybem volných nábojů jako celku. V následujícím odstavci ji budeme označovat jako $\varepsilon(\omega)$. Druhá limita $\varepsilon(0, \vec{K})$ představuje elektrostatické stínění interakce elektronu s jiným elektronem, s mřížkou nebo s příměsemi v krystalu.

11.3.1 Drudeho model volných elektronů v kovu

Příspěvek volných elektronů ke komplexnímu permitivitě a potažmo k indexu lomu se počítá pomocí Drudeho modelu, který předpokládá volný pohyb vodivostních elektronů v celém objemu krystalu. Budeme předpokládat, že elektrické pole je popsané časovou harmonickou funkcí a kmitá v jednom směru. Jde tedy o lineárně polarizované světlo. Potom nám stačí pro vyšetřování pohybu volného elektronu v kovu pod vlivem tohoto pole pouze 1D pohybová rovnice[3] pro souřadnici x ve směru pole:

$$m\ddot{x} + m\dot{x}/\tau = -eE.$$

Druhý člen na levé straně představuje tlumení s relaxační dobou τ. Ten je zodpovědný za ustálení rovnováhy systému, ale vede také k tomu, že látku musíme popisovat komplexní permitivitu. My tento člen nyní zanedbáme, čímž se výpočet podstatně zjednoduší, ale na popis základního chování systému to bude stačit.

Pro harmonické elektrické pole s frekvencí ω bude i souřadnice elektronu harmonickou funkcí času se stejnou frekvencí, $\mathrm{e}^{-\imath\omega t}$. Za tohoto předpokladu můžeme snadno vyjádřit druhou derivaci podle času a

[2] Francouzský matematik A.L. Cauchy zpracoval teorii funkce komplexní proměnné již v roce 1825.
[3] V literatuře se často označuje jako Drudeho-Sommerfeldův mikroskopický modelu kovu.

takto odvodíme z pohybové rovnice vztah pro amplitudu harmonické výchylky,

$$-\omega^2 m x = -eE \qquad \Rightarrow \qquad x = \frac{eE}{m\omega^2}. \tag{11.7}$$

Protože má každý elektron náboj $-e$, je dipólový moment generovaný jeho výchylkou na vzdálenost x roven $-ex$. Polarizaci generovanou v jednotkovém objemu kovu můžeme získat jako dipólový moment jednoho elektronu vynásobený koncentrací elektronů n

$$P_e = -nex = -\frac{ne^2}{m\omega^2}E. \tag{11.8}$$

Závislost permitivity na frekvenci ω můžeme odvodit dosazením do (11.2). Takto získáme vztah

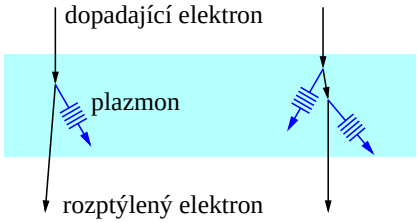
$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{P_e}{\varepsilon_0 E} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \text{kde} \qquad \boxed{\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}} \tag{11.9}$$

je *plazmová frekvence*. Pokud se v kovu rozhýbe plyn volných elektronů, bude mít tendenci kmitat právě na této frekvenci.

Pro optické frekvence $\omega < \omega_p$ dochází k úplnému odrazu dopadajícího záření. V této oblasti totiž podle (11.9) vychází $\varepsilon(\omega) < 0$, což nedovoluje šíření optického pole látkou. Vezmeme-li si jako typický příklad alkalické kovy, můžeme z koncentrace elektronů spočítat plazmovou frekvenci a plazmovou vlnovou délku, která je uvedená v tab. 11.1. Graficky je zde znázorněna generace plazmonů v kovové fólii.

Tab. 11.1: Vlevo – koncentrace elektronů, plazmová frekvence a odpovídající plazmová vlnová délka pro alkalické kovy. Vpravo – grafické znázornění generace plazmonů v kovové vrstvě při nepružném rozptylu elektronů.

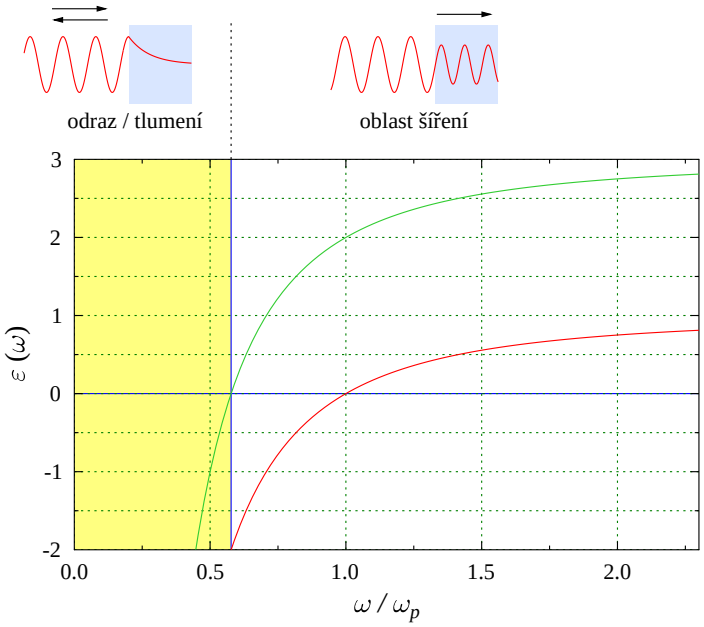
Prvek	Li	Na	K	Rb
n [10^{22} cm^{-3}]	4.70	2.65	1.40	1.15
ω_p [10^{15} s^{-1}]	12.23	9.18	6.68	6.05
λ_p [nm]	154	205	282	311
$\hbar\omega_p$ [eV]	8.05	6.04	4.39	3.98



Pro správný popis chování celého krystalu musíme kromě elektronů započíst také mřížku. Permitivitu mřížky v oblasti nad plazmovou hranou můžeme obvykle považovat za konstantu. Pro kovový krystal budeme tedy pouze modifikovat vztah (11.9) tím, že k němu přičteme vhodnou konstantu následovně:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = \varepsilon(\infty)\left[1 - \frac{\omega_p^2}{\varepsilon(\infty)\omega^2}\right]. \tag{11.10}$$

Po této úpravě je zřejmé, že se plazmová frekvence posune na hodnotu $\overline{\omega}_p = \omega_p/\sqrt{\varepsilon(\infty)}$, jak ukazuje obr. 11.1.



Obr. 11.1: Červená čára je permitivita spočítaná pro elektrony podle vztahů (11.9), zelená čára je permitivita spočítaná pro celý kovový krystal podle (11.10) s hodnotou $\varepsilon(\infty) = 3$. Žlutě je zobrazena oblast záporné permitivity, světlo s touto frekvencí se nemůže materiálem šířit a daný kov se chová jako perfektní zrcadlo.

Je zajímavé že Drudeho model, který předpovídá odraz viditelného světla na kovu se dá analogicky použít i na odraz rádiových vln od ionosféry, neboť díky volným elektronům v ionosféře je permitivita této vrstvy pro rádiové vlny záporná.

Platnost Drudeho modelu je omezena do frekvencí, na kterých se začnou projevovat mezipásové optické přechody a začne stoupat absorpce. To je typické pro zlato, které díky tomu získává svou charakteristickou barvu (PO. 11.1: Experimentální permitivita kovů).

11.3.2 Řešení vlnové rovnice

Pro popis optického pole v látce lze z Maxwellových rovnic (11.1) odvodit vlnovou rovnici. Ta má pro elektrické pole tvar

$$\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = c^2 \triangle \vec{E}.$$

Předpokládáme-li řešení ve tvaru rovinné vlny, $\vec{E} \propto \mathrm{e}^{\imath(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$, dostaneme disperzní relaci pro elektromagnetické pole v krystalu kovu

$$\varepsilon(\omega, \vec{k})\, \omega^2 = c^2 k^2 \tag{11.11}$$

Tato relace nám umožňuje spočítat fázovou rychlost a index lomu n_{opt}

$$v_{\mathrm{f}} \equiv \frac{\omega}{k} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon(\omega, \vec{k})}} \qquad \Rightarrow \qquad n_{\mathrm{opt}} = \sqrt{\varepsilon(\omega, \vec{k})}. \tag{11.12}$$

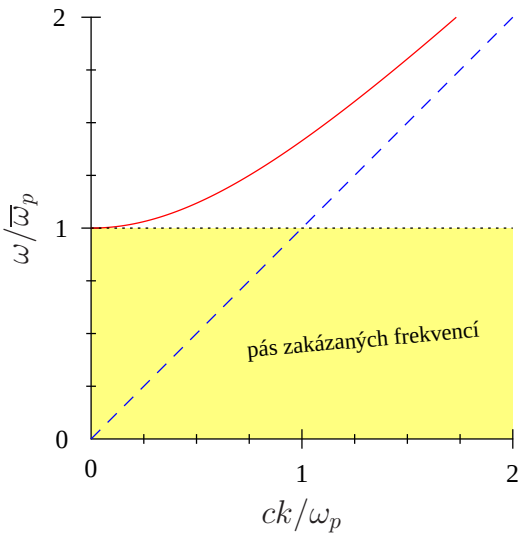
Disperzní relaci (11.11) můžeme upravit dosazením permitivity z (11.10) následovně

$$\varepsilon(\infty)\, \omega^2 = c^2 k^2 + \omega_p^2 \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\omega(k)^2 = \frac{c^2 k^2}{\varepsilon(\infty)} + \overline{\omega}_p^2.} \tag{11.13}$$

Grupovou rychlost pro šíření energie optického pole bychom dostali derivací této závislosti, $v_{\mathrm{g}} \equiv \mathrm{d}\omega/\mathrm{d}k$. Je snadné ověřit, že grupová rychlost bude vždy menší než rychlost fázová, viz obr. 11.2.

Nyní můžeme shrnout optické vlastnosti kovu v různých frekvenčních oblastech:

- Pro $\omega < \overline{\omega}_p$ je permitivita záporná a vlnový vektor bude imaginární. Žlutá oblast v obr. 11.1. Vlna se bude v materiálu tlumit s charakteristickou délkou $1/|k|$.
- Pro $\omega = \overline{\omega}_p$ je permitivita nulová. Pouze pro tuto frekvenci jsou možné podélné oscilace plazmatu.
- Pro $\omega > \overline{\omega}_p$ je permitivita kladná a vlna se šíří krystalem s fázovou rychlostí podle (11.12).



Obr. 11.2: Červená čára představuje disperzní relaci pro příčnou elektromagnetickou vlnu v plazmatu podle (11.13). Grupová rychlost je směrnice této křivky a nikde nepřesahuje rychlost světla ve vakuu. Disperzní závislost se limitně blíží k modře zakreslené ose.

11.3.3 Plazmony

Kvazičástice *plazmon* představuje kvantum kolektivních podélných oscilací plynu volných elektronů. Jak jsme si ukázali, k těmto oscilacím může docházet pouze na plazmové frekvenci $\overline{\omega}_p$. Plazmon se může ve vrstvě kovu vygenerovat průchodem nebo odrazem elektronu s energií typicky 1–10 keV. Při vzniku několika plazmonů předá tento rychlý elektron kovové vrstvě energii, která je celočíselným násobkem energetického kvanta $\hbar\overline{\omega}_p$. Energetické spektrum rychlých elektronů po průchodu vrstvou kovu bude vykazovat oscilace odpovídající násobkům energie plazmonu.

Experiment ale ukazuje, že se ve spektru energetických ztrát elektronů ukazují dvojí oscilace. Oscilace s energií $\hbar\overline{\omega}_p$ odpovídají objemovým plazmonům, za druhé oscilace s nižší energií $(\hbar\overline{\omega}_p/\sqrt{2})$ jsou zodpovědné povrchové plazmony. Geometrický faktor odmocnina z jedné poloviny vychází z toho, že povrch je rovina, která odděluje polovinu prostoru s volnými elektrony od druhého poloprostoru bez jakýchkoliv nábojů. Na konec ještě uveďme, že plazmon se může vygenerovat i při odrazu fotonu na kovové vrstvě.

11.3.4 Elektrostatické stínění volnými elektrony

Elektrické pole kladně nabytých iontů klesá se vzdáleností r v krystalu kovu rychleji než podle standardního Coulombova zákona jako $1/r$. Je to dané tím, že volné elektrony se vlivem pole přeuspořádají tak, aby elektrické pole efektivněji odstínily. Toto stínění lze popsat tím, že statická permitivita $\varepsilon(0,\vec{K})$ je funkcí prostorové frekvence. Označme střední hustotu náboje elektronů $-n_0e$, které odpovídá pozadí kladně nabitých iontů s koncentrací $+n_0e$. V případě výchylky z rovnováhy můžem uvažovat harmonickou stojatou vlnu ve směru osy x. Pozitivní náboj bude možné zapsat jako

$$\rho^+(x) = n_0e + \rho_{\mathrm{ext}}(K)\sin Kx.$$

$\rho_{\mathrm{ext}}(K)$ představuje amplitudu harmonického zvlnění náboje s prostorovou frekvencí K. To vytvoří vnější elektrické pole, které bude působit na plyn volných elektronů.

Vnější elektrické pole dostaneme z hustoty náboje řešením Poissonovy rovnice, $\triangle\varphi = -\rho/\varepsilon_0$. Střední hodnoty kladného a záporného náboje se vzájemně odečtou a bude platit,

$$\varphi = \varphi_{\mathrm{ext}}(K)\sin Kx, \qquad \rho = \rho_{\mathrm{ext}}(K)\sin Kx.$$

Z Poissonovy rovnice pak plyne

$$K^2\varphi_{\mathrm{ext}}(K) = \rho_{\mathrm{ext}}(K)/\varepsilon_0. \tag{11.14}$$

Volné elektrony bude ovlivňovat jak tento externí potenciál, tak i indukovaný potenciál, který vytváří samy elektrony. Celkový potenciál i celkový náboj získáme jako prostý součet externího a indukovaného. Výsledkem řešení Poissonovy rovnice bude tedy analogický vztah,

$$K^2\varphi(K) = \rho(K)/\varepsilon_0. \tag{11.15}$$

Složitější výpočet, který vyžaduje několik předpokladů včetně Thomasova-Fermiho přiblížení[1, 2], ukazuje, že při teplotě absolutní nuly bude chemický potenciál v krystalu konstantní, daný vztahem pro Fermiho energii systému volných elektronů (7.11).

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n_0\right)^{2/3}.$$

Díky tomu lze pak dopočítat v prvním přiblížení lokální koncentraci elektronů z lokálního potenciálu,

$$n(x) \cong n_0 + \frac{3}{2} n_0 \frac{e\varphi(x)}{E_\mathrm{F}} \qquad \Rightarrow \qquad \rho_\mathrm{ind}(K) = -\frac{3n_0 e^2}{2E_\mathrm{F}}\varphi(K). \tag{11.16}$$

S využitím řešení Poisonovy rovnice (11.15) a vztahu (11.4) získáme finální vztah,

$$\varepsilon(\vec{K}) = 1 - \frac{\rho_\mathrm{ind}}{\rho_\mathrm{tot}} = 1 + \frac{k_\mathrm{s}^2}{K^2}. \tag{11.17}$$

Hodnota $1/k_\mathrm{s}$ je *Thomasova-Fermiho stínící délka*, kterou lze vypočítat různým způsobem. Uvedeme několik možností.

$$k_\mathrm{s}^2 = \frac{3}{2}\frac{n_0 e^2}{\varepsilon_0 E_\mathrm{F}} = \frac{e^2}{\varepsilon_0}\mathcal{D}(E_\mathrm{F}) = \frac{4}{a_\mathrm{B}}\sqrt[3]{\frac{3n_0}{\pi}}, \tag{11.18}$$

kde E_F je Fermiho energie, $\mathcal{D}(E_\mathrm{F})$ je hustota stavů na Fermiho energii a a_B je Bohrův poloměr. Hodnoty stínící délky můžeme spočítat třeba z koncentrace volných elektronů, kterou lze určit přímo z krystalové struktury. Jako příklad je vhodné si vypočítat stínící délku např. pro měď, pro kterou vyjde 0.55 Å. Tento úkol řeší příklad 11.1.

Odvodili jsme dva limitní výrazy pro permitivitu elektronového plynu,

$$\varepsilon(0, K) = 1 + \frac{k_\mathrm{s}^2}{K^2}; \qquad \varepsilon(\omega, 0) = 1 - \frac{\omega_\mathrm{p}^2}{\omega^2}.$$

Je patrné, že limita $\varepsilon(0, K)$ pro $K \to 0$ je jiná než limita $\varepsilon(\omega, 0)$ pro $\omega \to 0$. V blízkosti počátku v rovině ω–K se musí s permitivitou zacházet velice opatrně.

11.4 Polariton – interakce světla s krystalovou mřížkou

Nyní popíšeme interakci fotonového a fononového systému v pevné látce. Protože disperzní relace pro fotony a pro optické fonony v látce se protínají, můžou tyto částice vzájemně interagovat. V místě průsečíku je pro vzájemnou interakci možné splnit současně zákon zachování energie i hybnosti. Kvantum vázaných polí (fotonového a fononového) se označuje *polariton*. Pro optické pole využijeme lineární disperzní zákon (11.11), který upravíme dosazením elektrického materiálového vztahu (11.2) následovně

$$\underbrace{c^2k^2\varepsilon_0 E} = \omega^2\varepsilon\varepsilon_0 E = \omega^2 D = \underbrace{\omega^2\varepsilon_0 E + \omega^2 P_e},$$

$$E\varepsilon_0(c^2k^2 - \omega^2) = \omega^2 P_e. \tag{11.19}$$

V místě průsečíku mají obě pole stejnou frekvenci ω a vlnový vektor $\vec{k}$. Řešíme 1D případ, kdy uvažujeme jenom jednu složku intenzity elektrického pole E a polarizace P_e.

V látce budeme řešit kmity odpovídající optickému fononu s frekvencí ω_T, která je pro všechny malé vlnové vektory konstantní, t.j. bez disperze. Polarizace v látce je úměrná posunutí kladných iontů vůči záporným, pohybová rovnice je tedy podobná (11.7) z Drudeho modelu pro elektrony. Musíme pouze použít správnou hmotnost jader M, náboj Q a přidat člen odpovídající harmonickému oscilátoru pro fonony na frekvenci ω_T

$$M\ddot{x} + M\omega_\mathrm{T}^2 x = QE.$$

Tento model se označuje jako *Lorentzův-Drudeho*. Při buzení optickým polem na frekvenci ω můžeme předpokládat výchylky atomů na stejné frekvenci a z pohybové rovnice si vyjádříme vztah pro amplitudy

$$-M\omega^2 x + M\omega_\mathrm{T}^2 x = QE. \tag{11.20}$$

Vzájemná výchylka x počtu N iontových párů v objemové jednotce, které mají náboj Q a redukovanou hmotnost M generuje polarizaci $P_e = NQx$. Toto dosadíme do předchozího vztahu a dostaneme druhou rovnici pro složky pole E a polarizace P_e z fononového systému

$$-\omega^2 P_e + \omega_{\mathrm{T}}^2 P_e = \frac{NQ^2}{M} E. \tag{11.21}$$

Fononový a fotonový systém bude interagovat v místě, kde se obě disperzní závislosti protínají. Toto místo určíme z nulovosti determinantu obou rovnic, t.j. (11.19) pro fotony a (11.21) pro fonony,

$$\det \begin{vmatrix} (\omega^2 - c^2k^2) & \omega^2 \\ \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M} & (\omega^2 - \omega_{\mathrm{T}}^2) \end{vmatrix} = 0. \tag{11.22}$$

První sloupec popisuje multiplikační faktor u členu $\varepsilon_0 E$, druhý sloupec u členu P_e. Determinant vede na řešení kořenů kvadratické rovnice v ω^2

$$\omega^4 - \omega^2 \left(c^2k^2 + \omega_{\mathrm{T}}^2 + \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M} \right) + c^2k^2\omega_{\mathrm{T}}^2 = 0. \tag{11.23}$$

Prozkoumejme nejprve případ $k = 0$. V této limitě chybí konstantní člen a existuje pouze jedno nenulové řešení kvadratické rovnice, a to pro frekvenci

$$\boxed{\omega_{\mathrm{L}}^2 = \omega_{\mathrm{T}}^2 + \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M}.} \tag{11.24}$$

Toto řešení odpovídá fononu, kdežto nulové řešení $\omega = 0$ patří fotonu. Permitivitu tohoto systému můžeme určit z definice (11.9) dosazením (11.21) v prvním kroku a (11.24) ve druhém kroku

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{P_e}{\varepsilon_0 E} = 1 + \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M} \left(\frac{1}{\omega_{\mathrm{T}}^2 - \omega^2} \right) = \left(\frac{\omega_{\mathrm{L}}^2 - \omega^2}{\omega_{\mathrm{T}}^2 - \omega^2} \right). \tag{11.25}$$

11.4.1 Disperzní vztah pro polariton

Tvar odvozeného disperzního vztahu (11.25) zajišťuje, že v oblasti frekvencí od ω_{T} do ω_{L} se nemůže záření krystalem šířit, protože tu platí $\varepsilon < 0$. Vzniká tedy zakázaný pás optických frekvencí. Tento zakázaný pás leží právě v rozmezí mezi příčným optickým fononem TO a podélným optickým fononem LO. Vzájemnou interakci fotonu s fononem dostaneme obvyklým řešením kvadratické rovnice (11.23) v oblasti vzájemného křížení.

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{1}{2} \left((c^2k^2 + \omega_{\mathrm{L}}^2) \pm \sqrt{(c^2k^2 + \omega_{\mathrm{L}}^2)^2 - 4c^2k^2\omega_{\mathrm{T}}^2} \right). \tag{11.26}$$

Tyto dvě disperzní závislosti jsou zakresleny červenými čarami v obr. 11.3a). Pás zakázaných frekvencí je znázorněn žlutě a modrou čarou je vyznačen disperzní zákon pro fotony $\omega = n_{\mathrm{opt}} ck$. Z obrázku je zřejmé, jak se vazba mezi fotony a fonony projevuje. Mimo oblast rezonance lze disperzní křivku označit jako fotonovou nebo fononovou. V oblasti rezonance dochází k maximálnímu míchání a ke vzniku zakázaného pásu. Tyto závislosti se dobře shodují s experimentálním pozorováním provedeným např. na GaP krystalu[4].

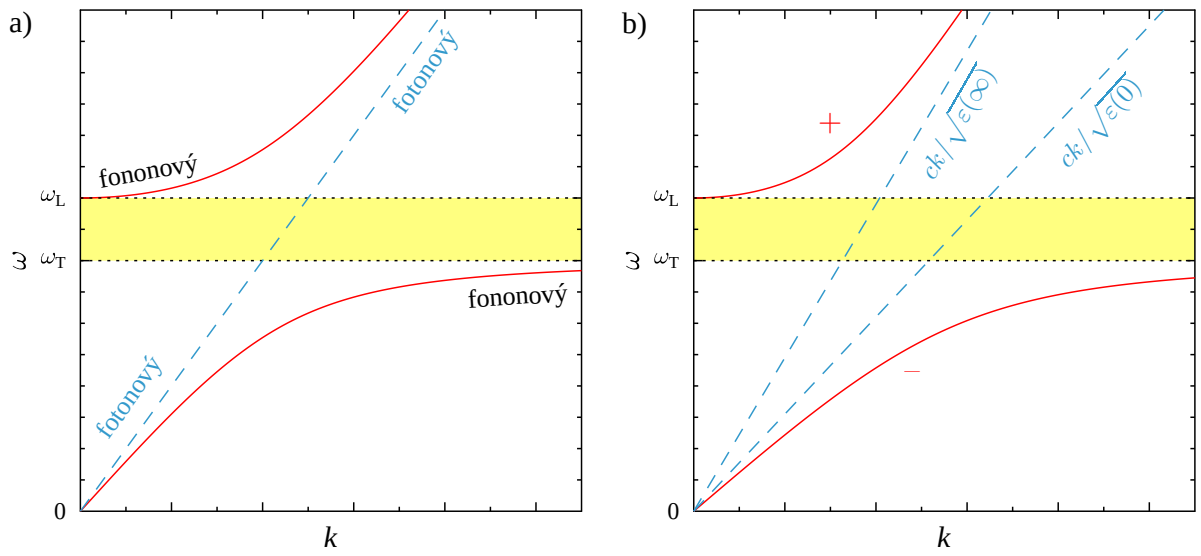
Pokud budeme opět chtít započítat vliv polarizace vzniklé vzájemným posunutím iontů v mřížce a zajistit soulad s limitou $\omega \to \infty$ získanou z optických experimentů, nahradíme jedničku hodnotou $\varepsilon(\infty)$. Tímto způsobem započítáme disperzi indexu lomu, která je vždy přítomná díky absorpci. Potom můžeme vztah pro permitivitu přepsat na

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \left(\frac{\omega_{\mathrm{L}}^2 - \omega^2}{\omega_{\mathrm{T}}^2 - \omega^2} \right).$$

Z tohoto posunutého vztahu potom vychází i rozdílná limita permitivity pro statické pole, $\omega = 0$. Vzájemný podíl statické a vysokofrekvenční limity $\varepsilon(\infty)$ se označuje jako *Lyddaneův-Sachsův-Tellerův (LST) vztah* a jejím důsledkem je modifikace disperzního vztahu,

$$\boxed{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_{\mathrm{L}}^2}{\omega_{\mathrm{T}}^2},} \tag{11.27}$$

[4] C.H. Henry, J.J. Hopfield, „Raman scattering by polaritons“, Phys. Rev. Lett. **15**, 964 (1956).



Obr. 11.3: Závislost frekvence polaritonu na vlnovém vektoru, červené čáry jsou teoretické disperzní křivky (11.26), žlutě je znázorněn pás zakázaných frekvencí a modře disperzní relace pro foton (11.11), a) jedna fotonová křivka, b) dvě limitní závislosti pro statickou a vysokofrekvenční permitivitu.

jak to ukazuje obr. 11.3b). Znaménka + a − označují dvě řešení kvadratické rovnice analogické k (11.26).

Někdy se LST vztah přepisuje jako $\varepsilon(0) = (n_{\mathrm{opt}}\omega_{\mathrm{L}}/\omega_{\mathrm{T}})^2$. Využije se toho, že oblast viditelného světla můžeme vzít jako vysokorychlostní limitu a kvadrát indexu lomu se v této oblasti rovná vysokorychlostní permitivitě, $n^2_{\mathrm{opt}} = \varepsilon(\infty)$. V tab. 11.2 jsou uvedeny tyto parametry pro typické krystaly.

Tab. 11.2: Parametry mřížkové reflexe různých krystalů při pokojové teplotě. Data byla převzata z [2]. Frekvence ω_{T} je experimentální a ω_{L} je dopočítaná podle LST vztahu (11.27). Obě frekvence ω_{T} i ω_{L} jsou v jednotkách $10^{11}\mathrm{s}^{-1}$.

krystal	$\varepsilon(0)$	$\varepsilon(\infty)$	ω_{T}	ω_{L}
LiF	8.9	1.9	5.8	12.
LiCl	12.0	2.7	3.6	7.5
NaF	5.1	1.7	4.5	7.8
NaCl	5.9	2.25	3.1	5.0
KF	5.5	1.5	3.6	6.1
KCl	4.85	2.1	2.7	4.0
CsCl	7.2	2.6	1.9	3.1
AgCl	12.3	4.0	1.9	3.4

krystal	$\varepsilon(0)$	$\varepsilon(\infty)$	ω_{T}	ω_{L}
MgO	9.8	2.95	7.5	14.
GaP	10.7	8.5	6.9	7.6
GaAs	13.13	10.9	5.1	5.5
InP	12.37	9.6	5.7	6.5
InAs	14.55	12.3	4.1	4.5
C	5.5	5.5	25.1	25.1
Si	11.7	11.7	9.9	9.9
Ge	15.8	15.8	5.7	5.7

11.5 Povrchový plazmon polariton – SPP

Povrchový plazmon představuje oscilaci elektronového plynu, která je vázaná na povrch kovového krystalu. Vzniká na rozhraní kovu a dielektrika a oscilace elektronů jsou svázané s elektromagnetickým polem je tlumené na obě strany od rozhraní. Pro frekvence viditelného světla je kov oblast s komplexní permitivitou jejíž reálná část je záporná. Nad povrchem je buď vzduch nebo nějaké dielektrikum třeba sklo, jehož permitivita je kladná. Povrch kovu představuje rozhraní, kde na jedné straně je malá kladná permitivita a na druhé straně hodně velká záporná permitivita. Díky tomu dochází k vazbě povrchového plazmonu se světlem za vzniku polaritonu. Zkratka *SPP* vyplývá z anglického označení *surface plasmon polariton*. Klem tohoto tématu se postupně rozvinul celý vědní obor označovaný jako *plazmonika* [22].

Povrchový plazmon se významně projevuje i pokud rozhraní není rovinné. Typickými příklady jsou různé kovové nanočástice ve skle, které dokáží lokalizovat světlo i v objemu pod difrakčním limitem. Někdy se používají mnohavrstevné kovové struktury např. mědi a niklu, které vytváří difrakční mřížku. Povrchový plazmon často přispívá k povrchově zesílenému Ramanově rozptylu (experimentální metoda *SERS*). Metoda rezonance povrchového plazmonu (*SPR*) se používá v biochemii pro přesnou detekci

stopového množství dané molekuly. Takto se dělají testy na COVID-19 nebo těhotenské testy.

Již tisíciletí jsou známe technologie přidávání kovů do skla, které zajistí správnou velikost a tvar kovových nanočástic a způsobí charakteristické zbarvení finálního skla díky SPP. Tyto techniky barvení skla se tradičně používaly při výrobě vitráží, kdy pro jednotlivé barvy se používaly následující přísady: fialová/ametystová – mangan, modrá – kobalt CoO, tyrkysová – měď CuO, zelená – chróm $K_2Cr_2O_7$ nebo železo, žlutá – titan, oranžová – stříbro $AgNO_3$, červená – selen, kadmium nebo zlato. Ukázka vitráže je i na úvodním obrázku této kapitoly. Zatímco organická barviva se s časem rozkládají a ztrácí sytost, barvení skla pomocí SPP je založené na vytvoření zakázaného pásu pro světlo určitých barev (mezi ω_T a ω_L). Barvy, které vidíme při průchodu světla tímto sklem, se s časem nemění.

Aby byla možná interakce světla s elektrony na povrchu kovu, je nutné, aby elektrické pole mělo nenulovou normálovou složky. Je tedy vhodná pouze jedna polarizace elektromagnetické vlny označovaná jako TM nebo p-polarizace. Kromě interakce s dopadajícím světlem lze SPP generovat i dopadem nabité hmotné částice.

11.6 Polaron – elektron-fononová interakce

Nejčastější interakce elektronů v ideálním čistém krystalu je s fonony. To se projevuje teplotní závislostí odporu. Nad Debyeovou teplotou je počet fononů zhruba lineárně úměrný absolutní teplotě a lineárně s teplotou roste i měrný odpor. Efektem vyššího řádu elektron-fononové interakce je nárůst efektivní hmotnosti elektronů v kovech ale i v dielektrikách díky tomu, že elektron svým nábojem elektricky působí na iontové zbytky, viz úvodní obrázek této kapitoly. Díky tomu, že elektron polarizuje mřížku, označuje se tato kvazičástice složená z elektronu a deformačního silového pole *polaron*. V kovalentních krystalech je tento efekt slabý, ale u polárních solí, kde elektron interaguje opačně s kationty a s anionty, je tento efekt značný. U soli KCl se zvýší efektivní hmotnost 2.5× proti hodnotě dané pouze pásovou strukturou.

Míru interakce elektronu s mřížkou popisuje bezrozměrná vazebná konstanta α definovaná jako

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{\text{deformační energie}}{\hbar\omega_\mathrm{L}}. \tag{11.28}$$

Teoreticky lze odvodit vztah, který umožňuje z konstanty α napočítat efektivní hmotnost polaronu

$$m^*_\mathrm{pol} \cong m^* \left(\frac{1 - 8 \times 10^{-4}\alpha^2}{1 - \alpha/6 + 3.4 \times 10^{-3}\alpha^2}. \right).$$

11.7 Příspěvek vázaných a valenčních elektronů k permitivitě

Tato problematika se řeší obvykle časově závislou poruchovou teorií. Uvažujeme totiž elektrony vázané v krystalové struktuře, které se nemohou volně pohybovat. Proto je pro ně vnější pole pouze slabou poruchou. V prvním kroku se tedy řeší stacionární energetické hladiny E_n a příslušné vlnové funkce elektronů ϕ_n pomocí bezporuchové Schrödingerovy rovnice. Díky poruše už ale hledané řešení není stacionární, ale elektrony můžou vlivem poruchy přecházet mezi energetickými hladinami. Vlnová funkce se tedy vyvíjí v čase podle vztahu

$$\Psi(\vec{r}, t) = \phi_0 \, \mathrm{e}^{-\imath E_0 t/\hbar} + \sum_{n>0} c_n(t)\phi_n \, \mathrm{e}^{-\imath E_n t/\hbar}, \tag{11.29}$$

kde E_0, ϕ_0 popisují základní stav a E_n, ϕ_n pro $n > 0$ popisují excitované stavy.

Výsledek řešení časové Schrödingerovy rovnice se označuje jako *Fermiho zlaté pravidlo*, které lze formulovat následovně. „Pokud je systém pod vlivem poruchy H_int ve formě harmonického pole s frekvencí ω, potom je pravděpodobnost přechodu ze základního stavu do excitovaného stavu j za jednotkový čas rovna následujícímu výrazu“

$$W_j \equiv |c_j(t)|^2/t = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \mathrm{d}V \phi_j^* H_\mathrm{int} \phi_0 \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_0 - E_j). \tag{11.30}$$

Diracova δ-funkce zajišťuje zákon zachování energie při absorpci fotonu. Přechod do excitovaného stavu je tím rychlejší, čím je větší vazba mezi základním stavem a excitovaným stavem způsobená interakčním poruchovým hamiltoniánem.

Pokud pracujeme v aproximaci obálkových vlnových funkcí, zanedbáme změny obálkových funkcí v objemu jedné buňky mřížky a přesný maticový element přechodu ze základního stavu do stavu j zapíšeme jako překryvový integrál amplitudy obálkových funkcí násobený konstantou. Tato konstanta je daná oscilující periodickou částí Blochových stavů a je stejná ve všech buňkách krystalu. Maticový element interakčního hamiltoniánu lze tedy v této aproximaci vyjádřit pomocí překryvového integrálu obálkových funkcí rekombinujícího elektronu a díry.

11.7.1 Optická absorpce – mezipásové optické přechody

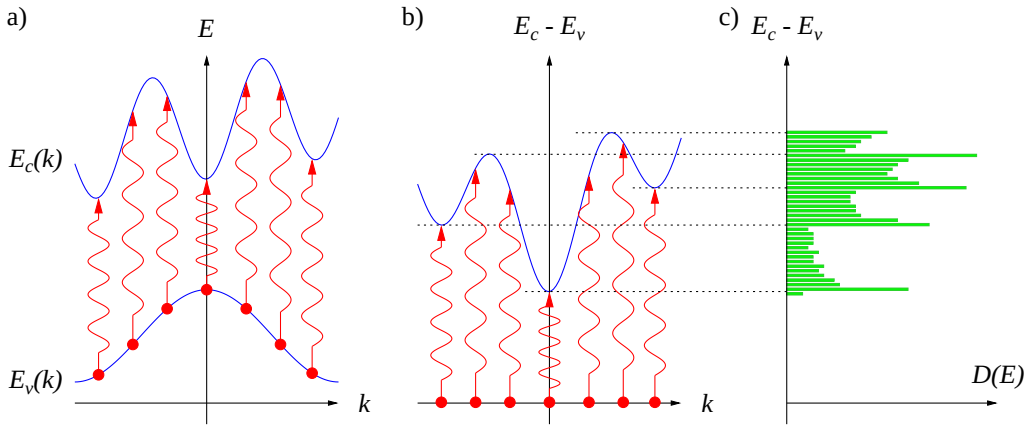
Optická absorpce materiálu je popsaná imaginární částí komplexní permitivity. Pokud má dopadající světlo energii větší než je šířka zakázaného pásu, potom dochází k mezipásové absorpci. Výpočet absorpčního spektra je objasněn na obr. 11.4. Díky tomu, že fotony s energií ≈ 1 eV mají zanedbatelný vlnový vektor, jsou optické přechody bez přispění fononů vertikální v k-prostoru. Obrázek 11.4a) ukazuje různé optické přechody elektronu z valenčního pásu $E_v(k)$ do vodivostního pásu $E_c(k)$ v různých bodech 1.BZ. Obr. 11.4b) ukazuje energie optických přechodů $(E_c(k) - E_v(k))$ a c) je histogram těchto energií pro ekvidistantní povolené stavy vlnového vektoru k. Tento histogram odpovídá sdružené hustotě stavů, kterou bychom zjistili například měřením absorpce. Z obrázku je patrné, že maxima ve sdružené hustotě stavů (označeny tečkovanou čarou) odpovídají místům, kde jsou vodivostní a valenční pás spolu rovnoběžné. Podmínku pro tyto kritické body k-prostoru můžeme tedy zapsat ve tvaru

$$\nabla_{\vec{k}}[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})] = 0. \tag{11.31}$$

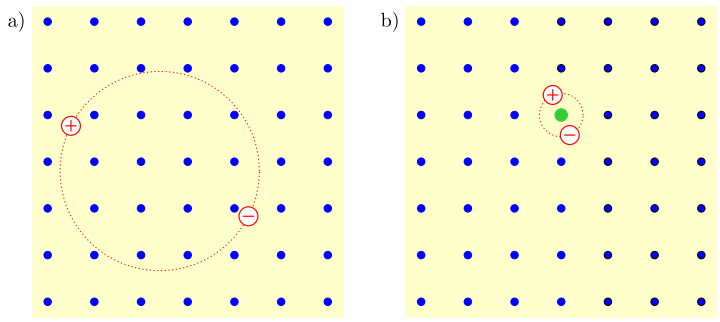
11.7.2 Exciton

Z optických vlastností polovodičů je známo, že absorpční spektrum není jednoduše určeno excitací volných elektronů a děr. Elektron a díra na sebe coulombovsky působí a mohou vytvořit vázaný stav, kvazičástici zvanou exciton. Výskyt intenzivních úzkých absorpčních čar s energií pod hranou zakázaného pásu E_g je důkazem existence těchto vázaných stavů. Podobně jako u popisu příměsí i zde použijeme podobnost s řešením atomu vodíku, který je řešen v učebnicích kvantové mechaniky [11]. Dynamiku elektronu a díry na hraně pásu popíšeme efektivními hmotnostmi. V případě excitonu není ale takový rozdíl v hmotnosti elektronu a díry, jako je tomu u elektronu a protonu v atomu vodíku. Proto je při řešení vhodné přejít do soustavy svázané s těžištěm.

Výklad excitonů se obvykle dělí na dva limitní případy: silně vázaný exciton (Frenkelův exciton s malým poloměrem) a slabě vázaný exciton (Mottův-Wannierův exciton s velkým poloměrem). Tyto limitní případy jsou zobrazeny na obr. 11.5.



Obr. 11.4: Optická mezipásová absorpce: a) Obecné pásové schéma, červeně jsou vyznačeny fotoexcitované mezipásové přechody; b) zobrazení energie optického přechodu v různých místech BZ; c) sdružená hustota stavů jako histogram z b).



Obr. 11.5: Excitony: a) Mottův-Wannierův slabě vázaný, b) Frenkelův silně vázaný.

Slabě vázaný Mottův-Wannierův exciton s velkým poloměrem

Budeme předpokládat jednoduché pásové schéma s parabolickými disperzními závislostmi podle obr. 9.8. Vodivostní pás pro elektron a valenční pás pro díru jsou odděleny zakázaným pásem šířky E_g. Pro popis excitonu se zavádí vektor polohy těžiště excitonu $\vec{R}_{\text{ex}}$ a relativní polohy $\vec{\rho}$ obvyklým způsobem

$$\vec{\rho} = \vec{r}_e - \vec{r}_h, \quad \vec{R}_{\text{ex}} = \frac{m_e\vec{r}_e + m_h\vec{r}_h}{m_e + m_h}, \tag{11.32}$$

kde $\vec{r}_e$ a $\vec{r}_h$ označují polohu elektronu a díry. Pro exciton lze zapsat Schrödingerovu rovnici ve tvaru

$$\left[\frac{P^2}{2(m_e+m_h)} + \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\rho}\right]\psi(\vec{\rho},\vec{R}_{\text{ex}}) = (E - E_g)\psi(\vec{\rho},\vec{R}_{\text{ex}}). \tag{11.33}$$

K těžišťovým souřadnicím jsme zavedli také sdružené hybnosti a redukovanou hmotnost páru elektron-díra.

$$\mathbf{P} = -\imath\hbar\nabla_{\vec{R}}, \quad \mathbf{p} = -\imath\hbar\nabla_{\vec{\rho}}; \qquad \mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}. \tag{11.34}$$

Neboť hamiltonián nezávisí na poloze těžiště $\vec{R}$, představuje hybnost $\vec{P}$ dobré kvantové číslo s vlastní hodnotou $\hbar\vec{K}$. Vlnovou funkci excitonu můžeme přepsat na tvar

$$\psi(\vec{\rho},\vec{R}) = e^{\imath\vec{K}\cdot\vec{R}_{\text{ex}}}\varphi(\vec{\rho}). \tag{11.35}$$

Substitucí (11.35) dostaneme

$$\left(\frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\rho}\right)\varphi(\vec{r}) = \eta\varphi(\vec{r}). \tag{11.36}$$

Tato rovnice odpovídá řešení energetických stavů donorů (9.22), liší se pouze jinou odpovídající hmotností. Vázané stavy excitonu mají energii $\eta < 0$, kdežto pro $\eta > 0$ získáme nezávislý elektron a díru. Z analogie vyplývá i analogické řešení, základní stav je $1s$ vodíková funkce, kde se používá modifikovaný Bohrův poloměr excitonu a_{ex}. Vazebná energie základního stavu je excitonový Rydberg

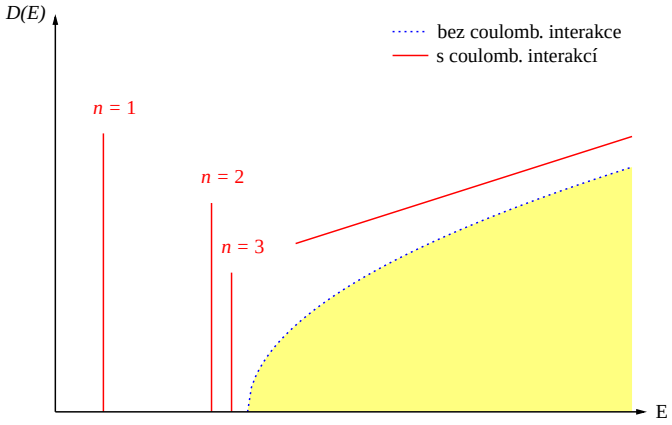
$$a_{\text{ex}} = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2}, \qquad R_{\text{ex}} = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon\hbar)^2}. \tag{11.37}$$

Neboť redukovaná hmotnost excitonového páru elektron-díra $\mu < m_e$, je vazebná energie excitonu menší než vazebná energie příměsi. V GaAs vyjde $R_{\text{ex}} = 4.2$ meV.

Silně vázaný Frenkelův exciton s malým poloměrem

Tento typ excitonu se vztahuje na případ, kdy elektron i díra excitonu jsou vázány na jeden atom v krystalové mřížce. Jde tedy v podstatě o jakýsi excitovaný stav jednoho atomu v krystalu. Tato excitace ale může díky vazbám mezi atomy v krystalu přeskakovat. Exciton se může tedy v krystalu pohybovat.

Frenkelovy excitony se vyskytují u krystalů inertních plynů. Na krystalickém kryptonu, který má zakázaný pás šířky 11.7 eV, byl pozorován nejnižší přechod na energii 10.2 eV. Exciton má tedy u krystalického kryptonu vazebnou energii $(11.7 - 10.2)$ eV $= 1.5$ eV. Dále se Frenkelův exciton vyskytuje u silně iontových solí typu I-VII (alkalické halogenidy jako NaCl, NaBr). U těchto solí se exciton lokalizuje na záporných iontech, které mají nižší elektronové excitační hladiny. Například u soli NaBr je exciton lokalizován na iontu Br^- a jeho vlastnosti jsou určené elektronovou strukturou tohoto iontu. Frenkelovy excitony vznikají též u organických molekul nebo u fotosyntetických pigmentů, které přenášejí světelnou excitaci do reakčního centra. Jsou tedy zodpovědné za fyzikální podstatu fungování fotosyntézy.



Obr. 11.6: Vliv excitonů na absorpci 3D polovodiče.

Excitonová spektra

Pokud se v absorpci daného materiálu projevují excitony, objeví se ve spektru absorpce nebo luminiscence nová ostrá maxima pod hranicí zakázaného pásu o energii odpovídající jednotlivým excitonovým hladinám

$$3\mathrm{D}: \qquad \hbar\omega = E_g - R_{\mathrm{ex}}/n^2.$$

Toto chování ukazuje obr. 11.6 pro přímý 3D polovodič. Jak je v obrázku naznačeno, i při mezipásové absorpci na hranici zakázaného pásu je absorpční koeficient ovlivněn coulombovskou interakcí mezi elektrony a dírami.

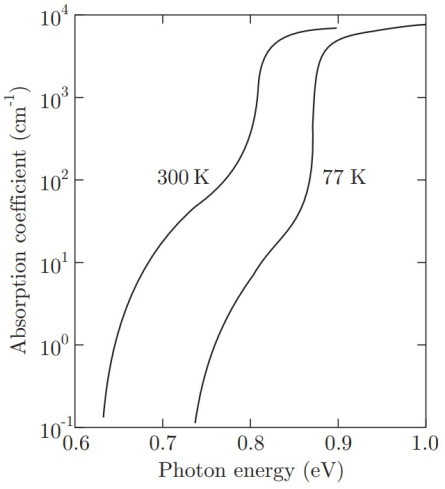
Pokud by byl studovaný polovodič pouze tenkou vrstvou, byla by energie excitonové řady posunuta díky snížení dimenze,

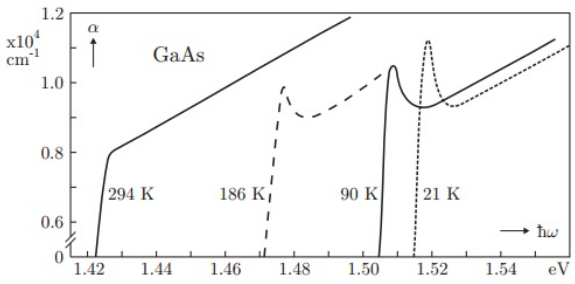
$$2\mathrm{D}: \qquad \hbar\omega = E_g - \frac{R_{\mathrm{ex}}}{(n+1/2)^2}.$$

11.8 Optické experimentální metody

11.8.1 Optické mezipásové přechody

Nejjednodušší optické metody studia pevných látek jsou měření *absorpce* a *odrazivosti*. Obrázek 11.7 vlevo ukazuje typické chování absorpce polovodiče s nepřímým zakázaným pásem. Zde jde konkrétně o germanium při teplotě 300 K a 77 K. Je zřejmé, že v energetickém spektru nastupuje nejprve pozvolně nepřímý přechod, který má nižší energii. Poté se začne projevovat přímý přechod, který má vyšší energii, Navíc u přímého přechodu je mnohem strmější nástup a absorpce je zde o 2-3 řády vyšší. Z obrázku je patrný ještě jeden typický jev. Při snižování teploty, kdy jsou menší vibrace mřížky, vzroste šířka zakázaného pásu.





Obr. 11.7: Absorpční koeficient: vlevo Ge, data jsou z publikace R. Newman, W.W. Tyler, Solid State Physics **8**, 49 (1959). Vpravo GaAs, data jsou z publikace M.D. Sturge, Phys. Rev. 127, 768 (1962). Převzato z [21].

Optická absorpce přímých polovodičů jako je GaAs má jiné vlastnosti. To ukazuje obr. 11.7 vpravo. Absorpce je mnohem silnější. Protože hrany pásů jsou parabolické bude nástup mezipásové absorpce daný sdruženou hustotou stavů s odmocninovou závislostí na energii. Těsně pod hranou absorpce se zde ale objevuje velice silná excitonová absorpce, která se u čistých polovodičů projevuje obzvláště za nízkých teplot. Excitonový pík bývá velice ostrý, s ochlazováním ještě sílí a může se objevit jeho struktura složená z několika píků. To odpovídá teorii probírané výše a obr. 11.6. I u přímého polovodiče dochází opět k růstu šířky zakázaného pásu při ochlazování.

Další metodou je měření luminiscence generované excitovaným vzorkem. Pokud se jako excitační zdroj použije optické záření (zpravidla laser), potom hovoříme o spektrech *fotoluminiscence*. Po absorpci fotonu s energií větší než E_g nejsou elektron a díra na hraně odpovídajícího pásu. Rychle se ale přemístí, elektrony na nejnižší elektronovou hladinu a díry na nejvyšší děrovou. Tomuto procesu se říká termalizace. Teprve z těchto energetických stavů dojde k zářivé rekombinaci. Proto ve spektrech fotoluminiscence vidíme obvykle pouze nejnižší hladiny. `(PO. 11.2: Spektra fotoluminiscence)`, na tomto obrázku jsou ve spektrech luminiscence vidět tři pásy. Mezipásové přechody (zelená čára) spojené s excitony jsou pro GaAs při teplotě 10 K na energii 1.515 eV. Nižší energii mají donor-akceptorové přechody (čevená čára), které využívají příměsové hladiny v zakázaném pásu. Modře zobrazené čáry představují luminiscenci z kvantových jam, které byly na GaAs substrátu vypěstovány. Tyto heterostruktury jsou diskutovány v sekci 12.3.

Spektrum absorpce poskytuje tedy mnohem více informací o struktuře energetických hladin zkoumaného vzorku. Pokud chceme experimentálně získat spektra vyšších přechodů, musíme použít jinou metodu měření. Analogickou metodou k absorpci je měření *fotovodivosti*. Při této metodě musíme mít ale vzorek opatřen kontakty. Po dopadu záření, které se absorbuje, dojde ke generaci nadbytečných elektronů a děr, které způsobí změnu vodivosti vzorku. Je tedy třeba projíždět excitačním spektrem a v závislosti na dopadající vlnové délce sledovat vodivost v dostatečně citlivém můstkovém zapojení. Tato metoda má ale své slabiny, při měření za nízkých teplot jsou přívodní kontakty vodiči tepla, které narušují měření. Fotovodivost ovlivňují tři příspěvky: 1) Mezipásové přechody dávají vzniknout současně elektronu a díře. Excitační světlo musí mít energii větší než zakázaný pás. 2) Pro excitaci příměsí stačí energie řádu 10 eV. Vzniká jeden volný nosič a jedna vázaná ionizovaná příměs. 3) Absorpce na volných nosičích. Ta nemění počet vodivostních elektronů, ale excitovaný elektron může mít vyšší pohyblivost, což se ve vodivosti projeví.

Proto byla vyvinuta další metoda analogická k absorpci, kterou je měření *excitačních spekter luminiscence*. Opět projíždíme spektrem excitačního laseru, ale měříme závislost intenzity luminiscence základní čáry daného vzorku na vlnové délce excitačního laseru.

Pro fotovodivost nám stačí malé excitační intenzity, neboť každý absorbovaný foton přispěje k vodivosti. Proto pro měření fotovodivosti nám obvykle stačí halogenová lampa a monochromátor. Naproti tomu luminiscence je všesměrová a účinnost navázání generovaného světla na detektor je v řádu procent. Proto je pro excitační spektra luminiscence potřeba excitační laser, jehož vlnovou délku můžeme spojitě měnit.

11.8.2 Ramanův rozptyl

Pokud na vzorek polovodiče dopadá laserový svazek s energií menší než je energie zakázaného pásu, můžeme sledovat nepružný rozptyl tohoto záření. Posun vlnové délky záření je při tomto *Ramanově rozptylu*[5] daný interakcí fotonu s fonony. Jako Stokesův proces označujeme případ, kdy se emituje nový fonon a vlnová délka fotonu se prodlužuje. Při anti-Stokesově procesu je fonon absorbován a vlnová délka fotonu po rozptylu je kratší. Na tomto principu vznikla Ramanova spektroskopie jako účinný nástroj sledování vibrační struktury polovodičů a izolátorů. O Ramanově spektroskopii a experimentálních metodách, které souvisí s povrchovým zesílením, jsme se již bavili v sekci 11.5.

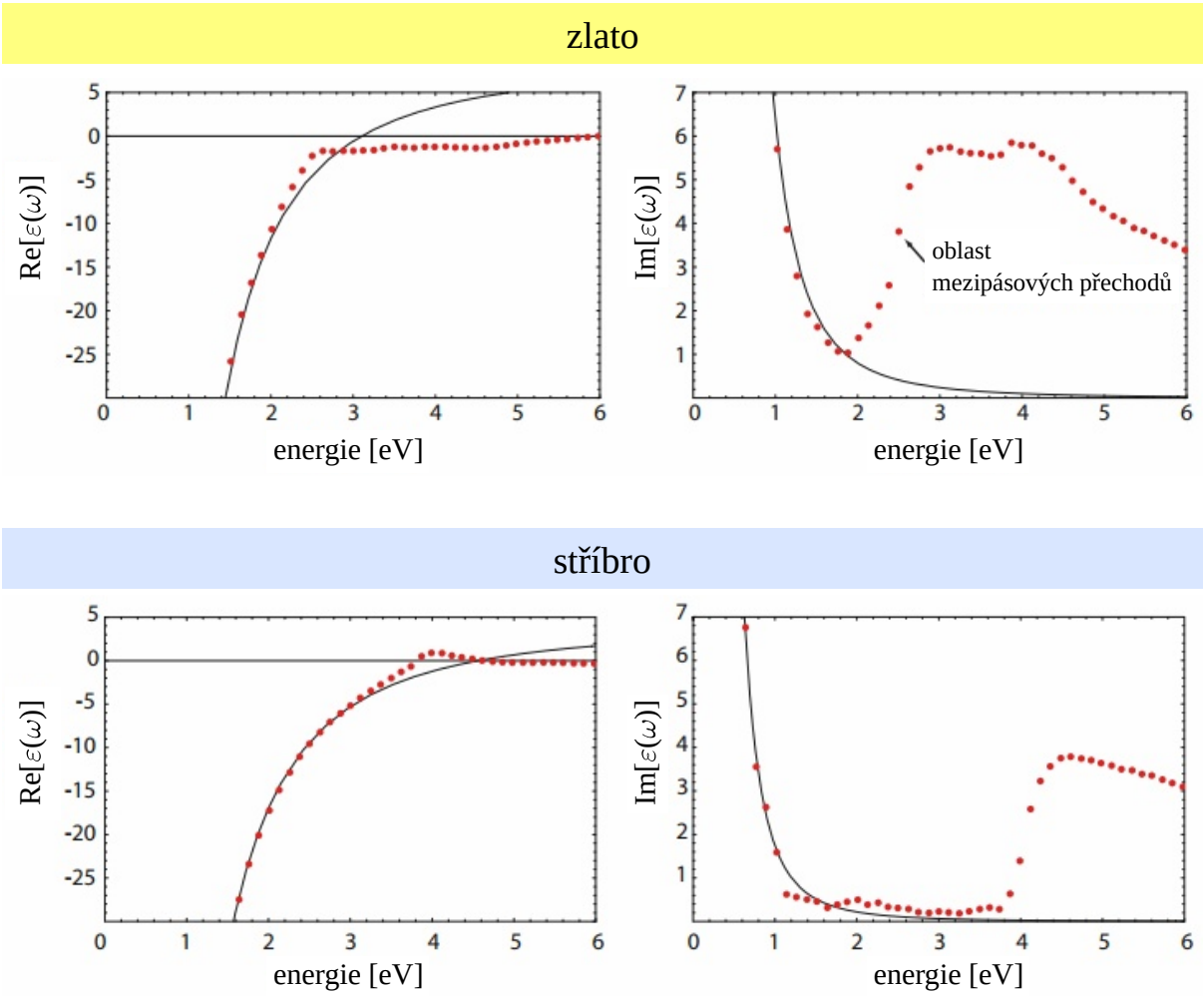
11.8.3 Rayleighův rozptyl

Anglický fyzik John W. Rayleigh při popisu rozptylu světla v zemské atmosféře v roce 1899 vyšel z předpokladu, že světlo rozptylují přímo molekuly vzduchu a spočítal, že intenzita rozptýleného světla silně závisí na jeho vlnové délce (je nepřímo úměrná její čtvrté mocnině). To znamená, že modré světlo s krát-

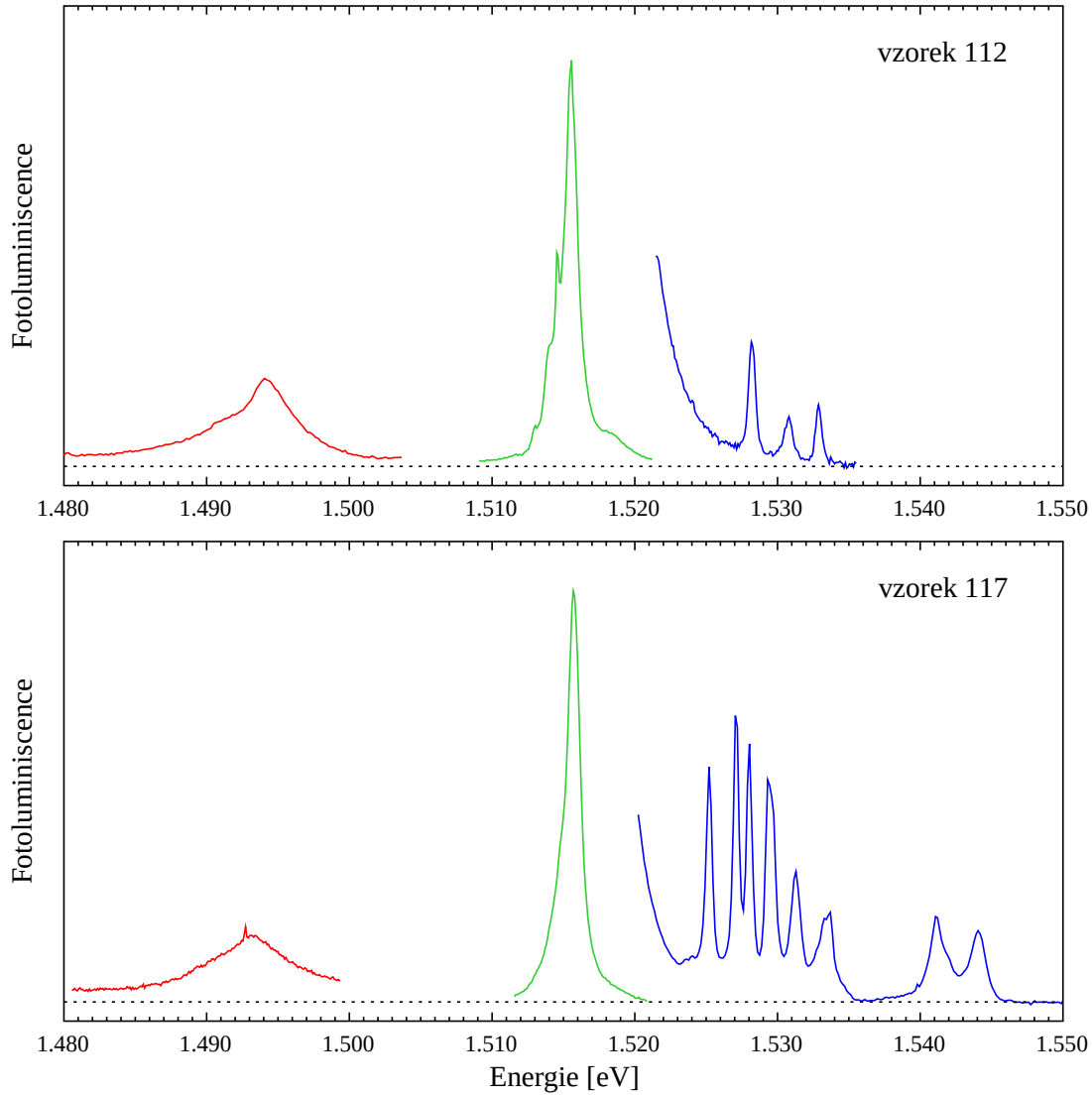
[5] Sir Chandrasekhara Venkata Raman získal za tuto metodu Nobelovu cenu za fyziku v roce 1930.

kou vlnovou délkou se rozptyluje více než světlo červené. Důsledkem této závislosti je například modrá barva oblohy, vznikající při průchodu slunečního světla zemskou atmosférou. Nutnou podmínkou ovšem je, aby polohy jednotlivých rozptylujících center (molekul, atomů) byly náhodné.

Rayleighův rozptyl tedy popisuje pružný rozptyl fotonů látkou, kdy nedochází k absorpci, ale pouze k rozptylu do náhodných směrů. Při měření luminiscence nebo Ramanova rozptylu používáme jako excitační zdroj obvykle laser s dostatečnou energií fotonů, tedy s modrou barvou nebo dokonce v ultrafialové oblasti. Měřený signál je o mnoho řádů slabší než výkon čerpacího laseru. Rozptyl na nedokonalostech rozhraní nebo na poruchách uvnitř vzorku způsobuje nepříjemný šum na pozadí měřeného signálu a je třeba ho potlačit správnou geometrií měřící soustavy a spektrální filtrací.



PO. 11.1: Reálná a imaginární část permitivity zlata a srříbra. Měřené body jsou zakresleny červeně, černé čáry představují fit pomocí Drudeho modelu, převzato z knihy S.A. Maiera Plasmonics[22]. Jak je zřejmé, pro zlato je Drudeho model použitelný do 2.4 eV a pro stříbro až do do 3.6 eV.



PO. 11.2: Ukázka spekter fotoluminiscence měřených na dvou vzorcích heterostruktur na substrátu GaAs při teplotě 10 K. Převzato z diplomové práce autora.

11.9 Příklady

Př. 11.1: Thomasova-Fermiho stínící délka:
Podle tří dílčích vztahů (11.18) spočítejte stínící délku $1/k_s$ pro měď.

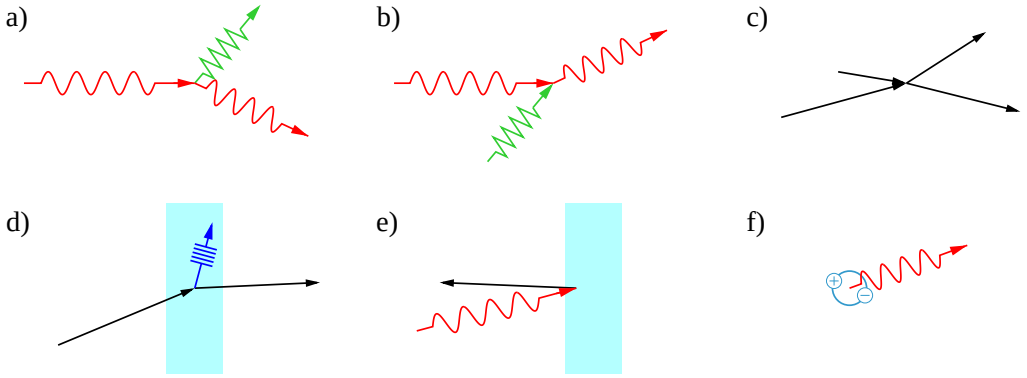
Nápověda: Mezivýsledkem je koncentrace $n_0 = 8.47 \times 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$, Fermiho energie 7.01 eV.

Př. 11.2: Spektra fotoluminiscence:
Prohlédněte si spektra fotoluminiscence na str. 188 a uhodněte, která maxima odpovídají excitonům v GaAs, která donor-akceptorovým přechodům, a která přechodům v heterostruktuře GaAs-$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$.

Nápověda: Heterostruktury jsou diskutovány v následující kapitole.

Př. 11.3: Značení kvazičástic:
Vraťte se k úvodnímu obrázku této kapitoly a zkuste odůvodnit mnemotechnické značení jednotlivých kvazičástic.

Př. 11.4: Srážky kvazičástic:
Pojmenujte a popište procesy zobrazené na obr. 11.8. Zapište zákony zachování pro tyto pocesy.



Obr. 11.8: Diagramy zobrazující srážky kvazičástic.

Př. 11.5: Exciton v GaAs:
Spočítejte vazebnou energii a poloměr excitonu v GaAs podle (11.37). Použijte parametry GaAs: $m_e = 0.067\ m_0$, $m_h = 0.34\ m_0$, $\varepsilon = 12.5$.

Tento studijní text vznikl s použitím zobrazených polovodičových komponent
PC: základní deska GA-8IPE100, procesor Pentium 4; notebook: Gigabyte N601.
Zeměpisná pozice: 49°35'36.992"N, 17°15'57.280"E.

Převzato z webu GIGABYTE: http://www.gigabyte.cz/
a z webu INTEL: http://www.intel.cz/

Kapitola 12

Povrchy a rozhraní

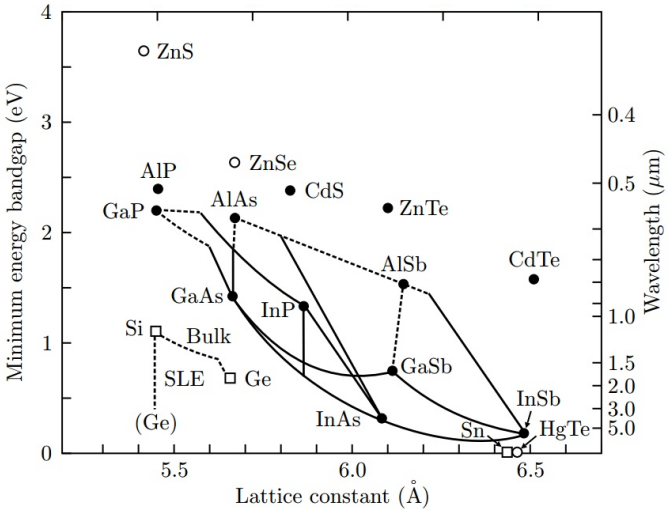
Obsah kapitoly

12.1 Úvod

V kapitole 9 jsme probírali vlastnosti polovodičů, ale uvažovali jsme pouze případ homogenního polovodiče. Z aplikačního hlediska je ale mnohem užitečnější materiály s různými vlastnostmi kombinovat. Nejjednodušší polovodičová součástka je dioda, která obsahuje právě jeden p-n přechod. Kombinuje tedy dva kusy stejného polovodiče např. křemíku, ale s různým dopováním, polovina je dopovaná na p-typ a druhá polovina na n-typ. Dva p-n přechody umožňují vytvořit tranzistor a pravidelným střídáním dopování vznikne tzv. n-i-p-i supermřížka. Protože je jako základ použit stále stejný polovodič, mluvíme o *homostruktuře*.

Jako *heterostruktury* označujeme polovodičové prvky, kde se mění složení polovodiče. Typickým příkladem jsou heterostruktury, kde se kombinují vrstvy složené z materiálů GaAs, AlAs a ternární $Ga_{1-x}Al_xAs$. Se změnou složení se mění i pásová struktura polovodiče podél osy heterostruktury. Pokročilé metody růstu krystalů po jednotlivých vrstvách, jako je epitaxe z molekulárních svazků, dovolují vytvořit si v krystalu libovolný profil potenciálu tak, že se při růstu mění ve vrstvách $Ga_{1-x}Al_xAs$ poměr zastoupení hliníku.

Dnešní polovodičové součástky kombinují obě výše uvedené možnosti. Tedy jak změnu materiálu, tak změnu typu dopování. Výhodou GaAs–AlAs krystalů je nepatrný rozdíl mřížkové konstanty obou materiálů: $a(\mathrm{GaAs}) = 5.6533$ Å, $a(\mathrm{AlAs}) = 5.660$ Å. Obrázek 12.1 ukazuje hodnotu šířky zakázaného pásu vůči mřížkové konstantě. Materiály, které lze kombinovat do slitin, které se používají, jsou spojeny čarou. Tyto slitiny se označují jako ternární polovodiče. Jedním z typických je např. $Ga_{1-x}Al_xAs$, kde hodnota x tvoří poměrnou složku hliníku. Pro menší koncentrace hliníku je materiál přímý polovodič a pro



Obr. 12.1: Hodnoty šířky zakázaného pásu E_g jako funkce mřížkové konstanty a pro polovodiče s různou strukturou: IV diamantová (čtvereček), III-V sfalerit (plné kolečko), II-VI wurtzit (kroužek). Převzato z [21], nicméně tento obrázek naleznete v celé řadě knih, které se zmiňují o heterostrukturách.

vyšší je nepřímý. Hraniční hodnota odpovídá $x = 0.35$. Vhodnou volbou x lze nastavit šířku zakázaného pásu tak, aby odpovídala vlnové délce, kde mají optická komunikační vlákna minimální absorpci. Další ternární polovodič $Hg_{1-x}Cd_xTe$ potkáme hlavně v oblasti infračervených detektorů pro okna propustnosti atmosféry. Pro $x = 0.2$ bude zakázaný pás 100 meV (10 µm). Pro $x = 0.3$ dostaneme 200 meV (5 µm). Navíc vlnová délka 10 µm odpovídá tepelnému záření těles při teplotě 300 K.

12.1.1 Výroba heterostruktur

Jak bylo zmíněno, vrstevnaté heterostruktury se vyrábějí metodami epitaxe, t.j. růstu po jednotlivých atomárních rovinách. Epitaxních technologií je dnes již mnoho druhů. Můžeme je rozdělit do tří skupin podle média, z něhož krystal roste:

- epitaxe z molekulárních svazků MBE (Molecular Beam Epitaxy),
- kapalná epitaxe LPE (Liquid Phase Epitaxy),
- plynná epitaxe, do této skupiny se řadí epitaxe z organokovových sloučenin MOVPE (MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy).

Metoda, kdy na sebe podle potřeby nanášíme vrstvy tak, aby vznikla požadovaná struktura energetických pásů v prostoru, se nazývá *pásové inženýrství*.

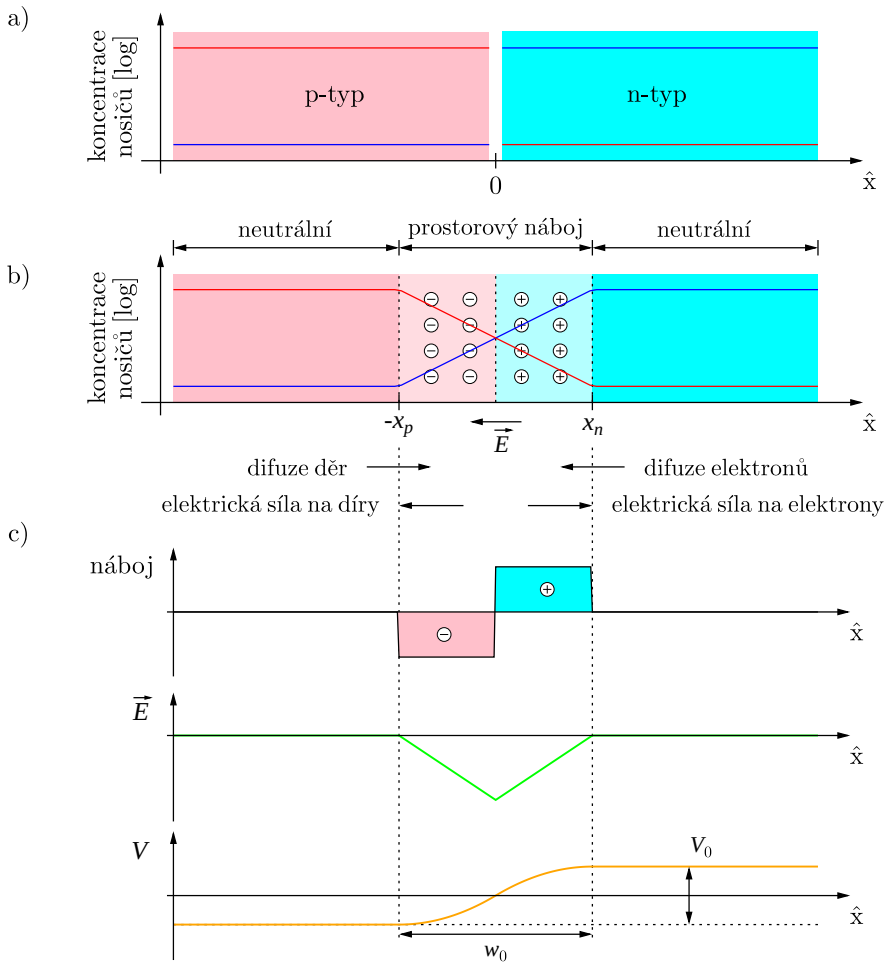
12.2 P-N přechod

Nejjednodušší polovodičovou součástkou je dioda, která má pouze jeden p-n přechod. Typickou vlastností p-n přechodu je to, že propouští elektrický proud pouze v jednom směru a proto se používá k usměrňování. Pokud ale využijeme i optické vlastnosti p-n přechodu, můžeme ho využít pro detekci nebo generaci světla.

Přechod p-n se vytváří na jednom krystalu změnou dopování. Dopováním, které se provádí např. iontovou implantací požadovaného prvku, se může změnit typ vodivosti polovodiče z p-typu na n-typ nebo obráceně. K vymezení oblasti, na které se má v polovodičovém substrátu změnit dopování, se využívají techniky *litografie*. Tyto technologické aspekty jsou již nad rámec tohoto studijního textu. Pro náš výklad postačí, když si představíme vznik p-n přechodu tak, že k sobě přitiskneme dva kusy polovodiče, jeden dopovaný na p-typ a druhý na n-typ. Reálně se takto vyrobit dioda nedá, neboť kontakt obou částí by vždy obsahoval příliš mnoho defektů.

Obrázek 12.2a) znázorňuje dva oddělené kusy polovodiče, levý je polovodič p-typu a pravý je n-typu. Pokud jsou obě části polovodiče ze stejného materiálu a liší se pouze dopováním, musí díky zákonu působení aktivních hmotností (9.16) platí následující vztah mezi koncentracemi elektronů a děr

$$n_i^2 = n_n p_n = n_p p_p. \tag{12.1}$$



Obr. 12.2: Schéma p-n přechodu: a) dva kusy polovodiče před nábojovým přesunem; b) ustálení rovnováhy; c) prostorový profil hustoty náboje, elektrického pole a potenciálu.

Koncentrace elektronů se značí n a koncentrace děr p, index znamená dopování polovodiče. Např. p_n označuje koncentraci děr v polovodiči typu n, jde tedy o *minoritní nosiče*. Naproti tomu koncentrace n_n a p_p označují *majoritní nosiče*.

Na obr. 12.2b) je znázorněno vytvoření rovnováhy na p-n přechodu. Rovina přechodu má souřadnici $x = 0$. Na rozhraní obou kusů polovodiče je po spojení skok koncentrace nosičů. Díry jsou vlevo od rozhraní majoritními nosiči, ale vpravo minoritními s koncentrací o několik řádů nižší. Díky tomu začnou difundovat díry doprava a elektrony budou difundovat doleva. Vzájemně ale elektrony s dírami na rozhraní zrekombinují a tím vznikne po obou stranách rozhraní *oblast prostorového náboje*. Vlevo od rozhraní ve vrstvě šířky x_p zmizely díry a zůstaly zde pouze ionizované akceptory se záporným nábojem. Napravo v n-typu vznikne zase oblast odhalených ionizovaných donorů s kladným nábojem.

Na obr. 12.2c) je zobrazeno prostorové rozložení hustoty náboje a z něho odvozené elektrické pole, které je v oblasti homogenní hustoty náboje lineární funkcí souřadnice. Maximální elektrické pole je na p-n rozhraní v bodě $x = 0$. V oblasti lineárního vzestupu pole je elektrický potenciál $V(x)$ kvadratický. Během nábojového přesunu a vzniku oblasti prostorového náboje se zvyšuje vnitřní elektrické pole, které urychluje elektrony doprava a díry doleva. Rovnováha nastane tehdy, když driftový proud generovaný vnitřním elektrickým polem vyváží difuzní proud daný spádem koncentrace nosičů. Vzniklá oblast prostorového náboje má šířku $w_0 = x_n + x_p$ a na potenciálu se vytvoří celkový schod výšky V_0. Tato veličina se označuje jako *difuzní potenciál*. Po ustálení termodynamické rovnováhy již přechodem neteče žádný proud.

12.2.1 P-N přechod v rovnováze

Je dobře si uvědomit, že izolovaný kus polovodiče je nábojově neutrální. Ke vzniku prostorového náboje dojde jen díky kontaktu různě dopovaných částí. Koncentrace majoritních nosičů a díky (12.1) i minoritních nosičů je daná koncentrací majoritních dopantů podle následujících vztahů (v závorkách jsou typické hodnoty)

$$\begin{aligned} p_p &= N_a \ (10^{16}\ \mathrm{cm}^{-3}), & n_n &= N_d \ (10^{17}\ \mathrm{cm}^{-3}), \\ n_p &= \tfrac{n_i^2}{N_a} \ (10^{5}\ \mathrm{cm}^{-3}), & p_n &= \tfrac{n_i^2}{N_d} \ (10^{4}\ \mathrm{cm}^{-3}). \end{aligned} \tag{12.2}$$

Tyto vztahy vyplývají z předpokladu úplné ionizace dopantů v oblasti prostorového náboje.

Prostorové rozložení *hustoty náboje* $Q(x)$ z obr. 12.2c) je následující

$$Q(x) = \begin{cases} -eN_a & \text{pro } -x_p < x < 0 \\ eN_d & 0 < x < x_n \\ 0 & \text{jinde} \end{cases}. \tag{12.3}$$

Při nábojovém přesunu se musí zachovávat celkový náboj, z čehož můžeme odvodit podmínku celkové neutrality

$$N_a x_p = N_d x_n. \tag{12.4}$$

Význam tohoto vztahu celkové nábojové neutrality můžeme též formulovat tak, že při rekombinaci nosičů zmizí současně vždy na jeden elektron právě jedna díra. Tato rekombinace může být zářivá, to znamená, že energetický rozdíl stavu elektronu a díry se uvolní ve formě optického kvanta – fotonu.

Použijeme Gaussův zákon z Maxwellových rovnic pro výpočet *elektrického pole*:

$$\frac{\mathrm{d}E(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{Q(x)}{\varepsilon}. \tag{12.5}$$

Přímou integrací dostaneme elektrické pole. Okrajovou podmínkou řešení je nulovost pole mimo oblast prostorového náboje šířky $w_0 = x_n + x_p$. Průběh elektrického pole vyjde

$$E(x) = \begin{cases} -\frac{eN_a}{\varepsilon}(x + x_p) & \text{pro } -x_p < x < 0 \\ \frac{eN_d}{\varepsilon}(x - x_n) & 0 < x < x_n \\ 0 & \text{jinde} \end{cases}. \tag{12.6}$$

Maximální elektrické pole je tedy přesně na rozhraní p-n přechodu ($x = 0$). Jeho velikost je $E(0) = -eN_a x_p/\varepsilon$. Toto elektrické pole vytváří pro nabité nosiče (elektrony a díry) dodatečný potenciál $V(x)$, který lze dopočítat z definice

$$E(x) = -\frac{\mathrm{d}V(x)}{\mathrm{d}x}. \tag{12.7}$$

Mimo oblast prostorového náboje, kde je elektrické pole nulové, je potenciál konstantní. Tvar potenciálu v oblasti prostorového náboje získáme integrací vztahu (12.7). Zvolíme-li si integrační konstantu tak, že je $V(0) = 0$, dostaneme průběh potenciálu zobrazený na obr. 12.2c), který má analytický tvar

$$V(x) = \begin{cases} \frac{eN_a}{2\varepsilon}(x^2 + 2xx_p) & \text{pro } -x_p < x < 0 \\ -\frac{eN_d}{2\varepsilon}(x^2 - 2xx_n) & 0 < x < x_n \end{cases}. \tag{12.8}$$

Zbývá už jen vyčíslit velikost *difuzního potenciálu* V_0

$$V_0 = V(x_n) - V(-x_p) = \frac{e}{2\varepsilon}(N_a x_p^2 + N_d x_n^2) = \frac{e}{2\varepsilon}\left(\frac{N_a N_d}{N_a + N_d}\right) w_0^2. \tag{12.9}$$

Nyní použijeme Ohmův zákon (7.27) a definici pohyblivosti (9.19). Celkový proud můžeme rozdělit na část, kterou přenášejí díry j_h a část, kterou přenášejí elektrony j_e. Každou tuto složku můžeme napsat jako součet difuzního proudu j^{dif} generovaného gradientem koncentrace a driftového proudu j^E generovaného elektrickým polem. V termodynamické rovnováze jsou celkové proudy nulové

$$\begin{aligned} j_h^{\mathrm{dif}} + j_h^E &= -eD_h \frac{\mathrm{d}p(x)}{\mathrm{d}x} + e\mu_h p(x) E(x) = 0, \\ j_e^{\mathrm{dif}} + j_e^E &= +eD_e \frac{\mathrm{d}n(x)}{\mathrm{d}x} + e\mu_e n(x) E(x) = 0. \end{aligned} \tag{12.10}$$

Tyto vztahy můžeme přepsat s využitím definice potenciálu (12.7)

$$\frac{D_h}{\mu_h}\frac{1}{p(x)}\frac{\mathrm{d}p(x)}{\mathrm{d}x} = E(x) = -\frac{\mathrm{d}V(x)}{\mathrm{d}x}, \qquad \frac{D_e}{\mu_e}\frac{1}{n(x)}\frac{\mathrm{d}n(x)}{\mathrm{d}x} = -E(x) = \frac{\mathrm{d}V(x)}{\mathrm{d}x}. \tag{12.11}$$

Integrací přes šířku oblasti prostorového náboje získáme

$$\frac{D_h}{\mu_h}\int_{-x_p}^{x_n}\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = -V_0, \qquad \frac{D_e}{\mu_e}\int_{-x_p}^{x_n}\frac{1}{n}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = V_0. \tag{12.12}$$

V roce 1905 publikoval Albert Einstein článek, kde vysvětlil Brownův pohyb částic v kapalině pomocí kinetické teorie. Z této teorie mimo jiné vyplývá vztah mezi difuzními a driftovými koeficienty. Speciální případ Einsteinovy relace nám dává poměry veličin

$$\frac{D_h}{\mu_h} = \frac{D_e}{\mu_e} = \frac{k_\mathrm{B}T}{e}, \tag{12.13}$$

kde T samozřejmě označuje absolutní teplotu vzorku. Pomocí Einsteinovy relace můžeme vyjádřit difuzní potenciál z koncentrací dopantů

$$V_0 = \frac{k_\mathrm{B}T}{e}\ln\left(\frac{p_p}{p_n}\right) = \frac{k_\mathrm{B}T}{e}\ln\left(\frac{n_n}{n_p}\right) = \frac{k_\mathrm{B}T}{e}\ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right). \tag{12.14}$$

Je třeba si uvědomit, že difuzní potenciál V_0 na p-n přechodu nelze měřit přímo voltmetrem na kontaktech diody. Voltmetrem se totiž měří pouze rozdíly v chemickém potenciálu, který je ale podél p-n přechodu v termodynamické rovnováze konstantní. Dále je potřeba zdůraznit, že vlivem difuzního potenciálu se pásová struktura (vodivostní a valenční pás) posouvají o potenciální energii, která je rovná $-eV_0$.

12.2.2 P-N přechod s přiloženým napětím

Nás bude samozřejmě nejvíce zajímat chování p-n přechodu po přiložení vnějšího elektrického napětí V. Díky konečné vodivosti celého polovodičového krystalu s p-n přechodem se toto napětí rozloží podél celé osy $\hat{\mathrm{x}}$. V našich úvahách budeme ale uvažovat přivedení vnějšího napětí až na p-n přechod, viz obr 12.3. U typických elektrických součástek se vzdálenost mezi kontaktem a oblastí prostorového náboje minimalizuje a pokles napětí mimo p-n přechod je potom zanedbatelný.

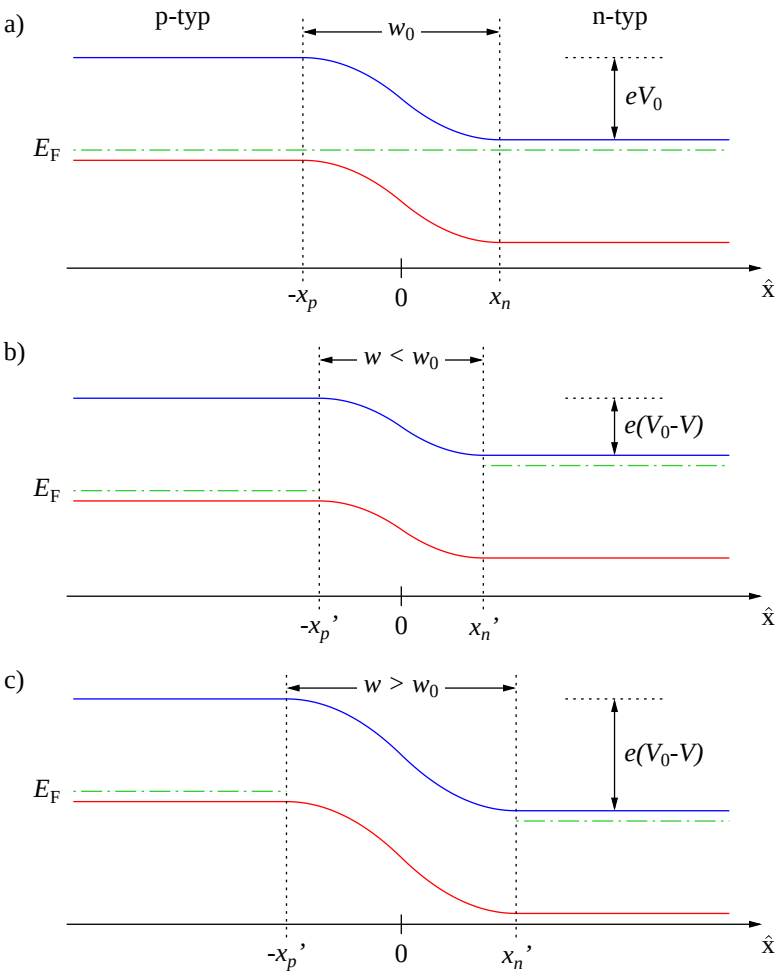
Díky nesymetrii se přechod bude chovat různě pro obě různé polarity přiloženého napětí. Vnější přiložené napětí způsobí rozposunutí Fermiho meze na obou koncích vzorku o hodnotu eV. Podle znaménkové konvence je přiložené napětí kladné, pokud je přidaný potenciál na straně dopované na p-typ vyšší, než na straně n-typu. Lapidárně řečeno na p-kontaktu je plus a na n-kontaktu je mínus. Napětí přiložené v tomto směru se označuje jako *napětí v propustném směru*, opačný případ se označuje jako *závěrný směr*. Ze znaménkové konvence potom vyplývá, že celkový napěťový rozdíl na p-n přechodu je vždy $V_0 - V$.

Propustný a závěrný směr

Po přiložení napětí V v propustném směru dojde ke snížení napětí na přechodu na $V_0 - V$. Tím dojde i ke snížení interního elektrického pole a ke zúžení oblasti prostorového náboje $w < w_0$. Pásová struktura p-n přechodu se částečně narovná. Pokud by přiložené napětí splňovalo podmínku $V_0 = V$, byly by vodivostní a valenční pásy zcela narovnané a oblast prostorového náboje by se zúžila k nule.

V rovnováze se vyrovnává driftový proud způsobený vnitřním elektrickým polem difuzi nosičů s různou koncentrací na stranách přechodu. Naproti tomu, po přiložení napětí v propustném směru budou na hranici prostorového náboje koncentrace minoritních nosičů o Δn a Δp nad rovnovážnou hodnotou daleko od přechodu. Proto budou tyto nerovnovážné nosiče difundovat dále z oblasti prostorového náboje. Jde tedy o difuzi nekompenzovaných minoritních nosičů, elektronů doleva do p-typu a děr doprava do n-typu.

Pro napětí v závěrném směru dojde k opačnému jevu. Protože přiložené napětí je záporné, celkové napětí na přechodu $V_0 - V$ vzroste. Vzroste interní elektrické pole a oblast prostorového náboje bude širší než v rovnováze $w > w_0$.



Obr. 12.3: Pásové schéma p-n přechodu: a) v rovnováze bez vnějšího napětí; b) s napětím v propustném směru; c) s napětím v závěrném směru.

I-V charakteristika p-n přechodu

Při odvozování tvaru potenciálu podél p-n přechodu s přiloženým polem můžeme postupovat analogicky jako v předchozích odstavcích. Díky vnějšímu napětí se změní okrajové podmínky řešení. Mezi Fermiho hladinou v p-typu $E_{\mathrm{F}p}$ a n-typu $E_{\mathrm{F}n}$ bude nyní rozdíl $E_{\mathrm{F}p} - E_{\mathrm{F}n} = -eV$. Pro šířku oblasti prostorového náboje můžeme přímo zapsat vztah analogický k (12.9) následovně

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e}\frac{(N_a + N_d)}{N_a N_d}(V_0 - V)}, \tag{12.15}$$

$$x_p' = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e}\frac{N_d}{N_a(N_a + N_d)}(V_0 - V)}, \qquad x_n' = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e}\frac{N_a}{N_d(N_a + N_d)}(V_0 - V)}.$$

Nyní si vyjádříme koncentrace minoritních nosičů na hranici modifikované oblasti prostorového náboje integrací (12.12) v nových integračních mezích. Z exponenciálního poklesu koncentrace v oblasti prostorového náboje získáme

$$\frac{n(-x_p')}{n_p} = \frac{p(x_n')}{p_n} = \exp\left(\frac{eV}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{12.16}$$

Zvýšenou koncentraci minoritních nosičů na krajích oblasti prostorového náboje můžeme vyjádřit pomocí přiloženého napětí

$$\Delta n_p = n_p\left(\mathrm{e}^{eV/k_{\mathrm{B}}T} - 1\right), \qquad \Delta p_n = p_n\left(\mathrm{e}^{eV/k_{\mathrm{B}}T} - 1\right). \tag{12.17}$$

Protože mimo oblast prostorového náboje je elektrické pole nulové, můžeme získat proud p-n přechodem

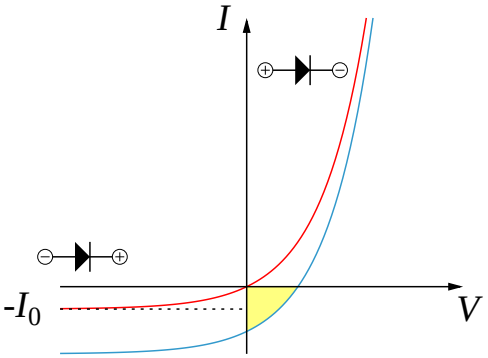
jako prostý součet difuzního proudu (12.10) elektronů a děr na hranicích této oblasti

$$j = j_e^{\mathrm{dif}}(-x'_p) + j_h^{\mathrm{dif}}(x'_n) = eD_e\frac{\Delta n_p}{L_n} + eD_h\frac{\Delta p_n}{L_p}. \tag{12.18}$$

Při odvození tohoto vztahu jsme derivaci koncentrace podle souřadnice nahradili podílem zvýšené koncentrace minoritního nosiče a tomu odpovídající difuzní délkou (L_n, L_p). Nyní dosadíme koncentrace nosičů z (12.17) a integrací proudové hustoty přes příčnou plochu dostaneme finální I-V charakteristiku ideálního p-n přechodu (závislost proudu na přiloženém napětí)

$$I = I_0\left(\mathrm{e}^{eV/k_{\mathrm{B}}T} - 1\right). \tag{12.19}$$

Tvar této závislosti je zakreslen červenou čarou na obr. 12.4, I_0 značí maximální hodnotu závěrného proudu, na které se saturuje proud v závěrném směru u ideálního p-n přechodu. U reálných součástek dojde při překročení určitého závěrného proudu k průrazu, který ale naším jednoduchým modelem nepopíšeme. Tento jev se používá u Zenerových diod ke stabilizaci napětí.



Obr. 12.4: Červeně je zakreslena I-V charakteristika ideálního p-n přechodu podle (12.19). Modře je zakreslena I-V charakteristika p-n přechodu s optickou excitací nadbytečných nosičů. Žlutě je označena oblast možných pracovních bodů fotovoltaického prvku s p-n přechodem při určitém osvětlení.

Modrou čarou je v obr. 12.4 zakreslena ještě jedna velmi důležitá křivka. Je to I-V charakteristika p-n přechodu, na který dopadá světlo a optickou excitací dochází ke generaci nadbytečných nosičů proudu. Touto modrou závislostí je tedy popsán fotovoltaický prvek s p-n přechodem. Průsečík s vodorovnou osou určuje fotovoltaické napětí naprázdno bez zátěže a průsečík se svislou osou udává zkratový proud. Žlutě podbarvená plocha pak označuje oblast možných pracovních bodů daného fotovoltaického prvku.

12.2.3 LED, laser, detektor

Pro aplikace polovodičů jsou typické dvě oblasti. V *elektronice* dominují elektrony a v této oblasti se řeší hradla pro logické operace, binární spínače, analogové obvody, zesilovače. Ve *fotonice* jsou dominantní fotony a je zapotřebí prvků, které jsou schopné zajistit následující funkce: přenosové obvody, transformace signálu z elektronů na fotony, detekce záření. Všechny tyto fotonické funkce mohou zajistit strukturované polovodiče využívající p-n přechod nebo tranzistor.

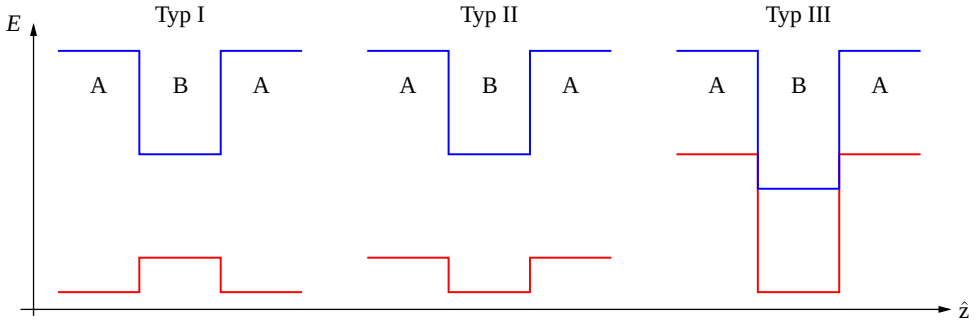
P-N přechod může sloužit jako dioda LED, laserová dioda, nebo fotodioda pro detekci optického záření. Z pohledu optiky dochází v aktivním materiálu polovodiče ke třem procesům:
Absorpce: Je to dominantní proces u fotodetektorů, kde se absorbuje záření s energií větší než šířka zakázaného pásu E_g a vznikne elektrický signál.
Spontánní emise: Je to dominantní proces u LED diod. Při rekombinaci nosičů injektovaných do p-n přechodu se vyzáří energie odpovídající E_g.
Stimulovaná emise: Je dominantní u laserových diod. Injekce nosičů je taková, že dojde k inverzi populace. Pro dosažení laserování musí stimulovaná emise převážit nad spontánní emisí. Toho se dosahuje vysokou proudovou hustotou v polovodiči s p-n přechodem.

12.3 Heterostruktury

Heterostruktury[1] vznikají kombinací vrstev různého polovodiče podél osy růstu. Zvolíme si značení os tak, že osa růstu je shodná s osou ẑ. Označme si polovodič na jedné straně heteropřechodu jako A a na druhé

[1] E. Hulicius, B. Velický, „Heterostruktury, které slouží všem“, Vesmír **80**, 32 (2001).

straně B. Pásová struktura obou polovodičů je různá, a proto se pásy podél osy růstu heterostruktury mění. U reálných heteropřechodů není rozhraní mezi materiály ideálně rovinné a na rozhraní se vlastnosti nemění skokem. Pro zjednodušení výpočtů ale budeme skokovou změnu struktury a pásových schémat předpokládat.



Obr. 12.5: Prostorový profil vodivostního (modrá čára) a valenčního pásu (červená čára) pro tři základní typy heterostruktur s vrstvami A-B-A.

12.3.1 Metoda obálkové vlnové funkce

Podle napojení vodivostního a valenčního pásu na rozhraní rozlišujeme několik typů heterostruktur. Základní tři typy jsou zobrazeny na obr. 12.5. U typu I je polovodič B kvantovou jámou, kde se lokalizují elektrony i díry. Příkladem této struktury je AlAs-GaAs-AlAs. V heterostruktuře typu II se lokalizují elektrony a díry v různých vrstvách. Jako příklad uveďme Ge-Si-Ge. U heterostruktur typu III dochází k tunelování nosičů mezi vodivostním a valenčním pásem. Zde jako příklad poslouží heterostruktura s posloupností vrstev GaSb-InAs-GaSb.

Kombinace polovodičů GaAs–$Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ je příkladem heterostruktury I. typu. Oba tyto polovodiče krystalizují ve sfaleritové kubické struktuře, navíc je důležité, že tyto materiály mají prakticky stejnou mřížkovou konstantu a, relativní rozdíl je menší než 0.1 %. Pokud jsou vrstvy heterostruktury úzké, může být i větší rozdíl mřížových konstant vyrovnán vznikem malého mechanického napětí ve vrstvách. Zakázaný pás GaAs je užší než u AlAs. Pokud v heterostruktuře vrstvu GaAs obložíme z obou stran vrstvami $Ga_{1-x}Al_xAs$, budou se volné elektrony i díry hromadit ve vrstvě GaAs, která působí jako jáma pro oba typy nosičů. Elektrony padají v pásovém schématu dolů a díry nahoru. Změna velikosti zakázaného pásu na rozhraní GaAs–$Ga_{1-x}Al_xAs$ je daná empirickým výrazem $\Delta E_g = 1247\,x$ meV. Tento skok pásů se rozdělí mezi vodivostní a valenční pás v poměru 60/40. Např. pro $x = 0.3$ dostaneme skok vodivostního pásu $\Delta E_e = 225$ meV, a skok valenčního pásu $\Delta E_h = 150$ meV. Připomeňme, že zakázaný pás GaAs je při pokojové teplotě 300 K roven $E_g = 1.42$ eV.

Vlnovou funkci elektronu v materiálech obou polovodičů lze zapsat v Blochově tvaru, $e^{\imath\vec{k}\cdot\vec{r}}\,u_{\vec{k}}(\vec{r})$. Pokud budeme hledat elektronovou vlnovou funkci rozkládající se přes několik vrstev heterostruktury, můžeme předpokládat, že rychle kmitající periodická část Blochovy vlnové funkce $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ je stejná ve všech vrstvách v celé heterostruktuře. Většinou nás tato oscilující část vlnové funkce v prvním přiblížení nezajímá. Na přechodu tedy řešíme spojitost obálky $\chi(z)$ oscilující Blochovy vlnové funkce. Tato obálková vlnová funkce $\chi(z)$ vznikla z harmonické funkce, která odpovídá rovinné vlně. Chová se tedy tak, že v ohraničené kvantové jámě osciluje a v bariéře se exponenciálně tlumí.

Pro obálkovou vlnovou funkci potom řešíme odpovídající stacionární Schrödingerovu rovnici

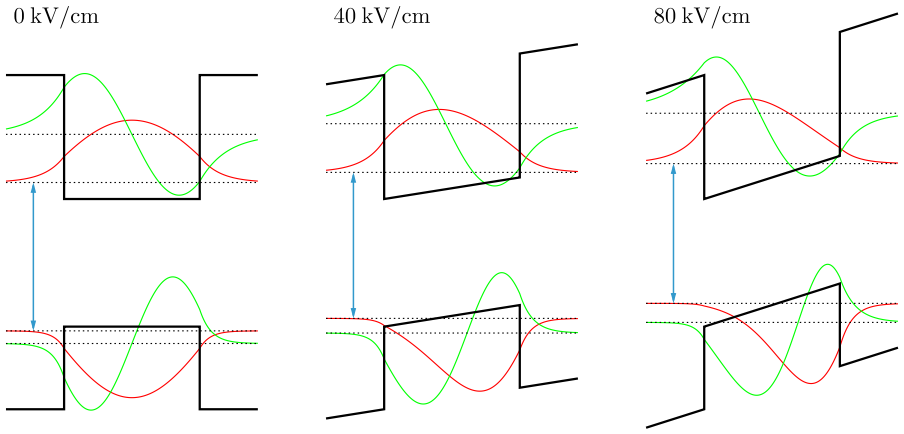
$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\triangle\chi(z) + U(z)\chi(z) = E\chi(z). \tag{12.20}$$

Výpočet provedeme stejně pro elektrony i pro díry, pouze za efektivní hmotnost m^* dosadíme správnou hodnotu, která je navíc v různých vrstvách různá, viz tab. 12.1. Potenciál $U(z)$ popisuje profil vodivostního nebo valenčního pásu. Obrázek 12.6 ukazuje výsledek výpočtu nejnižší energetické hladiny a obálkové vlnové funkce pro elektron a těžkou díru. Pokud do potenciálu zahrneme elektrické pole přiložené ve směru osy $\hat{z}$, můžeme sledovat *Starkův jev*. Díky posunu vlnových funkcí základních stavů elektronu a díry vlivem elektrického pole do opačných stran kvantové jámy dojde ke zmenšení rozdílu energie hladiny elektronu a hladiny díry. Díky tomu se sníží i energie fotonu, který se při rekombinaci elektronu a díry

vyzáří. Tato energie je v obrázku zakreslena modrou šipkou.

Polovodič	GaAs	AlAs	$Ga_{1-x}Al_xAs$
m_e	0.0665	0.15	$0.0665 + 0.0835\,x$
m_h	0.34	0.76	$0.34 + 0.42\,x$

Tab. 12.1: Efektivní hmotnosti elektronů a děr.



Obr. 12.6: Černá čára představuje profil vodivostního a valenčního pásu pro kvantovou jámu GaAs šířky 10 nm obklopenou $Ga_{0.7}Al_{0.3}As$. Pásy jsou nakloněny vyznačeným elektrickým polem. V tomto potenciálu jsou spočítány první dvě hladiny pro elektrony a těžké díry podle (12.20). Modrou šipkou je zakreslena vzdálenost základní elektronové a děrové hladiny.

Rovnice (12.20) představuje obvyklou Schrödingerovu rovnici s jednoduchým potenciálem. Hledáme tedy vlastní stavy energie E a jim odpovídající obálkové vlnové funkce $\chi(z)$. Kvantování energie dostaneme jako obvykle z okrajových podmínek. V bariéře se musí vlnová funkce exponenciálně tlumit. Na každém rozhraní materiálu A-B musí být spojitá vlnová funkce, což odpovídá spojitosti pravděpodobnosti výskytu dané částice (elektronu, díry). Spojitá ale musí být i derivace dělená efektivní hmotností, což odpovídá spojitosti rychlosti šíření dané částice a potažmo spojitosti elektrického proudu.

$$\chi_A = \chi_B, \qquad \frac{1}{m_A}\frac{d\chi_A}{dz} = \frac{1}{m_B}\frac{d\chi_B}{dz}.$$

Pro konstantní potenciál budou řešením harmonické funkce, jak to vychází v Kronigově-Penneyově modelu, který se řešil v sekci 8.8. Pokud jsou ale pásy nakloněné, budou řešením Airyho funkce. To se diskutuje v příkladu 12.4 a jedna z Airyho funkcí $\mathrm{Ai}(z)$ je zakreslena v obr. 12.11 pro elektron i pro díru.

12.3.2 Optické vlastnosti kvantových jam

Excitace kvantové jámy na obr. 12.6 znamená, že je hladina ve vodivostním pásu obsazena elektronem a hladina ve valenčním pásu těžkou dírou. Pokud má dojít k zářivému přechodu, dojde k rekombinaci tohoto excitovaného páru elektronu a díry. Účinnost přechody určuje překryvový integrál elektronové a děrové obálkové funkce Pro nulové elektrické pole mají vlnové funkce sudou a lichou symetrii. $\chi(z)$.

- Pokud je změna kvantového čísla hladiny $\Delta i = 0$ (případně vyšší sudé číslo) bude přechod povolený a silný.
- Pro $\Delta i = 1$ bude přechod zakázaný a v optických spektrech buď nebude vidět vůbec, nebo bude jen velmi slabý.

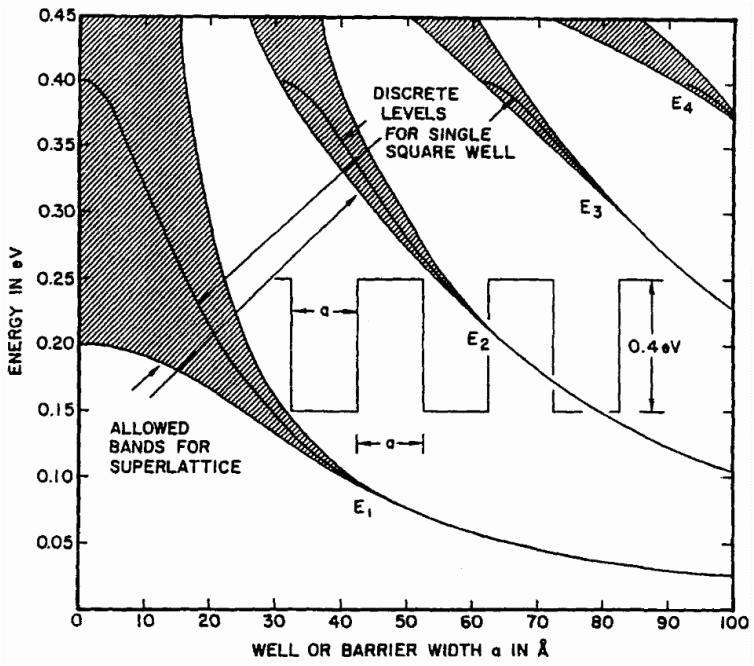
Pro optické přechody v jámách platí, že při zužování jámy dochází vlivem prostorového omezení ke zvyšování energie přechodu (modrý posun). Spektrum absorpce má schůdky odpovídajíc postupnému přidávání stále vyšších energetických hladin. Projevují se přechody elektronů na hladiny těžkých, ale i na hladiny lehkých děr, které nejsou degenerované. Prostorové omezení elektronů a děr do prostoru kvantové jámy zesiluje excitonové přechody, které jsou spektrálně úzké a jsou patrné i při pokojové teplotě. Rekombinace je v jámě efektivnější a proto jsou výhodné pro výrobu fotonických součástek jako LED a laserové diody.

12.4 Supermřížky

Supermřížkou označujeme polovodič, ve kterém je vyrobena periodická struktura složení (kompozice) nebo dopování. Supermřížku můžeme tedy získat periodickým opakováním jedné kvantové jámy. Pokud budeme mít sadu kvantových jam, jejichž vlnové funkce nejsou lokalizované v jedné jámě, řešíme pro obálkovou vlnovou funkci problém, který je ekvivalentní Kronigovu-Penneyovu modelu, který jsme probírali v sekci 8.8 na str. 121 a následujících.

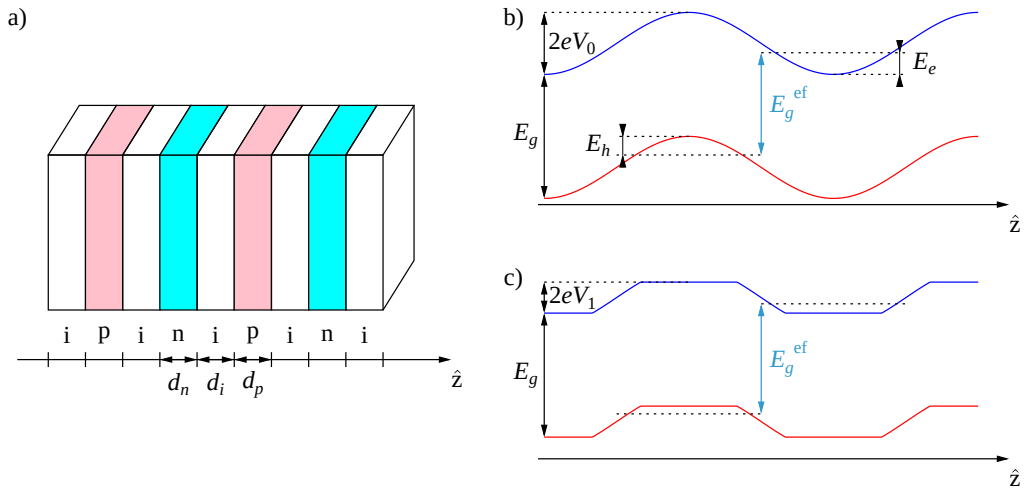
12.4.1 Kompoziční supermřížka

Obálkové vlnové funkce vlastních stavů *kompoziční sumermřížky* mají evanescentní charakter ve vrstvách bariér. Protože původně ostré energetické hladiny jedné kvantové jámy se začnou překrývat se stavy v sousední jámě, dojde k rozšíření energetických hladin do pásů, které se někdy označují jako *podpásy*. Šířka těchto podpásů roste: a) při zužování šířky jámy; b) při zužování šířky bariéry; c) díváme-li se pro dané šířky jam a bariér na energeticky vyšší podpásy. Šířka podpásů klesá též s rostoucí efektivní hmotností částic.



Obr. 12.7: Závislost polohy a šířky elektronových energetických podpásů supermřížky na šířce jámy (šířka bariéry je stejná jako šířka jámy). Převzato z [23].

Jak roste šířka podpásů při současném zužování jam i bariér ukazuje obr. 12.7. Obrázek je převzat z knihy autorů C. Weisbuch a B. Vinter z roku 1991, která je jednou z prvních a velmi dobrých textů popisujících kvantové heterostruktury a supermřížky [23]. Každý stav v supermřížce je popsán vlnovým vektorem $\vec{k}$ se složkou podél osy růstu k_z a složkou kolmou $k_\perp$. Dalším kvantovým číslem n je označeno pořadí příslušného podpásu, který odpovídá číslu původní hladiny v jednoduché kvantové jámě. Na obr. 12.7 jsou u těchto čar symboly E_1, E_1, atd. Na pozadí obrázku je zakreslen potenciál hrany vodivostního pásu, z čehož jasně plyne podobnost s Kronigovým-Penneyovým modelem. Pokud dochází k tunelování bariérami, rozšíří se energetické hladiny na podpásy. Vzniká periodické opakování potenciálu s periodou d odpovídající součtu šířky jámy a bariéry. Z toho plyne že původní 1.BZ s šířkou $2\pi/a$, kde a označuje mřížkovou konstantu, se zúží na šířku $2\pi/d$. Energetické pásy, které leží mimo tuto zúženou BZ se musí do této zóny překlopit. KP model s periodickým potenciálem tedy dává vzniknout minipásům dovolených a zakázaných energií.



Obr. 12.8: Dopovaná n-i-p-i supermřížka: a) Prostorové schéma uspořádání vrstev; b) profil pásů v reálném prostoru v rovnováze a c) při optické excitaci nadbytečných nosičů.

12.4.2 Dopované n-i-p-i supermřížky

Polovodičovou supermřížku lze získat také střídáním dopování, kdy vzniká tzv. n-i-p-i struktura[2]. V této struktuře se střídají oblasti dopované na n-typ a na p-typ. Mezi tyto silně dopované oblasti se často vkládají nedopované (intrinsické) vrstvy, viz obr. 12.8. Výhodou *dopovaných supermřížek* je automatická rovnost mřížkových konstant všech vrstev. Zvláštní zájem o dopované supermřížky pramení též z možnosti ovládání elektronové struktury přiloženým elektrickým polem, což je možné díky tomu, že elektrony a díry jsou lokalizované v různých vrstvách supermřížky.

Prostorové rozložení ionizovaných příměsí ve vrstvách dopované supermřížky vytváří periodický potenciál zakreslený na obr. 12.8. Ten modifikuje průběh krajů pásů tak, že elektrony a díry jsou v krystalu prostorově odděleny. Modelovat různé průběhy lze volbou koncentrace dopování a šířkou dopovaných a nedopovaných vrstev. Důsledkem vzájemného oddělení nosičů je především prodloužení doby života do rekombinace o mnoho řádů. Díky tomu lze dosáhnout velkého zvýšení koncentrace nosičů i malou optickou excitací či slabou injekcí a dostat se daleko od termodynamické rovnováhy. Takto lze na daném vzorku měnit koncentrace nosičů v širokém rozsahu. Prostorové oddělení kladných a záporných nosičů také vede k částečné kompenzaci potenciálu prostorového náboje ionizovaných příměsí. Jak vzrůstá koncentrace nosičů, klesá amplituda modulace potenciálu supermřížky a stoupá efektivní šířka zakázaného pásu. Tím je současně ovlivněno tunelování a tedy i doba života nosičů.

Výpočty energetických hladin*

Obrázek 12.8b) zobrazuje energetický diagram n-i-p-i struktury v reálném prostoru v základním a excitovaném stavu. Modulace hran vodivostního a valenčního pásu lze vypočítat integrací Poissonovy rovnice

$$\frac{\mathrm{d}^2V(z)}{\mathrm{d}z^2} = -\frac{Q(z)}{\varepsilon}. \tag{12.21}$$

Takto získáme vztah

$$2V_0 = \frac{e}{2\varepsilon}\left[(d_nN_d + d_pN_a)d_i + N_d\left(\frac{d_n}{2}\right)^2 + N_a\left(\frac{d_p}{2}\right)^2\right], \tag{12.22}$$

kde d_n, d_p a d_i označují šířky vrstev typu n, p, resp. intrinsických. Za předpokladu celkové nábojové neutrality lze psát $d_nN_d = d_pN_a$. Pohyb nosičů v podélném směru je kvantován potenciálem supermřížky, což vede ke vzniku tzv. podpásů. Neboť v tomto případě pracujeme v oblasti minima i maxima s harmonickým potenciálem, můžeme zapsat odpovídají nejnižší energie harmonického oscilátoru s kvantovým

[2] G.H. Döhler, P. Ruden, „Properties of n-i-p-i doping superlittices in III-V and semiconductors“, Surface Science **142**, 447 (1984).

číslem n

$$E_e = \hbar\sqrt{\frac{e^2 N_d}{\varepsilon m_e}}\left(n+\frac{1}{2}\right), \qquad E_h = \hbar\sqrt{\frac{e^2 N_a}{\varepsilon m_h}}\left(n+\frac{1}{2}\right). \tag{12.23}$$

Energie jsou měřeny z extrému ve středu dopované oblasti. Hodnoty $\hbar\omega$ odpovídají formálně energiím plazmonů v dopovaném prostorovém polovodiči, kde je koncentrace elektronů N_d, nebo děr N_a.

Velikost efektivního zakázaného pásu E_g^{ef} je definovaná jako rozdíl extrémů hladin energie,

$$E_g^{\mathrm{ef}} = E_g - 2eV_0 + E_e + E_h. \tag{12.24}$$

Její hodnota je určena převážně velikostí modulace potenciálu $2eV_0$ a závisí tedy lineárně na dopování a kvadraticky na šířce aktivních vrstev. Pro jisté speciální nastavení lze docílit podmínky $E_g^{\mathrm{ef}} = 0$. V tomto případě se bude supermřížka chovat jako polokov. V tomto extrémním případě nebo v případě optické excitace vzorku, je nutné pro výpočet pásové struktury použít self-konzistentní výpočet. V mnoha případech aplikací ale vystačíme s přibližným výpočtem, např. lze přijmout zjednodušení, že elektrony v jámě v n-typu zarovnají dno vodivostního pásu v okolí extrému a díry analogicky zarovnají dno valenčního pásu. Modulace, která byla v základním stavu $2eV_0$, se takto změní na $2eV_1$. V efektivní energii zakázaného pásu (12.24) pouze nahradíme V_0 hodnotou V_1.

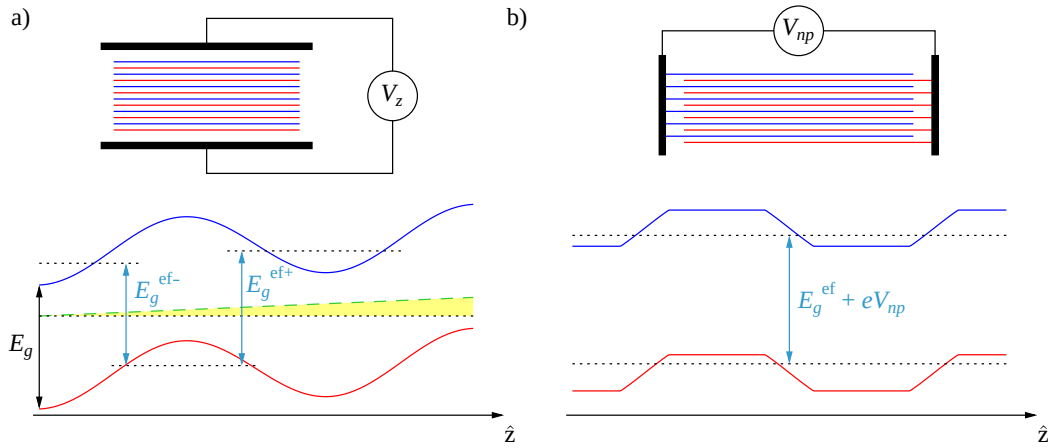
Doba života nosičů je konečná díky tunelování a tepelně indukovaným vertikálním přeskokům. Který z obou procesů převáží, záleží na dopování. Pro GaAs za pokojové teploty převládne tunelování, pokud $N_d = N_a > 3\times 10^{18}$ cm^{-3}.

Při absorpci světla n-i-p-i strukturou relaxují elektrony (díry) do minima vodivostního pásu (maxima valenčního pásu) s časy ∼ps. Efektivita tohoto procesu je díky pomalosti konkurenční rekombinace značná. Z důvodu dlouhé doby života závisí počet indukovaných nosičů na intenzitě a době expozice. Rychlost spínání těchto efektů je nepřímo úměrná intenzitě osvětlení, časy vypínání jsou též dlouhé, ale existují způsoby, jak odezvu zhasnout rychleji.

Vliv elektrického pole na n-i-p-i supermřížku*

Elektrické pole lze na n-i-p-i strukturu přiložit pomocí různých kontaktů. Podélného pole je možno dosáhnout pomocí tzv. sendvičového uspořádání (obr. 12.9a)). Toto pole způsobí, že efektivní zakázaný pás se štěpí na dva příspěvky $E_g^{\mathrm{ef}+}$ a $E_g^{\mathrm{ef}-}$. To je nezávislé na tom, zda je krystal v základním, nebo excitovaném stavu. Protože se modulace pásů mění přímo přiložením napětí V_z a není spojena se změnami koncentrací nosičů ve vrstvách, je odezva ultrarychlá, čehož lze využít u elektrooptických spínačů.

Pokud napětí přiložíme na selektivní kontakty V_{np}, můžeme jím přímo měnit velikost modulace pásů. Selektivní kontakty jsou ohmické vůči vrstvám jednoho charakteru dopování a jejich výroba vyžaduje kombinovat speciální litografickou metodu s růstem vrstevnatého vzorku. Obrázek 12.9b) ukazuje, že ze selektivních kontaktů lze injektovat nosiče nebo je naopak z vrstev odsát, tak se vyrovná rozdíl kvazi



Obr. 12.9: Dva způsoby přiložení elektrického napětí na dopovanou n-i-p-i supermřížku: a) Napětí podél osy růstu V_z, pásová struktura se nakloní, jak je naznačeno žlutým klínem. b) Napětí V_{np} aplikované pomocí selektivních kontaktů mezi n-typové a p-typové vrstvy mění modulaci n-i-p-i potenciálu.

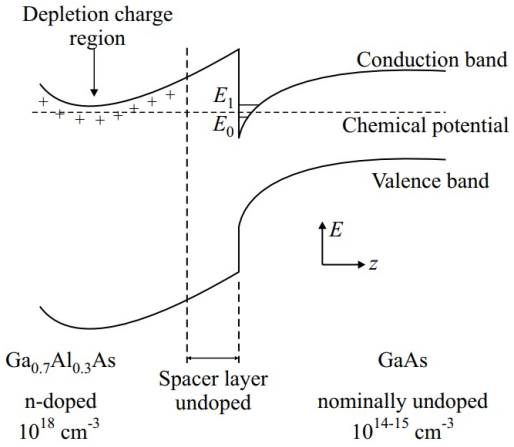
Fermiho hladin vnějšímu napětí V_{np}. Časová konstanta těchto změn je pro GaAs se vzdálenosti kontaktů 10 μm řádově ∼ns.

12.5 Nové součástky

Technologie popsané v této kapitole se používají pro výrobu moderních elektronických a fotonických součástek. LED diody všech barev dnes potkáváme snad skoro všude, používají se pro barevnou signalizaci i osvětlení. Díky zvýšené svítivosti a menší spotřebě proti žárovkám je dnes vídáme i v semaforech nebo v reflektorech automobilů. Polovodičové lasery se používají pro vláknové komunikace, pro zápis a čtení v CD a DVD mechanikách, v laserových tiskárnách, v laserových ukazovátkách a na mnoha dalších místech. Polovodičové lavinové fotodiody jsou díky novým technologiím dnes schopné detekovat jednotlivé fotony s pravděpodobností větší než 50 %. Polovodičové fotovoltaické články se zase používají pro získávání elektrické energie. Na heterostrukturách jsou založeny polovodičové vysokofrekvenční součástky, které pracují v mobilních telefonech a navigacích.

Polovodiče s heterostrukturami dovolují vyrábět tunelovací součástky, které by jinak nemohly fungovat. Za výzkum v této oblasti byla v roce 2000 udělena Nobelova cena[3]. Celá elektronika navazuje samozřejmě na výzkum tranzistorového za který byla udělena Nobelova cena už v roce 1956. Tranzistor se dvěmi p-n přechody má ale svá omezení plynoucí z konstrukce založené na homopřechodech. Heteropřechody umožňují vyrobit mnohem rychlejší součástky a my se zaměříme pouze na tu nejjednodušší součástku a tou je rychlý tranzistor HEMT (*High-Electron-Mobility Transistor*) [21, 24].

12.5.1 HEMT



Obr. 12.10: Pásové schéma modulačně dopovaného heteropřechodu GaAs-$Ga_{1-x}Al_xAs$. Na heteropřechodu se vytvoří ve vodivostním pásu trojúhelníková kvantová jáma, která se zaplní elektrony uvolněnými ionizací donorů v n-dopované bariéře. První dvě energetické hladiny v jámě jsou označeny E_0 a E_1. Převzato z [21].

Obrázek 12.10 ukazuje základní princip konstrukce rychlého tranzistoru HEMT. Modulační dopování zde znamená, že základní polovodič GaAs je nedopovaný (Fermiho mez je v prostředku zakázaného pásu). Po přechodu do $Ga_{0.7}Al_{0.3}As$ dojde skokově k nárůstu šířky zakázaného pásu, ale dopování je stále minimální (*spacer layer*). Poté následuje vrstva silně dopovaného $Ga_{0.7}Al_{0.3}As$, a proto se zde Fermiho mez musí dostat k donorové hladině těsně pod krajem vodivostního pásu. Fermiho hladina je konstantní v celém průřezu tranzistorem, který je v termodynamické rovnováze. K této konstantní hladině se tedy přibližují energetické pásy. K ohybu energetických pásů dochází díky nábojovému přesunu, který generuje vnitřní elektrické pole.

Pohyb elektronů v trojúhelníkové kvantové jámě je kvantován pouze ve směru osy z. V rovině xy se mohou elektrony pohybovat volně a vytváří 2D metalickou vodivostní vrstvu. Pohyblivost těchto elektronů je typicky velmi vysoká $\mu \approx 1\times10^7$ cm^2/Vs. Nepohyblivé ionizované příměsi jsou od 2D vodivého kanálu oddělené vrstvou spaceru, a proto nenarušují volný pohyb elektronů 2D ve vrstvě. Koncentraci elektronů ve vodivostním kanálu je ale možné ovlivnit napětím přiloženým na elektrodu, která zajistí posun trojúhelníkové jámy nad Fermiho mez. Tyto součástky se pak souhrnně nazývají FET (*Field-Effect Transistor*). Ty se obvykle používají v obvodech zpracovávajících signály s GHz rychlostmi.

[3] Žores Ivanovič Alferov [Жорес Иванович Алферов] a Herbert Kroemer jsou nositelé Nobelovy ceny za fyziku z roku 2000 za vývoj polovodičových heterostruktur používaných ve vysokorychlostní elektronice a optoelektronice.

12.6 Příklady

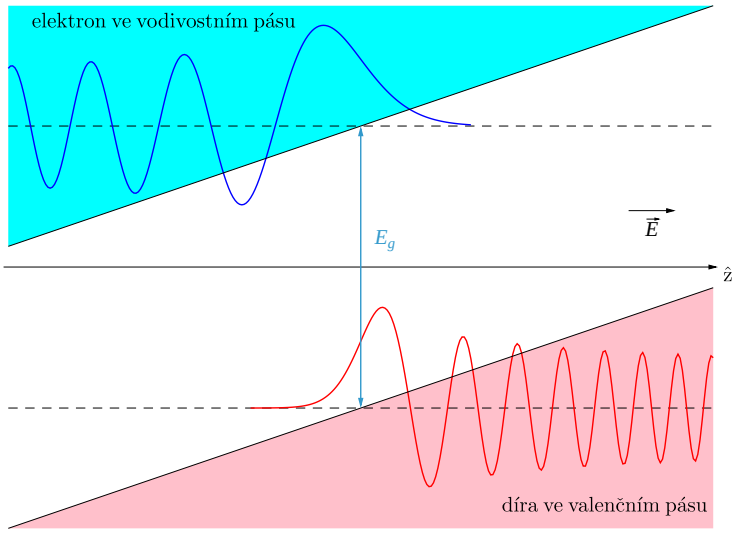
Př. 12.1: Šířka oblasti prostorového náboje:
Uvažujte p-n přechod v GaAs s koncentrací dopování v jednotlivých částech: $N_a = 2 \times 10^{17}$ cm^{-3}, $N_d = 1 \times 10^{17}$ cm^{-3}. Permitivita pro GaAs je $\varepsilon = 13.1$ a $n_i = 1.79 \times 10^6$ cm^{-3}. Spočítejte šířky oblastí x_p, x_n a w_0 při pokojové teplotě 300 K. Dále spočítejte velikost difuzního potenciálu a srovnejte s šířkou zakázaného pásu.

Př. 12.2: Závěrný proud p-n přechodem:
Odvoďte velikost konstanty I_0 ze vztahu (12.19). Namalujte diodovou I-V charakteristiku pro křemíkovou diodu s plochou 50 μm^2 s koncentrací dopování v jednotlivých částech: $N_a = N_d = 10^{18}$ cm^{-3}. Doby života obou nosičů jsou stejné $\tau = 1$ μs, difuzní koeficienty se liší, $D_n = 35$ cm^2/s, $D_p = 12.5$ cm^2/s.

Př. 12.3: Změna šířky prostorového náboje s napětím v propustném směru:
Navážeme na př. 12.1 a zde spočítaný difuzní potenciál V_0. Spočítejte podíl šířek oblasti prostorového náboje w/w_0, kde w je šířka oblasti prostorového náboje po přiložení propustného napětí 0.3 V.

Př. 12.4: Franzův-Keldyshův jev:
Vlivem vnějšího elektrického pole přiloženého na polovodič dojde k posunu absorpční hrany pod hodnotu E_g a pro vyšší energie bude spektrum absorpce oscilovat. Vysvětlete fenomenologicky tento jev pomocí překryvu vlnových funkcí elektronu a díry rozposunutých prostorově ve směru elektrického pole.

Nápověda: Použijte pásové schéma a obálkové vlnové funkce zakreslené na obr. 12.11.



Obr. 12.11: Pásová struktura polovodiče nakloněná elektrickým polem. Obálková vlnová funkce elektronu je zobrazena modrou čarou a díry ve valenčním pásu červenou čarou. Šipkou je znázorněna šířka zakázaného pásu E_g.

Př. 12.5: Šířka zakázaného pásu jako funkce mřížkové konstanty:
Zkuste dohledat obr. 12.1 ve více než dvou zdrojích a zkuste vysvětlit jejich rozdíly.

DODATKY

Ilustrace od Tonyho De Saullese z knihy Nicka Arnolda *Zrádné síly* (2004).

Příloha A

Napětí

A.1 Elastické napětí

Pokud budeme uvažovat homogenní materiály, ve kterých se šíří vlny s vlnovou délkou $\lambda > 10$ nm (s frekvencí $\omega < 10^{11}$ Hz), můžeme zanedbat atomární strukturu látky. Pro elastické napětí lze použít klasický Hookův zákon. Budeme chtít popsat deformaci, aniž bychom řešili detaily, zda jde o jev izotermický, nebo jev adiabatický. Při deformaci se posune vybraný atom z místa popsaného vektorem $\vec{R}$ na místo $\vec{R}'$. Posunutí popíšeme *tenzorem malé deformace* ϵ_{ij} ve složkách

$$R'_i = (\delta_{ij} + \epsilon_{ij})R_j,$$

kde δ_{ij} značí Kroneckerovo delta. Označíme-li si objem vzorku před deformací V a po deformaci V', potom můžeme vyjádřit relativní změnu objemu při deformaci popsané tenzorem ϵ_{ij} jako

$$\frac{V' - V}{V} \approx \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}.$$

Nyní si definujme tenzor napětí F_{kl} jako zobecněnou sílu působící na krystal. Jde o sílu působící ve směru osy k na rovinu kolmou na osu l. Pro příklad uveďme F_{xy} je síla působící ve směru osy $\hat{\mathrm{x}}$ na rovinu kolmou na osu $\hat{\mathrm{y}}$, jde tedy o tečnou složku působící smyk.

A.1.1 Hookův zákon

Hookův zákon říká, že v elastické oblasti je deformace úměrná působícímu napětí. Pro výše zavedené tenzory můžeme Hookův zákon zapsat dvěma způsoby

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl}F_{kl}, \qquad F_{kl} = C_{klij}\epsilon_{ij}. \tag{A.1}$$

Koeficienty lineární závislosti mezi napětím a deformací představují tenzory čtvrtého řádu, $\overleftrightarrow{S}$ se označuje jako elastická poddajnost (angl. compliance) a $\overleftrightarrow{C}$ je tuhost (angl. stiffness). Jednotkou tuhosti je $\mathrm{N/m^2}$ nebo $\mathrm{J/m^3}$, poddajnost má jednotky inverzní. Díky linearitě se redukuje počet prvků maticového zápisu tenzoru tuhosti/poddajnosti na (6×6).

Díky symetrii krystalu se redukuje počet maticových prvků ještě výrazněji. Pro nejběžnější případ kubického materiálu má Hookův zákon tvar

$$\begin{pmatrix} F_{xx} \\ F_{yy} \\ F_{zz} \\ F_{yz} \\ F_{zx} \\ F_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ v_{xy} \end{pmatrix}, \tag{A.2}$$

kde nenulové členy matice tuhosti jsou pouze tři různé koeficienty: C_{11}, C_{12} a C_{44}.

A.1.2 Elastická vlna ve směru osy [100]

Pokud je vlnový vektor šířící se vlny $\vec{q} = (1, 0, 0)$, můžeme si zapsat pohybovou rovnici pro výchylku u ve směru osy $\hat{\mathrm{x}}$ následovně

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial F_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial F_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial F_{xz}}{\partial z}, \tag{A.3}$$

kde ρ značí hustotu materiálu. Uvažujme podélné harmonické kmity. Výchylku zapíšeme jako

$$u = u_0 \, \mathrm{e}^{\imath(qx - \omega t)}.$$

Vlnová délka těchto kmitů je $\lambda = 2\pi/q$. Použijeme definiční vztah pro nenulovou složku deformace $\epsilon_{xx} = \partial u / \partial x$. Dosazením do (A.3) dostaneme disperzní vztah

$$\omega^2 \rho = C_{11} q^2. \tag{A.4}$$

Odtud můžeme snadno určit rychlost podélné vlny ve směru [100] jako

$$v = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}. \tag{A.5}$$

Zcela analogicky je možné dostat pro příčné vlnění, které se šíří podél osy $\hat{\mathrm{x}}$, následující

$$\omega^2 \rho = C_{44} q^2, \qquad v = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \tag{A.6}$$

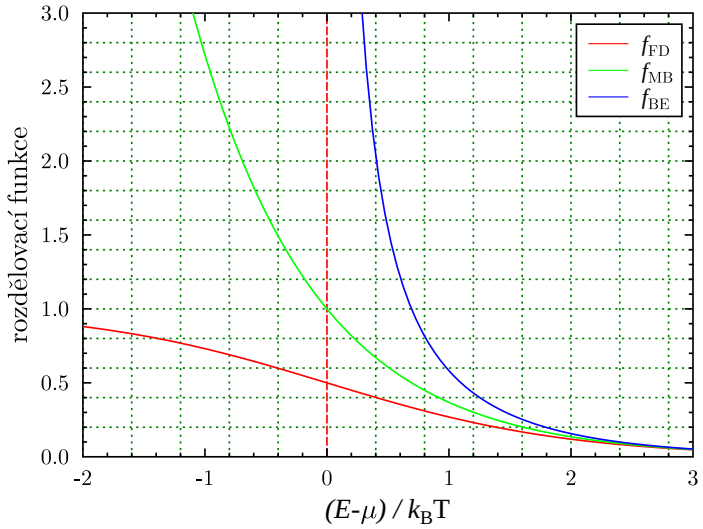
Obdobně by bylo možné pokračovat i pro další směry vyšší symetrie v kubickém krystalu. Pro obecný směr šíření, kdy se musí pracovat s celými tenzory, je výpočet podstatně méně přehledný.

Příloha B

Statistická rozdělení

B.1 Tři statistická rozdělení

Na tomto místě zopakujeme tvar statistických rozdělovacích funkcí, které se využívají při popisu identických částic ve statistické fyzice. Tvar těchto funkcí je zakreslen v obr. B.1.



Obr. B.1: Tři používané statistické funkce: Fermiho-Diracova f_{FD} pro fermiony, Boseho-Einsteinova f_{BE} pro bosony a klasická statistická Maxwellova-Boltzmannova f_{MB}.

Střední počet fermionů ve stavu na energii E dává Fermiho-Diracova statistika

$$f_{\mathrm{FD}}(E) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_{\mathrm{B}}T} + 1}. \tag{B.1}$$

Protože na jedné hladině nemohou být současně dva fermiony, jsou hodnoty funkce f_{FD} v intervalu od nuly do jedné. Proto můžeme tuto funkci interpretovat jako pravděpodobnost obsazení dané energetické hladiny.

Statistiku bosonů popíšeme Boseho-Einsteinovým rozdělením. To můžeme zapsat analogicky s (B.1) jako

$$f_{\mathrm{BE}}(E) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_{\mathrm{B}}T} - 1}. \tag{B.2}$$

Jak ukazuje modrá křivka v obr. B.1, toto rozdělení je definované pro energie větší než μ. Odčítání energie se většinou volí tak, že chemický potenciál μ je roven nule. Pro bosony není žádné omezení na počet stavů na jedné energetické hladině. Proto může funkce $f_{\mathrm{BE}}(E)$ nabývat hodnot větších než jedna a pro energii, která se blíží k nule, dokonce diverguje.

Pokud se pohybujeme na energiích o $2k_{\mathrm{B}}T$ nad μ, potom můžeme obě výše uvedená rozdělení nahradit limitou, kdy zanedbáme jedničku ve jmenovateli. Tato limita se shoduje s klasickým statistickým Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením

$$f_{\mathrm{MB}}(E) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_{\mathrm{B}}T}} = A\,\mathrm{e}^{-E/k_{\mathrm{B}}T}. \tag{B.3}$$

Konstanta A je daná normalizací.

Literatura

[1] C. Kittel: *Úvod do fyziky pevných látek* (č. překlad ACADEMIA Praha, 1985).

[2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 8th edition 2004.

[3] R.F. Pierret, *Advanced Semiconductor Fundamentals*, Prentice Hall, 2002.

[4] M. Razeghi, *Fundamentals of Solid State Engineering*, Springer, 2009.

[5] M. De Graef, M.E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*, Cambridge University Press, 2007.

[6] L. Eckertová a kol., *Fyzikální elektronika pevných látek*, UNIVERZITA KARLOVA Praha, 1992.

[7] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Brooks/Cole Cengage Learning, 1976.

[8] C. Klingshirn: *Semiconductor Optics*, Springer, 2nd edition 2005.

[9] L. Mihaly, M.C. Martin, *Solid State Physics: Problems and Solutions*, Wiley-Interscience, 1996.

[10] J. Kvasnica: *Matematický aparát fyziky*, ACADEMIA Praha, 2004.

[11] L. Skála: *Úvod do kvantové mechaniky*, ACADEMIA Praha, 2005.

[12] E. Majerníková, *Fyzika pevných látek*, skripta UP Olomouc, 1999.

[13] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, Wiley, 1987.

[14] P.Y. Yu, M. Cordona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Material Properties*, Springer, 3rd edition 2001.

[15] J. Celý, *Kvazičástice v pevných látkách*, VUTIUM Brno, 2004.

[16] O. Ivaničová, *Didaktika symetrie molekul*, diplomová práce, PřF MU v Brně, 1999.

[17] I. Turek, *Grupy a symetrie v pevných látkách*, výukové materiály, http://theory.kfkl.cz/staff/turek, MFF UK Praha, 2017.

[18] R.S. Mulliken, *Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules*, J. Chem. Phys **23**, 1997 (1955); *Erratum*, J. Chem. Phys **24**, 1118 (1956).

[19] Thomas Ihn, *Semiconductor Nanostructures, Quantum States and Electronic Transport*, Oxford University press, 2010.

[20] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*, Dover Publications, 1989.

[21] Steven H. Simon, *The Oxford Solid State Basics*, Oxford University Press, 2013; dále pak přednášky Solid state physics na webu Oxford University.

[22] S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications*, Springer, 2007.

[23] C. Weisbuch, B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures, Fundamentals and Applications*, Academic Press, 1991.

[24] V. Mitin, V. Kochelap, M.A. Stroscio, *Quantum Heterostructures: Microelectronics and Optoelectronics*, Cambridge University Press, 1999.

[25] zdroj NIST, https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html (listopad 2019).

[26] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., 1962.

Seznam použitých symbolů

V následujícím seznamu je uvedeno značení veličin a zkratky pojmů, které se v textu častěji používají. Velikost fyzikálních konstant je uvedena s takovým počtem platných cifer, že chyba je menší než polovina poslední cifry. Většina uvedených fyzikálních konstant je dnes definována přesně, a tato přesná hodnota slouží k zafixování vzájemného poměru fyzikálních veličin. Volba fixovacích konstant byla zvolena s ohledem na maximální kompatibilitu s předchozí definicí. Zdrojem konstant je seznam z webové stránky NIST (National Institute of Standards and Technology) [25], což je instituce, která má zajišťovat dostupnost aktuálních informací o všech fyzikálních konstantách. Na těchto stránkách je zaznamenán i historický vývoj v této oblasti.

Symboly v latince

značka	**popis**
1D	jednodimenzionální, jednorozměrný
2D	dvoudimenzionální, plošný
3D	trojdimenzionální, prostorový
$\hat{\mathrm{x}}, \hat{\mathrm{y}}, \hat{\mathrm{z}}$	osy kartézského souřadnicového systému
a	mřížková konstanta 1D, čtvercových nebo kubických mřížek
a_B	Bohrův poloměr, $a_\mathrm{B} = 0.529\,178\,\text{Å}$
a_ex	poloměr excitonu
A_n	plocha magnetické orbity v k-prostoru
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$	elementární mřížkové vektory
$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$	elementární mřížkové vektory reciproké mřížky
$\mathcal{A}_{\vec{G}}$	amplituda rozptylu
$\vec{A}$	vektorový potenciál
$\vec{B}$	vektor magnetické indukce
c	rychlost světla ve vakuu, $c = 299\,792\,458\,\mathrm{m/s}$ (přesně)
C_p	silové konstanty
$\overleftrightarrow{C}$	tuhost
C_n^m	operace symetrie n-četná osa rotace zopakovaná m-krát
C_V, c_V	tepelná kapacita, měrná tepelná kapacita
d	vzdálenost krystalových rovin
D	degenerace Landauovy hladiny
D_e, D_h	difuzní koeficient elektronů, děr
$\vec{D}$	vektor elektrické indukce
$\mathcal{D}$	hustota stavů
e	Eulerovo číslo, $\mathrm{e} = 2.718\,281\,828$
e	elementární náboj, $e = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$ (přesně)
eV	elektronvolt, energie, kterou získá elektron přechodem potenciálu 1 V
$\vec{E}$	elektrické pole
E	energie
E_at	energie základní hladiny jednoho atomu
$E_c(k), E_v(k)$	vodivostní a valenční energetický pás
E_g	šířka zakázaného pásu
E_koh	kohezní energie krystalu

E_F	Fermiho energie
f	statistické rozdělení (např. f_FD, f_BE)
f_j	atomový rozptylový faktor
$\vec{F}$	síla
F_{kl}	tenzor napětí
$\vec{G}$	mřížkový vektor reciproké mřížky (celočíselná kombinace vektorů $\vec{b}$)
$\hbar$	redukovaná Planckova konstanta, $\hbar = 1.054\,572\,613 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$
	Planckova konstanta, $2\pi\hbar = 6.626\,075\,15 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$ (přesně)
H	hamiltonián
H_at	hamiltonián jednoho atomu
$\vec{H}$	vektor magnetické intenzity
$\imath$	imaginární jednotka ($\imath = \sqrt{-1}$)
i	operace symetrie inverze
I	operace symetrie identita; nebo proud
$\vec{j}$	hustota proudu
$\vec{J}$	tok, proud
k_B	Boltzmannova konstanta, $k_\mathrm{B} = 1.380\,649 \times 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$ (přesně)
$\vec{k}$	vlnový vektor (elektronu, často vybraný z 1.BZ)
$\vec{K}$	vlnový vektor v rozšířeném pásovém schématu
l	střední volná dráha
L	délka vzorku
L_n, L_p	difuzní délka elektronů, děr
$\mathcal{L}$	Lorentzovo číslo
m	hmotnost elektronu
m_0	klidová hmotnost volného elektronu, $m_0 = 0.910\,938\,370 \times 10^{-30}\,\mathrm{kg}$
m^*	efektivní hmotnost nosiče v pásu
m_e, m_h	efektivní hmotnost elektronů, děr
M	hmotnost atomárního jádra
M_n	klidová hmotnost neutronu, $M_n = 1.674\,927\,498 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$
n	koncentrace elektronů
n_opt	optický index lomu
N	počet elementárních buněk krystalu
N_A	Avogadrova konstanta, $N_\mathrm{A} = 6.022\,140\,76 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$ (přesně)
N_a, N_d	koncentrace akceptorů, resp. donorů
p	hustota děr v polovodiči
$\sum'_j p_{ij}^{-?}$	mřížkové sumy $\sum'_j p_{ij}^{-6}$ a $\sum'_j p_{ij}^{-12}$
$\vec{p}$	hybnosti elektronu
$\vec{P}$	hybnosti jádra
$\vec{P}_e$	vektor polarizace
$\tilde{q}$	náboj elektronu $\tilde{q} = -e$, resp. náboj díry $\tilde{q} = e$
Q	náboj kationtu (aniontu) v soli
$\vec{q}$	vlnový vektor fononu
Q_T	absolutní termoelektrická síla
$\vec{r}$	polohový vektor elektronu
r_s	Wignerův poloměr, poloměr koule s jedním valenčním elektronem
$\vec{R}$	polohový vektor atomárního jádra
R_H	Hallův koeficient
Ry	Rydberg, energie základní hladiny atomu vodíku, $\mathrm{Ry} = 13.605\,672\,6\,\mathrm{eV}$
R_ex	excitonový Rydberg
$\vec{s}$	spin
$\vec{S}$	element plochy
S_n	plocha magnetické orbity v reálném prostoru
S_n^m	operace symetrie n-četná nevlastní osa rotace zopakovaná m-krát
$\mathcal{S}_{\vec{G}}$	strukturní faktor
$\overleftrightarrow{S}$	poddajnost
t	čas
T	teplota

T_F	Fermiho teplota
$\vec{T}$	mřížkový translační vektor přímé mřížky (celočíselná kombinace vektorů $\vec{a}$)
$\vec{u}_{kl}$	vektor výchylky atomu z rovnováhy
$u_{\vec{k}}$	periodická část Blochovy vlnové funkce
U	potenciál pro elektrony
$U_{\vec{G}}$	koeficienty rozvoje potenciálu
$\mathcal{V}$	potenciál jader
$\vec{v}$	vektor rychlosti
$\vec{v}_\mathrm{f}, \vec{v}_\mathrm{g}$	fázová, resp. grupová rychlost
V_0	difuzní potenciál p-n přechodu
V_c	objem elementární buňky krystalu
V_ck	objem celého krystalu
w, w_0	šířka oblasti prostorového náboje p-n přechodu
W_j	pravděpodobnost přechodu do stavu j
z	počet nejbližších sousedů v mřížce
Z	atomové číslo
Z^*	valence

Symboly v řecké abecedě

značka	**popis**
α	Madelungova konstanta; silová konstanta nejbližších sousedů
β	převrácená hodnota součinu Boltzmannovy konstanty a teploty, $\beta = 1/k_\mathrm{B}T$
δ	Diracova δ-funkce
δ_{ij}	Kroneckerovo delta
ϵ_{ij}	tenzor malé deformace
ε	relativní dielektrická konstanta (permitivita)
ε_0	permitivita vakua, $\varepsilon_0 = 8.854\,187\,81 \times 10^{-12}\,\mathrm{F/m}$
ε, σ	parametry Lennard-Jonesova potenciálu inertních plynů
θ	Braggův úhel rozptylu
Θ	Debyeova teplota
λ	vlnová délka světla; tepelná vodivost
λ_B	magnetická délka elektronu
μ	chemický potenciál
μ_0	permeabilita vakua, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\,\mathrm{H/m}$
μ_e, μ_h	pohyblivost elektronů a děr
μ_B	Bohrův magneton
π	Ludolfovo číslo, $\pi = 3.141\,592\,653\,6$
Π_e, Π_h	Peltierův koeficient pro elektrony a díry
ρ	měrný odpor; hustota; hustota volného náboje
σ	měrná vodivost
$\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$	operace symetrie různě orientované roviny zrcadlení
τ	doba života, relaxační doba, časová konstanta
φ, ψ	vlnová funkce
$\Phi(kl, k'l')$	tenzor silových konstant
Φ_n	magnetický tok plochou orbity v reálném prostoru
$\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$	Blochova vlnová funkce
ω	kruhová frekvence ($\hbar\omega$ je energie fotonu nebo fononu)
ω_c	cyklotronová frekvence (elektronu v magnetickém poli)
ω_D	Debyeova frekvence
$\omega_\mathrm{T}, \omega_\mathrm{L}$	frekvence příčného a podélného optického fononu
ω_p	plazmová frekvence elektronů v kovu
Ω	objem primitivní reciproké buňky

Jednotky a veličiny v soustavě CGS

V některých knížkách se stále ještě používá značení v soustavě CGS. Proto je vhodné na tomto místě uvést převodní vztahy do soustavy SI, podobně jak to mají autoři Yu a Cardona na zadní předsádce knihy [14].

veličina	**SI jednotka**	**koeficient konverze**		**CGS jednotka**
		SI→CGS	CGS→SI	
délka	metr [m]	10^2	10^{-2}	centimetr [cm]
hmotnost	kilogram [kg]	10^3	10^{-3}	gram [g]
energie	Joule [J]	10^7	10^{-7}	erg
náboj	Coulomb [C]	3×10^9	$1/3 \times 10^{-9}$	statcoulomb
potenciál	Volt [V]	$1/300$	300	statvolt
odpor	Ohm [Ω]	$1/9 \times 10^{-11}$	9×10^{11}	statohm

veličina	**hodnota v CGS**	**výpočet z SI konstant**
náboj elektronu	$4.803\,205 \times 10^{-10}$ esu	$10\,ec$
hmotnost elektronu	$9.109\,384 \times 10^{-28}$ g	$10^3\,m_0$
energie 1 eV	$1.602\,177 \times 10^{-12}$ erg	$10^7\,e$

Pro převod vzorců, které najdete v literatuře v CGS, použijte následující tabulku (viz Appendix Jacksonovy knihy [26]). Například pokud se bude ve vzorci vyskytovat c, nahradí se hodnotou $1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$.

veličina (podobně pro další)	**výraz v CGS**	**nahradit výrazem v SI**
rychlost	c	$1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$
elektrická intenzita (potenciál, napětí U)	$\vec{E}$	$\sqrt{4\pi\varepsilon_0}\,\vec{E}$
elektrická indukce	$\vec{D}$	$\sqrt{4\pi/\varepsilon_0}\,\vec{D}$
náboj (proud $\vec{j}$, polarizace $\vec{P}$)	ρ	$1/\sqrt{4\pi\varepsilon_0}\,\rho$
magnetická intenzita	$\vec{H}$	$\sqrt{4\pi\mu_0}\,\vec{H}$
magnetická indukce	$\vec{B}$	$\sqrt{4\pi/\mu_0}\,\vec{B}$
vodivost (kapacitance)	σ	$\sigma\,/(4\pi\varepsilon_0)$
permitivita	ε	$\varepsilon/\varepsilon_0$
permeabilita	μ	μ/μ_0
odpor (impedance, induktance)	R	$(4\pi\varepsilon_0)\,R$