

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

# Fyzika pevných látek SLO/PL

**Jan Soubusta**

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

Olomouc 2014

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

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

1. vydání

© Jan Soubusta, 2012  
© Univerzita Palackého v Olomouci, 2012

Neoprávněné užití tohoto díla je porušením autorských práv a může zakládat občanskoprávní, správněprávní, popř. trestněprávní odpovědnost.

Tato publikace neprošla ve vydavatelství jazykovou úpravou.  
tištěná verze **ISBN 978-80-244-3095-9**  
on-line verze **e-ISBN 978-80-244-3096-6**

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: L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, obrázky



<http://www.gle-graphics.org/>

## Poděkování

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. Dále také všem svým kolegům a spolupracovníkům.

Hlavní dík ale patří bezesporu mé ženě Jitce a rodině za podporu a hlavně motivaci k dokončení této práce.

Autor též děkuje za podporu grantovým projektům GA AV ČR (IAA100100713) a Evropské unie „Moderní technologie ve studiu aplikované fyziky“ CZ.1.07/2.2.00/07.0018.

MOTTO: Fermiho zlaté pravidlo

*„Kdo má zlato, dělá pravidla!“*

(podle Murphyho zákonů)

V Olomouci, duben 2012





# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>1 Prostorové uspořádání krystalu</b>	<b>4</b>
1.1 Historický vývoj pohledu na pevné látky . . . . .	4
1.2 Pevné látky z pohledu kvantové mechaniky . . . . .	6
1.3 Krystalografie . . . . .	7
1.4 Sedm krystalografických soustav . . . . .	8
1.5 Operace symetrie . . . . .	8
1.6 Indexy krystalových rovin . . . . .	9
1.7 Jednoduché krystalové struktury . . . . .	10
1.8 Příklady . . . . .	20
<b>2 Difrakce na krystalu, reciproká mřížka</b>	<b>23</b>
2.1 Krystalografie pomocí různých svazků . . . . .	23
2.2 Fourierova analýza . . . . .	24
2.3 Zákony rozptylu, difrakční podmínky . . . . .	25
2.4 Experimentální difrakční metody . . . . .	26
2.5 Fourierova analýza báze a strukturní faktory . . . . .	28
2.6 Příklady . . . . .	34
<b>3 Krystalová vazba</b>	<b>38</b>
3.1 Přehled krystalových vazeb . . . . .	38
3.2 Krystaly inertních plynů . . . . .	39
3.3 Iontové krystaly solí . . . . .	41
3.4 Kovalentní krystaly . . . . .	44
3.5 Kovové krystaly . . . . .	44
3.6 Krystaly s vodíkovou vazbou . . . . .	44
3.7 Příklady . . . . .	46
<b>4 Fonony I - kmity mřížky</b>	<b>48</b>
4.1 Popis dynamiky mřížky v harmonické aproximaci . . . . .	48
4.2 Kmity mřížky stejných atomů . . . . .	50
4.3 Dvouatomární řetězce . . . . .	52

4.4	Experimentální určování silových konstant kovů . . . . .	53
4.5	Kvantování kmitů mřížky . . . . .	53
4.6	Kvazihybnost fononů, nepružný rozptyl neutronů . . . . .	53
4.7	Příklady . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Fonony II - tepelné vlastnosti mřížky</b>	<b>61</b>
5.1	Popis tepelných kapacit . . . . .	61
5.2	Hustota módů . . . . .	62
5.3	Einsteinův model . . . . .	65
5.4	Debyeův model . . . . .	65
5.5	Anharmonické efekty . . . . .	66
5.6	Příklady . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Kovy - Fermiho plyn volných elektronů</b>	<b>73</b>
6.1	Úvod . . . . .	73
6.2	Drudeho model . . . . .	74
6.3	Nekonečná potenciálová jáma . . . . .	74
6.4	Fermiho-Diracovo rozdělení . . . . .	75
6.5	3D elektronový plyn . . . . .	76
6.6	Měrné teplo elektronového plynu . . . . .	78
6.7	Tepelná vodivost kovů . . . . .	80
6.8	Elektrická vodivost a Ohmův zákon . . . . .	80
6.9	Pohyb v magnetickém poli . . . . .	81
6.10	Wiedemannův-Franzův zákon . . . . .	83
6.11	Příklady . . . . .	84
<b>7</b>	<b>Energetické pásy</b>	<b>88</b>
7.1	Periodický potenciál . . . . .	89
7.2	Blochův teorém . . . . .	89
7.3	Ústřední rovnice . . . . .	90
7.4	Kvazihybnost . . . . .	91
7.5	Vlastnosti Blochových funkcí . . . . .	92
7.6	Řešení ústřední rovnice v 1D . . . . .	92
7.7	Přiblížení 3D prázdné mřížky . . . . .	93
7.8	Řešení modelových úloh . . . . .	94
7.9	Poznámky k pásové struktuře . . . . .	97
7.10	Metoda těsné vazby . . . . .	98
7.11	Příklady . . . . .	102
<b>8</b>	<b>Polovodiče</b>	<b>105</b>
8.1	Charakteristické vlastnosti polovodičů . . . . .	105
8.2	Pásová struktura polovodičů . . . . .	106

8.3	Pohybové rovnice elektronu v energetickém pásu . . . . .	107
8.4	Kvazičástice elektron a díra . . . . .	109
8.5	Koncentrace vlastních nositelů . . . . .	112
8.6	Příměsová vodivost nevlastních polovodičů . . . . .	114
8.7	Termoelektrické jevy v polovodičích . . . . .	116
8.8	Příklady . . . . .	119
<b>9</b>	<b>Fermiho plochy v kovech</b>	<b>122</b>
9.1	Zavedení pásových schémat . . . . .	122
9.2	Sestrojení Fermiho plochy . . . . .	123
9.3	Výpočet pásové struktury . . . . .	126
9.4	Experimentální metody zkoumání Fermiho ploch . . . . .	130
9.5	Příklady . . . . .	136
<b>10</b>	<b>Kvazičástice</b>	<b>138</b>
10.1	Zavedení formalismu kvazičástic . . . . .	138
10.2	Interakce pevné látky s optickým polem . . . . .	139
10.3	Reflexe na volných nosičích . . . . .	140
10.4	Reflexe na krystalové mřížce . . . . .	142
10.5	Příspěvek vázaných a valenčních elektronů k permitivitě . . . . .	144
10.6	Optické experimentální metody . . . . .	147
10.7	Příklady . . . . .	150
<b>11</b>	<b>Povrchy a rozhraní</b>	<b>152</b>
11.1	Úvod . . . . .	152
11.2	P-N přechod . . . . .	153
11.3	Heterostruktury . . . . .	158
11.4	Supermřížky . . . . .	159
11.5	Nové součástky . . . . .	162
11.6	Příklady . . . . .	163
<b>A</b>	<b>Napětí</b>	<b>165</b>
A.1	Elastické napětí . . . . .	165
<b>B</b>	<b>Statistická rozdělení</b>	<b>167</b>
B.1	Tři statistická rozdělení . . . . .	167
	<b>Literatura</b>	<b>169</b>
	<b>Seznam použitých symbolů</b>	<b>170</b>



# 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



Knihy doporučené pro doplňující studium, přesné citace jsou uvedeny v kapitole Literatura na str. 169.

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 nejnázne pochopit z reprezentativní animace. Není možné zde vypsát 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  $\text{SiO}_2$ , trigonální krystalová soustava, tvrdost 7.



# Kapitola 1

## Prostorové uspořádání krystalu

### Obsah kapitoly

1.1	Historický vývoj pohledu na pevné látky	4
1.1.1	Model atomu vodíku	5
1.2	Pevné látky z pohledu kvantové mechaniky	6
1.3	Krystalografie	7
1.3.1	Krystalová mřížka	7
1.4	Sedm krystalografických soustav	8
1.5	Operace symetrie	8
1.6	Indexy krystalových rovin	9
1.7	Jednoduché krystalové struktury	10
1.8	Příklady	20

### 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.<sup>1</sup>

*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  $\alpha$  a  $\beta$  záření.

*1899* – Měření elementárního 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<sup>2</sup> provedl experiment s rozptylem  $\alpha$  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* – Objev neutronu.

<sup>1</sup>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, 1929 - L. de Broglie.

<sup>2</sup>Ernest Rutherford bývá považován za zakladatele jaderné fyziky. Za studium radioaktivity obdržel v roce 1908 Nobelovu cenu za chemii.



### 1.1.1 Model atomu vodíku

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

- Elektron se pohybuje po kruhových drahách, pro které je splněna *kvantová podmínka* pro moment hybnosti

$$\oint p \, dr = n \, 2\pi\hbar, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (1.1)$$

kde  $p$  je hybnost elektronu,  $dr$  je element kruhové dráhy,  $n$  je kvantové celé číslo a  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta ( $\hbar = 1.054 \, 588 \, 7 \times 10^{-34}$  Js).

- Elektron při pohybu na kruhových drahách, splňujících kvantovou podmínku, nevyzařuje 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. Na základě těchto semi-klasických úvah získáme poloměr povolených kruhových drah ve tvaru

$$r_n = n^2 a_B, \quad \text{kde } a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m_0} \approx 0.529 \, 177 \, \text{Å}. \quad (1.2)$$

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

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}, \quad \text{kde } Ry = \frac{e^4 m_0}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \approx 13.605 \, 8 \, \text{eV}. \quad (1.3)$$

Energie základní hladiny se nazývá *Rydberg*.

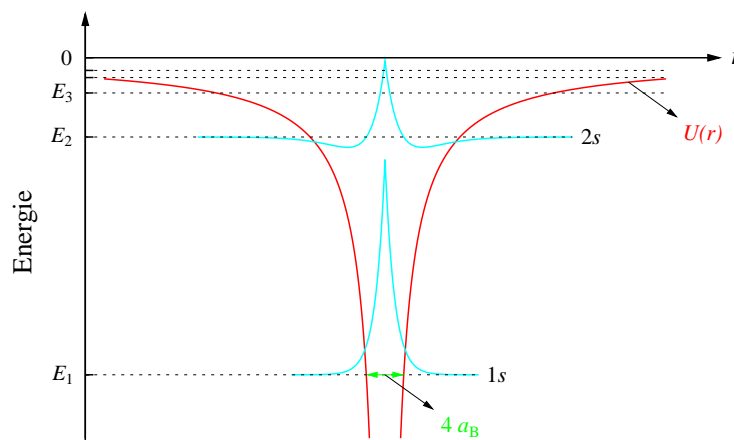
Je zajímavé, že Bohrova kvantovací podmínku (1.1) můžeme s využitím vlnové délky pro elektron podle L. de Broglieho ( $\lambda_e = 2\pi\hbar/p$ ) zapsat následujícím alternativním způsobem. *Délka stabilní kruhové dráhy elektronu atomu vodíku je vždy celočíselným násobkem vlnové délky elektronu,*

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

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)

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}. \quad (1.4)$$

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



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.

## 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,  $\frac{1}{2} \sum_{i,i'}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|}$ . 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,  $\frac{1}{2} \sum_{j,j'}' \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|}$ . Poslední člen odpovídá vzájemné interakci mezi elektrony a jádry,  $-\sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$ , 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.

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

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,j'}' \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}. \quad (1.5)$$

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 orbitály 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 aproximace<sup>3</sup> (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 průměrovaný adiabatický elektronový potenciál. Takže hamiltonián lze přepsat následovně

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

kde  $H_J$  popisuje pohyb iontů v poli samotných iontů plus průměrný adiabatický potenciál elektronů.  $H_e$  značí hamiltonián elektronů s ionty zamrzými 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

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z^*_j e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{R}_{j0}|} \quad (1.7)$$

### 2) Aproximace středního pole (jedno-elektronová aproximace)

V této aproximaci předpokládáme, že každý elektron cítí stejný střední potenciál  $V(\vec{r})$ . Schrödingerova rovnice<sup>4</sup>, která popisuje pohyb libovolného elektronu v pevné látce, bude mít následující tvar

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

kde  $\varphi_n$  označuje vlnovou funkci jednoho elektronu.

<sup>3</sup>Max Born je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1954.

<sup>4</sup>Erwin Schrödinger je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1933.

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<sup>5</sup>.

## 1.3 Krystalografie

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 prostorového uspořádání atomů dá využít symetrie.

(PO. 1.1: Periodická tabulka)

### 1.3.1 Krystalová mřížka

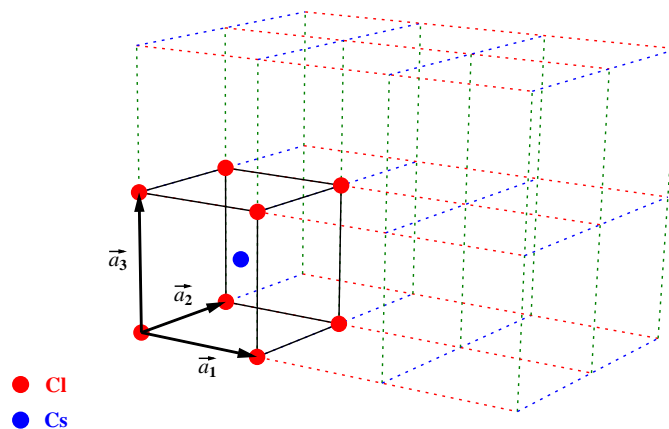
Krystal je periodické uspořádání atomů, které je pravidelné na velkou vzdálenost. Krystalová struktura je definována pomocí mřížky a báze atomů v každé její elementární buňce.

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 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 1.2 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<sup>6</sup>, jejíž definice již jednoznačná je. Přestože tato buňka dobře odráží symetrii krystalu, moc se nepoužívá. K její definici se dostaneme v následující kapitole.



Obr. 1.2: 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.

<sup>5</sup>Wolfgang Pauli za formulaci vylučovacího principu získal Nobelovu cenu za fyziku v roce 1945.

<sup>6</sup>Eugene Paul Wigner je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1963.

## 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 mřížky je ještě navíc bazálně centrována 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 centrována ( $I = BCC$ ) a plošně centrována ( $F = FCC$ ).

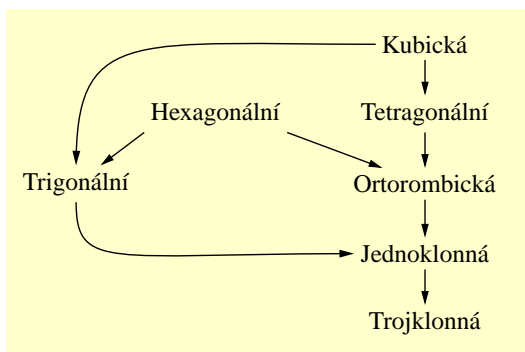
Soustava	Alternativní český název	Počet mřížek	jednotlivé typy	strany $a, b, c$	úhly $\alpha, \beta, \gamma$
kubická	krychlová	3	P, I, F	$a$	$90^\circ$
tetragonální	čtverečná	2	P, I	$a, a, c$	$90^\circ$
ortorombická	kosočtverečná	4	P, C, I, F	$a, b, c$	$90^\circ$
trigonální	klencová	1	P	$a$	$\alpha$
hexagonální	šesterečná	1	P	$a, a, c$	$90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$
monoklinická	jednoklonná	2	P, C	$a, b, c$	$90^\circ, \beta, 90^\circ$
triklinická	trojklonná	1	P	$a, b, c$	$\alpha, \beta, \gamma$

## 1.5 Operace symetrie

Krystal můžeme zobrazit prostým opakováním jeho elementární buňky. Proto je první operací symetrie ideálního nekonečného krystalu operace *mřížkové translace* daná vektorem  $\vec{T} = k\vec{a}_1 + l\vec{a}_2 + m\vec{a}_3$ . Navíc samotná elementární buňka může mít některé prvky symetrie podobné 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. Následující seznam obsahuje všechny typy prvků bodové symetrie:

$I$	$\Rightarrow$	identita
$C_n$	$\Rightarrow$	$n$ -četná osa rotace
$\sigma$	$\Rightarrow$	zrcadlení (podle roviny $\sigma_h$ horizontální, $\sigma_v$ vertikální, $\sigma_d$ diagonální)
$S_n$	$\Rightarrow$	$n$ -četná osa rotace se zrcadlením podle roviny kolmé k ose
$i$	$\Rightarrow$	inverze ( $i = S_2$ ).

(PO. 1.4: Zobrazení prvků symetrie)



Obr. 1.3: 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. 1.3. 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. 1.4. 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.

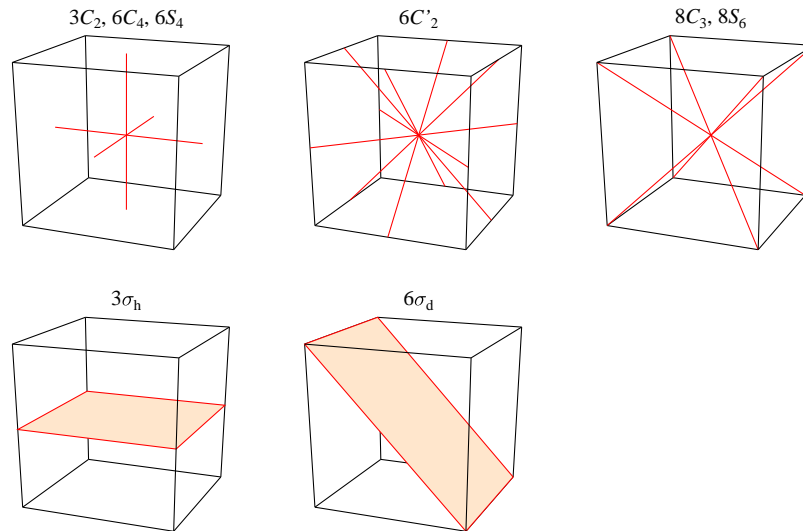
**Definice:** Grupa  $\mathbf{G}$  je množina prvků  $\{a, b, c, \dots\}$ , pro které je definována operace násobení libovolných dvou prvků. Tato operace musí podle definice splňovat čtyři vlastnosti:

**Uzavřenost:** Výsledek násobení dvou prvků grupy  $\mathbf{G}$ ,  $c = ab$ , je opět prvek grupy  $\mathbf{G}$ .

**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  $\mathbf{G}$ .

**Inverzní prvek:** Ke každému prvku grupy  $x$  existuje inverzní prvek  $x^{-1}$  splňující podmínku:  $x^{-1}x = I$ .



Obr. 1.4: 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 všechny odpovídajících prvků symetrie, např.  $6S_4$  zahrnuje operace  $S_4$  a  $S_{-4}$  podle tří zobrazených os.

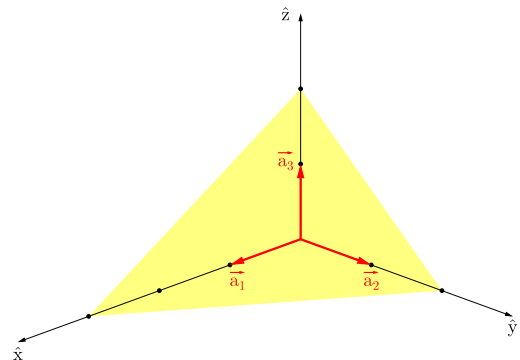
## 1.6 Indexy krystalových rovin

Libovolnou rovinu lze zadat třemi body, které neleží na přímce. Můžeme zadat průsečíky této roviny s osami mřížky vyjádřením prostřednictvím mřížkových konstant, např.  $\{3, 2, 2\}$  pro obr. 1.5. 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  $\{233\}$ . Normálu k rovině  $(233)$  označujeme  $[233]$  a všechny rovnoběžné vektory jako ekvivalentní směry  $\langle 233 \rangle$ .

*Millerovy indexy*  $\Rightarrow$  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. 1.5: Rovina ekvivalentní s rovinou  $(233)$ .

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 bázi s jedním atomem Na a jedním Cl posunutým o 1/2 tělesové úhlopříčky.

### Kovy:

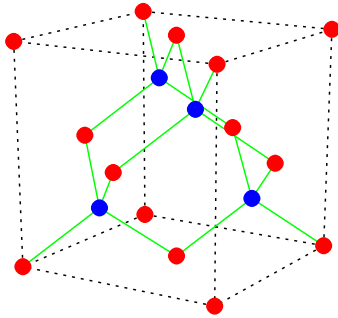
*HCP* – hexagonální struktura s nejtěsnějším uspořádáním (Mg, Ti, Zn, Cd).

*FCC* – kubická struktura s nejtěsnějším uspořádáním (Al, Cu, Ag, Au).

*BCC* – kubická struktura s méně těsným uspořádáním (Li, Na, K).

Nejllepší zaplnění prostoru koulemi ( $p = 74\%$ ) splňují struktury HCP a FCC.

BCC struktura má koeficient zaplnění prostoru koulemi o něco menší ( $p = 68\%$ ).



Obr. 1.6: 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. 1.6.

### Polovodiče II-VI:

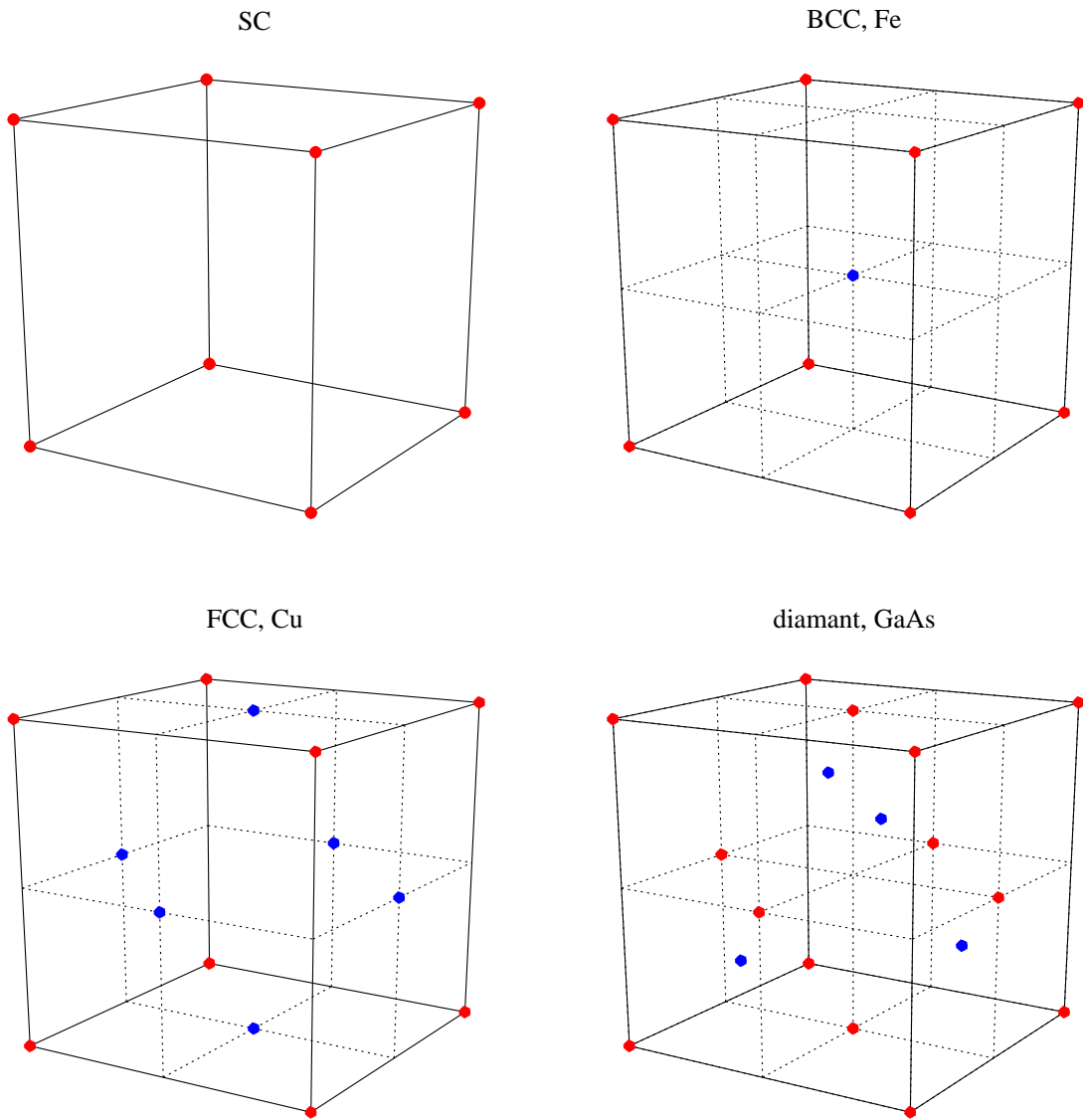
*Wurtzit* – hexagonální struktura (ZnS, ZnO, ZnSe, CdSe).

(PO. 1.8: Obrázek nejtěsnějšího uspořádání koulí v prostoru),

(PO. 1.9: Příklady uspořádání krystalů typických solí),

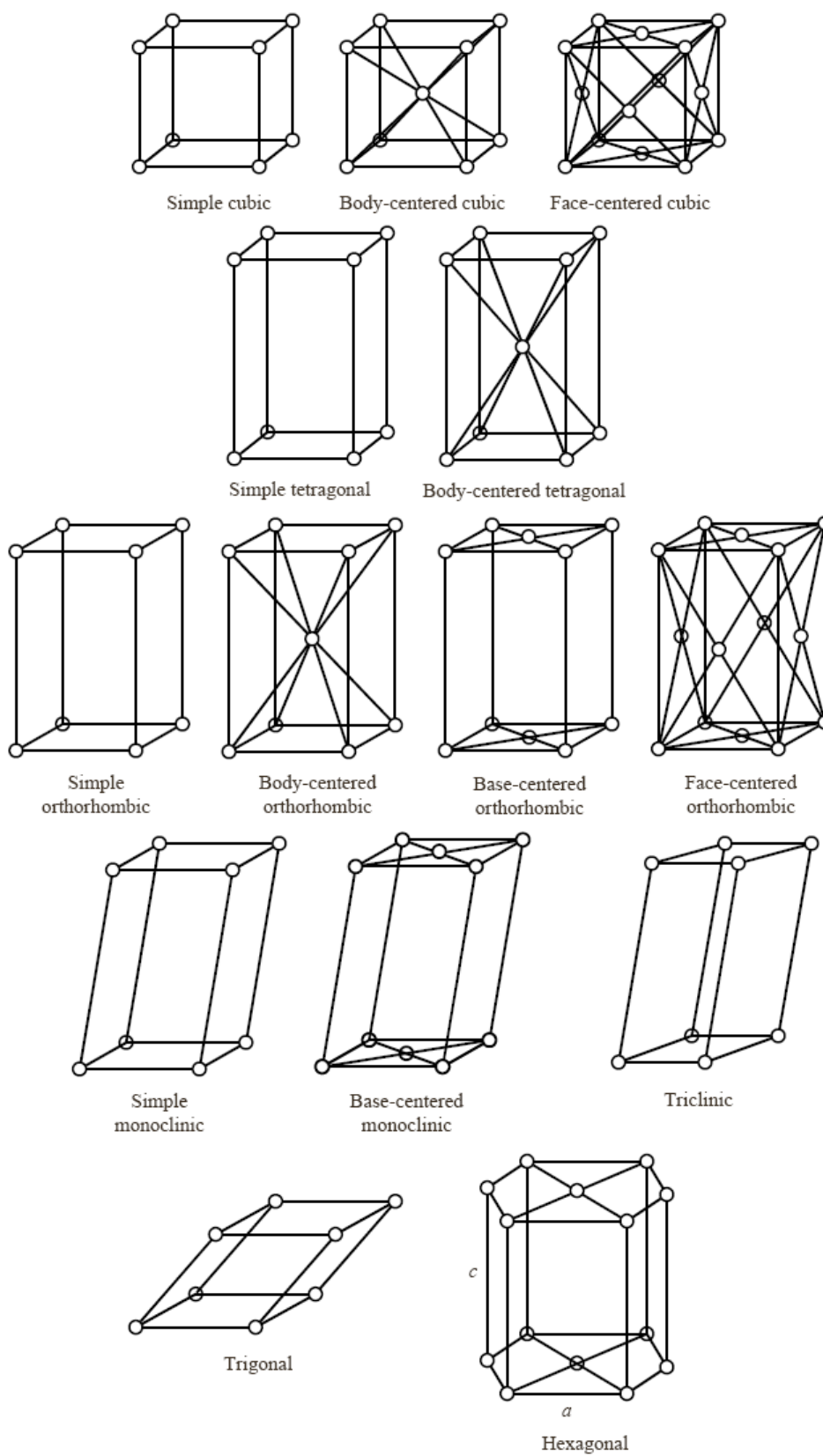
(PO. 1.10: Příklady uspořádání krystalů kovů).



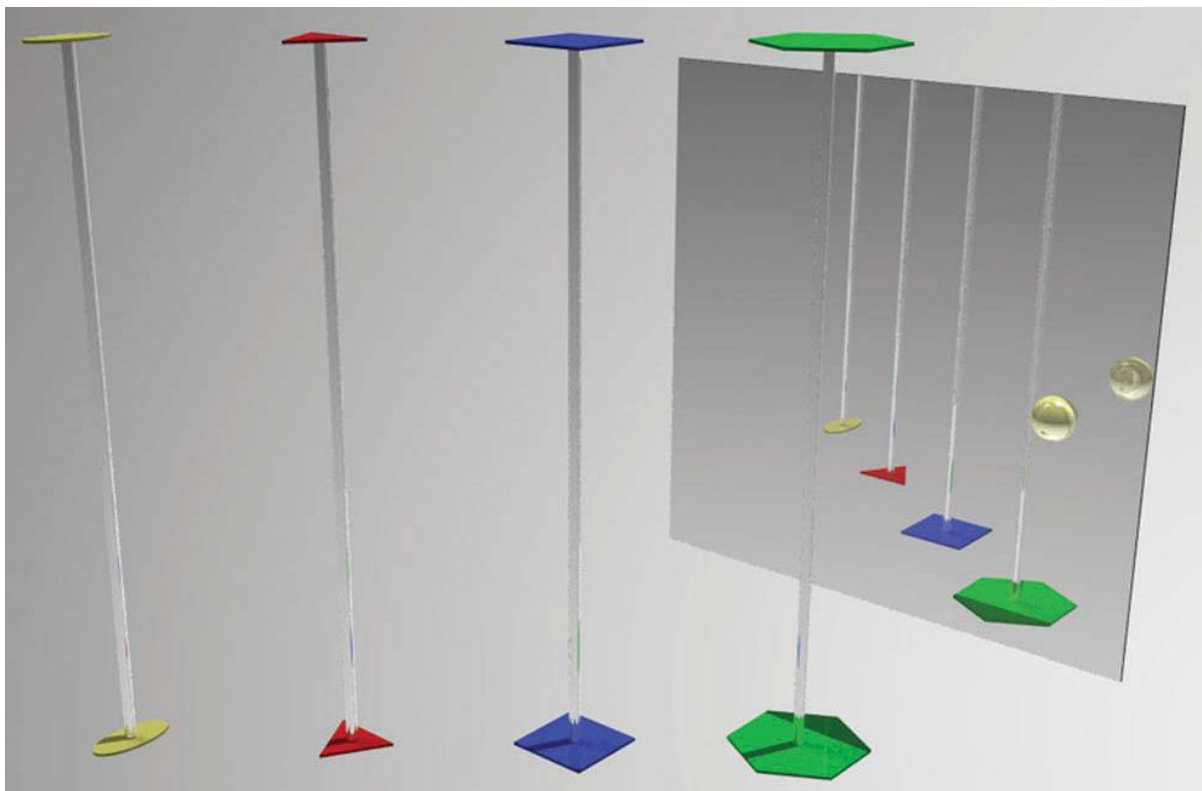


PO. 1.2: Kubické krystalové struktury.

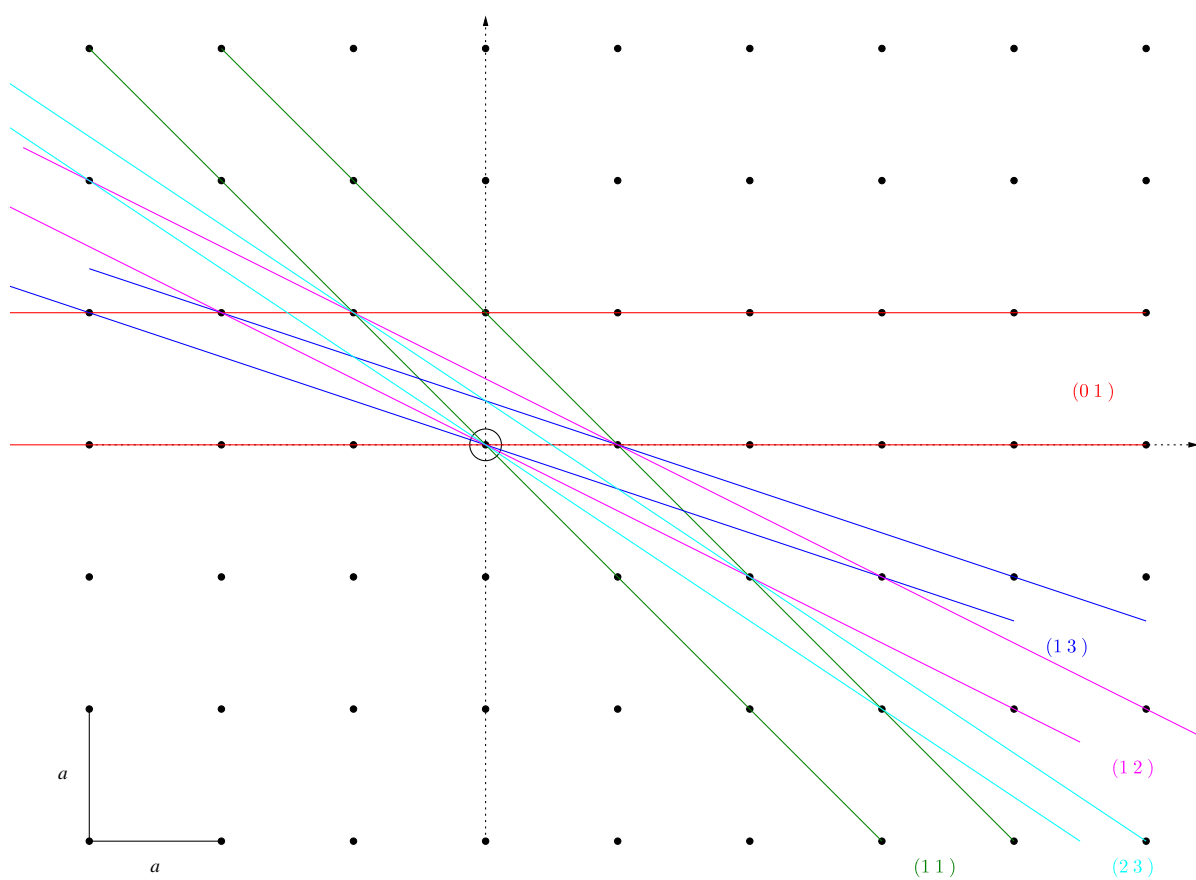




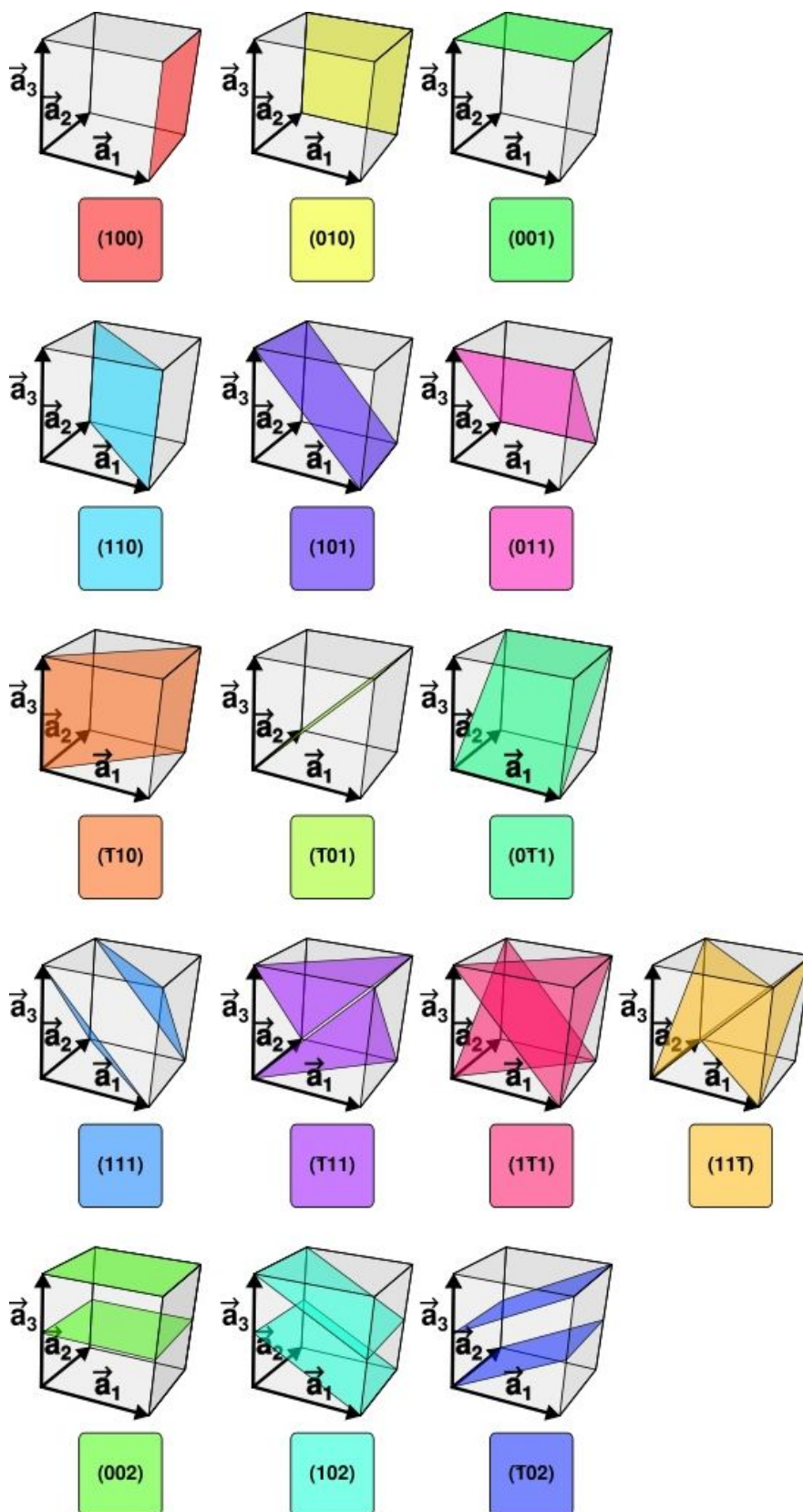
**PO. 1.3:** Čtrnáct Bravaisových krystalografických mřížek. Převzato z [4].



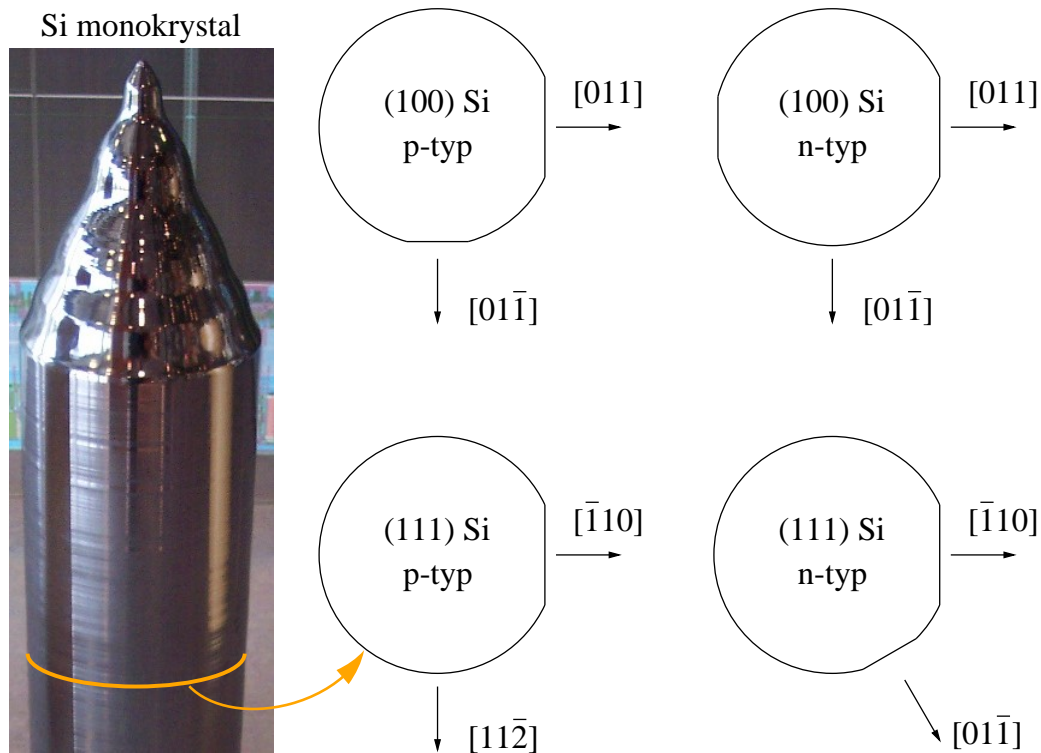
**PO. 1.4:** Zobrazení operací symetrie: 2-, 3-, 4-, 6-tičetná osa a zrcadlení. Převzato z [5].



**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](http://en.wikipedia.org/wiki/Miller_index)

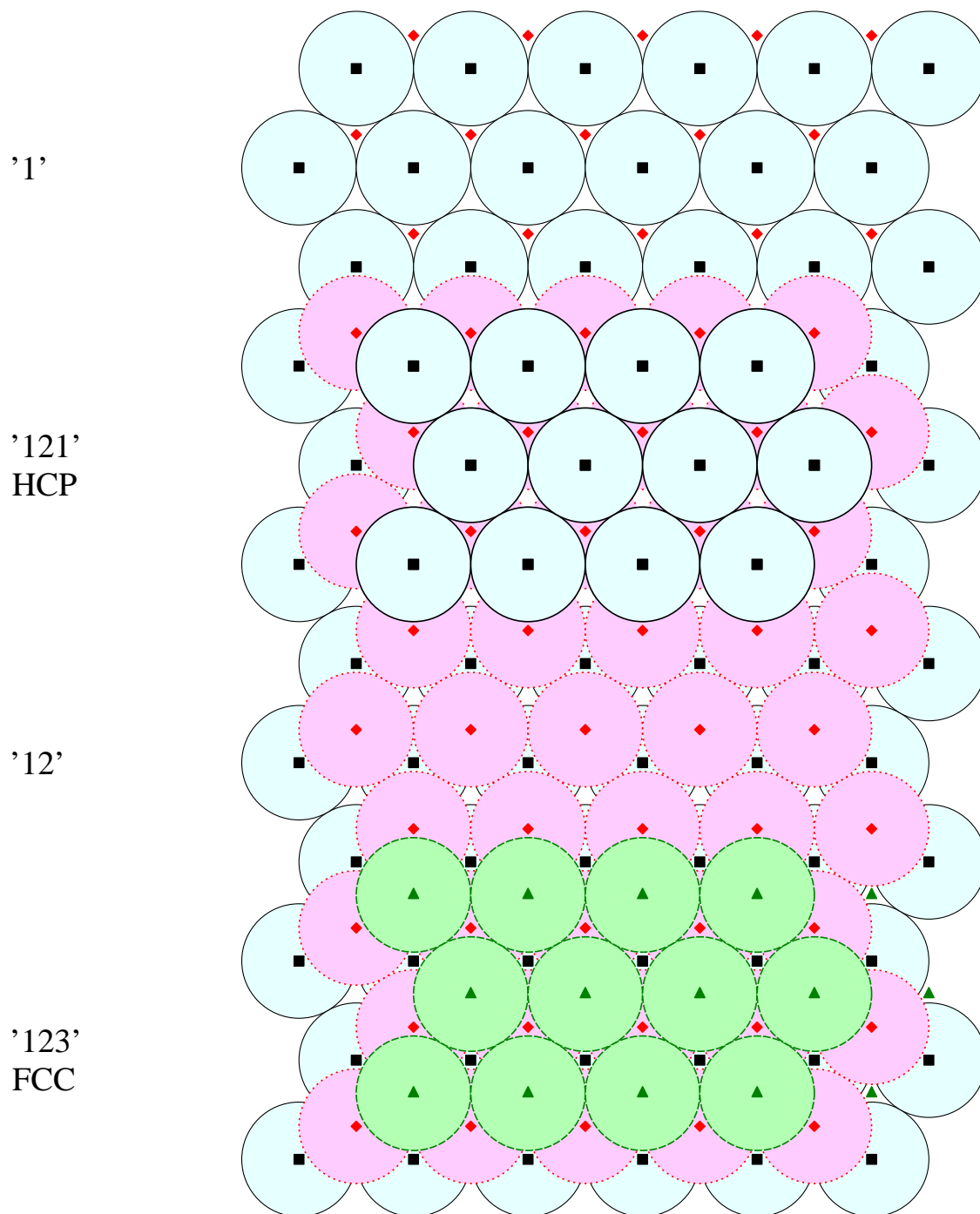


**PO. 1.7:** Příklady značení orientace krystalografických os u křemíkových substrátů.

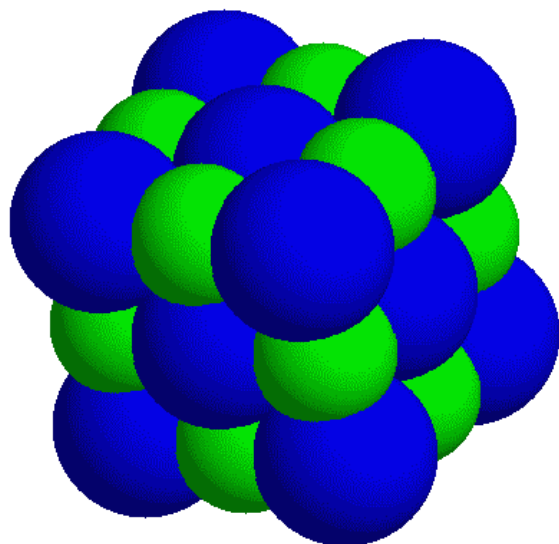
Křemík se uměle vyrábí Czochralského metodou růstu. Polský chemik Jan Czochralski objevil tuto metodu již v roce 1916. Při této metodě se precizně orientovaný primární krystal zanoří do taveniny křemíku. Tento primární krystal se potom velmi pomalu vytahuje z taveniny (10–100 mm za hodinu) a na jeho 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](http://en.wikipedia.org/wiki/Czochralski_process)

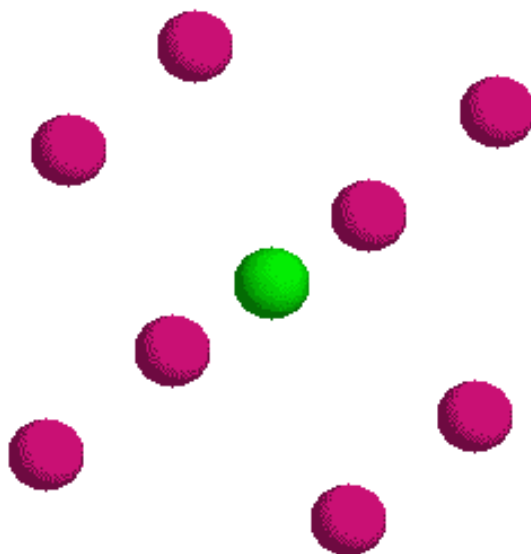
Monokrystalický válec se rozřeže podélně na tenké destičky (substráty), které se brousí a leští. Tyto substráty se pak používají pro litografickou výrobu polovodičových součástek. Protože je substrát tenká destička pravidelného krystalu, štípe se při ohybu podle rovin vyšší symetrie. Odštípnutím jedné 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.



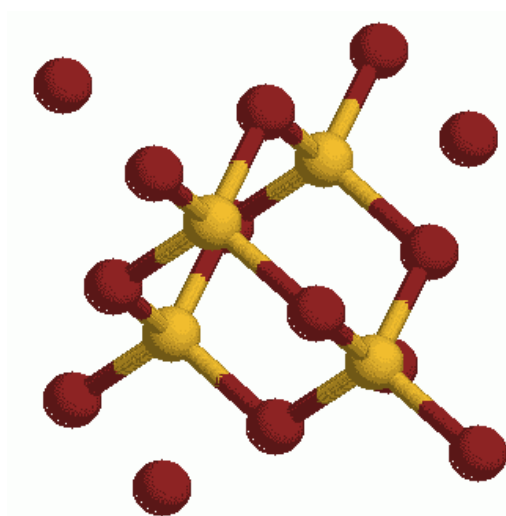
**PO. 1.8:** Geometrie nejtěsnějšího uspořádání koulí vedoucí na kubickou strukturu FCC (123123123, kolmo z obrázku vystupuje osa [111]), nebo hexagonální HCP (121212, kolmo z obrázku vystupuje 6-tičetná osa  $C_6$ ).



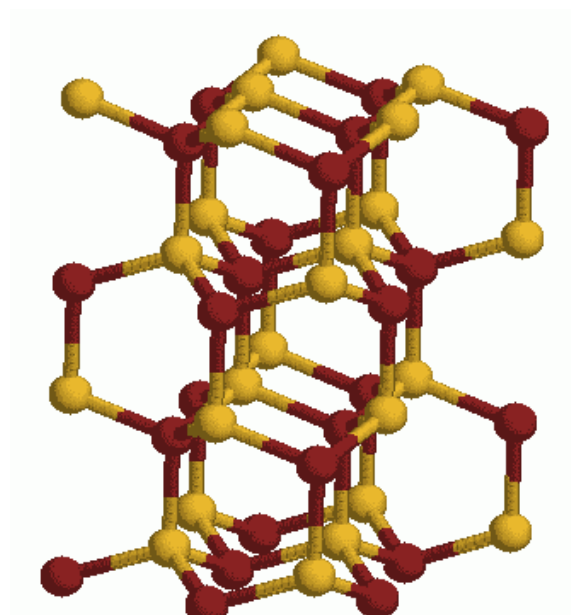
a) NaCl, kubická mřížka FCC



b) CsCl, kubická mřížka SC



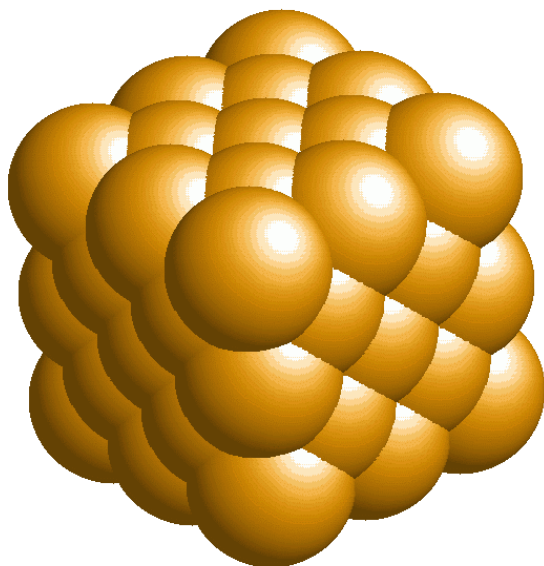
c) GaAs, kubická mřížka sfalerit



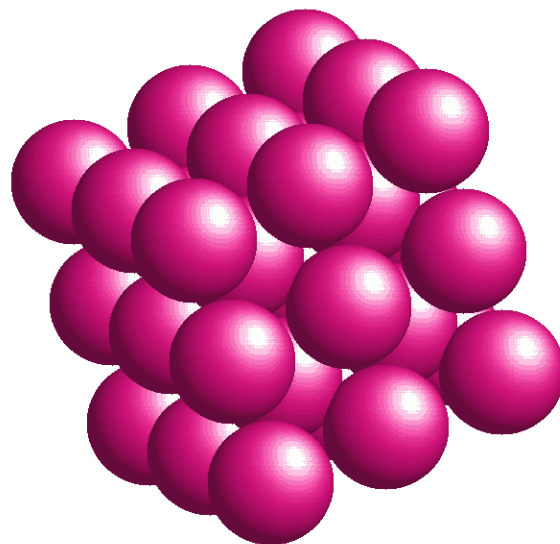
d) ZnS, hexagonální mřížka wurtzit

**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/>

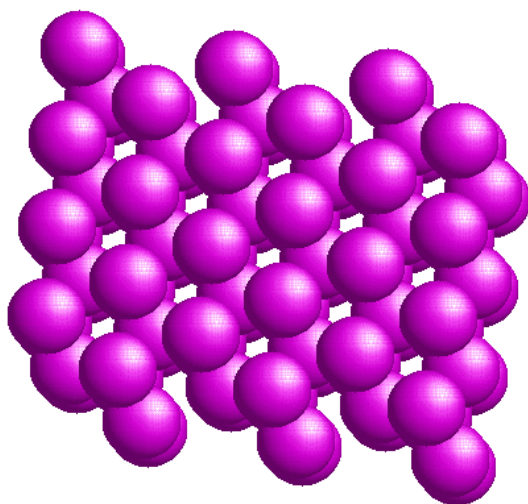




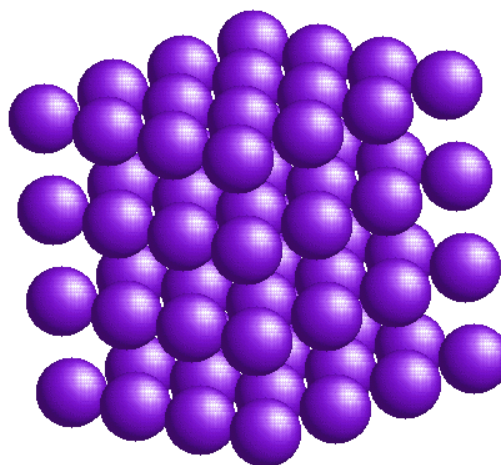
a) Kubická mřížka FCC



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

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

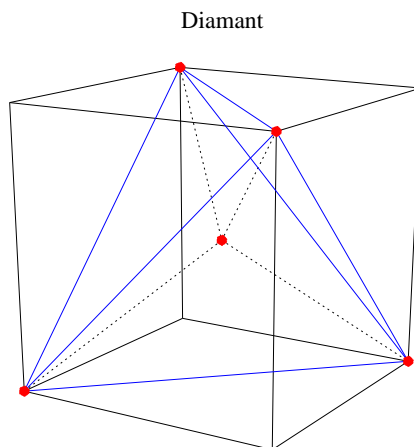
**Př. 1.3: Symetrie krystalu:** Napište operace symetrie ortorombické (kosočtverečné) krystalové soustavy,  $\mathcal{D}_{2h}$  neboli  $mmm$ . Navíc sestavte matice transformující souřadnice  $\vec{R}' = \overleftrightarrow{T} \vec{R}$ .

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

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

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

**Př. 1.4: Tetraedrické úhly:** Úhly mezi tetraedrickými vazbami v diamantu jsou stejné jako úhly sevřené tělesovými úhlopříčkami krychle, viz obr. 1.7. Užitím elementární vektorové analýzy spočítejte velikost tohoto úhlu. [Kittel, str. 49, př. 1](#)



Obr. 1.7: Schéma prostorového uspořádání tetraedru v krychli.

**Př. 1.5: 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 Bohrov poloměr  $a_B$ .

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

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr e^{-2r/a_B} = \pi a_B.$$

b) Pravděpodobnost výskytu elektronu ve vzdálenosti  $r$  je daná  $n(r)$ , množství bodů s touto vzdáleností

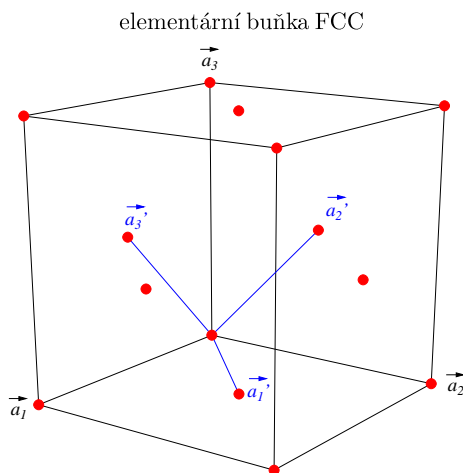


je  $4\pi r^2$ . Maximum pravděpodobnosti je dané podmínkou

$$\frac{d}{dr}(4\pi r^2 e^{-2r/a_B}) = 0.$$

Z této podmínky přímo dostaneme  $r_{\max} = a_B$ .

**Př. 1.6: 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. 1.8. [Kittel, str. 49, př. 2](#)



Obr. 1.8: Schéma prostorového uspořádání vektorů primitivní buňky FCC.

**Př. 1.7: 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. 1.8: 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. 1.9: Rekrytalizace železa:** Železo krystalizuje při teplotě  $T < 910^\circ\text{C}$  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:**

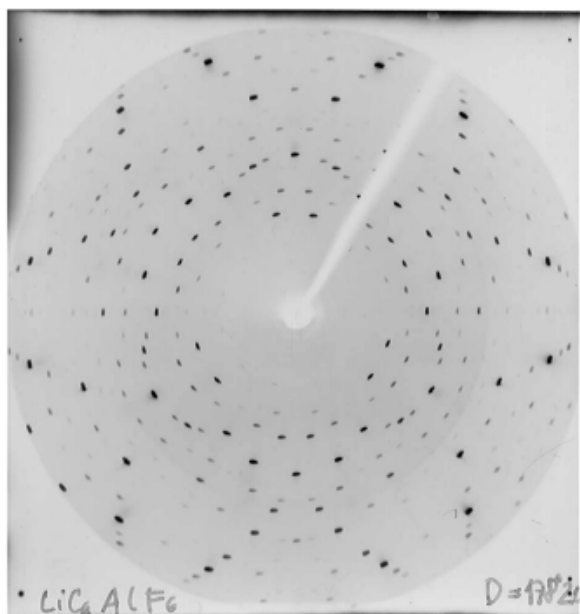
$$\frac{\rho_{FCC}}{\rho_{BCC}} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} = 1.09$$

**Př. 1.10: Krystaly solí:** Pro krystaly GaAs,  $\text{CaF}_2$  načrtněte elementární buňku, určete o jakou krystalovou strukturu jde a jaké jsou vektory primitivní buňky  $\vec{a}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ .

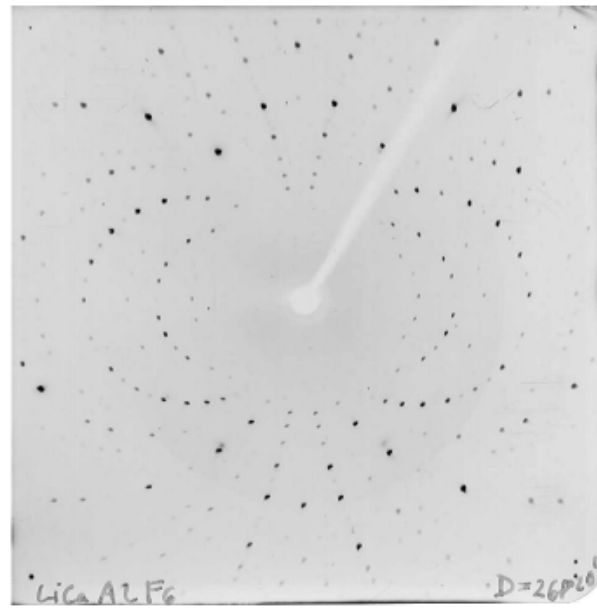
**Řešení:** GaAs (sfalerit): polohy prvků – Ga na  $(0, 0, 0)$ , As na  $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$ . Elementární buňka je kubická FCC s 4 atomy Ga a 4 atomy As.

$\text{CaF}_2$  (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.

Lauegram krystalického vzorku



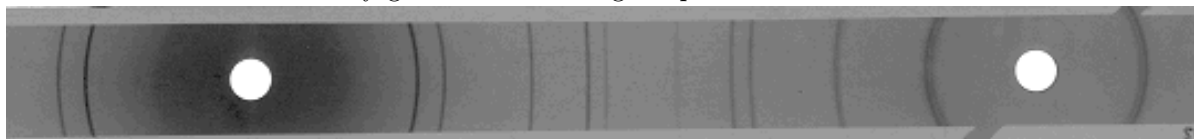
**LiCaAlF<sub>6</sub>, trigonální  
krystal, trojčetná osa  
kolmá k rovině snímku**



**LiCaAlF<sub>6</sub>, trigonální krystal,  
trojčetná osa rovnoběžná  
s rovinou snímku (svislá)**

© Jiří Hybler, Fyzikální ústav AV ČR, Praha. Převzato z webu XRAY:  
<http://www.xray.cz/kryst/difrakce/hybler/monokrystal.htm>

Debyeogram 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 2

# Difrakce na krystalu, reciproká mřížka

### Obsah kapitoly

---

2.1	Krystalografie pomocí různých svazků . . . . .	23
2.2	Fourierova analýza . . . . .	24
2.3	Zákony rozptylu, difrakční podmínky . . . . .	25
2.3.1	Braggův zákon . . . . .	25
2.3.2	Brillouinův zákon . . . . .	26
2.3.3	Laueho podmínky pro rozptyl . . . . .	26
2.4	Experimentální difrakční metody . . . . .	26
2.4.1	Laueho metoda . . . . .	27
2.4.2	Metoda rotujícího krystalu . . . . .	27
2.4.3	Debyeova-Scherrerova prášková metoda . . . . .	27
2.5	Fourierova analýza báze a strukturní faktory . . . . .	28
2.5.1	Strukturní faktory kubických mřížek . . . . .	28
2.6	Příklady . . . . .	34

---

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.

### 2.1 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.

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

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

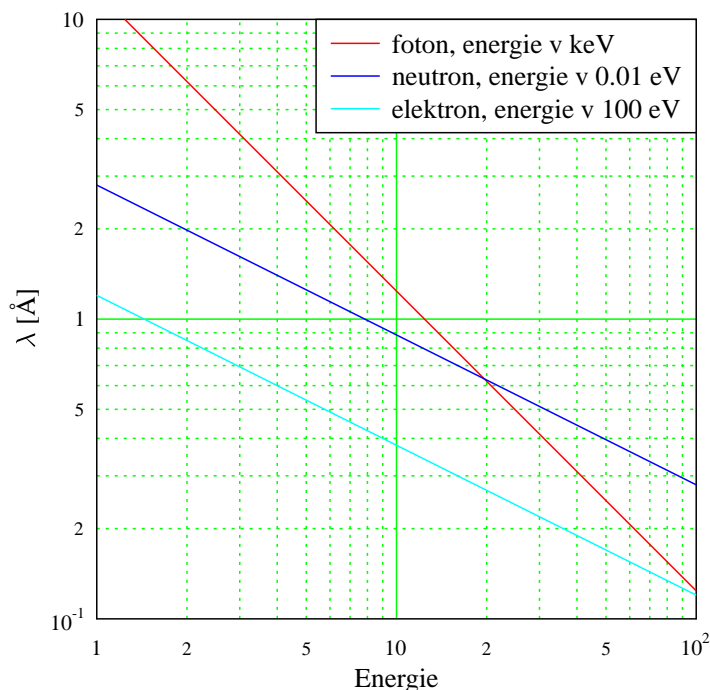
$$E = \frac{p^2}{2M_n} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2M_n\lambda^2}, \quad \text{t.j.} \quad \lambda[\text{\AA}] = \frac{0.285}{\sqrt{E[\text{eV}]}}.$$

**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.

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

Pokud budeme chtít, aby výše uvedené částice měly vlnovou délku  $\lambda = 1$  \AA, potom budeme potřebovat, aby měly následující energii:

foton	neutron	elektron
12.4 keV	0.081 eV	149 eV



Obr. 2.1: Závislost vlnové délky na energii fotonu, neutronu a elektronu.

## 2.2 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

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (2.1)$$

<sup>1</sup>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 lineární kombinaci základních translačních vektorů *reciproké mřížky*, které jsou definovány takto:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \text{kde} \quad V_c = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|, \quad \text{analogicky pro } \vec{b}_2, \vec{b}_3. \quad (2.2)$$

Protože tyto vektory určují díky Fourierově transformaci prostorové frekvence, je jejich jednotkou  $\text{m}^{-1}$ . 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:

$$\begin{aligned} \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j &= 2\pi\delta_{ij}, \\ \exp[i\vec{T} \cdot \vec{G}] &= 1, \end{aligned}$$

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 (2.1) dostaneme

$$\mathcal{A}(\Delta\vec{k}) = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \int dV e^{i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}}. \quad (2.3)$$

Integrál v sumě odpovídá delta funkci  $\delta(\vec{G} - \Delta\vec{k})$ . Vztah (2.3) 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,  $\mathcal{A}_{\vec{G}} = V_{\text{ck}} n_{\vec{G}}$ . V tomto vztahu  $V_{\text{ck}}$  označuje objem celého krystalu. Podmínka pro směry difrakce má v tomto případě tvar

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}. \quad (2.4)$$

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

## 2.3 Zákony rozptylu, difrakční podmínky

### 2.3.1 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  $\lambda$ . Tuto geometrickou podmínku lze zapsat ve tvaru Braggova zákona<sup>2</sup>:

(PO. 2.1: Geometrie Braggova zákona)

$$\boxed{2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, \dots,} \quad (2.5)$$

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

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}, \quad \text{kde} \quad \vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \quad (2.6)$$

Důkaz tohoto vztahu je řešen v př. 2.2 na konci této kapitoly.

<sup>2</sup>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.

### 2.3.2 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<sup>3</sup>:

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

Odtud dostaneme Brillouinův zákon

$$\boxed{\vec{k} \cdot \frac{\vec{G}}{2} = \left(\frac{G}{2}\right)^2} \quad (2.7)$$

Vlnové vektory dopadajících fotonů  $\vec{k}$ , které splňují tuto podmínku, představují hranici tzv. *Brillouinovy zóny (BZ)* v recipročním prostoru. Tuto BZ můžeme sestavit tak, že v polovině každého vektoru reciproké mřížky  $\vec{G}$  sestrojíme kolmou rovinu. Brillouinovo vyjádření zákona rozptylu lze převést na Braggovo s využitím rovnosti (2.6).

(PO. 2.2: Brillouinovy zóny čtvercové mřížky),

(PO. 2.3: Zaplnění reciprokého prostoru 1.BZ),

(PO. 2.4: Model první Brillouinovy zóny FCC mřížky).

### 2.3.3 Laueho podmínky pro rozptyl

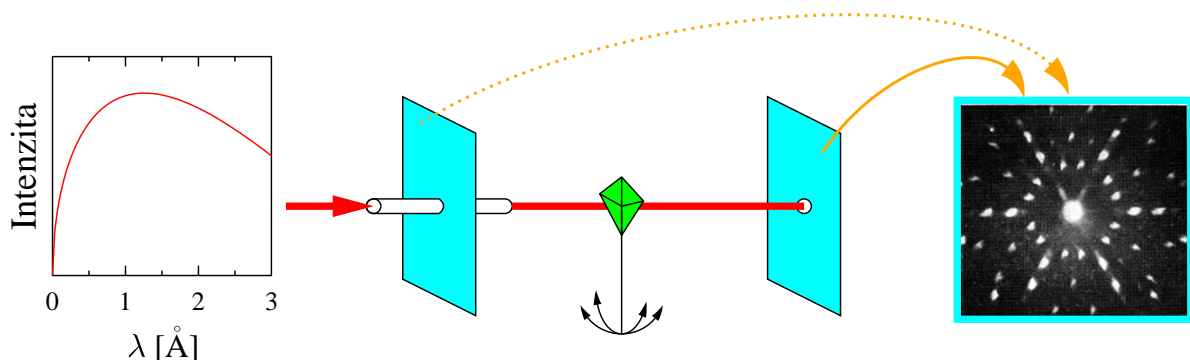
Poslední vyjádření téhož zákona rozptylu je možné zapsat pomocí Laueho rovnic<sup>4</sup>. Tyto rovnice odvodíme tak, že vektorovou rovnost (2.4) vynásobíme skalárně bázovými vektory mřížky.

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} &= 2\pi h, \\ \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k} &= 2\pi k, \\ \vec{a}_3 \cdot \Delta\vec{k} &= 2\pi l. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Řešení difrakce pak odpovídá splnění všech tří uvedených podmínek současně.

## 2.4 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. 2.2: Schéma Laueho difrakčního uspořádání. Krystal (zelený) je umístěn na goniometrickém držáku s náklony. Rentgenový svazek se spojitém spektrem je označen červeně. Modře zobrazené fotografické desky umožňují získat lauegram na průchod nebo na odraz.

<sup>3</sup>Volba znaménka je opačná proti (2.4). Znaménko si můžeme zvolit, neboť pokud je  $\vec{G}$  vektor reciproké mřížky, tak  $-\vec{G}$  je také vektor reciproké mřížky.

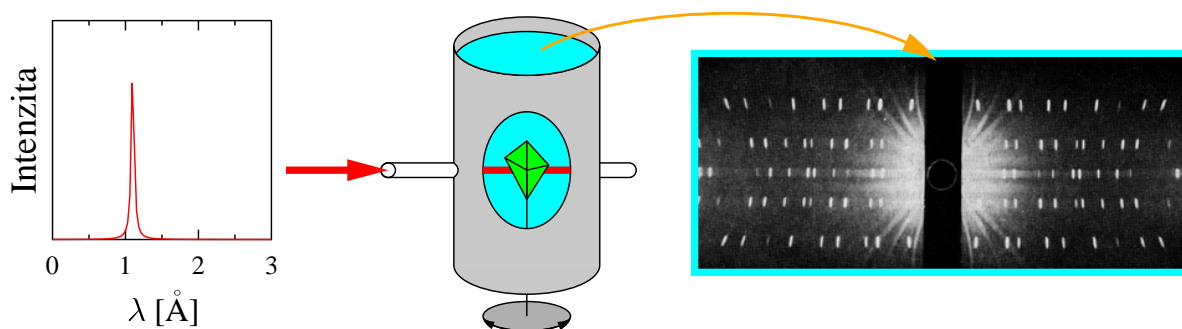
<sup>4</sup>Max von Laue získal za tento výzkum Nobelovu cenu za fyziku v roce 1914.

### 2.4.1 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. 2.2. 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. 2.5: Ewaldova konstrukce lauegramu).

### 2.4.2 Metoda rotujícího krystalu

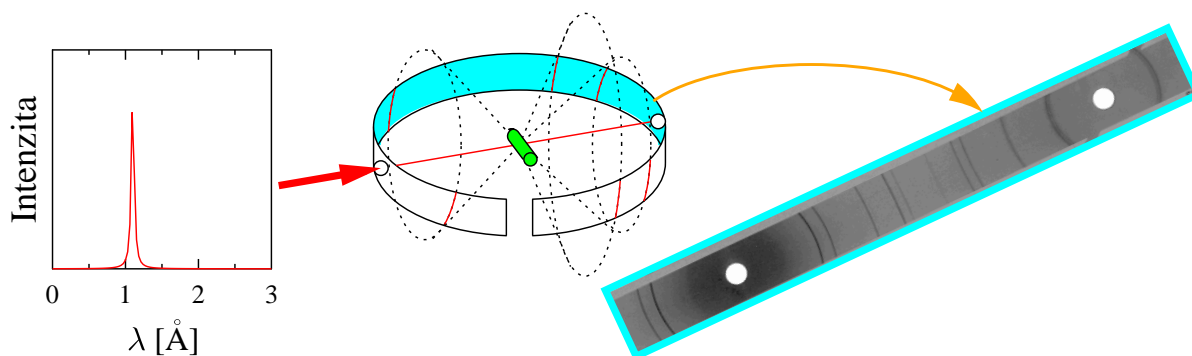
Při této metodě se používá monokrystalický vzorek a monochromatický svazek s jednou vlnovou délkou  $\lambda$ . Vzorkem se otáčí kolem pevné osy kolmo na směr paprsků. Svazek je difraktován, pokud dojde při otáčení ke splnění Braggovy rovnice. Geometrické uspořádání je schematicky znázorněno v obr. 2.3.



Obr. 2.3: 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.

### 2.4.3 Debyeova-Scherrerova prášková metoda

Tato poslední metoda používá práškový vzorek<sup>5</sup> 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  $2\theta$  od osy svazku.



Obr. 2.4: 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 debyeogram je složen z difrakčních kružnic s poloměry danými geometrií uspořádání. Směr průchodu monochromatického rentgenového svazku je označen červeně.

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

## 2.5 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 (2.3) daná

$$\mathcal{A}_{\vec{G}} = N \int_{\text{buňka}} dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = N \mathcal{S}_{\vec{G}} \quad (2.9)$$

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

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

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

$$\mathcal{S}_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j}, \quad \text{kde } f_j = \int dV n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} \quad (2.10)$$

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 (2.10) se potom zredukuje na geometrickou sumu v bezrozměrných jednotkách

$$\mathcal{S}_{(hkl)} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(\xi h + \eta k + \zeta l)}. \quad (2.11)$$

### 2.5.1 Strukturní faktory kubických mřížek

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 (2.11) zjednoduší na

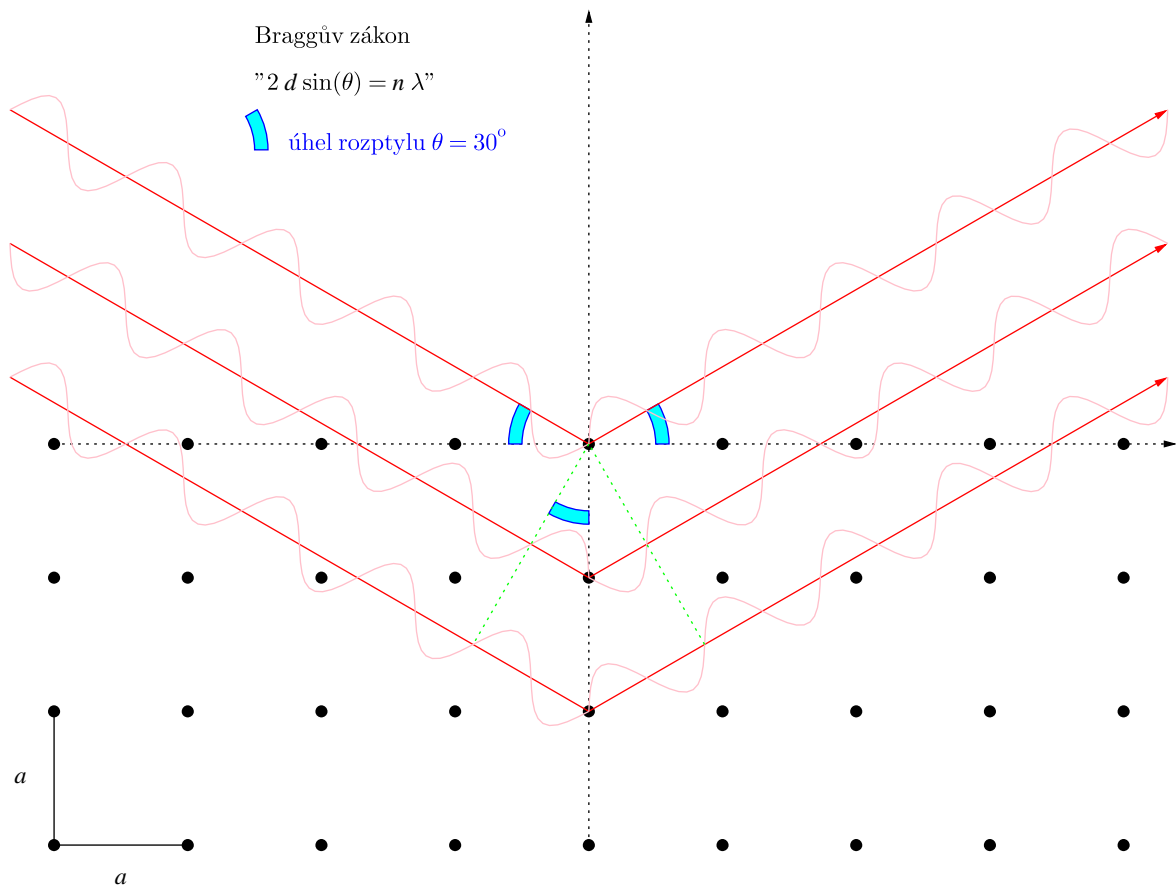
$$\mathcal{S}_{(hkl)} = f \left\{ 1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right\}.$$

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

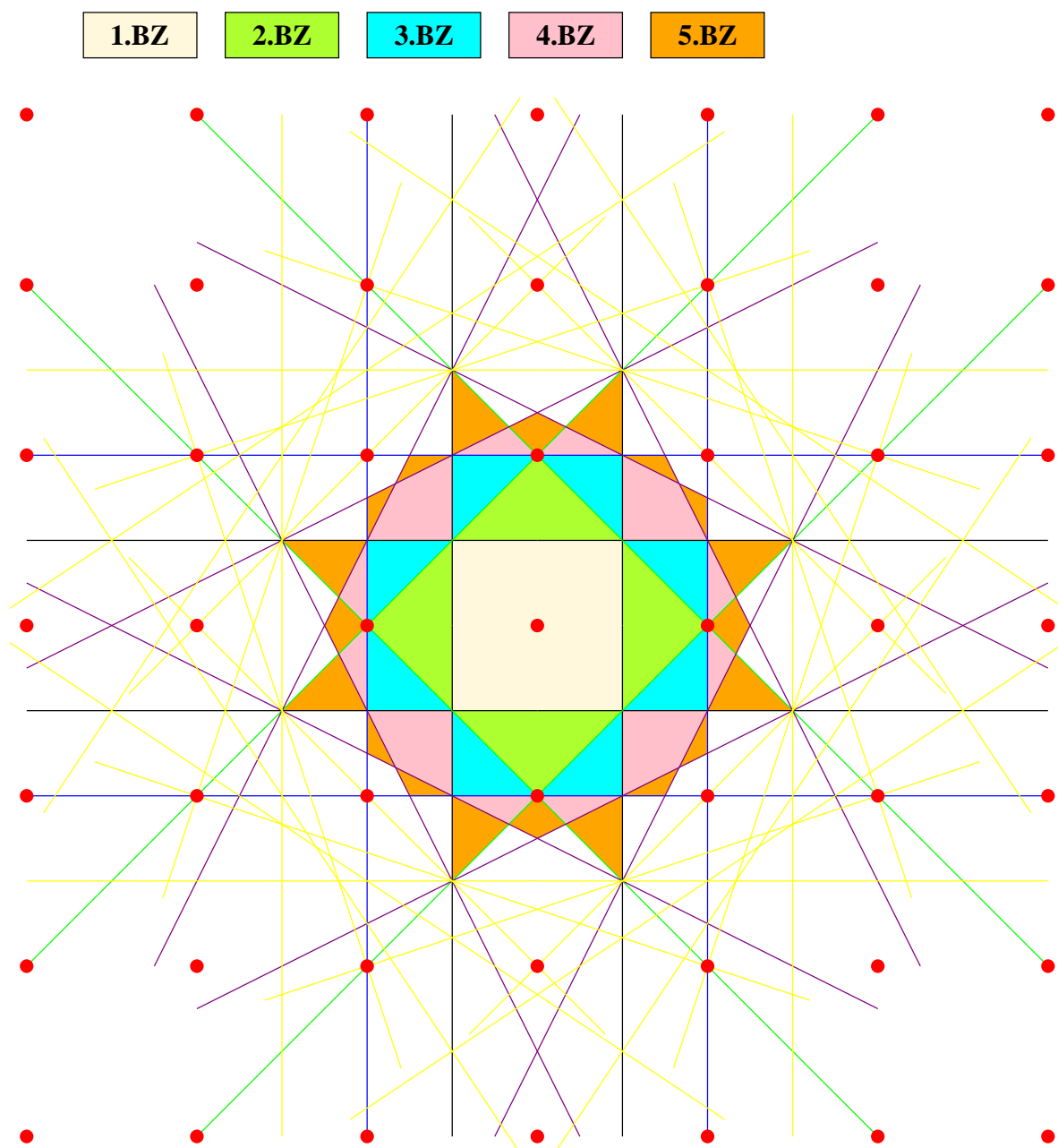
Obdobně se dá postupovat i pro mřížku FCC. Výsledkem studia strukturních faktorů dané mřížky se dají odvodit výběrová pravidla, popisující, která difrakční maxima jsou u složitější elementární buňky potlačena. Toto chování zobrazuje skript na webu JCRYSTAL:

<http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/jlaue/jlaue.html>



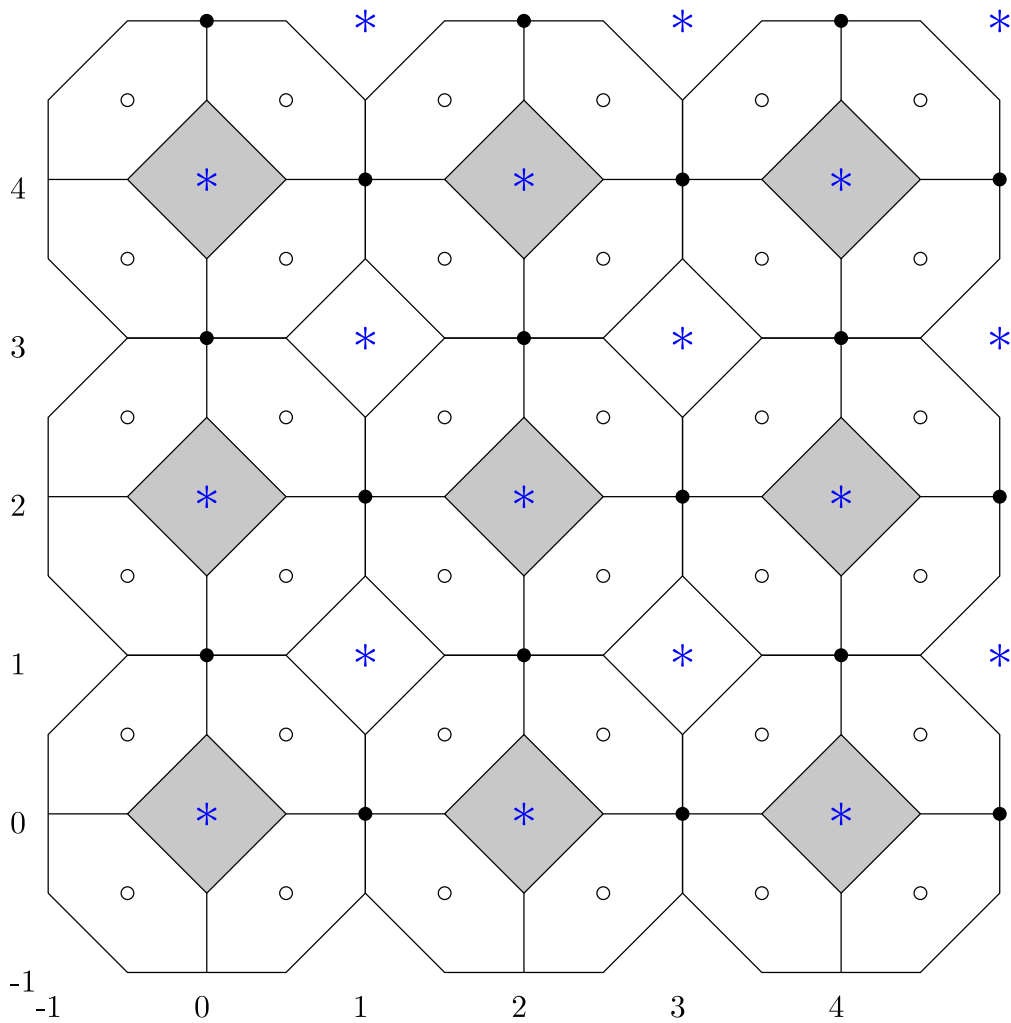
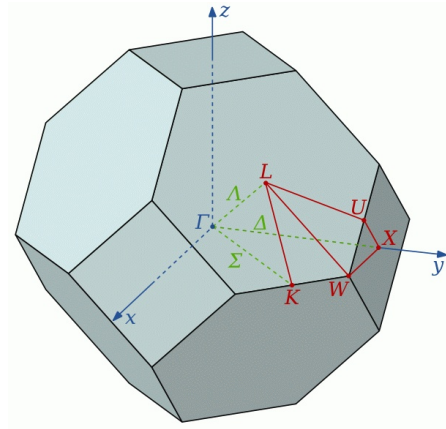


**PO. 2.1:** Braggův zákon rozptylu na krystalu. Černé tečky označují polohy atomů v mřížce. Rentgenový svazek se odchyluje od původního směru o úhel  $2\theta$ .

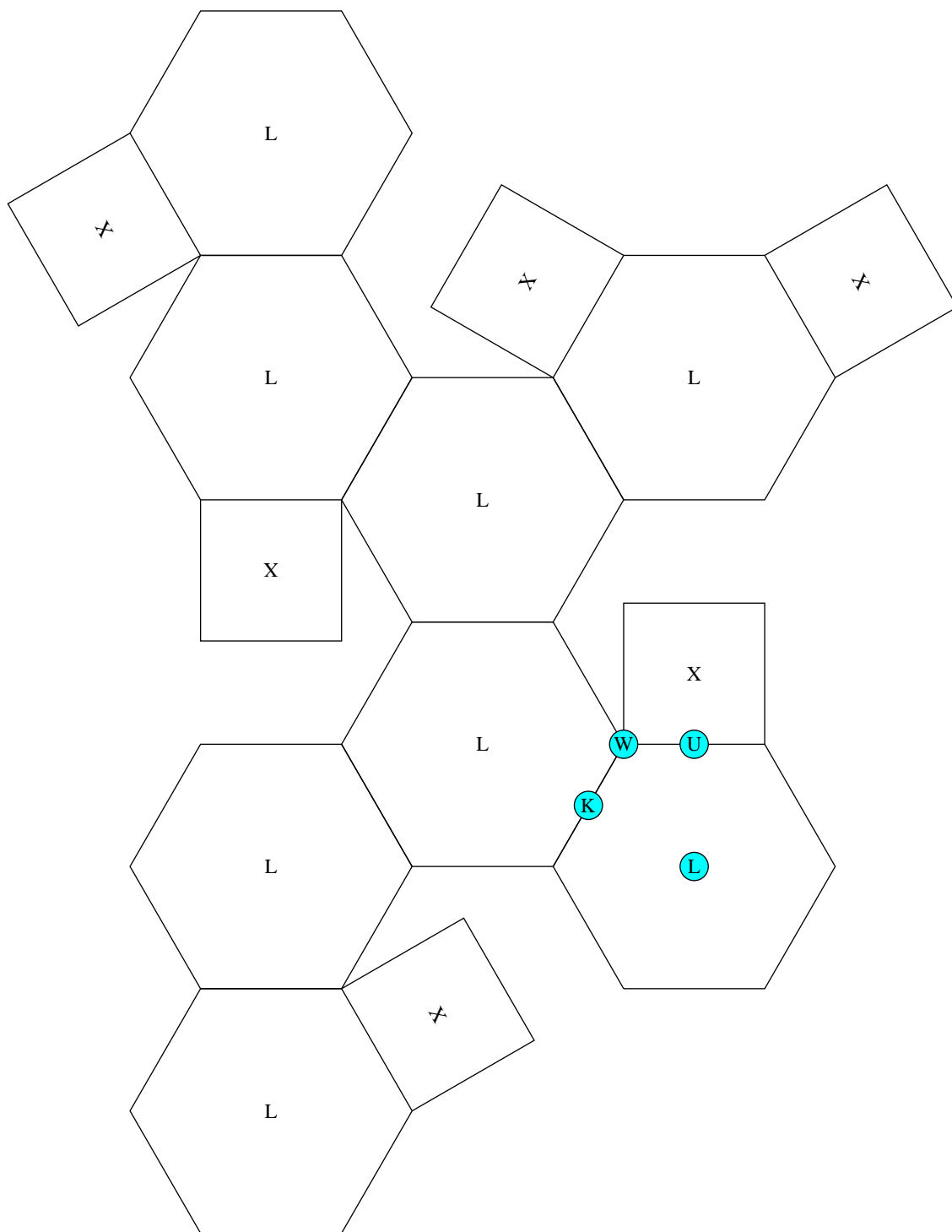


**PO. 2.2:** Sestrojení Brillouinových zón čtvercové 2D mřížky. Mřížkové body reciproké mřížky jsou označeny červenými tečkami. Hranice BZ leží na kolmici v polovině spojnice dvou mřížkových bodů reciproké mřížky.

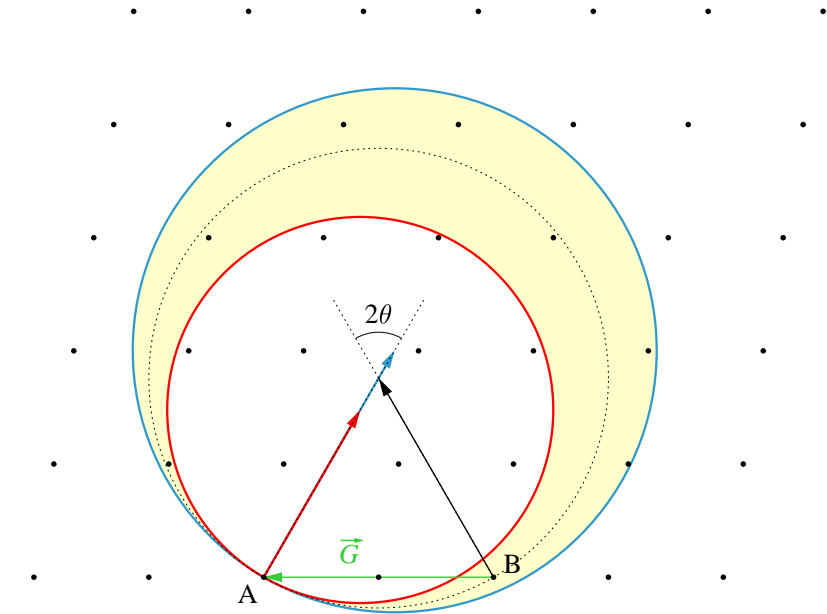
FCC  
jednotky ( $2\pi/a$ )



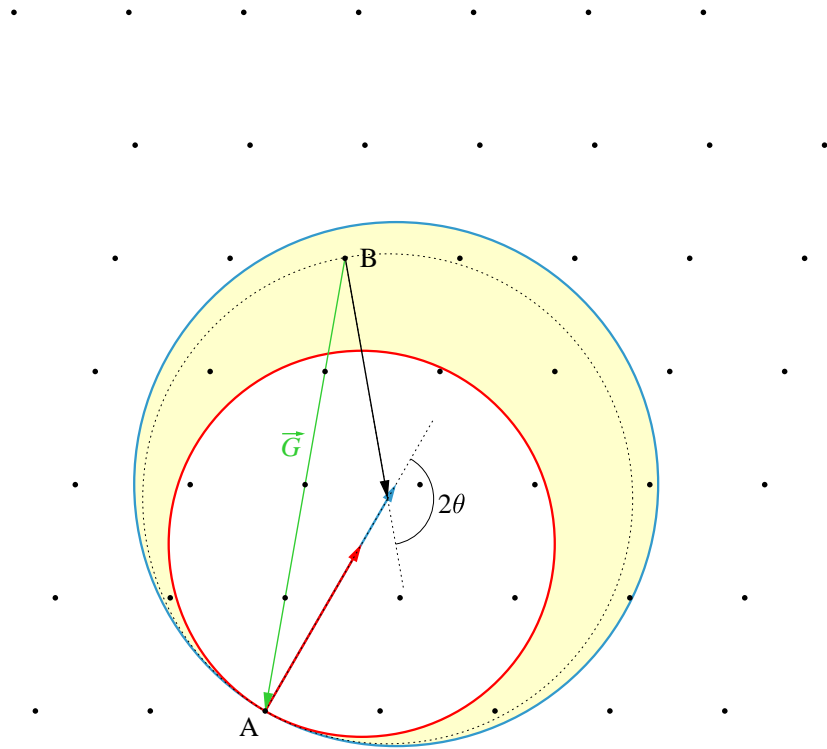
**PO. 2.3:** Zaplnění prostoru pomocí opakování první Brillouinovy zóny kubické struktury FCC.



**PO. 2.4:** Model 3D Brillouinovy zóny ke kubické struktuře FCC si lze poskládat z této vystřihovánky.



a)



b)

**PO. 2.5:** Metoda konstrukce směrů difrakčních maxim lauegramu podle P.P. Ewalda. Body značí reciprokovou mřížku a jejich vzdálenost odpovídá translačním vektorům reciprokové mřížky. Rentgenový svazek je při Laueho difrakci širokospektrální, ale kolimovaný. Vlnový vektor  $\vec{k}$  vychází daným směrem ze zvoleného bodu A. Pro nejkratší vlnovou délku 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 reciprokové mřížky, např. v bodě B. Body A a B jsou takto spojeny vektorem reciprokové mřížkové translace  $\vec{G}$ . Úhel odklonu rentgenového svazku při difrakci je  $2\theta$ .

## 2.6 Příklady

**Př. 2.1: Inverze Fourierovy řady:** (a) Ukažte, že koeficienty rozvoje  $n_p$  periodické funkce  $n(x)$  v 1D splňují vztah

$$n(x) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} n_p e^{i2\pi\frac{x}{a}p}, \quad n_p = \frac{1}{a} \int_0^a dx n(x) e^{-i2\pi\frac{x}{a}p}.$$

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

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad n_{\vec{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{\text{buňka}} dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}.$$

[Kittel, str. 81, př. 1](#)

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

$$\int_0^a dx e^{i2\pi\frac{x}{a}(p-p')} = \delta\left(\frac{p-p'}{a}\right) = a\delta(p-p'),$$

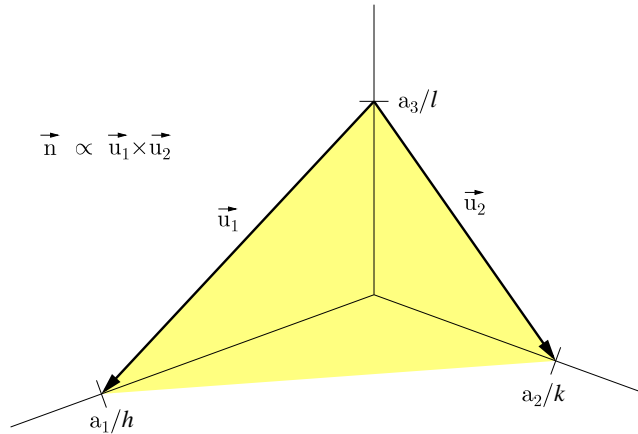
$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}.$$

**Př. 2.2: Krystalové roviny:** Uvažujeme rovinu  $(hkl)$  krystalové mřížky. Ukažte, že

- vektor reciproké mřížky  $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$  je kolmý na rovinu  $(hkl)$ ;
- vzdálenost sousedních rovin  $d(hkl) = 2\pi/|\vec{G}|$ ;
- pro SC mřížku je  $d^2 = a^2/(h^2 + k^2 + l^2)$ .

[Kittel, str. 82, př. 2](#)

**Nápověda:**



Obr. 2.5: Vektor kolmý k rovině lze získat jako vektorový součin dvou vektorů, které leží v této rovině.

**Př. 2.3: Vztah přímé a reciproké mřížky:**

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

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. 2.4: 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. 2.5: Reciproká mřížka k variantám kubické mřížky:** Nalezněte vektory reciproké mřížky pro primitivní buňky různých variant kubické mřížky (SC, BCC, FCC)

$$\begin{array}{lll} \text{SC,} & \vec{a}_1 = a(1, 0, 0), & \vec{a}_2 = a(0, 1, 0), & \vec{a}_3 = a(0, 0, 1); \\ \text{BCC,} & \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, -1), & \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-1, 1, 1), & \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1, -1, 1); \\ \text{FCC,} & \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, 0), & \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(0, 1, 1), & \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 0, 1). \end{array}$$

Řešení:

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

**Př. 2.6: Nejbližší sousedi:** Reciproká mřížka k FCC je BCC. Určete počet a polohu nejbližších bodů  $\Gamma$  v sousedních BZ. Najděte hranici BZ v daném směru. S tím souvisí tvar 1.BZ ve 3D, který je zobrazen na [\(P0. 2.3: Zaplnění reciprokého prostoru 1.BZ\)](#).

Řešení: 8 bodů v tělesových úhlopříčkách  $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ ,  $|\vec{G}| = \frac{1}{2}|\vec{G}| = \frac{\pi}{a}\sqrt{3}$ .

Dalších 6 bodů v osách, např.  $\vec{G} = \vec{b}_1 + \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(2, 0, 0)$ ,  $|\vec{G}| = \frac{1}{2}|\vec{G}| = \frac{2\pi}{a}$ .

**Př. 2.7: Rozptyl na vodíku:** Základní stav atomu vodíku je daný 1s funkcí atomárního orbitalu [\(1.4\)](#). Hustota elektronů je daná kvadrátem této funkce:

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

kde  $a_B$  je Bohrov poloměr. Odvoďte vztah pro atomový rozptylový faktor  $f_G$ . [Kittel, str. 84, př. 9](#)

Řešení:

$$\begin{aligned} f_G &= \int dV \frac{1}{\pi a_B^3} e^{-2r/a_B} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \frac{2\pi}{\pi a_B^3} \int_0^\infty dr r^2 e^{-2r/a_B} \int_0^\pi d\alpha \sin \alpha e^{-iGr \cos \alpha} \\ &= \frac{2}{a_B^3} \int_0^\infty dr r^2 e^{-2r/a_B} \int_{-1}^1 d\xi e^{-iGr\xi} = \frac{4}{Ga_B^3} \int_0^\infty dr r e^{-2r/a_B} \sin(Gr) \\ &= \frac{4}{Ga_B^3} \frac{4Ga_B^3}{(4 + G^2a_B^2)^2} = \frac{16}{(4 + G^2a_B^2)^2}. \end{aligned}$$

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. 2.8: Krystalografie práškového india:** Pomocí rentgenového záření s  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  zkoumáme prášek india (tetragonální prostorově centrovaná mřížka,  $a = 3.244 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.938 \text{ \AA}$ ). Spočítejte úhly, pod kterými se odklánějí kužely difraktovaného záření ( $2\theta$ ).

Nápověda:

$$\begin{array}{lll} \text{elementární,} & (a, 0, 0), & (0, a, 0), & (0, 0, c); \\ \text{primitivní,} & \vec{a}_1 = (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{c}{2}), & \vec{a}_2 = (-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2}), & \vec{a}_3 = (\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{c}{2}); \\ \text{reciproká,} & \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{ac}(c, c, 0), & \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{ac}(0, c, a), & \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{ac}(c, 0, a). \end{array}$$

Objem elementární buňky  $V_c = \frac{1}{2}a^2c$ . Rozptylový zákon  $\sin \theta = \frac{\lambda}{4\pi}|\vec{G}|$ .

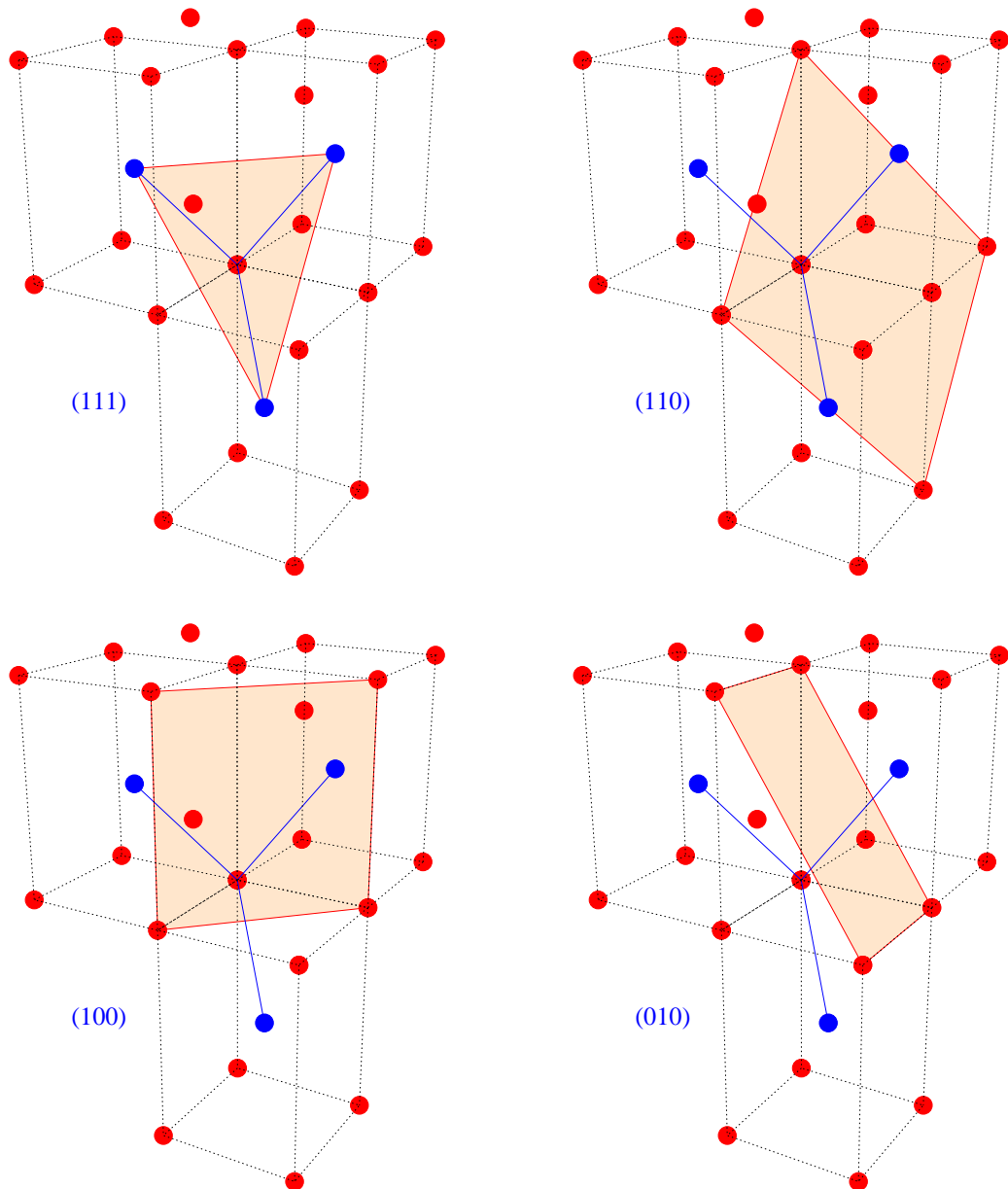
Pro směr  $[100]$ ,  $\vec{G} = \vec{b}_1$  dostaneme  $\theta = 25.8^\circ$ .

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

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 dostaneme:  $\theta(110) = 45.9^\circ$ ,  $\theta(111) = 74.0^\circ$ , viz obr. 2.6.

### Roviny krystalu india



Obr. 2.6: 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 strukturální vlastnosti čtyř krystalových vazeb<sup>a</sup>.

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 kapalně fáze	Nízký bod tání, velký koeficient teplotní roztažnosti
elektrické	Vodivé díky vodivostním elektronům	Izolátory
optické	Neprůhledný, kovově lesklý	Stejně vlastnosti jako mají molekuly

<sup>a</sup>R.C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge University Press, 2nd edition 1964, Re-issued 2011.

# Kapitola 3

## Krystalová vazba

### Obsah kapitoly

<b>3.1</b>	<b>Přehled krystalových vazeb</b>	<b>38</b>
<b>3.2</b>	<b>Krystaly inertních plynů</b>	<b>39</b>
3.2.1	Přitažlivá van der Waalsova interakce	39
3.2.2	Odpudivá interakce	40
3.2.3	Rovnovážné mřížkové konstanty	41
<b>3.3</b>	<b>Iontové krystaly solí</b>	<b>41</b>
3.3.1	Přitažlivá elektrostatická neboli Madelungova energie	42
3.3.2	Podmínka rovnováhy solí	43
<b>3.4</b>	<b>Kovalentní krystaly</b>	<b>44</b>
<b>3.5</b>	<b>Kovové krystaly</b>	<b>44</b>
<b>3.6</b>	<b>Krystaly s vodíkovou vazbou</b>	<b>44</b>
<b>3.7</b>	<b>Příklady</b>	<b>46</b>

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 kohezni 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 kohezni energie kladná, t.j.  $E_{\text{koh}} > 0$ .

### 3.1 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 Waalově 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. 3.1.

I A	II A																		III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
H																								He
Li	Be													B	C	N	O	F						Ne
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B		VIII B		I B	II B			Al	Si	P	S	Cl						Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			Ga	Ge	As	Se	Br						Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd			In	Sn	Sb	Te	I						Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg			Tl	Pb	Bi	Po	At						Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs																	

alkalické kovy	kovy alkalických zemin	přechodové kovy	kovy pod diagonálou
polokovy	nekovy	halogenidy	vzácné plyny

Obr. 3.1: Rozdělení kovů a nekovů do skupin je znázorněno barvou polí jednotlivých prvků v periodické tabulce. Dole je uvedena barevná legenda.

## 3.2 Krystaly inertních plynů

Jako příklad si můžeme vzít např. argon, viz (P0. 3.1: 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*<sup>1</sup> neboli indukované dipól-dipólové interakci. Její vznik si popíšeme pomocí nejjednoduššího modelu.

### 3.2.1 Přitažlivá van der Waalsova interakce



Obr. 3.2: Značení souřadnic dvou vázaných oscilátorů.

Uvažujme dva atomy ve vzdálenosti  $R$  s jedním elektronem na atom, zavedeme značení podle obr. 3.2. Zapišeme nejprve hamiltonián dvou stejných neinteragujících oscilátorů

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x_2^2. \quad (3.1)$$

Nezávislé oscilátory mají vlastní frekvenci  $\omega_0$  a  $m$  označuje hmotnost elektronu. Poruchou k tomuto hamiltoniánu je vzájemná coulombovská interakce mezi dvěma nabitými částicemi vlevo a dvěma částicemi vpravo,

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_1-x_2} - \frac{1}{R+x_1} - \frac{1}{R-x_2} \right]. \quad (3.2)$$

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

$$\frac{1}{R+x} \cong \frac{1}{R} - \frac{x}{R^2} + \frac{x^2}{R^3}, \quad \frac{1}{R-x} \cong \frac{1}{R} + \frac{x}{R^2} + \frac{x^2}{R^3}. \quad (3.3)$$

S použitím těchto rozvojų získáme interakční hamiltonián ve tvaru

$$\mathcal{H}_1 \cong \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{R} + \frac{1}{R} - \frac{(x_1-x_2)}{R^2} + \frac{(x_1-x_2)^2}{R^3} - \left( \frac{1}{R} - \frac{x_1}{R^2} + \frac{x_1^2}{R^3} \right) - \left( \frac{1}{R} + \frac{x_2}{R^2} + \frac{x_2^2}{R^3} \right) \right], \quad (3.4)$$

<sup>1</sup>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

$$\mathcal{H}_1 \cong -\frac{2e^2 x_1 x_2}{4\pi\epsilon_0 R^3}. \quad (3.5)$$

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

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x_2^2 - \frac{2e^2 x_1 x_2}{4\pi\epsilon_0 R^3}. \quad (3.6)$$

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

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_S + x_A), & x_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_S - x_A), \\ p_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_S + p_A), & p_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_S - p_A). \end{aligned} \quad (3.7)$$

V těchto normálních souřadnicích má hamiltonián tvar

$$\mathcal{H} = \left[ \frac{p_S^2}{2m} + \left( \frac{m\omega_0^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_S^2 \right] + \left[ \frac{p_A^2}{2m} + \left( \frac{m\omega_0^2}{2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_A^2 \right]. \quad (3.8)$$

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

$$\omega_{S,A} = \sqrt{\omega_0^2 \mp \frac{e^2}{2m\pi\epsilon_0 R^3}} \cong \omega_0 \left[ 1 \mp \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{2m\omega_0^2 \pi\epsilon_0 R^3} \right) - \frac{1}{8} \left( \frac{e^2}{2m\omega_0^2 \pi\epsilon_0 R^3} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.9)$$

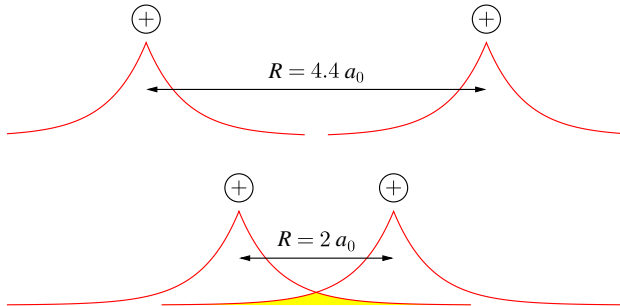
Energie základního stavu je tedy snižena o posun energie nulových kmitů

$$\Delta U = \left[ \frac{\hbar}{2}(\omega_S + \omega_A) \right] - \left[ \frac{\hbar}{2}(\omega_0 + \omega_0) \right] = \hbar\omega_0 \left[ -\frac{1}{8} \left( \frac{e^2}{2m\omega_0^2 \pi\epsilon_0 R^3} \right)^2 \right] = -\frac{A}{R^6}. \quad (3.10)$$

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

### 3.2.2 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 přiblížování. Při přiblížování 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. 3.3.



Obr. 3.3: 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

$$U(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (3.11)$$

kde  $\varepsilon$  a  $\sigma$  jsou empirické parametry, které lze získat z měření na atomech inertních plynů v plynném skupenství. Typické hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.1. 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  $R_0^{\text{th}} = \sqrt[3]{2}\sigma$ . Pro srovnání jsou v tab. 3.1 uvedeny i experimentální hodnoty  $R_0^{\text{ex}}$ .

Tab. 3.1: Parametry Lennard-Jonesova potenciálu (3.11) inertních plynů. Hodnoty jsou extrapolovány k nulové teplotě (0 K) a nulovému tlaku. Data v této a následujících tabulkách této kapitoly byla převzata z [2].

Prvek	$\varepsilon$ [ $10^{-23}$ J]	$\sigma$ [Å]	$R_0^{\text{th}}$ [Å]	$R_0^{\text{ex}}$ [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

### 3.2.3 Rovnovážné mřížkové konstanty

Pokud zanedbáme kinetickou energii, je kohezní energie krystalu inertního plynu daná součtem potenciálu (3.11) přes všechny páry atomů v krystalu. Pro  $N$  atomů je celková energie

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2}N 4\varepsilon \left[ \sum_j' \left( \frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j' \left( \frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right], \quad (3.12)$$

kde  $p_{ij}$  je relativní vzdálenost atomu  $j$  od referenčního atomu  $i$  v jednotkách vzdálenosti nejbližších sousedů  $R$ . Sumaci přes index  $i$  referenčního atomu získáme celkový počet atomů  $N$  a numerický faktor  $\frac{1}{2}$  eliminuje započítávání dvojic  $(i, j)$  dvakrát. *Mřížkové sumy*  $\sum_j' p_{ij}^{-6}$  jsou určeny pouze geometrií dané mřížky, takže je lze napočítat jednou pro vždy pro všechny krystaly se shodnou krystalovou strukturou najednou, viz tab. 3.2. 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. 3.2: 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

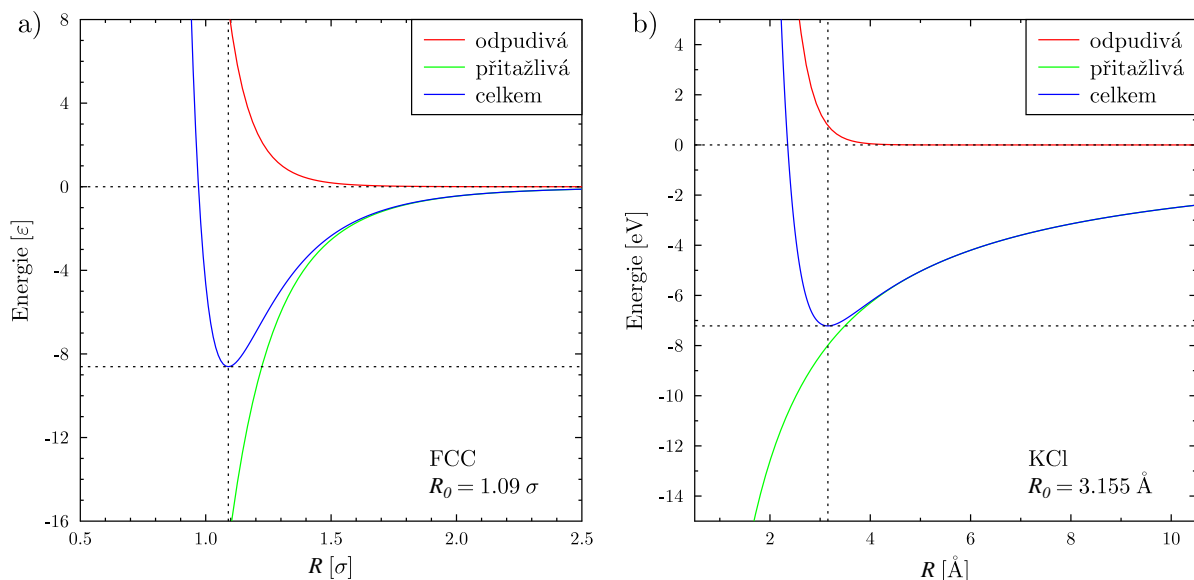
Z podmínky nulovosti derivace  $dU_{\text{tot}}/dR = 0$  získáme pro dvě nejtěsnější konfigurace (FCC a HCP) prakticky stejnou rovnovážnou vzdálenost  $R_0 = 1.09\sigma$ . Kohezní energie na jeden atom potom vychází

$$E_{\text{koh}} = -U_{\text{tot}}(R_0)/N = 8.6\varepsilon. \quad (3.13)$$

Tvar odpovídajícího potenciálu je zakreslen v obr. 3.4a).

## 3.3 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 nabitě. 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. 3.4: 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:



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

### 3.3.1 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 soli nemáme empirické parametry jako u vzácných plynů, budeme předpokládat odpudivou interakci v exponenciálním tvaru  $\lambda e^{-r/\rho}$ , kde sílu interakce  $\lambda$  a dosah  $\rho$  bereme jako konstanty, určené z pozorovaných hodnot mřížkových konstant a stlačitelností. Příspěvek energie od jednoho atomu má tvar

$$U_{ij} = \lambda e^{-r_{ij}/\rho} \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{r_{ij}} = \begin{cases} \lambda e^{-R/\rho} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{R} & (\text{nejbližší sousedé}) \\ \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{p_{ij}R} & (\text{ostatní}) \end{cases} \quad (3.14)$$

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

$$U_{\text{tot}} = NU_i = N \left( z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha Q^2}{R} \right), \quad (3.15)$$

kde  $z$  je počet nejbližších sousedů každého atomu a  $\alpha$  je *Madelungova konstanta* definovaná vztahem

$$\alpha \equiv \sum_j' \frac{(\pm)}{p_{ij}}. \quad (3.16)$$

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. 3.3.

Tab. 3.3: Madelungova konstanta  $\alpha$  typických kubických solí.

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

### 3.3.2 Podmínka rovnováhy solí

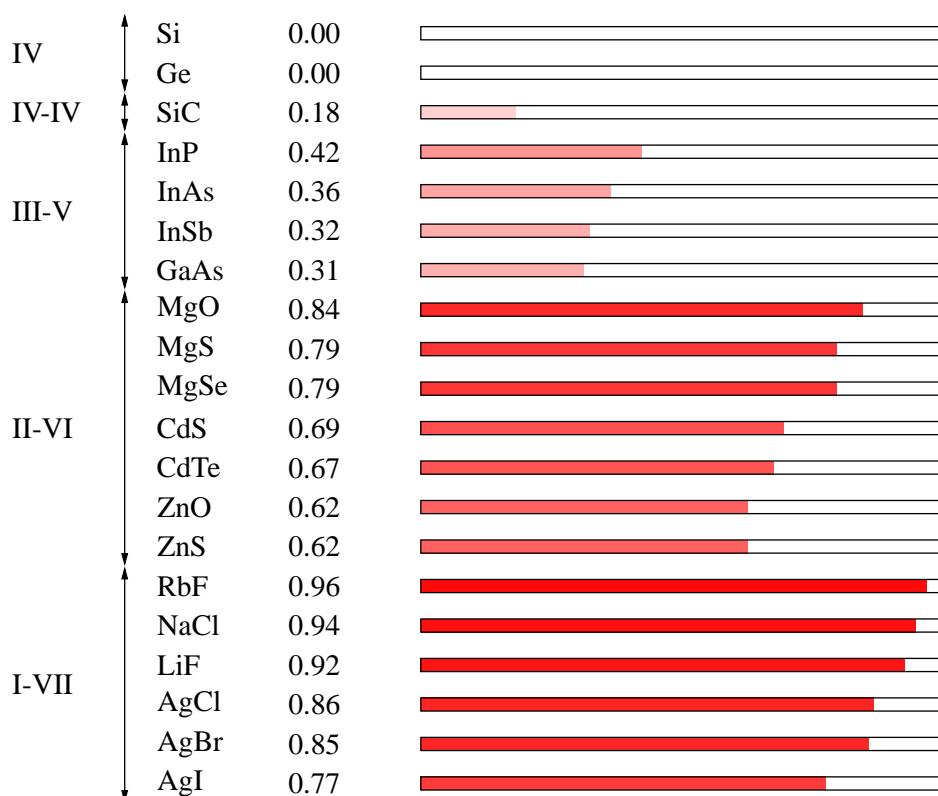
V rovnováze musí platit podmínka minima celkové energie. Toto minimum získáme z nulovosti derivace  $dU_{\text{tot}}/dR = 0$ . Takto získáme vztah pro rovnovážnou vzdálenost nejbližších sousedů

$$R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \frac{\rho\alpha Q^2}{4\pi\epsilon_0 z\lambda}. \quad (3.17)$$

Celkovou energii krystalu složeného z  $2N$  iontů v rovnováze dostaneme dosazením  $R_0$  do (3.15)

$$U_{\text{tot}} = -\frac{N\alpha Q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \quad (3.18)$$

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 (3.18). Tvar odpovídajícího potenciálu je zakreslen v obr. 3.4 b).



Obr. 3.5: 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].

## 3.4 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 silou 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. 3.5.

## 3.5 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. 6).

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. 3.1: Periodická tabulka).

## 3.6 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  $\approx 0.1$  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.





## 3.7 Příklady

**Př. 3.1: 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

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

Porovnejte s Taylorovým rozvojem funkce logaritmus v okolí hodnoty 1,

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

**Př. 3.2: 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 (3.12) a mřížkové sumy podle tab. 3.2.

[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. 3.3: Krystalický molekulární vodík:**

Z měření plynného vodíku  $H_2$  jsou známy parametry potenciálu (3.12):  $\varepsilon = 5 \times 10^{-22}$  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 (3.13).

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

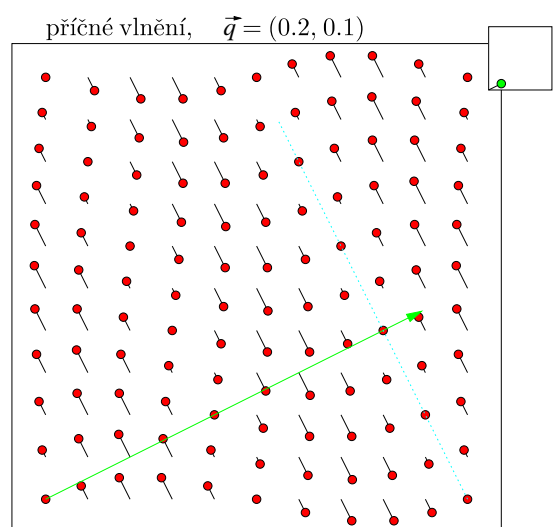
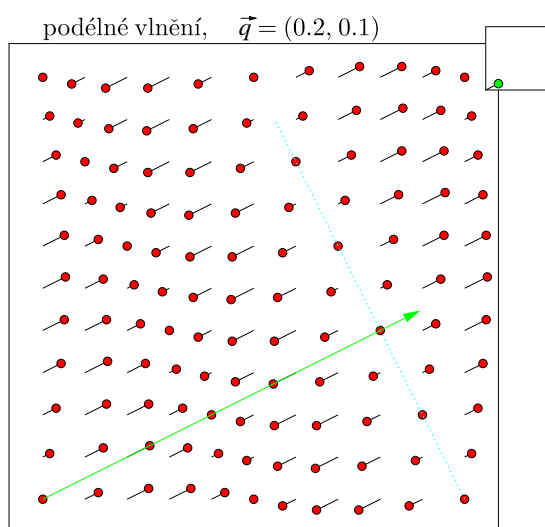
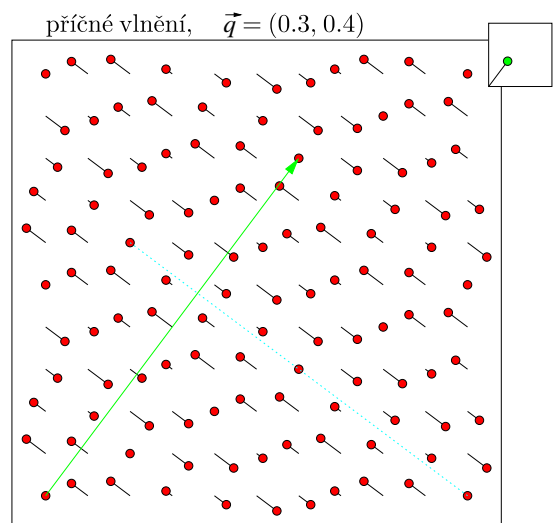
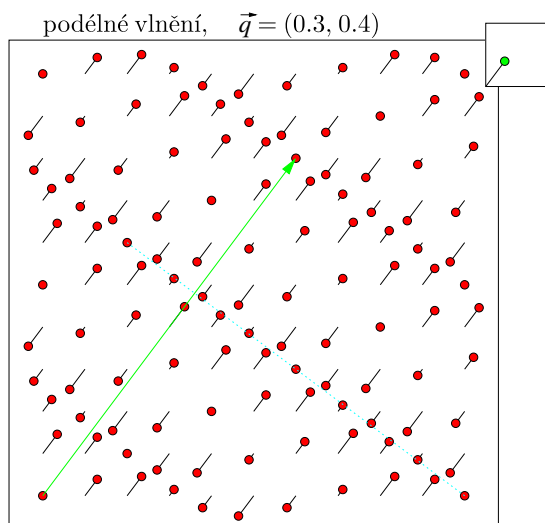
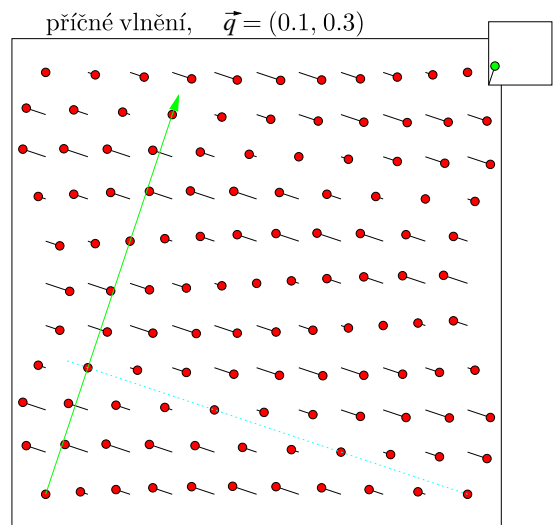
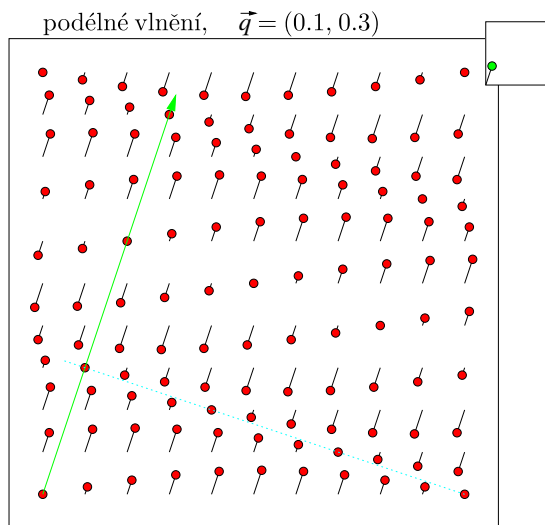
**Př. 3.4: Kohezní energie dvou konfigurací soli KCl:**

Parametry potenciálu (3.15) 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. 3.3 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  $\alpha$ .

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.



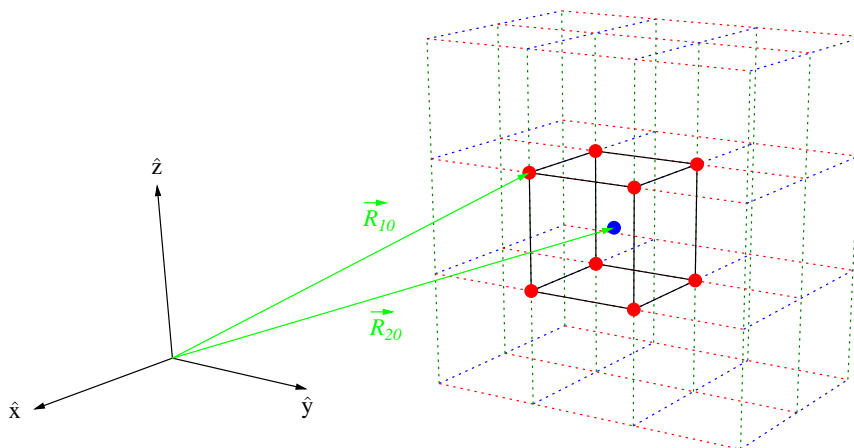
# Kapitola 4

## Fonony I - kmity mřížky

### Obsah kapitoly

4.1	Popis dynamiky mřížky v harmonické aproximaci . . . . .	48
4.2	Kmity mřížky stejných atomů . . . . .	50
4.3	Dvouatomární řetězek . . . . .	52
4.4	Experimentální určování silových konstant kovů . . . . .	53
4.5	Kvantování kmitů mřížky . . . . .	53
4.6	Kvazihybnost fononů, nepružný rozptyl neutronů . . . . .	53
4.7	Příklady . . . . .	58

### 4.1 Popis dynamiky mřížky v harmonické aproximaci



Obr. 4.1: 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 4.1. Tyto polohy jsme probírali v kapitole 1. Aktuální pozici atomu pak můžeme psát pomocí výchylky z rovnovážné polohy 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

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

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

$$H'(\vec{u}_{kl}) = \frac{1}{2} M_k \left( \frac{d\vec{u}_{kl}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{k'l'} \vec{u}_{kl} \Phi(kl, k'l') \vec{u}_{k'l'}. \quad (4.1)$$

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<sup>1</sup>

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

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:

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

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 (4.1) 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

$$\vec{u}_{kl}(\vec{q}, \omega) = \vec{u}_{k0} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_l - \omega t)}, \quad (4.2)$$

kde  $\vec{q}$  je vlnový vektor a  $\omega$  je frekvence šířící se vlny. Kvazičástici fonon charakterizujeme pomocí stejných parametrů  $\vec{q}$  a  $\omega$ . Díky diskrétnosti rozložení iontů v látce stačí pro popis všech vibračních módů vybrat vlnový vektor  $\vec{q}$  pouze z 1.BZ. Substitucí (4.2) do (4.1) dostaneme pohybovou rovnici pro jeden vybraný

<sup>1</sup>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)  $\times$  (zrychlení) = (síla)

$$M_k \omega^2 \vec{u}_{k0} = \sum_{k'l'} \Phi(k0, k'l') e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{l'}} \vec{u}_{k'l'0}. \quad (4.3)$$

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

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

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

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 (4.3) na

$$\sum_{k'=1}^{3s} [D_{kk'}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{kk'}] \vec{u}_{k'l'0} = 0. \quad (4.4)$$

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

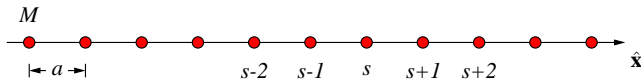
$$\det |D_{kk'}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{kk'}| = 0. \quad (4.5)$$

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  $\omega$  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  $\omega$ .

## 4.2 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 zředování 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. 4.2: 1D řetězec 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)  $\times$  (deformace). To umožňuje zapsat sílu působící na atom  $s$  v obr. 4.2 pomocí změny vzdálenosti vůči všem ostatním atomům

$$F_s = \sum_p^l C_p (u_{s+p} - u_s), \quad (4.6)$$

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),

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s). \quad (4.7)$$

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

$$u_{s+p} = u e^{i(s+p)qa} e^{-i\omega t}, \quad (4.8)$$

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:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos(pqa)). \quad (4.9)$$

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

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{M} (1 - \cos(qa)) \quad \Rightarrow \quad \omega = \sqrt{\frac{4\alpha}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|. \quad (4.10)$$

Pro popis vlnění zavádíme tři různé rychlosti:

*Limita dlouhých vln* (rychlost zvuku v látce)

$$v_0 \equiv \lim_{q \rightarrow 0^+} \frac{\omega}{q} = a \sqrt{\frac{\alpha}{M}}. \quad (4.11)$$

*Fázová rychlost* (rychlost šíření vlnoplochy)

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

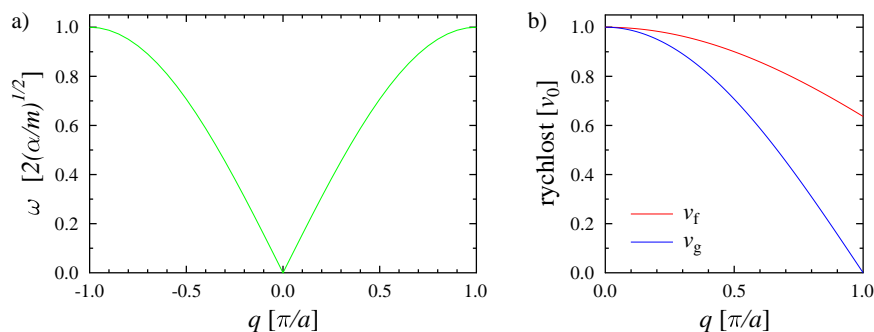
*Grupová rychlost* (rychlost toku energie)

$$v_g \equiv \frac{d\omega}{dq} = v_0 \cos\left(\frac{qa}{2}\right).$$

Všechny výše zavedené rychlosti spolu s disperzním zákonem (4.10) jsou graficky znázorněny v obr. 4.3. Je důležité si uvědomit, že rovinné vlny (4.8) 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. 4.1: Podélné 1D fononové módy),

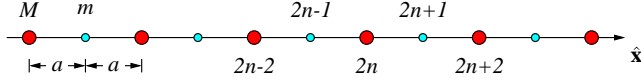
(PO. 4.2: Příčné 1D fononové módy).



Obr. 4.3: a) Disperzní zákon (4.10) pro řetězek identických atomů, b) fázová a grupová rychlost fononových módů s daným vlnovým vektorem  $q$ .

### 4.3 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. 4.4. 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. 4.4: 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

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_{2n} &= \alpha(u_{2n-1} + u_{2n+1} - 2u_{2n}), \\ m\ddot{u}_{2n+1} &= \alpha(u_{2n} + u_{2n+2} - 2u_{2n+1}). \end{aligned} \quad (4.12)$$

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

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

$$u_{2n} = A e^{-i\omega t} e^{i2nqa}, \quad u_{2n+1} = B e^{-i\omega t} e^{i(2n+1)qa}. \quad (4.13)$$

Dosazením do (4.12) získáme sadu dvou algebraických rovnic

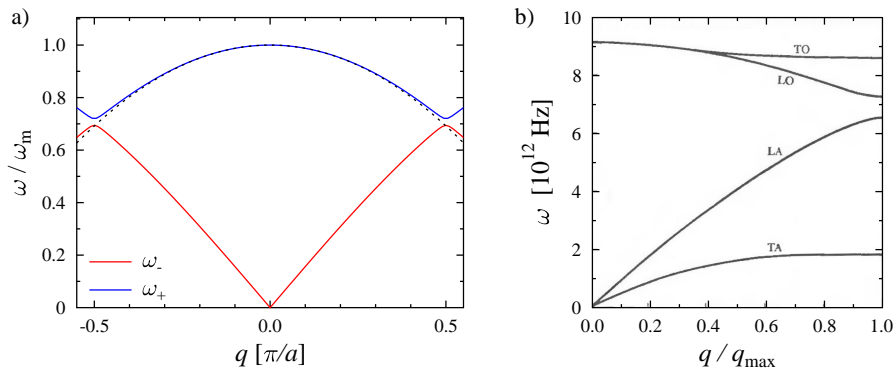
$$\begin{aligned} B(2\alpha \cos(qa)) + A(M\omega^2 - 2\alpha) &= 0, \\ B(m\omega^2 - 2\alpha) + A(2\alpha \cos(qa)) &= 0. \end{aligned} \quad (4.14)$$

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  $\omega^2$ . Řešení se záporným znaménkem je ale pouze vlna s opačným směrem šíření. Máme tedy dvě disperzní závislosti: akustickou (–) a optickou (+), které jsou dané výrazem

$$\omega_{\pm}^2(q) = \alpha \left\{ \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(qa)}{Mm}} \right\}. \quad (4.15)$$

Obecně můžeme říci, že pokud primitivní buňka krystalu obsahuje  $s$  atomů a krystal je složen z  $N$  elementárních buňek, 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. 4.5.

(P0. 4.3: Obrázek různých fononových módů dvouatomárního řetízku).



Obr. 4.5: a) Disperzní zákony (4.15) 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].



## 4.4 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 (4.9) Fourierovou transformací. Obě strany rovnice vynásobíme  $\cos(rqa)$ , kde  $r$  je celé číslo, a přeintegrujeme přes oblast 1.BZ

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

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  $\omega^2$

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

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

## 4.5 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<sup>2</sup> 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. Foton je pouze kvazičástice, popisuje excitace systému atomů v krystalové mřížce, mimo krystalovou mřížku se proto nemůže vyskytovat.

Energie fononového modu s frekvencí  $\omega$  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)

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

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  $n$ ).

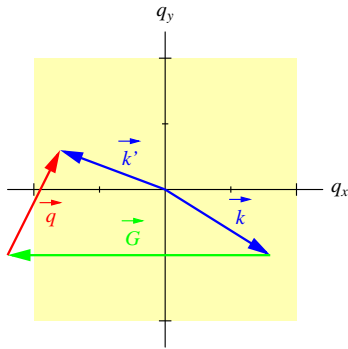
## 4.6 Kvazihybnost fononů, nepružný rozptyl neutronů

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. 4.6. Při tomto rozptylu se předává část kinetické energie neutronu mřížce nebo naopak. Zákony zachování při

<sup>2</sup>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. 4.6: 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:**

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

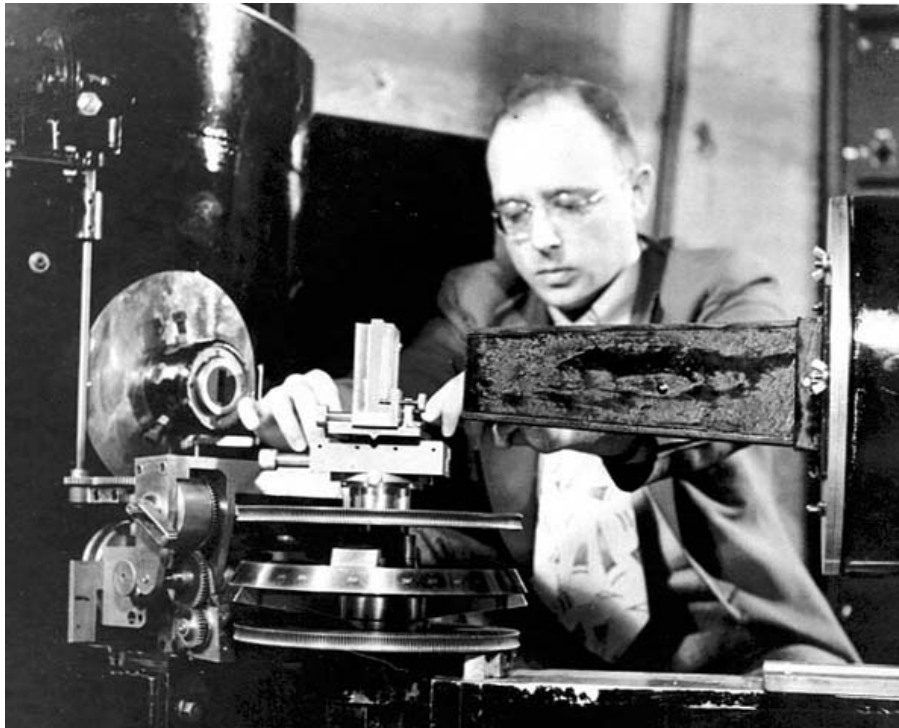
kde  $M_n$  označuje hmotnost neutronu,  $M_n = 1.675 \times 10^{-27}$  kg. Neutron má na počátku vlnový vektor  $\vec{k}$  a po nepružném rozptylu je jeho vlnový vektor  $\vec{k}'$ .

**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<sup>3</sup>. Jako zdroj neutronů používali reaktor, viz obr. 4.7.

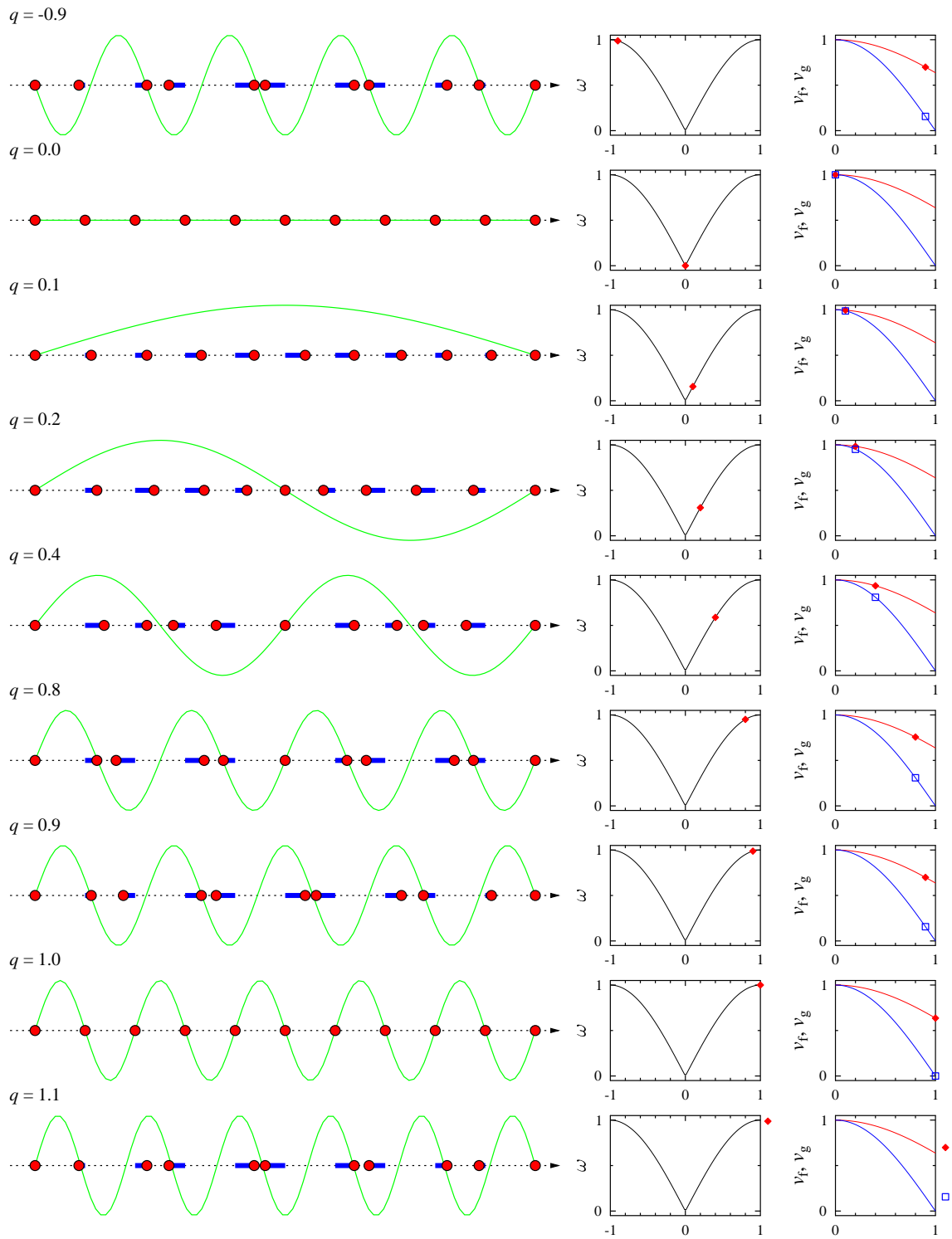


Obr. 4.7: Fotografie ukazuje Clifforda Shulla s neutronovým difraktometrem.

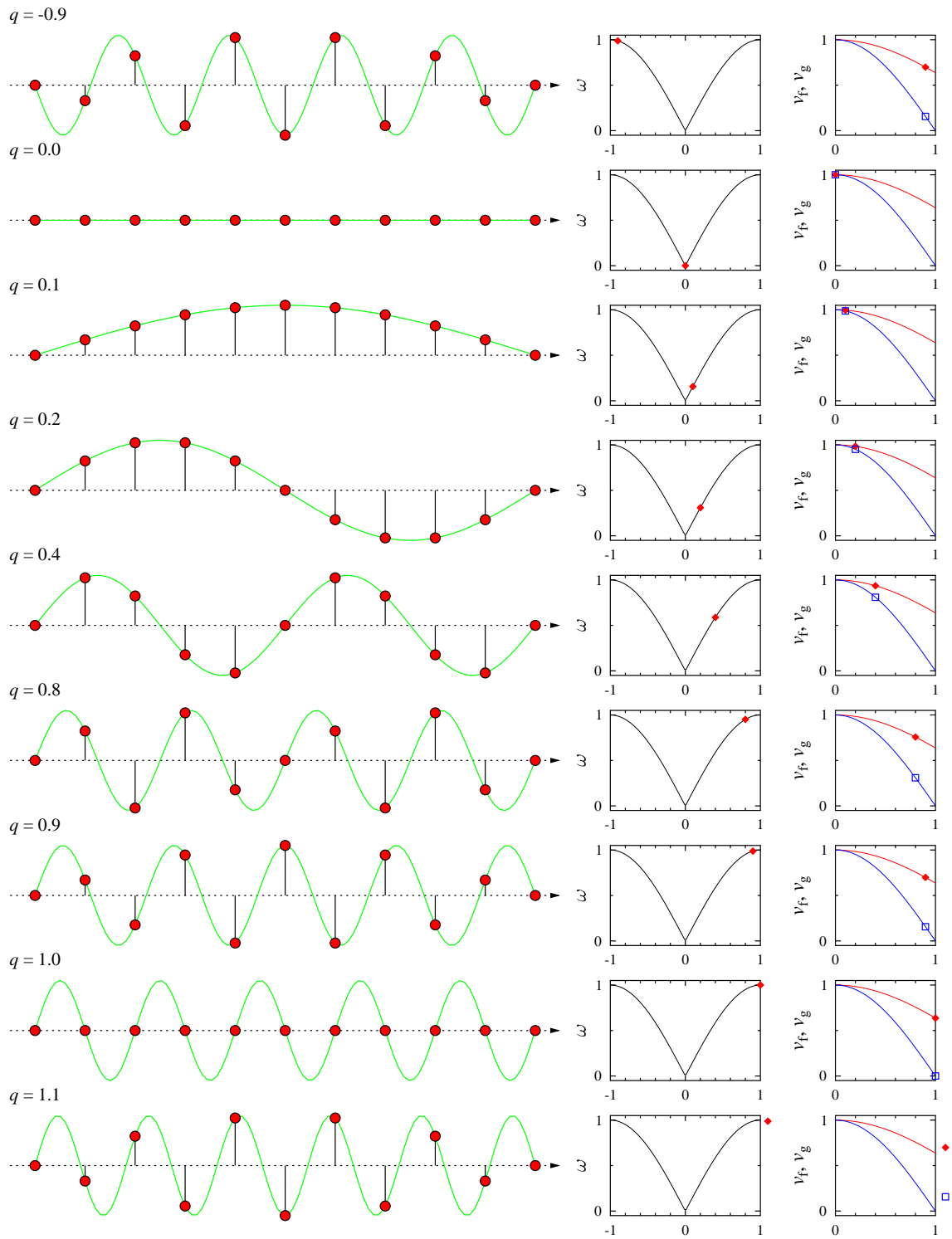
Převzato z webu OAK RIDGE ASSOCIATED UNIVERSITIES:

<http://www.ornl.gov/ptp/museumdirectory.htm>

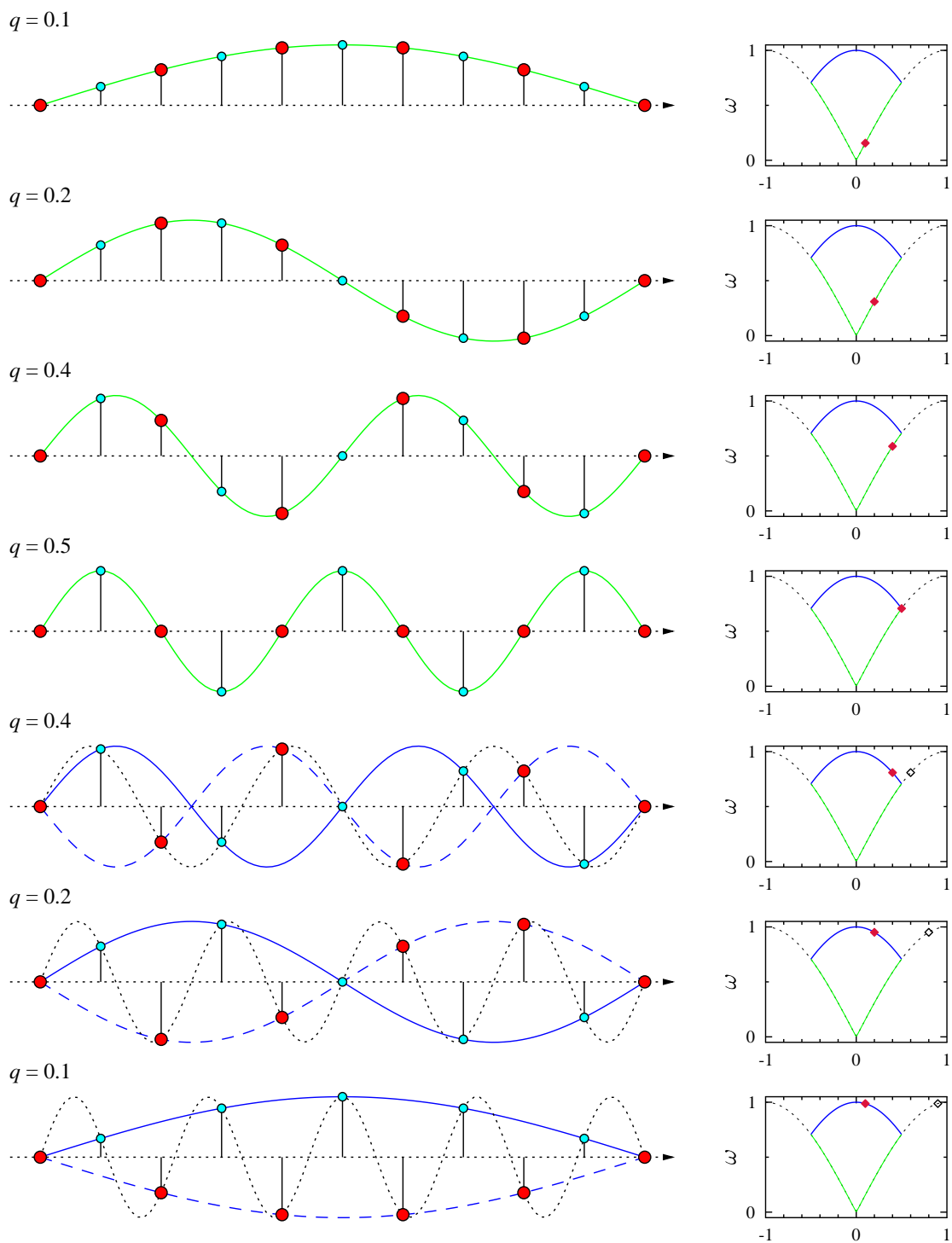
<sup>3</sup> Clifford Shull získal za rozvoj techniky difrakce neutronů Nobelovu cenu za fyziku v roce 1994. Ernest Wollan se této slávy nedožil, zemřel v roce 1980.



**PO. 4.1:** 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  $\omega$  je v  $[2\sqrt{\alpha/M}]$ .



**PO. 4.2:** 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  $\omega$  je v  $[2\sqrt{\alpha/M}]$ .



**PO. 4.3:** 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.

## 4.7 Příklady

**Př. 4.1: 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  $\rho$  je hustota.

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

**Př. 4.2: 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  $\hat{x}$ , ve směru diagonály čtverce a dále odvoďte limitu dlouhých vln. [Kittel, str. 134, př. 1](#)

**Nápověda:** Postupujte následovně: a) pohybová rovnice

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

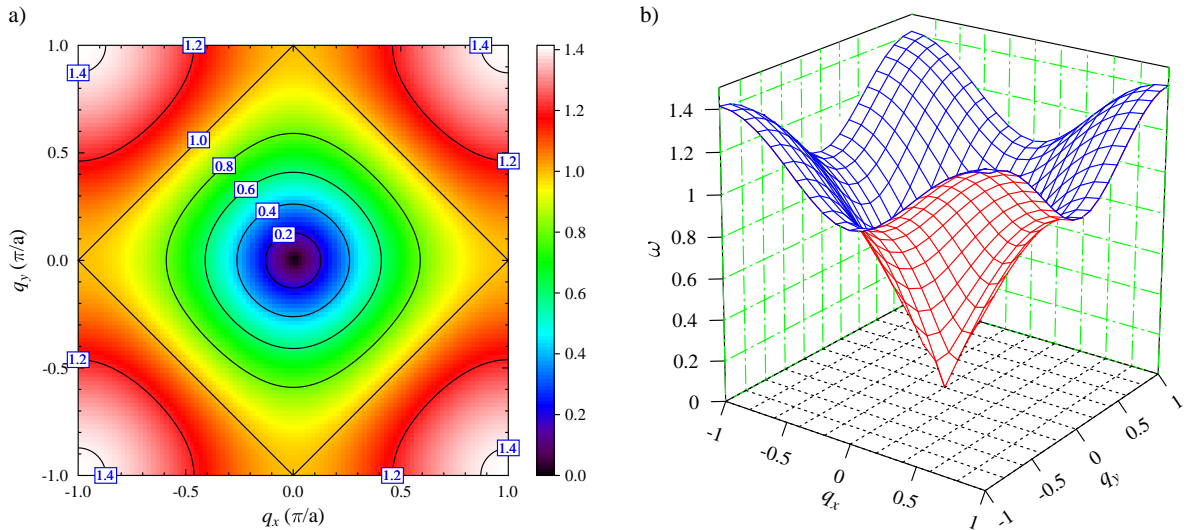
b) předpokládané řešení

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

b) disperzní zákon

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

Disperzní zákon je zobrazen v obr. 4.8.



Obr. 4.8: 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. 4.3: Energie atomárního řetízku:**

Uvažujte nejjednodušší atomární řetízek řešený v sekci 4.2 v přiblížení interakce pouze nejbližších sousedů, viz obr. 4.2 a disperzní závislost (4.10). [Kittel, str. 134, př. 2](#) Po dosazení harmonické vlny,

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

ukážete 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

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

#### Př. 4.4: 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 spojitě prostředí:

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

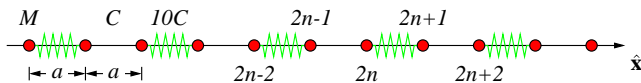
kde  $v_0$  označuje rychlost zvuku. [Kittel, str. 135, př. 3](#)

#### Př. 4.5: Dvouatomární řetězek:

Pro dvouatomární řetězek byl odvozen disperzní zákon ve tvaru (4.15). Namalujte tyto závislosti  $\omega_{\pm}(q)$  a doplňte frekvence  $\omega$  v limitních bodech BZ ( $q_{\min} = 0$  a  $q_{\max} = \pi/2a$ ). S využitím (4.13) najdete 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. 4.6: Řetězek molekuly $H_2$ :

Uvažujte řetězek stejných atomů, kde se ale střídají silové konstanty  $\alpha = C$  a  $\beta = 10C$ , viz obr. 4.9. 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  $\omega$  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  $\pm 1$ . [Kittel, str. 135, př. 6](#)



Obr. 4.9: 1D řetězek molekul  $H_2$ .

Řešení:

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{1}{M} \left\{ (\alpha + \beta) \pm \sqrt{(\alpha + \beta)^2 - 4\alpha\beta \sin^2(qa)} \right\}. \quad (4.16)$$

#### Př. 4.7: Kohnova anomálie:\*

V kovech lze předpokládat působení mezi vzdálenějšími atomovými rovinami, přiblížení interakce nejbližších sousedů není dostačující. Předpokládejte, že silové konstanty ve vztahu (4.9) mají tvar, který předpověděl W. Kohn v roce 1959<sup>4</sup>,

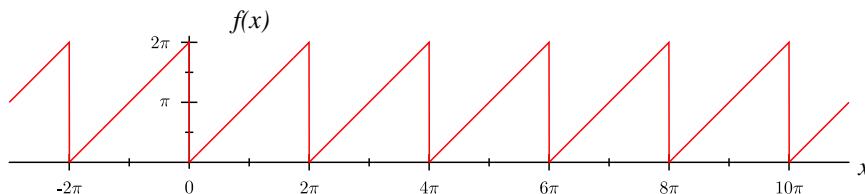
$$C_p = A \frac{\sin(pq_0a)}{pa}.$$

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](#)

Nápověda: Použijte identitu:  $2 \sin(\alpha) \cos(\beta) = \sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \beta)$ .

Dále použijte Fourierovu řadu pilové funkce podle obr. 4.10, kterou lze zapsat jako:

$$f(x) = \pi - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(nx)}{n} \quad \Rightarrow \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(nx)}{n} = \frac{\pi - f(x)}{2}. \quad (4.17)$$



Obr. 4.10: Tvar pilové funkce  $f(x)$  uvedené ve vztazích (4.17).

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

**Př. 4.8: Kmity atomů v kovu sodíku:\***

Uvažujme následující hrubý model jednoduchého kovu (s jedním vodivostním elektronem) jako je sodík  ${}^{23}_{11}\text{Na}$ . 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 tlačěn 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. 4.11. 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](#)

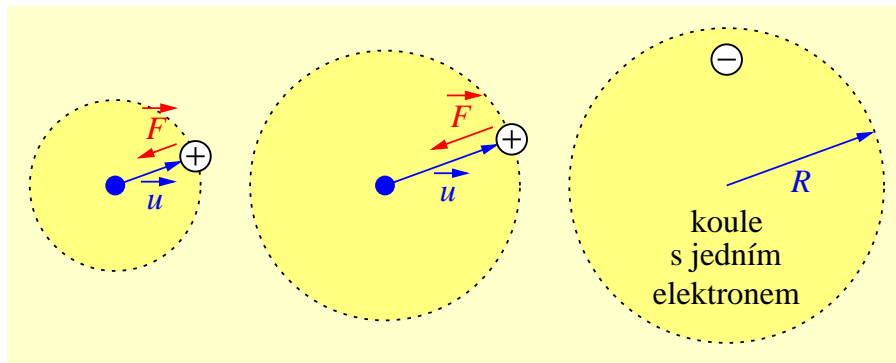
a) Odvoďte vztah pro vlastní frekvenci oscilací iontů,

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0}} \sqrt{\frac{e^2}{MR^3}}.$$

- b) Kolik vychází tato hodnota pro sodík?  
c) Pomocí výše uvedeného odhadněte řádově rychlost zvuku v kovu.  
Typická hodnota pro kovy je  $2\text{--}5 \times 10^3$  m/s.

Nápověda:

- a) Převedte vztah pro potenciál do tvaru obvyklého pro harmonický oscilátor:  $U = \frac{1}{2}M\omega^2 x^2$ .  
b) Parametry sodíku najdete diskutovány v kap. 6.  
c) Pro výpočet řádového odhadu rychlosti zvuku použijte vlnový vektor daný typickou vzdáleností v kovu, t.j.  $q = \pi/R$ . Pro sodík dostaneme  $1.7 \times 10^3$  m/s.



Obr. 4.11: Iont vychýlený z rovnovážné polohy o  $\vec{u}$  je tlačěn 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.



# Kapitola 5

## Fonony II - tepelné vlastnosti mřížky

### Obsah kapitoly

<b>5.1</b>	<b>Popis tepelných kapacit</b>	<b>61</b>
<b>5.2</b>	<b>Hustota módů</b>	<b>62</b>
5.2.1	Fixní okrajové podmínky	62
5.2.2	Periodické okrajové podmínky	63
5.2.3	3D periodické okrajové podmínky	63
5.2.4	Výpočet hustoty stavů	64
<b>5.3</b>	<b>Einsteinův model</b>	<b>65</b>
<b>5.4</b>	<b>Debyeův model</b>	<b>65</b>
<b>5.5</b>	<b>Anharmonické efekty</b>	<b>66</b>
5.5.1	Tepelná roztažnost	66
5.5.2	Tepelná vodivost	67
5.5.3	Tepelný odpor	67
5.5.4	Nedokonalé krystaly	68
<b>5.6</b>	<b>Příklady</b>	<b>70</b>

### 5.1 Popis tepelných kapacit

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

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (5.1)$$

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  $N_A = 6.022\,141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . *Boltzmannova konstanta* zase dává do poměru energii a absolutní teplotu,  $k_B = 1.380\,662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ . 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:  $c_V = 3N_A k_B \approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . (Někdy se jako jednotka energie používá kalorie,  $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$ .)
2. Za nízkých teplot platí pro izolátory:  $\lim_{T \rightarrow 0} c_V \sim T^3$ .
3. Za nízkých teplot platí pro kovy:  $\lim_{T \rightarrow 0} c_V \sim T$ .

4. V magnetických pevných látkách přibude k tepelné kapacitě  $c_V$  příspěvek v oblasti teplot, kdy dochází k uspořádání 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 (5.1) můžeme obecně zapsat jako sumu

$$U = \sum_p \sum_{\vec{q}} U_{p\vec{q}} = \sum_p \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_{p\vec{q}} \langle n_{p\vec{q}} \rangle, \quad (5.2)$$

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 (5.1) tento konstantní člen stejně vypadne.

## 5.2 Hustota módů

Při výpočtu energie (5.2) se pro započítání všech normálních módů obvykle přechází od sumace přes  $\vec{q}$  k integrálu přes frekvence  $\omega$ . K tomu je třeba zavést novou veličinu, která se nazývá *hustota módů/stavů*,  $\mathcal{D}$ . Veličina  $\mathcal{D}(\omega)d\omega$  udává počet vibračních módů v intervalu  $(\omega, \omega + d\omega)$  pro daný krystal. Energie všech vibrací mřížky je potom daná výrazem

$$U = \int d\omega \mathcal{D}(\omega) n(\omega, T) \hbar\omega = \int d\omega \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (5.3)$$

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  $(\omega, \omega + d\omega)$ .

### 5.2.1 Fixní okrajové podmínky

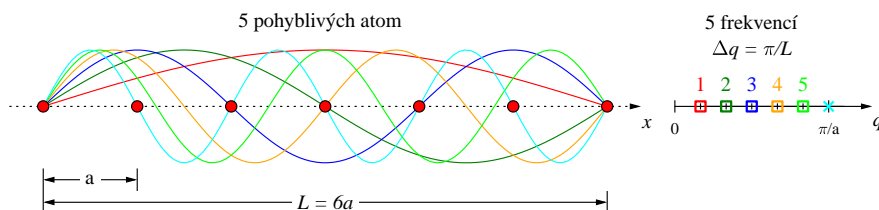
Jako obvykle nám kvantování nějaké veličiny, která je klasicky spojitá, vyplývá přímo z řešení okrajových podmínek. Podíváme se na jednoduchý 1D případ  $(N + 1)$  atomů. U atomárního řetízku můžeme požadovat, aby koncové atomy řetízku byly fixní. Všechny možné normální vibrační módy lze potom zapsat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

$$u_s = u \sin(sq a) e^{-i\omega t}.$$

Jak to ukazuje obr. 5.1, podmínka fixního prvního atomu je automaticky splněna výběrem funkce sinus a podmínka fixního posledního atomu omezuje dovolené hodnoty vlnového vektoru  $q$ ,

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

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



Obr. 5.1: Řetízek sedmi atomů s fixními okrajovými podmínkami.

## 5.2.2 Periodické okrajové podmínky

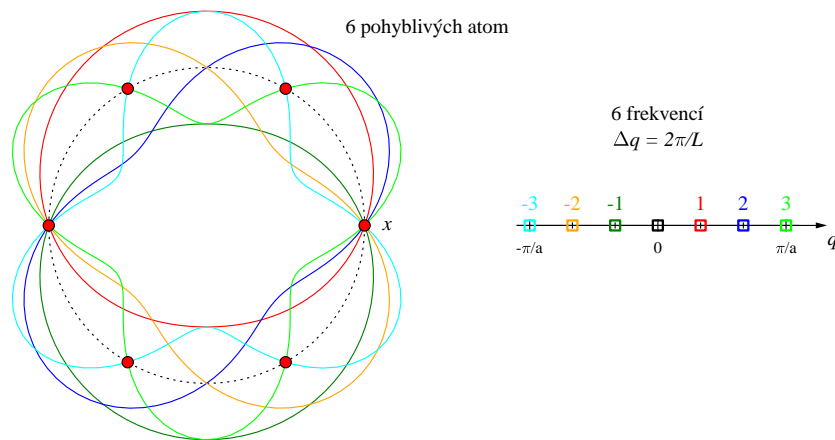
Nevýhodou fixních okrajových podmínek je to, že popisují pouze stojaté vlny. Samozřejmě volba okrajových podmínek nemůže ovlivnit výsledné vlastnosti objemového vzorku. Pro zjednodušení výpočtů je často vhodnější volit periodické okrajové podmínky. Všechny možné normální vibrační módy lze potom zapsat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

$$u_s = u e^{i s q a} e^{-i \omega t}.$$

Zde jsou dovolené hodnoty vlnového vektoru omezeny periodickou podmínkou (*Bornovy-von Karmanovy okrajové podmínky*<sup>1</sup>)

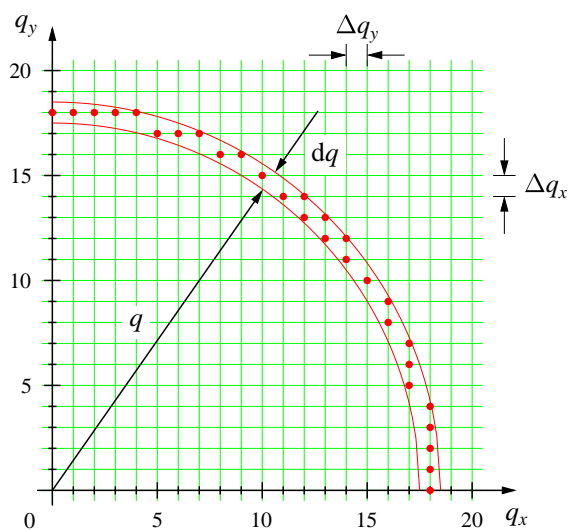
$$u(sa) = u(sa + L).$$

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  $(-\pi/a, \pi/a)$ . Dovolných hodnot je  $N$  a jejich vzdálenost je  $\Delta q = 2\pi/L$ , jak ukazuje obr. 5.2.



Obr. 5.2: Řetízek šesti atomů s periodickými okrajovými podmínkami.

## 5.2.3 3D periodické okrajové podmínky



Obr. 5.3: Dvoudimenzionální  $k$ -prostor, ve kterém jsou stavy  $(q_x, q_y)$  povolené okrajovými podmínkami znázorněny jako průsečíky zelených přímk. 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

<sup>1</sup>Max Born získal za statistickou interpretaci vlnové funkce Nobelovu cenu za fyziku v roce 1954.

tohoto elementu ve tvaru

$$\boxed{(\Delta q)^3 = (2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V_{\text{ck}}}, \quad (5.4)$$

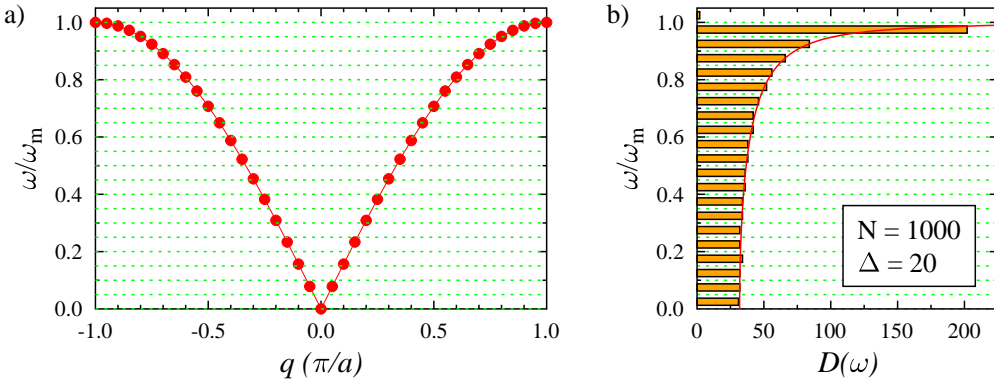
kde  $V_{\text{ck}}$  je objem celého krystalu. Tuto hodnotu budeme vždy používat při přechodu od sumace k integrálu v  $k$ -prostoru. K tomuto tématu se vztahuje př. 5.1 na konci této kapitoly a obr. 5.3.

### 5.2.4 Výpočet hustoty stavů

Vraťme se zpět k výpočtu hustoty módů. Budeme uvažovat nejjednodušší 1D řetízek atomů podle obr. 5.2. Disperzní závislost  $\omega_p(q)$  budeme předpokládat v přiblížení interakce nejbližších sousedů (4.10). Obrázek 5.4 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. 5.3 na konci této kapitoly a vychází

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}}, \quad (5.5)$$

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



Obr. 5.4: 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 větvi*. 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  $(\omega, \omega + d\omega)$ . Pro výpočet je tedy potřeba znát tvar ekvivalentních ploch v  $k$ -prostoru

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_p(\omega)d\omega &\equiv \frac{V_{\text{ck}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{slupka}} d^3q \\ &= \frac{V_{\text{ck}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{plocha}} dS_\omega dq_\perp = \frac{V_{\text{ck}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{plocha}} \frac{dS_\omega}{|\nabla_q \omega|} d\omega = \frac{V_{\text{ck}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{plocha}} \frac{dS_\omega}{v_g} d\omega, \end{aligned} \quad (5.6)$$

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

$$\mathcal{D}_p(\omega) = \frac{V_{\text{ck}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{plocha}} \frac{dS_\omega}{v_g}. \quad (5.7)$$

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

### 5.3 Einsteinův model

Tento model uvažuje pouze jednu frekvenci fononů  $\omega_0$ . Obsazení fononů při dané teplotě je dané Boseho-Einsteinovým rozdělením (viz dodatek B).  $3s$  určuje počet stupňů volnosti pro  $s$  atomů v primitivní buňce mřížky. Počet stavů vlnového vektoru je  $N$ , potom

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

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  $C_V = 3Nsk_B$ . Pro nízké teploty  $T \rightarrow 0$  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.

### 5.4 Debyeův model

Tento model předpokládá pouze akustickou větev se závislostí  $\omega = v_0q$ , kde  $v_0$  je konstantní rychlost zvuku. Předpokládáme, že všechny povolené stavy vektoru  $\vec{q}$  vyplní kouli v  $k$ -prostoru. Počet módů s  $q < q_{\max}$  je

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi q_{\max}^3}{\frac{(2\pi)^3}{V_{\text{ck}}}} = \frac{V_{\text{ck}}\omega_{\max}^3}{6\pi^2 v_0^3}. \quad (5.8)$$

Hustota módů pro jednu akustickou větev je pak daná

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

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*:

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

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

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

Od teď budeme uvažovat 3 akustické větve. Odvodíme hustotu módů ze znalosti Debyeovy frekvence. V kouli o poloměru  $q_{\text{D}}$  je  $3N$  stavů, a proto

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

Celková energie fononů vyjde

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

Derivací podle teploty dostaneme měrné teplo mřížky ve tvaru

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

Při tomto odvozování bylo výhodné zavést tzv. *Debyeovu teplotu*  $\Theta$ . 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:  $T \gg \Theta, x \ll 1 \Rightarrow e^x \approx 1 + x,$

$$C_V \approx 3Nk_B. \quad (5.9)$$

Nízké teploty:  $\Theta/T \rightarrow \infty \Rightarrow \int_0^\infty [\dots] dx = 4\pi^4/15,$

$$C_V \sim (T/\Theta)^3. \quad (5.10)$$

(P0. 5.1: Debyeovy teploty pro krystaly solí).

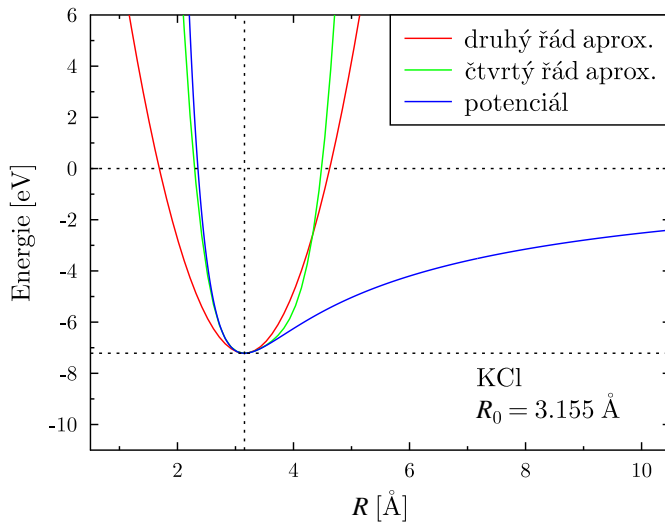
## 5.5 Anharmonické efekty

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.

### 5.5.1 Tepelná roztažnost



Obr. 5.5: Pokud použijeme Taylorův rozvoj potenciálu pro sůl KCl podle obr. 3.4, 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. 5.5.

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

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

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x \exp[-U(x)/k_B T]}{\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-U(x)/k_B T]} = \frac{3g}{4c^2} k_B T. \quad (5.11)$$

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

## 5.5.2 Tepelná vodivost

Budeme sledovat tok energie podél dlouhé tyče, jak to ukazuje obr 5.6. Pokud se na tepelné vodivosti podílí pouze mřížka, můžeme přenos energie popsat energií přenášenou fonony. Proti klasické kinetické teorii ideálního plynu fonony nepřenesou hmotu, ale pouze energii. Nicméně na tok tepla (tepelné energie) se můžeme dívat z klasického pohledu termodynamiky pohybu částic v teplotním gradientu podle

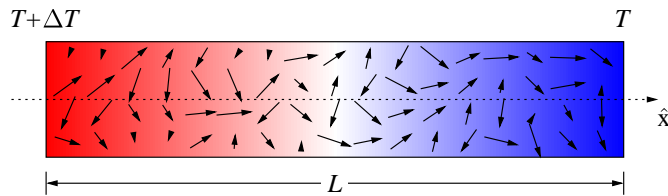
$$j_U = -\lambda \frac{dT}{dx}. \quad (5.12)$$

$j_U$  označuje tok tepelné energie jednotkovou plochou za jednotku času. Konečná tepelná vodivost  $\lambda$  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

$$\lambda = \frac{1}{3} C v l. \quad (5.13)$$

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



Obr. 5.6: Tok energie v tyči, jejíž konce mají teplotní rozdíl  $\Delta T$ . Pro ustálení lokální tepelné rovnováhy s teplotním gradientem podél osy  $\hat{x}$  jsou zapotřebí pro rozptyl fononů U-procesy.

Odvození vztahu (5.13) 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  $\hat{x}$ , přitom přenesou energii  $c\Delta T$ . Tok částic v kladném směru osy  $\hat{x}$  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  $\hat{x}$ . Rozdíl teploty v místech následujících srážek je

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l = \frac{dT}{dx} v_x \tau,$$

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

$$j_U = -n v_x c \Delta T = -nc \frac{dT}{dx} \langle v_x^2 \rangle \tau = -\frac{1}{3} nc \langle v^2 \rangle \tau \frac{dT}{dx}. \quad (5.14)$$

Pro fonony, které mají konstantní rychlost  $v$ , můžeme tuto rovnici převést na (5.12) a odvodit (5.13) s využitím znalosti  $l \equiv v\tau$  a  $C \equiv nc$ .

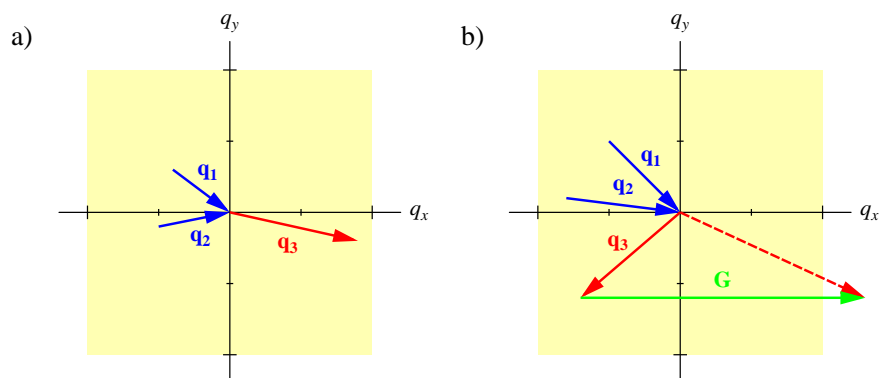
## 5.5.3 Tepelný odpor

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. 5.7a), 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. 5.7: 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*<sup>2</sup>. 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  $\frac{1}{2}k_B\Theta$ . 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 (5.13), je určena právě a pouze U-procesy, které vedou k ustálení lokální rovnováhy s lokální teplotou každého místa.

### 5.5.4 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.

<sup>2</sup>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.





## 5.6 Příklady

### Př. 5.1: 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  $N = N_1 N_2 N_3$ .

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  $\frac{(2\pi)^3}{V_{\text{ck}}}$ , kde  $V_{\text{ck}}$  je objem celého krystalu.

### Př. 5.2: Odhad řádu silové konstanty pro křemík:

V křemíku se zvuk šíří rychlostí  $2.2 \times 10^3$  m/s. Odhadněte řádově velikost silové konstanty  $\alpha$  v přiblížení interakce nejbližších sousedů. Mřížková konstanta křemíku  $a = 5.43$  Å.

Nápověda: Využijte vztah (4.11), kde atomová hmotnost křemíku je 28 a délka vazby z geometrie diamantového krystalu křemíku je  $(\sqrt{3}/4)a$ .

Řešení: [ $\approx 4$  N/m]

### Př. 5.3: Výpočet hustoty módů:

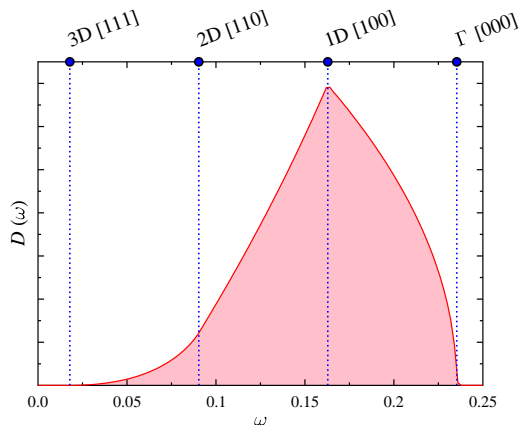
a) Uvažujte 1D lineární řetězek  $N$  stejných atomů s interakcí nejbližších sousedů. Pro tento model odvoďte vztah (5.5) pro hustotu stavů.

b) Předpokládejte, že optickou fononovou větev můžete aproximovat parabolou podle  $\omega(q) = \omega_m - Aq^2$ . Ukažte, že ve 3D je

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

pro  $\omega < \omega_m$ . Pro  $\omega > \omega_m$  je  $\mathcal{D}(\omega) = 0$ . Hustota optických módů je pro vybraný kubický krystal zobrazená v obr. 5.8. Zlomy závislosti odpovídají symetrickým bodům Brillouinovy zóny. [Kittel, str. 161, př. 1](#)

Nápověda: viz obr. 5.8.



Obr. 5.8: Výpočet hustoty stavů pro optickou větev fononů.

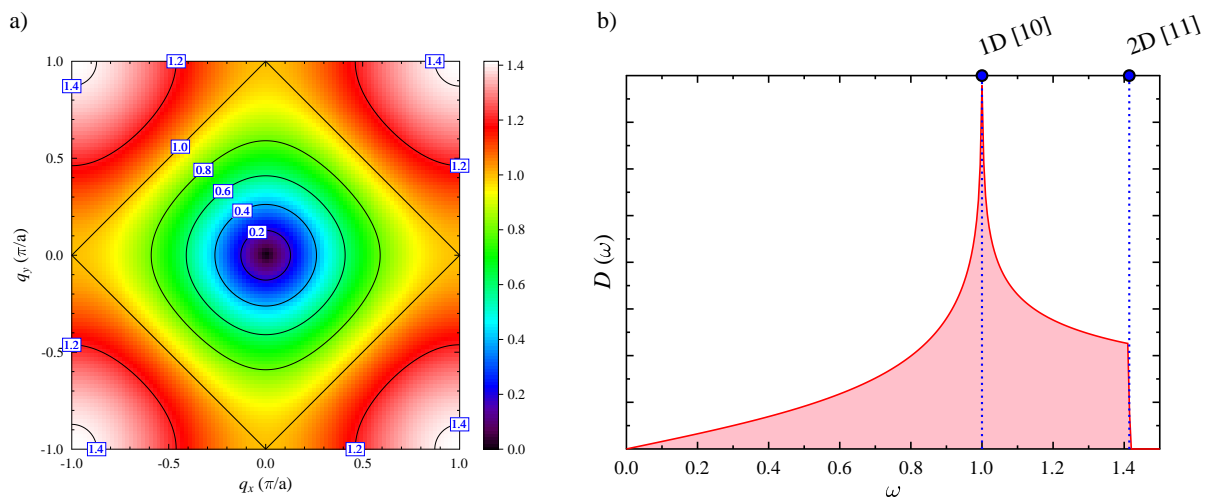
### Př. 5.4: Hustota módů pro čtvercovou mřížku:

V předchozí kapitole se v př. 4.2 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.  $1000 \times 1000$ ) a hodnoty  $\omega$  vynesete v histogramu. [Kittel, str. 162, př. 6](#)

Nápověda: viz obr. 5.9.



Obr. 5.9: a) Disperzní závislost pro 2D čtvercovou mřížku. b) Hustoty stavů pro akustickou větev fononů ve 2D.

**Př. 5.5: 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 (5.13) a závislosti na teplotě jednotlivých členů: tepelné kapacity a střední volné dráhy. Použijte také závislost odvozenou v bodu a).



Kovy jako velmi výhodný konstrukční materiál:  $49^{\circ}35'16.525''\text{N}$ ,  $17^{\circ}15'50.967''\text{E}$ .

## Kapitola 6

# Kovy - Fermiho plyn volných elektronů

### Obsah kapitoly

---

6.1 Úvod . . . . .	73
6.2 Drudeho model . . . . .	74
6.3 Nekonečná potenciálová jáma . . . . .	74
6.4 Fermiho-Diracovo rozdělení . . . . .	75
6.5 3D elektronový plyn . . . . .	76
6.5.1 Hustota stavů . . . . .	77
6.6 Měrné teplo elektronového plynu . . . . .	78
6.6.1 Experimentální měrné teplo kovů . . . . .	79
6.7 Tepelná vodivost kovů . . . . .	80
6.8 Elektrická vodivost a Ohmův zákon . . . . .	80
6.8.1 Experimentální měrný odpor kovů . . . . .	81
6.9 Pohyb v magnetickém poli . . . . .	81
6.9.1 Hallův jev . . . . .	82
6.10 Wiedemannův-Franzův zákon . . . . .	83
6.11 Příklady . . . . .	84

---

## 6.1 Úvod

Většina prvků periodické tabulky (prvky od alkalických kovů až po diagonálu, viz obr. 3.1) 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 lety 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 způsobena 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*<sup>1</sup> vodivostních elektronů splňovat Pauliho vylučovací princip.

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

<sup>1</sup>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  $a = 4.225 \text{ \AA}$ . Každý atom přispívá jedním vodivostním elektronem, valence  $Z^* = 1$ . Hustotu vodivostních elektronů spočítáme jako:  $n_{\text{BCC}} = 2Z^*/a^3$ . Pro sodík takto dostaneme  $n = 2.65 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . 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

$$\frac{1}{n} = \frac{4}{3}\pi r_s^3. \quad (6.1)$$

Wignerův poloměr se často udává v jednotkách Bohrova poloměru ( $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ ). Pro sodík dostaneme  $r_s = 2.08 \text{ \AA} = 3.93 a_0$ .

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

## 6.2 Drudeho model

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

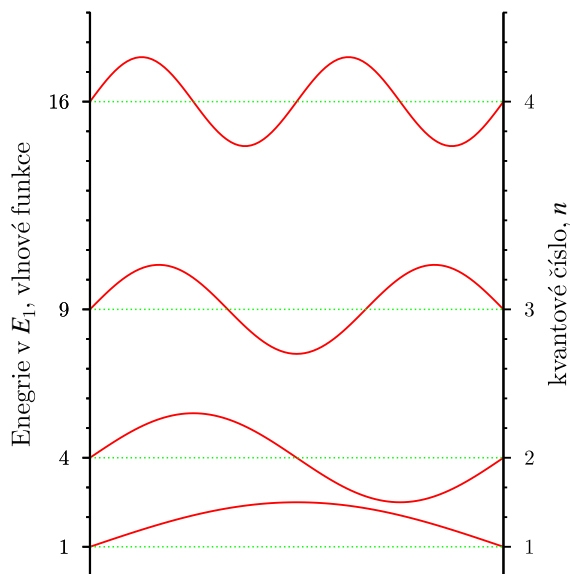
1. Kinetická teorie předpokládá neinteragující částice. To znamená, že elektrony se mezi srážkami pohybují přímočaře. Pouze pokud je kov ve vnějším elektrickém nebo magnetickém poli, působí na elektrony Lorentzova síla, což vede ke změně přímočarého pohybu podle Newtonova zákona. Zavedli jsme tedy aproximaci 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  $dt/\tau$ . Časová konstanta  $\tau$  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  $\tau$  před tím, než dojde k další srážce. Předpokládáme, že  $\tau$  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.

## 6.3 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  $m$

$$H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = E_n\psi_n, \quad (6.2)$$

kde  $E_n$  označuje energii elektronu v jednoelektronovém stavu popsaném vlnovou funkcí  $\psi_n$ .



Obr. 6.1: 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. 6.1. 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  $\psi_n$  má na délce  $L$  právě  $n$  půlvln,

$$kL = n\pi \quad \Rightarrow \quad k = \frac{\pi}{L}n \quad \Rightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2. \quad (6.3)$$

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

$$E_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left( \frac{N}{2} \right)^2. \quad (6.4)$$

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

## 6.4 Fermiho-Diracovo rozdělení

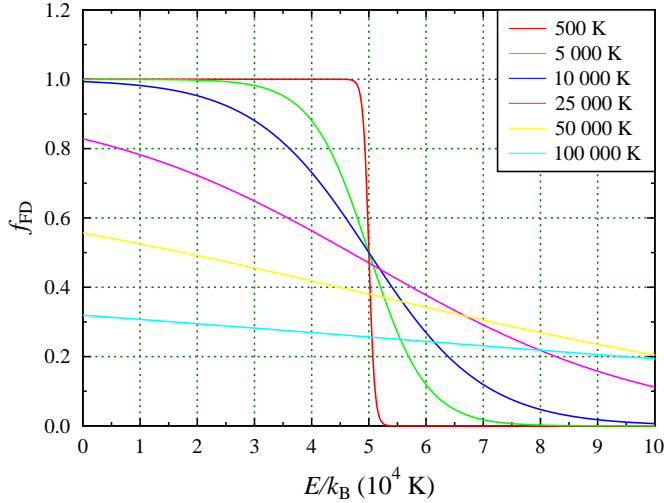
Odpověď na otázku, co se děje s obsazením energetických hladin elektrony při zvyšování teploty, nám dává Fermiho-Diracovo rozdělení<sup>2</sup> (viz dodatek B). To nám udává pro ideální plyn volných elektronů v tepelné rovnováze na teplotě  $T$  pravděpodobnost, s jakou bude obsazen stav s energií  $E$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

$$f_{\text{FD}}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}. \quad (6.5)$$

V tomto vztahu je nově zavedená veličina  $\mu$ , 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  $\mu = E_F$ . Dále platí, že při jakékoliv nenulové teplotě musí být  $f_{\text{FD}}(\mu) = 1/2$ . Tvar Fermiho-Diracovy distribuční funkce pro zvyšující se teploty ukazuje obr. 6.2.

<sup>2</sup>Paul Dirac je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1933.





Obr. 6.2: Fermiho-Diracova distribuční funkce (6.5) 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 (6.5). Fermiho-Diracovo rozdělení nám tak přejde na klasické statistické Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení,  $f_B(E) = e^{-(E-\mu)/k_B T}$ .

## 6.5 3D elektronový plyn

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (6.6)$$

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:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (6.7)$$

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. 5.1.

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

$$\mathbf{p}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -i\hbar\nabla\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (6.8)$$

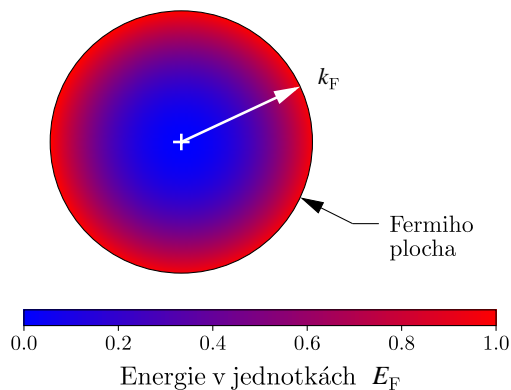
Vektorový operátor gradient znamená derivace  $\nabla = (d/dx, d/dy, d/dz)$ . Jak je vidět, vlnová funkce  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  je tedy vlastní funkcí operátoru hybnosti s vlastní hodnotou  $\hbar\vec{k}$ . Vlastní hodnota rychlosti je potom jednoduše  $\vec{v} = \hbar\vec{k}/m$ . Protože můžeme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

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}, \quad (6.9)$$

kteřá 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 (6.7), budou tyto stavy vyplňovat kouli v  $k$ -prostoru, jak je to znázorněno na obr. 6.3.





Obr. 6.3: Řez Fermiho koule obsazených stavů volných elektronů v základním stavu. Stav s nejvyšší energií (Fermiho energií  $E_F$ ) leží na povrchu této koule a odpovídá jí 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 popsany vektorem  $\vec{k}$  může být obsazen dvěma elektrony s opačnou orientací spinu

$$N = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{(2\pi)^3} = \frac{V_{\text{ck}}}{3\pi^2} k_F^3, \quad \Rightarrow \quad k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 \frac{N}{V_{\text{ck}}}}, \quad (6.10)$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (6.11)$$

Z těchto vztahů je zřejmé, že Fermiho energie ani Fermiho vlnový vektor nejsou funkcí velikosti vzorku, ale závisí pouze na koncentraci vodivostních elektronů:  $n = N/V_{\text{ck}}$ . 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

$$\vec{v}_F \parallel \vec{k}_F, \quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \sqrt[3]{3\pi^2 \frac{N}{V_{\text{ck}}}}, \quad T_F = \frac{E_F}{k_B}. \quad (6.12)$$

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 (6.1) a jako jednoduché cvičení si pomocí něho vyjádříme všechny výše zmiňované Fermiho veličiny. Výsledek je zapsán v tab. 6.1. Parametry dvou typických kovů se počítají v př. 6.2 na konci této kapitoly.

Tab. 6.1: Fermiho parametry kovů, které lze spočítat z Wignerova poloměru.

Popis	$n$	$k_F$	$v_F$	$E_F$ [eV]	$T_F$
v SI	$0.239/r_s^3$	$1.92/r_s$	$2.22 \times 10^{-4}/r_s$	$1.40 \times 10^{-19}/r_s^2$	$1.63 \times 10^{-15}/r_s^2$
v CGS	$23.9/r_s^3$	$1.92/r_s$	$2.22/r_s$	$14.0/r_s^2$	$16.3/r_s^2$
$[r_s \text{ v } \text{Å}]$	$\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	$\times 10^8 \text{ cm}^{-1}$	$\times 10^8 \text{ cm/s}$	$\times \text{eV}$	$\times 10^4 \text{ K}$

### 6.5.1 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*.  $\mathcal{D}(E)dE$  udává počet elektronových stavů v intervalu energie  $(E, E + dE)$ . Dosazením za  $k_F$  do (6.10) z (6.11) získáme výraz, který udává počet stavů pro elektrony s energií  $\leq E$ . Tyto stavy tvoří koule v  $k$ -prostoru podobné té na obr. 6.3. Hustotu stavů pak získáme jako derivaci této závislosti:

$$\mathcal{D}(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V_{\text{ck}}}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (6.13)$$

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

$$\mathcal{D}(E) = \frac{3}{2} \frac{N}{E}. \quad (6.14)$$

## 6.6 Měrné teplo elektronového plynu

Drudeho model volných elektronů s klasickým Maxwelllovým-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  $3/2Nk_B$ . 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 (6.5). Při zahřívání vzorku kovu mohou získávat vyšší energii pouze stavy blízko Fermiho energií (viz obr. 6.2). 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*,  $T \ll T_F$ . 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  $T$

$$U = \int_0^\infty dE E \mathcal{D}(E) f_{FD}(E) - \int_0^{E_F} dE E \mathcal{D}(E). \quad (6.15)$$

Zde jsme využili toho, že při nulové teplotě je  $f_{FD}(E)$  schodová funkce. Při dalším výpočtu použijeme normovací podmínku

$$N = \int_0^\infty dE \mathcal{D}(E) f_{FD}(E). \quad (6.16)$$

Tepelnou kapacitu elektronů dostaneme derivací<sup>3</sup>. Navíc použijeme faktu, že derivace konstanty  $E_F N$  je nulová a můžeme ji tedy libovolně odečíst

$$\begin{aligned} C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} &= \int_0^\infty dE E \mathcal{D}(E) \frac{\partial f}{\partial T}, \\ 0 = E_F \frac{\partial N}{\partial T} &= \int_0^\infty dE E_F \mathcal{D}(E) \frac{\partial f}{\partial T}. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Odečtením obou řádků dostaneme měrné teplo elektronů ve tvaru

$$C_{el} = \int_0^\infty dE (E - E_F) \mathcal{D}(E) \frac{\partial f}{\partial T}. \quad (6.18)$$

Z obr. 6.4 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

$$C_{el} = \mathcal{D}(E_F) \int_0^\infty dE (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T}. \quad (6.19)$$

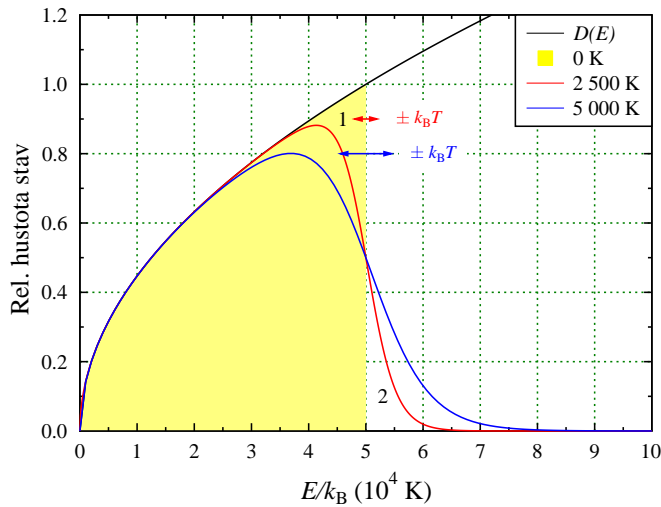
Pokud dosadíme derivaci Fermiho-Diracovy rozdělovací funkce, která jediná závisí na teplotě, získáme finální vztah

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T. \quad (6.20)$$

<sup>3</sup>Porovnejte s (5.1) pro fonony.

Na tomto místě je výhodné dosadit za hustotu stavů vztah (6.14). Tak můžeme získat pro měrné teplo alternativní výraz daný vynásobením několika konstant

$$C_{\text{el}} = \frac{1}{2}\pi^2 \frac{Nk_B^2 T}{E_F} = \frac{1}{2}\pi^2 Nk_B \frac{T}{T_F}. \quad (6.21)$$



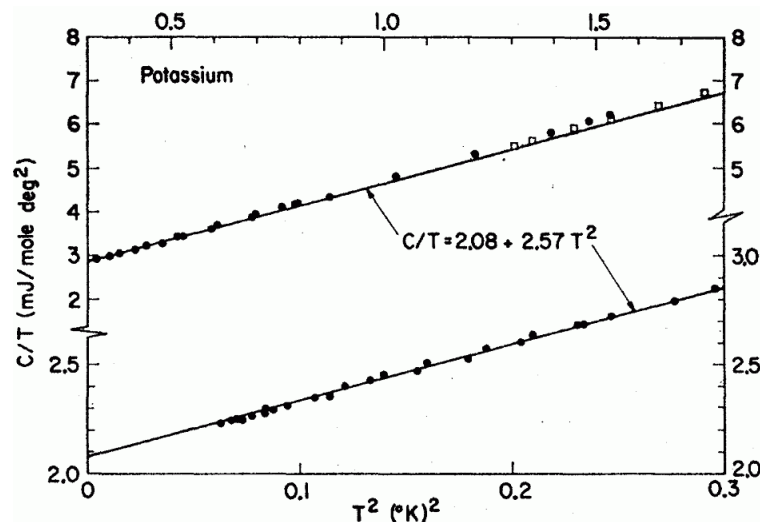
Obr. 6.4: Černá čára představuje hustotu stavů 3D plynu volných elektronů jako funkci energie. Žlutá oblast představuje zaplněné stavy při absolutní nule s typickou Fermiho teplotou pro kovy  $T_F = 5 \times 10^4$  K. Červená a modrá čára ukazují obsazení stavů pro dvě zvolené teploty  $T \ll T_F$ . Šířka oblasti  $\pm k_B T$  je zobrazena barevnou šipkou. Při zvyšování teploty se elektrony excitují z oblasti 1 do oblasti 2.

### 6.6.1 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. 5.1: Debyeova teplota)). V této oblasti můžeme sečíst příspěvky od elektronů (6.21) a od mřížky (5.10). Experimentální měrné teplo pro tři alkalické kovy publikovali W.H. Lien a N.E. Phillips<sup>4</sup> v roce 1963, viz obr. 6.5. Ukázali, že je zde vhodné graficky vykreslit funkci  $C/T$  v závislosti na  $T^2$ :

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2. \quad (6.22)$$

Tato lineární funkce má směrnici  $A$  a na ose hodnot vytíná úsek rovný  $\gamma$ .



Obr. 6.5: Experimentální měrné teplo draslíku za teplot blízko absolutní nuly.

<sup>4</sup>W.H. Lien a N.E. Phillips, „Low-temperature heat capacities of potassium, rubidium, and cesium“, Phys. Rev. **133**, A1370 (1963).

Dosažením Fermiho teploty do (6.21) můžeme odvodit teoretický vztah pro koeficient  $\gamma$ . Pro kov s valencí  $Z^*$  tak dostaneme

$$\gamma = \frac{1}{2} \pi^2 \frac{Z^* R}{T_F} = 2.52 \times 10^{-4} Z^* r_s^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2} \quad [\text{pro } r_s \text{ v } \text{\AA}],$$

kde univerzální plynová konstanta  $R = k_B N_A = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Například pro draslík s  $r_s = 2.57 \text{ \AA}$  dostaneme  $\gamma = 1.66 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ .

Experimentálně získaná data funkce (6.22) 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  $m_{\text{th}}$ . Podle vztahu (6.11) je  $\gamma \propto m_{\text{th}}$ . Pomocí této efektivní hmotnosti lze korigovat tři nejdůležitější efekty, které jsme zatím zanedbávali:

1. Interakce vodivostních elektronů se statickou periodickou mřížkou. Elektronové se pohybují ve vodivostním energetickém pásmu 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.

## 6.7 Tepelná vodivost kovů

V kapitole 5 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  $K = \frac{1}{3} C v l$ . Pro elektrony využijeme měrné teplo podle (6.21) a Fermiho energii podle  $E_F = \frac{1}{2} m v_F^2$ . Za rychlost dosadíme  $v_F$  a pro střední volnou dráhu použijeme  $l = v_F \tau$ , kde časová konstanta  $\tau$  je relaxační doba. Takto dostaneme tepelnou vodivost

$$K_{\text{el}} = \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{2} \pi^2 n \frac{k_B^2 T}{\frac{1}{2} m v_F^2} \right] v_F v_F \tau = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3m}. \quad (6.23)$$

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

$$l(300 \text{ K}) \approx 3 \text{ } \mu\text{m}, \quad l(4 \text{ K}) \approx 3 \text{ mm}.$$

Pokud vezmeme na zřetel, že při srážkách mohou interagovat pouze elektrony blízko Fermiho meze, můžeme odhadnout nízkoteplotní relaxační dobu tohoto vzorku mědi:  $\tau = l/v_F \approx 2 \text{ ns}$ .

## 6.8 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  $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}$

$$\vec{F} = -e\vec{E} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}. \quad (6.24)$$

Představuje-li systém obsazených elektronových hladin v čase  $t = 0$  Fermiho koule se středem v centru  $k$ -prostoru, bude se tato koule s časem posouvat podle vztahu, který dostaneme integrací (6.24)

$$\vec{k}(t) - \vec{k}(0) = -\frac{e\vec{E}t}{\hbar}. \quad (6.25)$$

V souladu s Drudeho modelem předpokládáme, že posun Fermiho koule je ve stacionárním stavu omezen relaxační dobou  $\tau$  (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

$$\delta\vec{k} = -\frac{e\vec{E}\tau}{\hbar} \quad \Rightarrow \quad \vec{v} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m}. \quad (6.26)$$

Známe-li střední rychlost elektronů, můžeme snadno dopočítat elektrický proud. Pokud je hustota elektronů  $n$ , bude mít hustota proudu tvar

$$\vec{j} = n(-e)\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}. \quad (6.27)$$

Pokud si vezmeme standardní tvar Ohmova zákona,  $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ , hned získáme vztah pro měrnou elektrickou vodivost

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (6.28)$$

Měrný elektrický odpor je převrácenou hodnotou vodivosti,  $\rho = 1/\sigma$ .

### 6.8.1 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 ( $\tau_L$ ). Kmity mřížky způsobují neperiodičnost krystalové mřížky. Při teplotách kapalného helia je ale obsazení fononů zanedbatelné a dominantní relaxační proces je rozptýl na nečistotách a poruchách mřížky ( $\tau_i$ ). 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.

## 6.9 Pohyb v magnetickém poli

Rovnici (6.24) popisující elektron, na který působí vnější síla, můžeme přepsat na pohybovou rovnici pro posuv Fermiho koule  $\delta\vec{k}$

$$\hbar \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta\vec{k} = \vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (6.29)$$

Jako vnější sílu jsme použili Lorentzovu sílu<sup>5</sup>. Vztah pro hybnost ( $m\vec{v} = \hbar\delta\vec{k}$ ) nám umožní přejít od vlnového vektoru k rychlosti v reálném prostoru

$$m \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{v} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (6.30)$$

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 запиšeme pro všechny tři složky

$$\begin{aligned} m \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x &= -e(E_x + v_y B), \\ m \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y &= -e(E_y - v_x B), \\ m \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_z &= -eE_z. \end{aligned} \quad (6.31)$$

<sup>5</sup>Hendrik Antoon Lorentz je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1902.

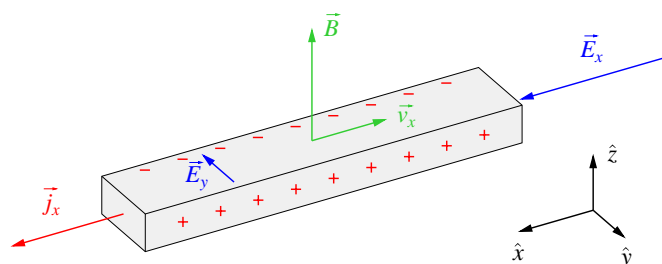
V obecném případě nemůžeme jednoduše zanedbat časové derivace, neboť vlivem vnějších polí se bude měnit velikost a směr rychlosti elektronu. Formální zanedbání časových derivací, které používá ve své knize C. Kittel [1, 2] sice vede ke správnému výsledku, ale je těžko obhajitelné. Správné odvození je 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*

$$\omega_c = \frac{v}{r} = \frac{eB}{m}.$$

### 6.9.1 Hallův jev



Obr. 6.6: 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. 6.6, kdy dojde k ustálení stacionárního režimu. V tomto případě jsou skutečně všechny časové derivace v (6.31) nulové. Řešení třetího řádku je triviální  $v_z = 0$ . S využitím stacionární podmínky  $v_y = 0$  získáme z prvního řádku (6.31)

$$v_x = -\frac{e\tau}{m} E_x.$$

To dosadíme do druhého řádku (6.31) a dostaneme výraz

$$E_y = v_x B = -\frac{e\tau}{m} E_x B. \quad (6.32)$$

Nyní si definujme *Hallův koeficient*

$$R_H \equiv \frac{E_y}{j_x B} = \frac{E_y}{\sigma E_x B}. \quad (6.33)$$

Do čitatele dosadíme vztah (6.32) a do jmenovatele (6.28). Většina parametrů se pokráčí a získáme tak velmi důležitý vztah

$$R_H = -\frac{1}{ne}. \quad (6.34)$$

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  $R_H = 1/\tilde{q}n$ . 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.

## 6.10 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 (6.23) a (6.28) odvozené v předešlých odstavcích a vyjádříme si podíl obou vodivostí

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau / 3m}{n e^2 \tau / m} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T = \mathcal{L} T. \quad (6.35)$$

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

$$\mathcal{L} = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}.$$

Experimentálně získané hodnoty  $\mathcal{L}$  při teplotě 0°C jsou velmi blízké této teoretické hodnotě, jak ukazuje tab. 6.2. Tuto shodu experimentu s teoretickou předpovědí považoval Lorentz za potvrzení použitelnosti teorie volných elektronů pro popis základních vlastností kovů.

Tab. 6.2: Experimentálně měřené Lorentzovo číslo některých kovů při teplotě 0°C. Data byla převzata z [2].

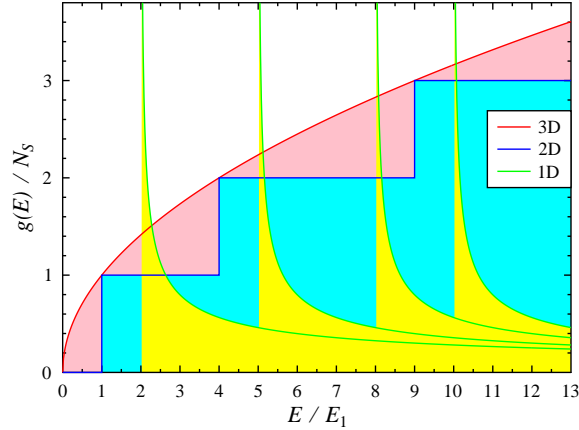
Prvek	$\mathcal{L}$ [ $10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ ]
Ag	2.31
Au	2.35
Cd	2.42
Cu	2.23
Pb	2.47
Pt	2.51
W	3.04
Zn	2.31

## 6.11 Příklady

### Př. 6.1: Vliv dimenze na hustotu stavů:

V této kapitole byl odvozen vztah (6.13) 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. 6.7.



Obr. 6.7: Výpočet hustoty stavů elektronů pro různé dimenze.

Řešení:

$$\begin{aligned}
 3D : \quad g_{3D} &= \frac{\mathcal{D}_{3D}}{V_{\text{ck}}} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}; \\
 2D : \quad g_{2D} &= \frac{\mathcal{D}_{2D}}{S} = \frac{m}{\pi\hbar^2} = N_s; \\
 1D : \quad g_{1D} &= \frac{\mathcal{D}_{1D}}{L} = \sqrt{\frac{2m}{\pi^2\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E}}.
 \end{aligned}$$

### Př. 6.2: Fermiho parametry kovů:

S využitím tabulky 6.1 a vztahu (6.1) vypočítejte parametry krystalů kovu sodíku a mědi ( $n$ ,  $k_F$ ,  $v_F$ ,  $E_F$ ,  $T_F$ ).

### Př. 6.3: Převody Hallova koeficientu:

Hallův koeficient se v soustavě SI vypočítá podle vztahu  $R_H^{\text{SI}} = -1/ne$ . V některých pracích se používají jednotky CGS, v nichž se ale Hallův koeficient spočítá podle vztahu  $R_H^{\text{CGS}} = -1/nec$ . Ukažte, že poměr obou hodnot pro daný materiál musí splňovat rovnost:  $R_H^{\text{SI}}/R_H^{\text{CGS}} = 9.0 \times 10^{13}$ .

Nápověda: Pozor, v jednotkách CGS je náboj elektronu roven  $e = 4.803 \times 10^{-10}$  esu.

### Př. 6.4: Kinetická energie elektronového plynu:

Ukažte, že kinetická energie 3D elektronového plynu  $N$  volných elektronů při teplotě 0 K je  $U_0 = \frac{3}{5}NE_F$ , neboli střední kinetická energie jednoho elektronu je rovna  $\frac{3}{5}E_F$ . [Kittel, str. 186, př. 1](#)

Nápověda:

$$U_0 = \int_0^{k_F} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \frac{2(4\pi k^2)}{(2\pi/L)^3} dk.$$



**Př. 6.5: Tlak elektronového plynu:**

Ukažte že závislost tlaku na objemu elektronového plynu z předešlé úlohy lze zapsat jako  $p = \frac{2}{3}U_0/V_{\text{ck}}$ . [Kittel, str. 186, př. 2](#)

**Nápověda:** Pracujte s objemem obsahujícím jeden elektron  $V_1 = z^3 = V_{\text{ck}}/N$ . Tato podmínka definuje hranu krychle  $z$  právě s jedním elektronem. Spočítejte tlak na stěnu této krychle jako

$$p = \frac{(\text{změna hybnosti})}{(\text{čas})(\text{plocha})}.$$

**Př. 6.6: Chemický potenciál v 2D případě:**

Odvoďte vztah pro tepelnou závislost chemického potenciálu pro 2D Fermiho plyn volných elektronů

$$\mu(T) = k_B T \ln(e^{E_F/k_B T} - 1).$$

Využijte konstantní hustotu stavů pro 2D případ z příkladu 6.1. [Kittel, str. 186, př. 3](#)

**Př. 6.7: Frekvenční závislost elektrické vodivosti:**

Využijte vztah pro driftovou rychlost  $m(dv/dt + v/\tau) = -eE$  a ukažte, že vodivost při frekvenci budícího elektrického pole  $\omega$  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](#)

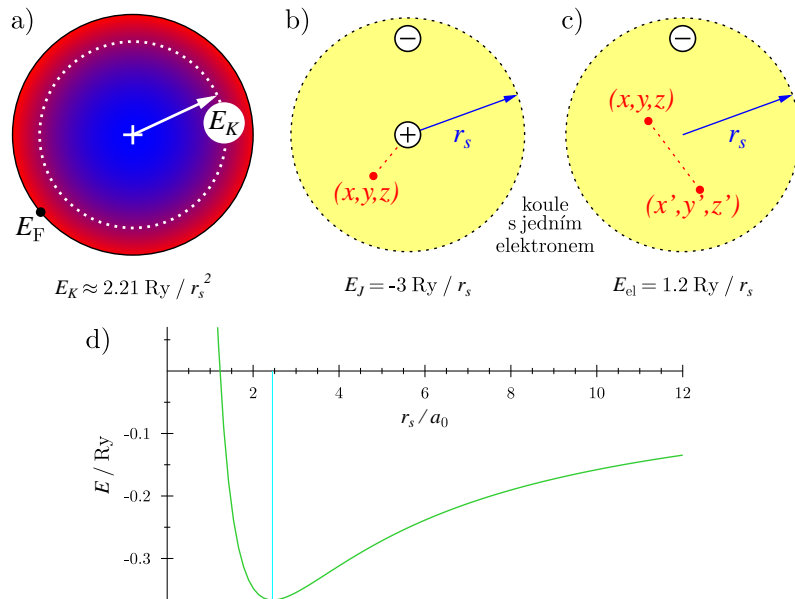
**Př. 6.8: Kohezní energie Fermiho plynu volných elektronů:\***

Spočítejte kohezní energii kovu s jedním vodivostním elektronem na atom. Použijte bezrozměrné jednotky: Wignerův poloměr  $r_s$  v jednotkách Bohrova poloměru  $a_B$  a energii v jednotkách Rydberg [Ry]

$$a_B = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad \text{Ry} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Postupujte podle schématu na obr. 6.8 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. 6.8: 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  $E_{\text{el}} = (6/5)Ry/r_s$ .

(d) Celková energie  $E = E_K + E_J + E_{\text{el}}$ . Ukažte, že tato závislost energie umožňuje vznik stabilnímu krystalu kovu s minimální energií pro  $r_s = 2.45 a_B$ .

[Kittel, str. 187, př. 8](#)

**Řešení:**  $E(r_s = 2.45) \approx 4.98 \text{ eV}$

**Př. 6.9: Maximální povrchový odpor:**

Uvažujme čtverec kovu o straně  $L$  a tloušťce ( $d \ll L$ ) s elektrickým měrným odporem  $\rho$ . 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 (6.28), předpokládejte, že relaxační doba je daná srážkami na tloušťce vzorku  $\tau \approx d/v_F$ . Uvažujme co nejúžší (jednoatomární) vrstvu s tloušťkou odpovídající  $d = r_s$ . Spočítejte maximální povrchový odpor  $R_{\square}$ .

**Řešení:** Po dosazení vyjde  $R_{\square} \approx \hbar/e^2 = 4.1 \text{ k}\Omega$ .



Pásová struktura zeber na pozici:  $50^{\circ}25'52.798''\text{N}$ ,  $15^{\circ}47'51.410''\text{E}$ .

# Kapitola 7

## Energetické pásy

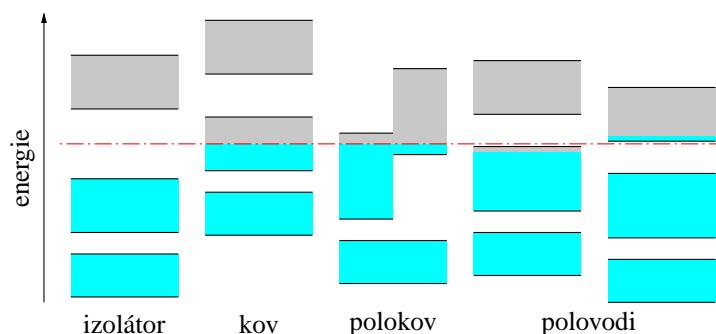
### Obsah kapitoly

7.1	Periodický potenciál . . . . .	89
7.2	Blochův teorém . . . . .	89
7.3	Ústřední rovnice . . . . .	90
7.4	Kvazihybnost . . . . .	91
7.5	Vlastnosti Blochových funkcí . . . . .	92
7.6	Řešení ústřední rovnice v 1D . . . . .	92
7.6.1	Řešení na hraně Brillouinovy zóny . . . . .	92
7.6.2	Řešení v blízkosti hrany Brillouinovy zóny . . . . .	93
7.7	Přiblížení 3D prázdné mřížky . . . . .	93
7.8	Řešení modelových úloh . . . . .	94
7.8.1	Kronigův-Penneyův model ze Schrödingerovy rovnice . . . . .	94
7.8.2	Kronigův-Penneyův model pomocí ústřední rovnice . . . . .	96
7.9	Poznámky k pásové struktuře . . . . .	97
7.10	Metoda těsné vazby . . . . .	98
7.11	Příklady . . . . .	102

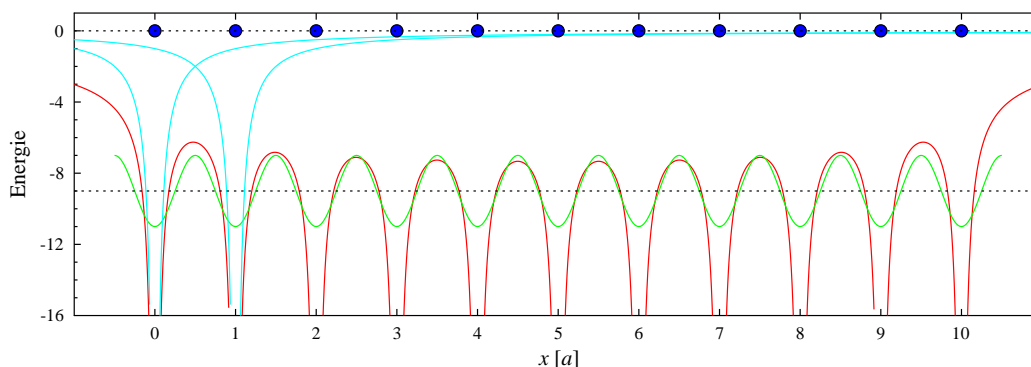
V předchozí kapitole jsme probrali model volných elektronů, který dokáže vysvětlit mnoho vlastností kovů. Tento naivní model ovšem neumožňuje objasnit některé složitější jevy jako:

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  $10^{-10} \Omega\text{cm}$  a pro dobré izolátory  $10^{22} \Omega\text{cm}$ . Pro vysvětlení tohoto fenoménu je třeba popsat pásovou strukturu energetických stavů elektronů v pevné látce, kterou schematicky zobrazuje obr. 7.1. Smyslem této kapitoly je popsat a pochopit tento obrázek.



Obr. 7.1: Schéma typické pásové struktury látek.



Obr. 7.2: Typický příklad krystalického potenciálu podél 1D řetízku deseti atomových jader zobrazených modrými kolečky podél osy  $\hat{x}$ . 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 kosinus.

## 7.1 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,

$$\boxed{H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = E\psi.} \quad (7.1)$$

Vlastní stavy energie můžeme zapsat jako vlastní stavy operátoru translace.

## 7.2 Blochův teorém

Švýcarský fyzik F. Bloch<sup>1</sup> 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.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (7.2)$$

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 jsou ale významem vzájemně ekvivalentní. Ze vztahu (7.2) přímo plyne druhý zápis Blochovy vlnové funkce

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (7.3)$$

<sup>1</sup>Felix Bloch je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1952.

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. 5.1).

### 7.3 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

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (7.4)$$

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

$$U_{\vec{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{\text{buňka}} dV e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}). \quad (7.5)$$

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  $\psi$  musí splňovat Bornovy-von Karmanovy okrajové podmínky, je možné zapsat tuto funkci jako rozvoj do rovinných vln splňujících tyto okrajové podmínky

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}. \quad (7.6)$$

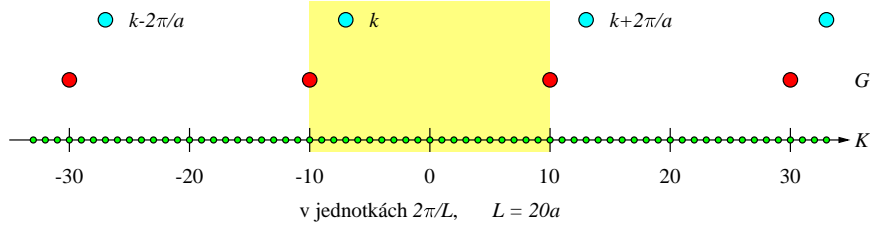
Suma se provádí přes vlnové vektory  $\vec{K}$ , které zahrnují vlnový vektor  $\vec{k}$  a všechny jeho repliky získané posunutím do dalších BZ,  $\vec{K} = \vec{k} + \vec{G}$ , jak to ukazuje obr. 7.3.

Nyní dosadíme rozvoje (7.4) a (7.6) do Schrödingerovy rovnice (7.1). Takto získáme výraz

$$\sum_{\vec{K}} \frac{\hbar^2}{2m} K^2 C(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{K}} U_{\vec{G}} C(\vec{K}) e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = E \sum_{\vec{K}} C(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}. \quad (7.7)$$

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 sumu přes  $\vec{K}$  a exponenciálu 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

$$\boxed{(\lambda_k - E)C(\vec{k}) + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) = 0, \quad \lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.} \quad (7.8)$$



Obr. 7.3: 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  $G$ .

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

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{i(\vec{k} - \vec{G}) \cdot \vec{r}}. \quad (7.9)$$

Z tohoto zápisu je zřejmé, že periodickou část Blochovy funkce lze získat podle

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}. \quad (7.10)$$

Důkaz toho, že tato funkce je skutečně periodická s periodou krystalové mřížky, je triviální, a proto ho přenechme čtenáři jako cvičení.

## 7.4 Kvazihybnost

Nyní bychom se měli zamyslet nad významem vlnového vektoru  $\vec{k}$ , který vystupuje v definici Blochových vlnových funkcí.

1. Z výrazu (7.3) plyne, že Blochovy vlnové funkce jsou vlastními stavy operátoru mřížkové translace  $\mathbf{T}_{\vec{T}}$  s vlastní hodnotou danou fázovým faktorem  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}}$ .
2. V limitě nulového potenciálu se ústřední rovnice (7.8) redukuje na výraz  $(\lambda_k - E)C(\vec{k}) = 0$ . Řešením jsou standardní rovinné vlny s odpovídajícím tvarem  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ , 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

$$\vec{F} = \frac{d}{dt}(\hbar\vec{k}).$$



## 7.5 Vlastnosti Blochových funkcí

Pokud dosadíme Blochovu vlnovou funkci ve tvaru (7.9) do Schrödingerovy rovnice (7.1), můžeme zjistit obecné vlastnosti řešení, které tyto funkce splňují. Schrödingerova rovnice po zkrácení exponenciely získá tvar

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta + 2i\vec{k} \cdot \nabla - k^2) + U(\vec{r})\right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (7.11)$$

kde  $\Delta = (d^2/dx^2 + d^2/dy^2 + d^2/dz^2)$  označuje Laplaceův operátor. Díky symetrii při komplexním sdružení zjistíme, že musí platit

$$u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) = u_{-\vec{k}}(\vec{r}), \quad E(\vec{k}) = E(-\vec{k}), \quad E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}).$$

Energetické spektrum je tedy periodické. Závislosti získané v nějaké vyšší Brillouinově zóně lze jednoduše posunout do 1.BZ. Tomuto zobrazení energetických páسů 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*.

## 7.6 Řešení ústřední rovnice v 1D

V této sekci budeme hledat řešení 1D ústřední rovnice

$$(\lambda_k - E)C(k) + \sum_G U_G C(k - G) = 0, \quad \lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (7.12)$$

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. 7.2)

$$U(x) = U_g e^{igx} + U_g e^{-igx}, \quad g = \frac{2\pi}{a}.$$

Zapišeme si část determinantu, který budeme dále řešit za různých podmínek

$$\det \begin{vmatrix} (\lambda_{k-2g} - E) & U_g & 0 & 0 & 0 \\ U_g & (\lambda_{k-g} - E) & U_g & 0 & 0 \\ 0 & U_g & (\lambda_k - E) & U_g & 0 \\ 0 & 0 & U_g & (\lambda_{k+g} - E) & U_g \\ 0 & 0 & 0 & U_g & (\lambda_{k+2g} - E) \end{vmatrix}. \quad (7.13)$$

### 7.6.1 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  $\lambda$  získáme energii pro volný elektron na hraně pásu,  $E_1 = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$ . Z ústřední rovnice (7.12) nám vyjde determinant matice  $2 \times 2$ , který se má rovnat nule

$$\det \begin{vmatrix} E_1 - E & U_g \\ U_g & E_1 - E \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_{\pm} = E_1 \pm U_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \pm U_g. \quad (7.14)$$

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

$$\psi_{\pm}(x) = e^{i\pi x/a} \pm e^{-i\pi x/a}.$$



## 7.6.2 Řešení v blízkosti hrany Brillouinovy zóny

Nyní budeme hledat řešení v těsné blízkosti hranice Brillouinovy zóny. Hledaná vlnová funkce má tvar

$$\psi(x) = C(k) e^{ikx} + C(k-g) e^{i(k-g)x}. \quad (7.15)$$

Pro tento případ zapíšeme dva řádky ústřední rovnice a z nich pak sestavíme determinant

$$\left. \begin{array}{l} (\lambda_k - E)C(k) + U_g C(k-g) = 0 \\ U_g C(k) + (\lambda_{k-g} - E)C(k-g) = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \det \begin{vmatrix} \lambda_k - E & U_g \\ U_g & \lambda_{k-g} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (7.16)$$

Řešení determinantu nám dá kvadratickou rovnici, která má dvě řešení

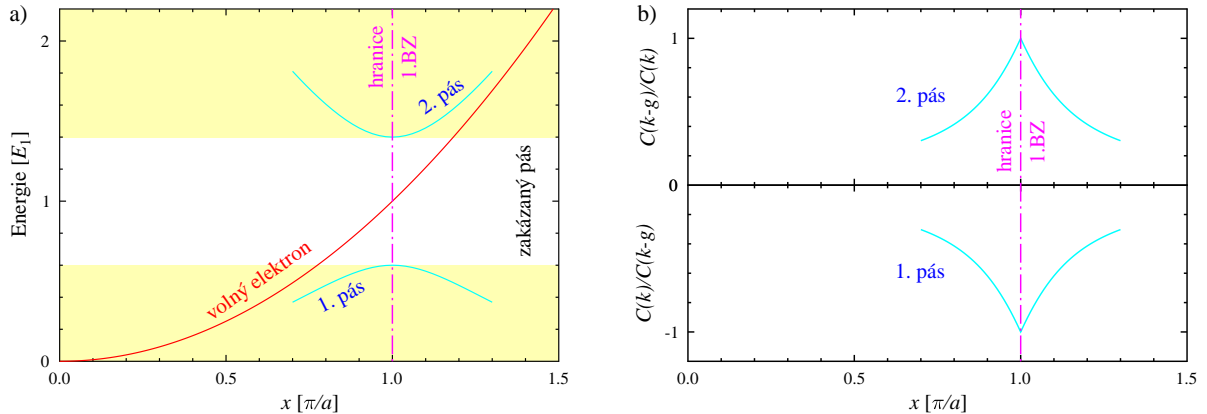
$$E_{\pm} = \frac{\lambda_{k-g} + \lambda_k}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda_{k-g} - \lambda_k}{2}\right)^2 + U_g^2}.$$

Což přepíšeme v jednotkách vzdálenosti od hrany BZ,  $k = \frac{\pi}{a} + \xi$ ,

$$E_{\pm}(\xi) = E_1 + \frac{\hbar^2 \xi^2}{2m} \pm \sqrt{4E_1 \frac{\hbar^2 \xi^2}{2m} + U_g^2} \approx E_1 + \frac{\hbar^2 \xi^2}{2m} \pm U_g \left(1 + 2 \frac{E_1}{U_g^2} \frac{\hbar^2 \xi^2}{2m}\right), \quad (7.17)$$

kde  $E_1 = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$ .

Tento výsledek je graficky znázorněn na obr. 7.4. 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 7.4 a) ukazuje, jak se na hraně 1.BZ vytvoří zakázaný pás šířky  $2U_g$ . První i druhý pás mají na tomto místě extrém. Obrázek 7.4 b) ukazuje přelévání podílu koeficientů  $C$  v blízkosti hranice zóny.



Obr. 7.4: 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 (7.17). Pásy povolených energií jsou podbarveny žlutě. b) Podíl koeficientů  $C$  pro oba pásy.

## 7.7 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:  $\xi_x = k_x / (\pi/a)$ ,  $\varepsilon = E/E_1$

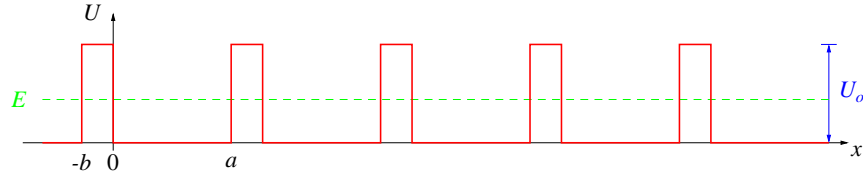
$$\varepsilon = (\xi_x - 2i)^2 + (\xi_y - 2j)^2 + (\xi_z - 2k)^2, \quad i, j, k \dots \text{celá čísla.}$$

Výsledky tohoto modelu pro SC mřížku jsou zobrazeny v následujících obrázcích:

- (P0. 7.1: Schéma směrů a bodů v reciproké mřížce ke krystalu SC).
- (P0. 7.2: Redukované energetické schéma).

## 7.8 Řešení modelových úloh

### 7.8.1 Kronigův-Penneyův model ze Schrödingerovy rovnice



Obr. 7.5: Kronigův-Penneyův potenciál pevné látky jako periodické uspořádání obdélníkových jam.

R. de L. Kronig a W.G. Penney<sup>2</sup> 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. 7.5. 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 $0 < x < a$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$	$\psi = A e^{i\alpha x} + B e^{-i\alpha x}$	$E = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}$
v bariéře $-b < x < 0$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U_o \psi = E\psi$	$\psi = C e^{\beta x} + D e^{-\beta x}$	$U_o - E = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m}$

Kvantování dostaneme z okrajových podmínek. První dvě podmínky vycházejí ze spojitosti  $\psi$  a  $d\psi/dx$  v bodě  $x = 0$ . Zde navážeme řešení zleva a zprava,

$$A + B = C + D,$$

$$i\alpha A - i\alpha B = \beta C - \beta D.$$

Dále využijeme blochovskou podmínku  $\psi(-b) = \psi(a) e^{-ik(a+b)}$  pro navázání řešení v bodě  $x = -b$  s řešením v bodě  $x = a$ ,

$$A e^{i\alpha a} e^{-ik(a+b)} + B e^{-i\alpha a} e^{-ik(a+b)} = C e^{-\beta b} + D e^{\beta b},$$

$$i\alpha A e^{i\alpha a} e^{-ik(a+b)} - i\alpha B e^{-i\alpha a} e^{-ik(a+b)} = \beta C e^{-\beta b} - \beta D e^{\beta b}$$

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:

$$\det \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta \\ e^{i\alpha a} e^{-ik(a+b)} & e^{-i\alpha a} e^{-ik(a+b)} & -e^{-\beta b} & -e^{\beta b} \\ i\alpha e^{i\alpha a} e^{-ik(a+b)} & -i\alpha e^{-i\alpha a} e^{-ik(a+b)} & -\beta e^{-\beta b} & \beta e^{\beta b} \end{vmatrix} = 0. \quad (7.18)$$

Pro zjednodušení zápisu je vhodné zavést následující substituci

$$x = \alpha a, \quad y = \beta b, \quad z = k(a + b).$$

Pozor:  $x, y, z$  použité odsud až po (7.20) nejsou souřadnice! Determinant (7.18) se nám zjednoduší na

$$\det \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta \\ e^{ix} e^{-iz} & e^{-ix} e^{-iz} & -e^{-y} & -e^y \\ i\alpha e^{ix} e^{-iz} & -i\alpha e^{-ix} e^{-iz} & -\beta e^{-y} & \beta e^y \end{vmatrix} = 0. \quad (7.19)$$

Determinant budeme počítat jako determinant  $(2 \times 2)$  z prvních dvou řádků krát determinant  $(2 \times 2)$  z dalších dvou řádků. Permutací všech kombinací sloupců dostaneme šest členů, které si můžeme zapsat pro přehlednost do tabulky

<sup>2</sup>R. de L. Kronig, W.G. Penney, Proc. Roy. Soc. (London) **A130**, 499 (1930).

+(1, 2)	$(-2i\alpha)(-2\beta)$	$= 4i\alpha\beta$
-(1, 3)	$-\beta^2 e^{-iz} (e^{-ix} - e^{ix})(-e^y + e^{-y})$	$= -4i\beta^2 e^{-iz} \sin(x) \sinh(y)$
+(1, 4)	$-\beta i\alpha e^{-iz} (e^{-ix} + e^{ix})(e^y + e^{-y})$	$= -4i\alpha\beta e^{-iz} \cos(x) \cosh(y)$
+(2, 3)	$\beta i\alpha e^{-iz} (e^{-ix} + e^{ix})(-e^y - e^{-y})$	$= -4i\alpha\beta e^{-iz} \cos(x) \cosh(y)$
-(2, 4)	$-(i\alpha)^2 e^{-iz} (-e^{-ix} + e^{ix})(e^y - e^{-y})$	$= 4i\alpha^2 e^{-iz} \sin(x) \sinh(y)$
+(3, 4)	$e^{-2iz} (-2i\alpha)(-2\beta)$	$= 4i\alpha\beta e^{-2iz}$

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

$$4i\alpha\beta(1 + e^{-2iz}) - 4i e^{-iz} [(\beta^2 - \alpha^2) \sin(x) \sinh(y) + 2\alpha\beta \cos(x) \cosh(y)] = 0.$$

Rovnici upravíme na

$$\begin{aligned} \alpha\beta(e^{iz} + e^{-iz}) &= (\beta^2 - \alpha^2) \sin(x) \sinh(y) + 2\alpha\beta \cos(x) \cosh(y) \\ \Rightarrow \cos(z) &= \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin(x) \sinh(y) + \cos(x) \cosh(y). \end{aligned} \quad (7.20)$$

Nyní dosadíme zpět za zkratky  $x, y, z$  odpovídající hodnoty

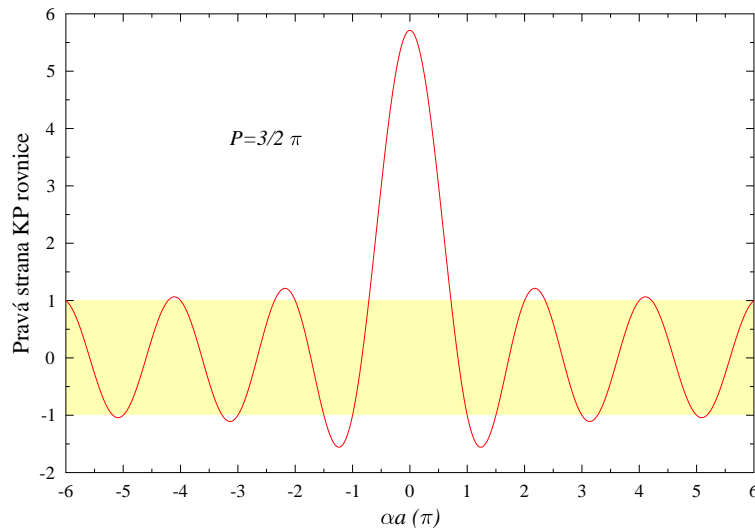
$$\cos(k(a+b)) = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin(\alpha a) \sinh(\beta b) + \cos(\alpha a) \cosh(\beta b). \quad (7.21)$$

Toto je tedy přesné řešení Kronigova-Penneyova modelu bez jakýchkoliv aproximací. Pro názornost provedeme nyní limitu pro tenkou nekonečně vysokou bariéru ( $b \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty$ ). Limita se provede tak, aby zůstal konečný součin  $P = \frac{1}{2}ab\beta^2$ :

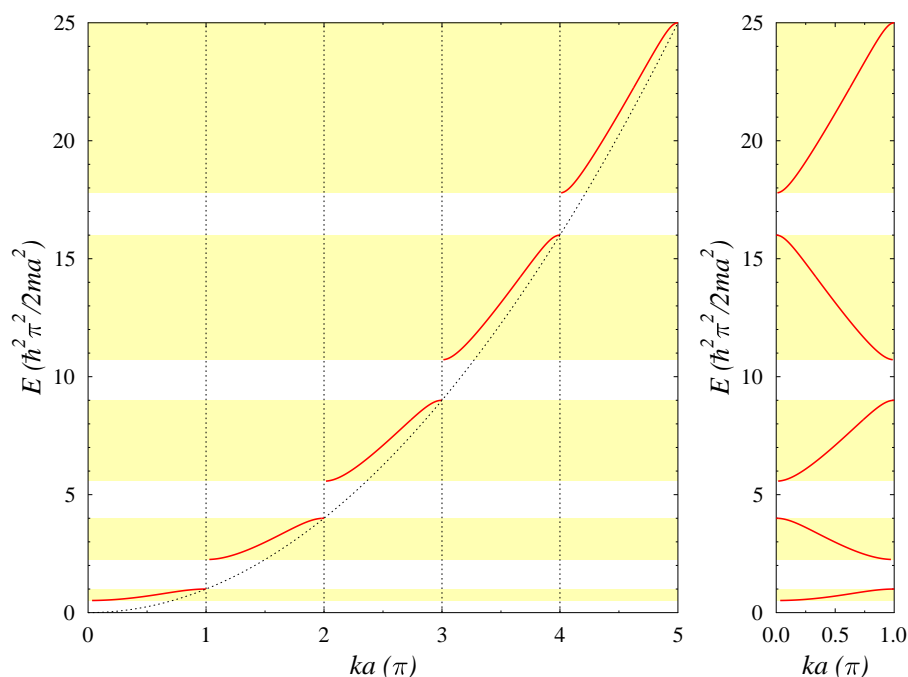
$$\begin{aligned} \cosh(\beta b) &\rightarrow 1, \\ \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) &\rightarrow \frac{\beta^2}{2\alpha\beta} (\beta b) = \frac{\beta^2 b}{2\alpha} = \frac{P}{\alpha a}. \end{aligned}$$

V uvedené limitě dostaneme tedy finální vztah pro KP model

$$\cos(ka) = \frac{P}{\alpha a} \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a). \quad (7.22)$$



Obr. 7.6: Pravá strana rovnice (7.22).



Obr. 7.7: Dovolené energetické pásy jsou naznačeny žlutě. Vlevo rozšířené pásové schéma, vpravo redukované pásové schéma.

Pro  $P = \frac{3}{2}\pi$  dostaneme pravou stranu jako funkci  $\alpha a$ , jak ukazuje obr. 7.6. 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. 7.7.

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  $P \rightarrow \infty$  dostaneme izolované jámy  $\Rightarrow$  čárové spektrum.
- Pro  $P \rightarrow 0$  zmizí vázané stavy v jámě  $\Rightarrow$  volný elektron.
- Nespojivosti energie, zakázané pásy vznikají v bodech vyšší symetrie

$$k = \pm n(\pi/a), \quad n = 1, 2, \dots$$

- Derivace energetické závislosti pásu na hraně BZ je nulová,

$$\left. \frac{dE}{dk} \right|_{0, \pm \frac{\pi}{a}} = 0.$$

- 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.

## 7.8.2 Kronigův-Penneyův model pomocí ústřední rovnice

Nabízí se samozřejmě otázka: Můžeme získat vztah (7.22) řešením ústřední rovnice? A bylo by skutečně triviální, 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<sup>3</sup>.

Vlnovou funkci hledáme ve tvaru (7.4). Potenciál (7.6) budeme rovnou uvažovat s úzkými bariérami ve tvaru  $\delta$ -funkcí,

$$U(x) = Aa \sum_{s=0}^N \delta(x - sa).$$

<sup>3</sup>Surjit Singh, „Kronig-Penney model in reciprocal lattice space“, Am. J. Phys. **51**, 179 (1983).

Potenciál dosadíme do ústřední rovnice (7.12). Pro koeficienty rozvoje potenciálu dostaneme přímou integrací  $U_G = A$ , a to pro všechny vektory reciproké mřížky  $G = 2\pi n/a$ ,

$$(\lambda_k - E)C(k) + A \sum_n C(k - 2\pi n/a) = 0. \quad (7.23)$$

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 (7.23) upravíme na tvar

$$C(k) = -\frac{f(k)2mA/\hbar^2}{k^2 - \alpha^2}, \quad \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (7.24)$$

Tuto rovnici můžeme přepsat pro posunutý vlnový vektor  $k \rightarrow k - 2\pi n/a$ . 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 (7.22). Musíme pouze sjednotit konstanty zavedené v obou metodách výpočtu následovně:  $P = mAa^2/\hbar^2$ .

## 7.9 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 páسů (kovy alkalických zemin). Na konci této kapitoly se tedy vracíme zpět k obr. 7.1, který by měl být nyní zcela jasný. Popis tohoto obrázku je dobrým cvičením a čtenáři ho vřele doporučuji.

## 7.10 Metoda těsné vazby

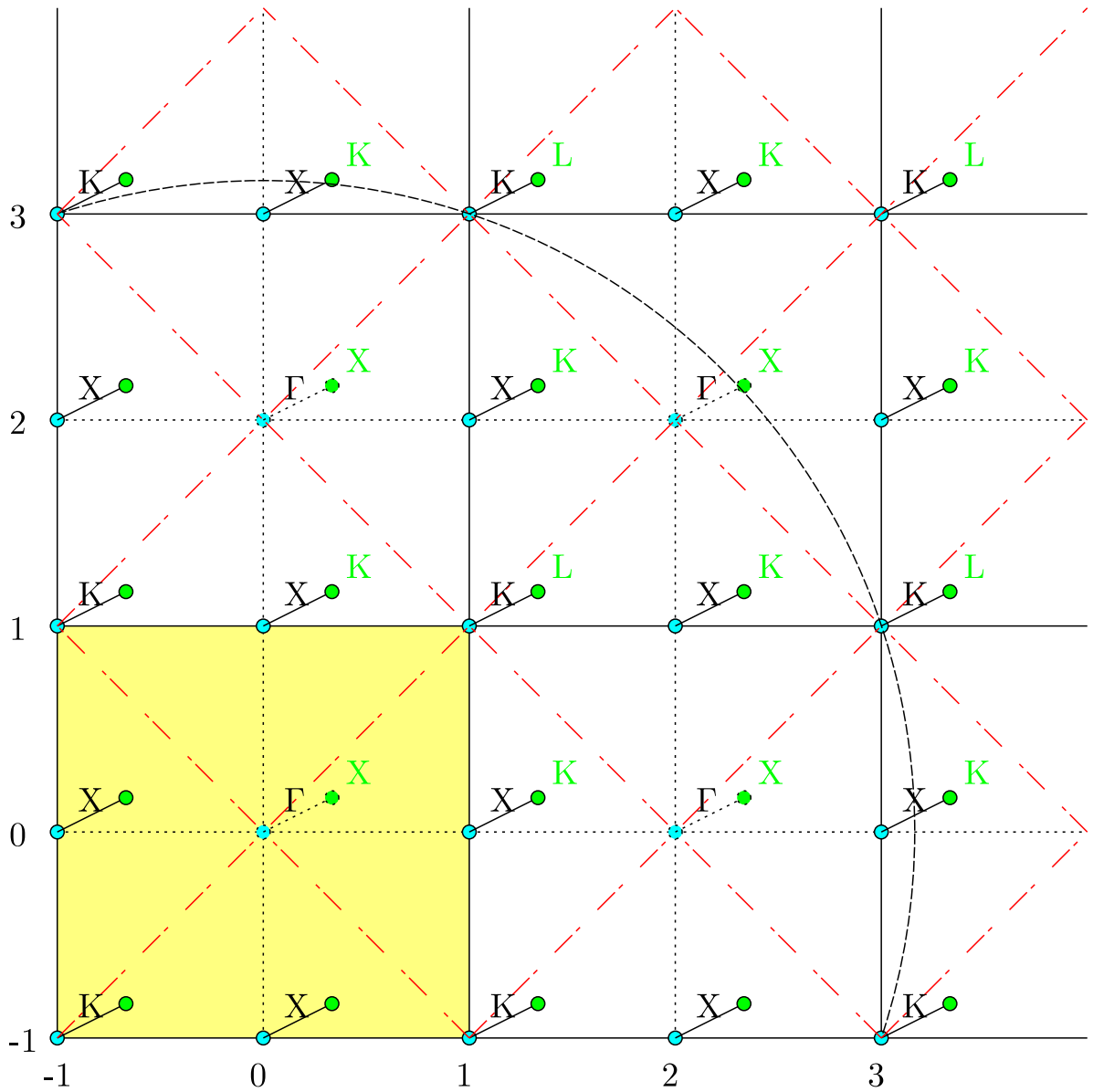
Pokud předpokládáme slabé interakce mezi atomy krystalu, můžeme využít k vytvoření periodické části Blochovy funkce atomární orbitaly

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_{\text{ck}}}} \sum_{\vec{m}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{m} - \vec{r})} f(\vec{r} - \vec{m}). \quad (7.25)$$

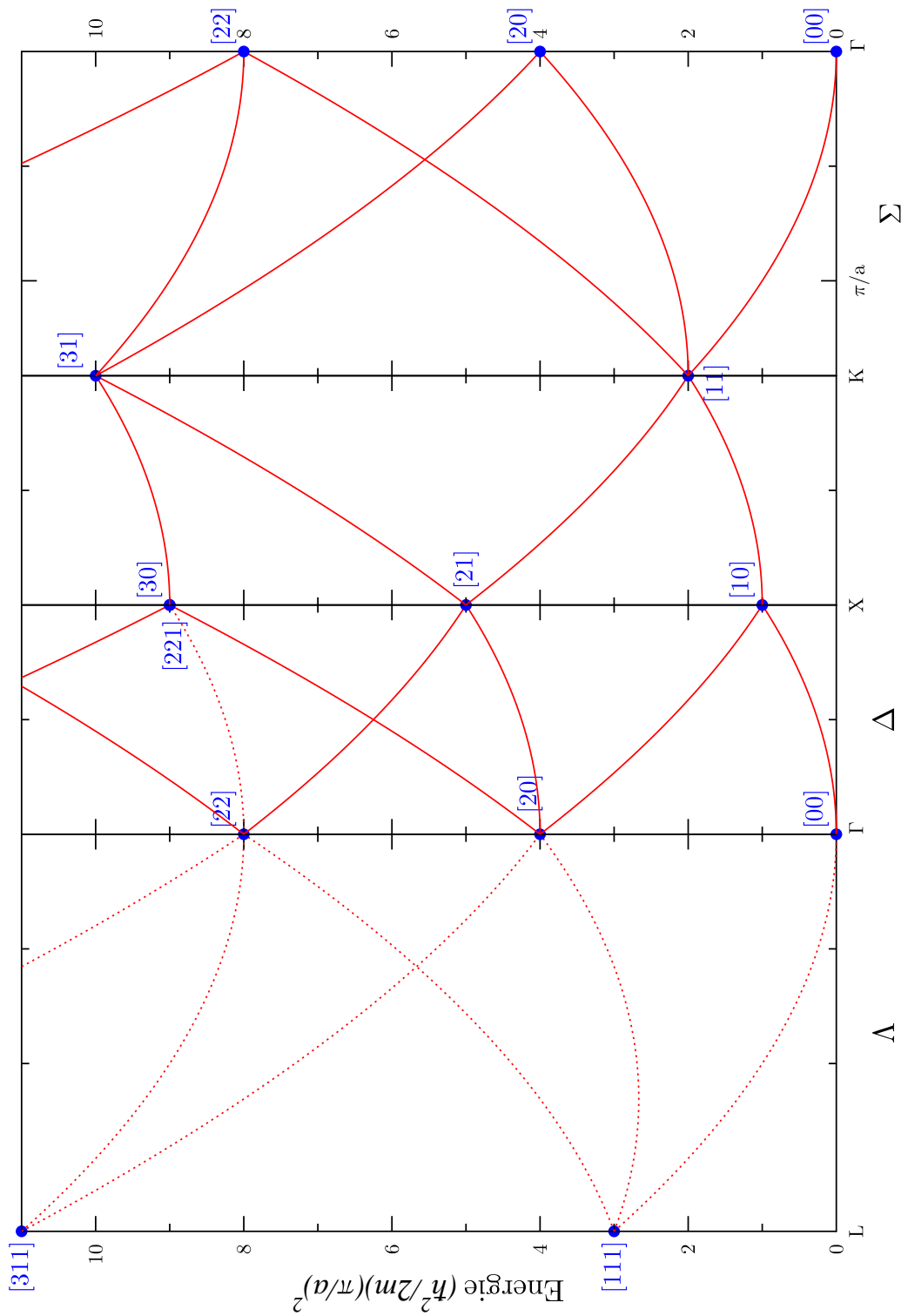
Vektory  $\vec{m}$  označují místa, kde leží atomy v krystalové mřížce. Funkce  $f(\vec{r} - \vec{m})$  zde představuje atomární orbital, např.  $1s$  funkci, na atomu s polohovým vektorem  $\vec{m}$ .

SC mřížka  
jednotky  $\pi/a$

— hranice BZ  
 .....  $\Delta$   
 - - -  $\Sigma$



**PO. 7.1:** Směry a body v periodickém schématu reciproké mřížky ke kubickému krystalu s mřížkou SC. 1.BZ je zvýrazněna žlutě.



**PO. 7.2:** Redukované energetické schéma pro SC krystal v aproximaci prázdné mřížky. Energetické závislosti ve 2D jsou zobrazeny plnou čarou, pro 3D jsou zobrazeny tečkovaně.





## 7.11 Příklady

### Př. 7.1: 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:

(P0. 7.1: [Schéma reciproké mřížky ke krystalu SC](#)).

(P0. 7.2: [Redukované energetické schéma](#)).

### Př. 7.2: 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 (P0. 2.3: [Zaplnění reciprokého prostoru](#)).

Výsledek je zobrazen na (P0. 7.3: [Energetické pásové schéma FCC](#)).

Komentujte energetické pásy např. ve směru [111]. Právě tady je vidět, že minimum energie nemusí nutně ležet v bodě  $\Gamma$  nebo na hranici zóny. [Kittel, str. 209, př. 2](#)

### Př. 7.3: Kronigův-Penneyův model:

Využijte vztah pro energii elektronů v KP modelu pevné látky (7.22) odvozený v této kapitole. (a) Naleznete 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 (7.22) 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. 7.4: 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 naleznete velikost zakázaného pásu v bodě  $k = (\pi/a, \pi/a)$ . Postačí řešit determinant řádu  $2 \times 2$ .

Nápověda: Potenciál lze přepsat následovně

$$U(x, y) = -U \sum_{n=1}^4 e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}},$$

kde  $\vec{G}_n = 2\pi/a(\pm 1, \pm 1)$ . 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. 7.5: Metoda těsné vazby v 1D:

Při této metodě považujeme potenciály jednotlivých atomů za delta funkce. Pevná látka vznikne jako 1D řetízek těchto delta funkcí. Interakce mezi sousedními atomy je zprostředkována 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

$$\mathcal{H}|k\rangle = E_k|k\rangle.$$

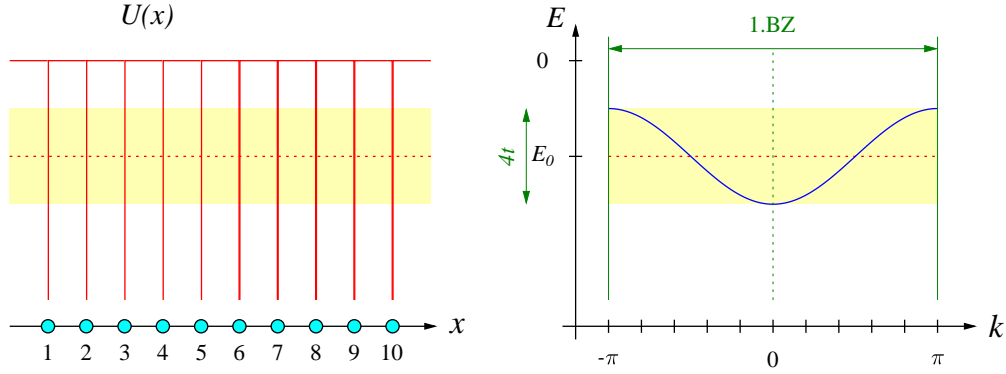
Blochovy vlnové funkce jsou

$$|k\rangle = \sum_l e^{ikl} |l\rangle.$$

Přímým dosazením hamiltoniánu a vlnové funkce do Schrödingerovy rovnice získáme vztah pro energii v energetickém pásu, který vznikne z atomárních energetických hladin

$$E_k = -2t \cos(k), \quad \text{kde} \quad k \in (-\pi, \pi). \quad (7.26)$$

Nulová hladina energie odpovídá energii atomární hladiny. Tato hladina se díky tunelování podél 1D atomárního řetízku rozšíří na pás šířky  $4t$ , viz obr. 7.8.



Obr. 7.8: Potenciál deseti  $\delta$ -funkcí (vlevo) a energetický pás (7.26) vzniklý tunelováním (vpravo).

### Př. 7.6: Atom jako $\delta$ -potenciál:

Vyřešte Schrödingerovu rovnici pro jednoduchý  $\delta$ -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  $1/\text{\AA}$ . Interakci  $\delta(x)$  podle souřadnice  $x$  dostaneme jedničku. Proto je rozměr  $\lambda$  roven  $\text{eV}\text{\AA}$ .

**Řešení:** Víme, že hledáme vázaný stav. Mimo  $\delta$ -funkci se bude vlnová funkce v bariéře přirozeně exponenciálně tlumit. Normovaná vlnová funkce a jí odpovídající energie vázaného stavu má tedy tvar

$$\psi(x) = \sqrt{\kappa} e^{-\kappa|x|}, \quad E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}. \quad (7.27)$$

Zintegrujeme Schrödingerovu rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{d\psi}{dx} \right]_{-\xi}^{\xi} - \int_{-\xi}^{\xi} dx \lambda \delta(x) \psi(x) = \int_{-\xi}^{\xi} dx E \psi(x).$$

Provedeme limitu  $\xi \rightarrow 0$  a dostaneme

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_+ - \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_- \right) - \lambda \psi(0) = 0.$$

Dosadíme vlnovou funkci (7.27) a její derivace

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (-2\sqrt{\kappa}\kappa) = \lambda\sqrt{\kappa} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{\hbar^2 \kappa}{m}, \quad \kappa = \frac{m\lambda}{\hbar^2}.$$

Tento výsledek můžeme dosadit do výrazu pro energii základního stavu

$$E_0 = -\frac{m}{2\hbar^2} \lambda^2.$$

Tak např. pro  $\lambda = 12.4 \text{ eV}\text{\AA}$  dostaneme energii základního stavu  $E_0 = -10 \text{ eV}$  a parametr  $\kappa = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Pro typickou vzdálenost atomů,  $a = 2 \text{ \AA}$ , pak dostaneme parametr štěpení z předchozího příkladu:  $t = \lambda \kappa e^{-\kappa a} = 0.8 \text{ eV}$  a šířku energetického pásu  $4t = 3.2 \text{ eV}$ .



*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.

Převzato z webu WIKIPEDIA: <http://en.wikipedia.org/wiki/Transistor>

# Kapitola 8

## Polovodiče

### Obsah kapitoly

---

<b>8.1</b>	<b>Charakteristické vlastnosti polovodičů</b>	<b>105</b>
<b>8.2</b>	<b>Pásová struktura polovodičů</b>	<b>106</b>
<b>8.3</b>	<b>Pohybové rovnice elektronu v energetickém pásu</b>	<b>107</b>
8.3.1	Elektrické pole	108
8.3.2	Magnetické pole	108
<b>8.4</b>	<b>Kvazičástice elektron a díra</b>	<b>109</b>
8.4.1	Efektivní hmotnost elektronu	109
8.4.2	Díra jako kvazičástice v obsazeném pásu	110
8.4.3	Měření efektivní hmotnosti v polovodičích	111
8.4.4	Disperzní relace v okolí středu 1.BZ	112
<b>8.5</b>	<b>Koncentrace vlastních nositelů</b>	<b>112</b>
8.5.1	Elektrická vodivost	113
<b>8.6</b>	<b>Příměsová vodivost nevlastních polovodičů</b>	<b>114</b>
8.6.1	Teplotní ionizace donorů a akceptorů	115
<b>8.7</b>	<b>Termoelektrické jevy v polovodičích</b>	<b>116</b>
<b>8.8</b>	<b>Příklady</b>	<b>119</b>

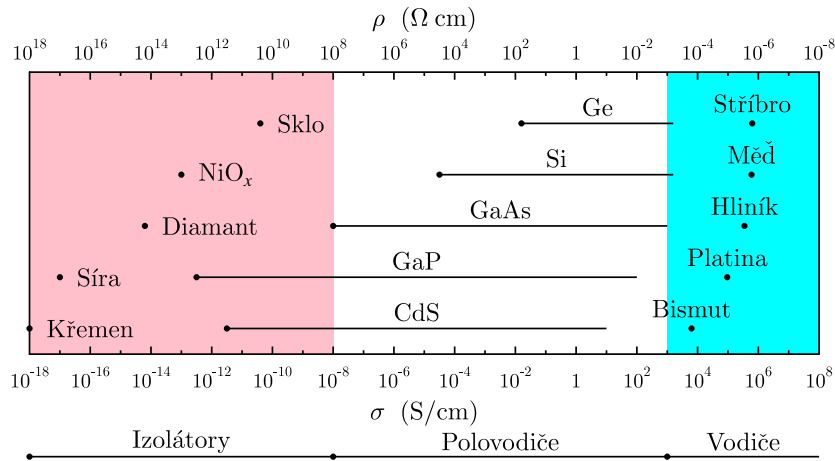
---

### 8.1 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.

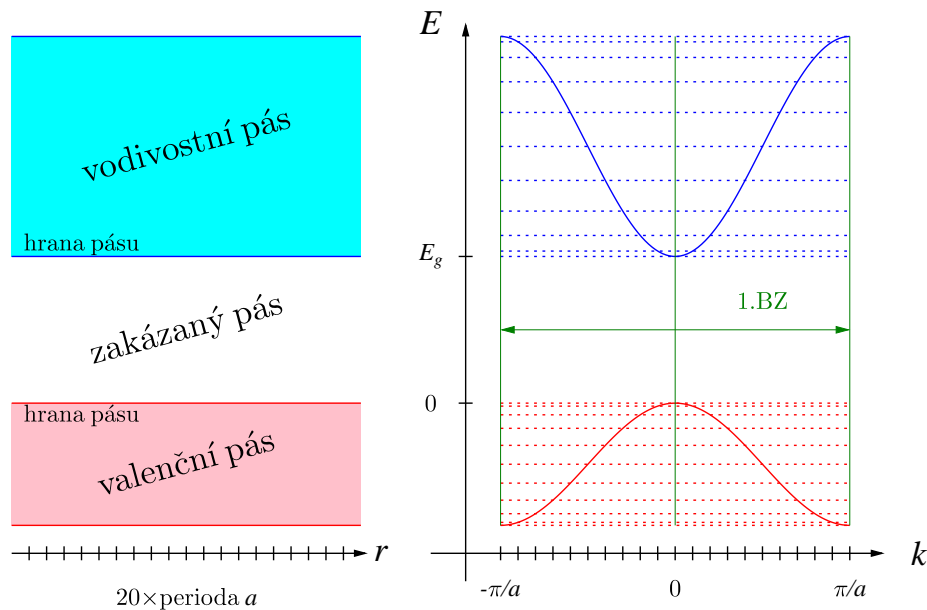
Tetraedrické vazby vytvářejí i binární polovodiče, které můžeme dělit podle čísla sloupců v periodické tabulce následovně. Polovodiče III-V (tři-pět) jsou sloučeniny: GaAs, AlAs, GaN; polovodiče II-VI (dva-šest) jsou sloučeniny: CdTe, HgTe, ZnS. Většina těchto polovodičů vytváří krystaly typu sfalerit. Kovalentní vazba u těchto polovodičů se částečně kombinuje s vazbou iontovou, což vede k polarizaci vazby.



Obr. 8.1: 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.

## 8.2 Pásová struktura polovodičů

Pro typické polovodiče se udává měrný odpor při pokojové teplotě v rozmezí  $10^{-3}$  až  $10^8 \Omega \text{ cm}$ . Typické odpory/vodivosti některých materiálů jsou uvedeny v obr. 8.1. 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. 8.2). 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. 8.1. Pomocí pásové struktury je pak navíc možné popsat i to, že k vodivosti přispívá i prázdný stav, který zůstal po vytržení elektronu ve valenčním pásu a který se nazývá *díra*.



Obr. 8.2: Standardní pásová struktura polovodiče zobrazená v přímém prostoru (vlevo) a disperzní relace v reciprokém prostoru s vyznačenou 1. Brillouinovou zónou (vpravo).

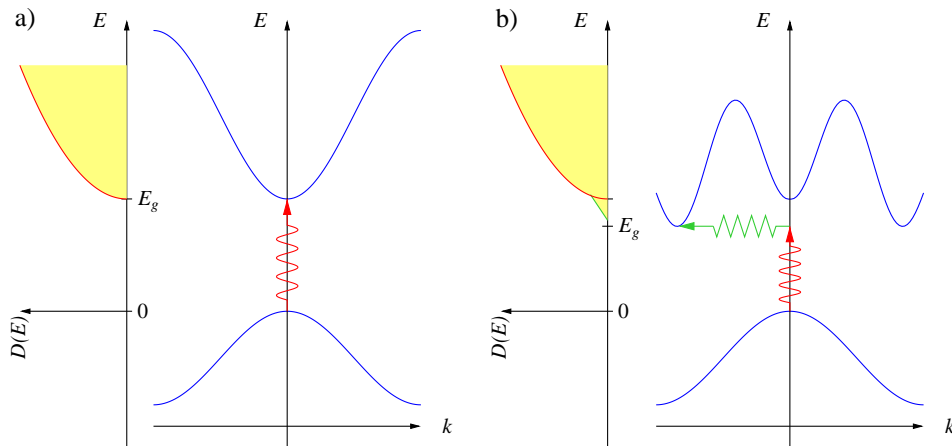
Tab. 8.1: Zakázaný pás typických krystalů při 300 K.

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. 8.1: Pásová schémata polovodičů Si, Ge, GaAs),

(PO. 8.2: Minima pásové struktury ve vodivostním pásu).



Obr. 8.3: 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. 8.3.

Zákony zachování při absorpci fotonu s vlnovým vektorem  $\vec{k}$  a s frekvencí  $\omega_{\text{opt}}$  lze zapsat ve tvaru:

$$\vec{k}(\text{elektron ve vod. p.}) \pm \vec{q}(\text{fonon}) = \vec{k}(\text{foton}) \approx 0; \quad E_g \pm \hbar\omega(\vec{q}) = \hbar\omega_{\text{opt}}. \quad (8.1)$$

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.

### 8.3 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  $\vec{v}_g = d\omega/d\vec{k}$ .

Kmitočet  $\omega$  souvisí s energií podle vztahu  $E = \hbar\omega$ , a tedy platí

$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\vec{k}}. \quad (8.2)$$

### 8.3.1 Elektrické pole

V případě působení vnějšího elektrického pole bude energie předaná elektronu za čas  $\delta t$  rovna elektrické síle násobené dráhou elektronu podle

$$\delta E = \vec{F} \cdot \delta \vec{x} = -e\vec{E} \cdot \vec{v}_g \delta t.$$

Pokud přepíšeme diferenciál energie užitím derivace podle  $k$  a dosadíme za grupovou rychlost z (8.2), dostaneme

$$\frac{dE}{d\vec{k}} \cdot \delta \vec{k} = -e\vec{E} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\vec{k}} \delta t.$$

Snadnou úpravou dostaneme finální tvar pohybové rovnice elektronu

$$\hbar \delta \vec{k} = -e\vec{E} \delta t \quad \Rightarrow \quad \boxed{\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}}. \quad (8.3)$$

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 (8.3). 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 popsáno právě pohybem elektronu v daném energetickém pásu.

Použijeme-li tvar Blochovy vlnové funkce (7.9) s vlnovým vektorem  $\vec{k}$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (8.4)$$

můžeme počítat střední hodnotu operátoru hybnosti elektronu v tomto stavu jako

$$\langle \mathbf{p}_{el} \rangle = \langle \psi_{\vec{k}} | -i\hbar \nabla | \psi_{\vec{k}} \rangle = \sum_{\vec{G}} \hbar(\vec{k} + \vec{G}) |C(\vec{k} + \vec{G})|^2 = \hbar\vec{k} + \hbar \sum_{\vec{G}} \vec{G} |C(\vec{k} + \vec{G})|^2. \quad (8.5)$$

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 součiny rovinné vlny a periodické části  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  ve tvaru (7.2). Toto odvození se provádí následovně,

$$\mathbf{p}_{el} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -i\hbar \nabla \left( e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right) = \left( \hbar\vec{k} - i\hbar \frac{\nabla u_{\vec{k}}}{u_{\vec{k}}} \right) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Při výpočtu střední hodnoty tohoto operátoru je potřeba spočítat integrál z  $(i\hbar \nabla u_{\vec{k}}/u_{\vec{k}})$ . Tak získáme výraz pro výpočet hybnosti elektronu z parametrů pásu, ve kterém se tento elektron pohybuje. Tento vztah je důležitý např. pro výpočet proudu

$$\boxed{\mathbf{p}_{el} = \frac{m}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})}. \quad (8.6)$$

Formálně musí být tento výraz ekvivalentní s výsledkem předešlého výpočtu (8.5), což se dá ověřit.

### 8.3.2 Magnetické pole

Pohybová rovnice (8.3) bude platit stejně i při působení magnetické Lorentzovy síly

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \vec{v} \times \vec{B} \quad \Rightarrow \quad \frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} E \times \vec{B}. \quad (8.7)$$

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  $\vec{B}$ .

## 8.4 Kvazičástice elektron a díra

### 8.4.1 Efektivní hmotnost elektronu

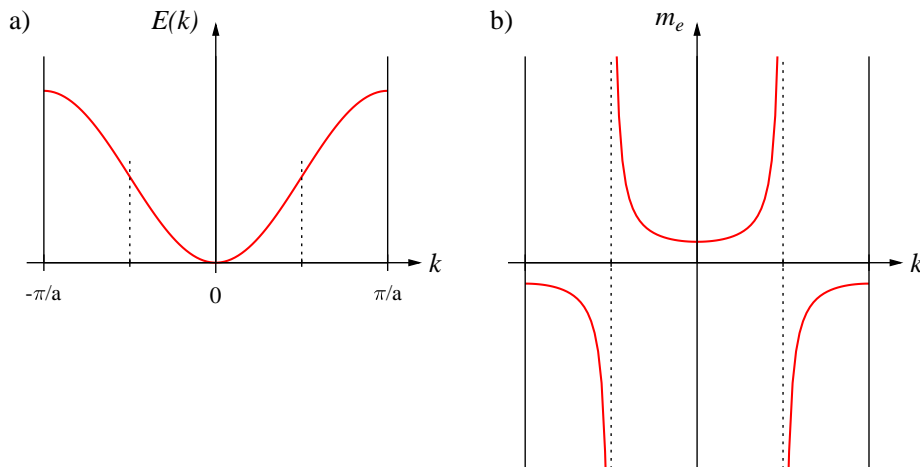
Zderivujeme výraz pro grupovou rychlost (8.2) podle času. Tím získáme vztah pro zrychlení, který budeme dále upravovat, abychom dostali formální podobnost s druhým Newtonovým zákonem

$$\frac{d\vec{v}_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\nabla_{\vec{k}} E}{dt} = \frac{1}{\hbar} (\nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E) \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} (\nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E) \cdot \vec{F} = \left( \frac{1}{m^*} \right) \cdot \vec{F}.$$

Při odvozování jsme za derivaci podle času dosadili pohybovou rovnici (8.3). Nově zavedený tenzor  $\left( \frac{1}{m^*} \right)$  má význam převrácené hmotnosti a představuje velmi důležitou veličinu: tenzor *reciproké efektivní hmotnosti* s maticovými elementy

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_\mu dk_\nu}. \quad (8.8)$$

Podle tohoto vztahu provedeme výpočet efektivní hmotnosti v celé Brillouinově zóně pro nejjednodušší energetický pás zobrazený v obr. 8.4a). Z obr. 8.4b) 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. 8.4: Výpočet efektivní hmotnosti v jednoduchém energetickém pásu. a) Typický energetický pás, b) efektivní hmotnost elektronů v tomto pásu spočítaná podle (8.8).

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  $\vec{k}_0$

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \frac{d^2 E}{dk_\mu dk_\nu} \Big|_{\vec{k}_0} (k - k_0)_\mu (k - k_0)_\nu. \quad (8.9)$$

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.

Rozborem vlastností pásové struktury polovodiče zjistíme, že následující výroky musí buď všechny platit, nebo platí všechny výroky negované:

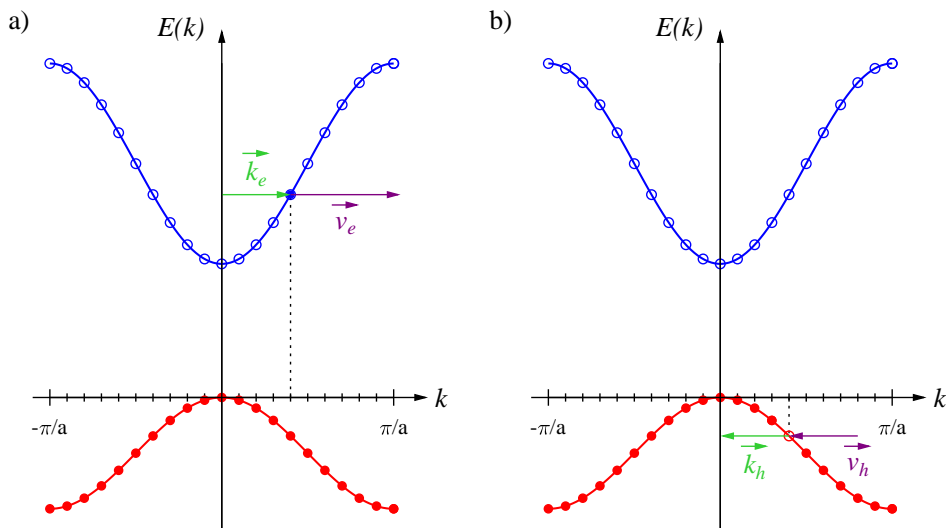
- Elektron se může v pásu snadno urychlovat.
- Elektron má malou efektivní hmotnost.
- Energetický pás má velkou křivost.
- Tento pás má velkou šířku.
- Pás vzniknul díky silné interakci stavů na sousedních atomech.

Takto formulované výroky obvykle platí pro vodivostní pás.

### 8.4.2 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,

$$\sum_{1.\text{BZ}} \vec{v}(\vec{k}) = 0, \quad \sum_{1.\text{BZ}} \vec{k} = 0, \quad \sum_{1.\text{BZ}} \vec{s} = 0. \quad (8.10)$$



Obr. 8.5: Energetický pás a) s jedním elektronem, b) s jednou dírou.

Obrázek 8.5 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 (8.10).

Tab. 8.2: 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	$+e$	$m_h = -m_e > 0$	$E_h = -E_e$	$\vec{k}_h = -\vec{k}_e$	$\vec{v}_h = \vec{v}_e$	$\vec{s}_h = -\vec{s}_e$

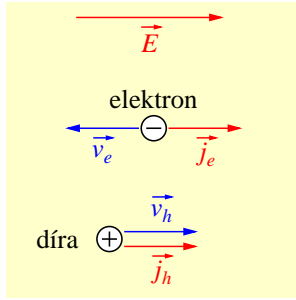
V tab. 8.2 jsou sepsány všechny parametry díry na základě vlastností elektronu chybějícího ve valenčním pásu. Všechny tyto vztahy spolu souvisí a budeme je pouze krátce komentovat. Uvažujme nejdříve energii díry, čím níže je díra ve valenčním pásu, tím výše jsou stavy obsazené elektrony a celková energie je vyšší. Energie díry tedy roste směrem dolů v obr. 8.5b). Protože díry mají stejně jako elektrony poločíselný spin, musí se řídit Fermiho-Diracovou statistikou (6.5). Distribuční funkce pro díry je daná jako pravděpodobnost, že stav není obsazen elektronem, takže

$$f_h(E) = 1 - f_e = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^{(\mu-E)/k_B T} + 1}. \quad (8.11)$$

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 (8.10), 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. 8.4b), 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. 8.6, elektrický proud generovaný elektrony i dírami je vždy ve směru elektrického pole  $\vec{E}$ .



Obr. 8.6: 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.

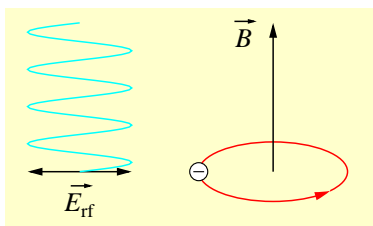
Zavedení díry způsobem představeným v této sekci musí být konzistentní. Směr vlnového vektoru a rychlosti musí být kolineární. Jako cvičení je vhodné si provést rozbor příkladu optické excitace elektronu z valenčního do vodivostního pásu pro  $\vec{k} \neq 0$ , při kterém musí platit zákon zachování energie,  $k$ -vektoru i spinu.

V následujícím rámečku shrneme všechny důležité rovnice popisující dynamiku kvazičástice v energetickém pásu:

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E, \quad \left( \frac{1}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_\mu dk_\nu}, \quad \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}, \quad \frac{d\vec{v}}{dt} = \left( \frac{1}{m^*} \right) \cdot \vec{F}. \quad (8.12)$$

### 8.4.3 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  $0.067 m_0$ .



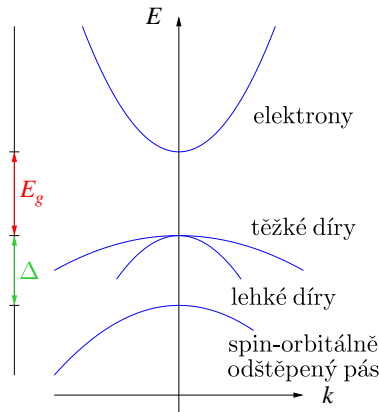
Obr. 8.7: Geometrie uspořádání experimentu pro měření cyklotronové rezonance. Vysokofrekvenční elektrické pole  $\vec{E}_{rf}$  osciluje ve směru kolmém na směr statického magnetického pole  $\vec{B}$ .

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  $\vec{B}$ . Nositelé 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 6.9) dojdeme k výrazu pro cyklotronovou frekvenci

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}. \quad (8.13)$$

V experimentálním uspořádání podle obr. 8.7 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  $\omega_c$ , bude se směr elektrického pole měnit ve fázi stejně jako složka rychlosti elektronu. Dojde tedy k rezonanční absorpci energie. Uvedme jednoduchý příklad elektrického pole s frekvencí  $\nu = 24$  GHz. Tomu odpovídá úhlová frekvence  $\omega = 1.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  a energie  $E = \hbar\omega_c \approx 0.1 \text{ meV}$ . Vlnová délka odpovídajícího fotonu je přibližně 10 mm. Pro typickou efektivní hmotnost  $0.1 m_0$  pak podle (8.13) dostaneme, že budeme pro tento experiment potřebovat magnetické pole o intenzitě 0.085 Tesla (850 Gauss).

#### 8.4.4 Disperzní relace v okolí středu 1.BZ



Obr. 8.8: Zjednodušené pásové schéma polovodiče s jedním elektronovým vodivostním pásem a třemi děrovými pásy ve valenčním pásu. Pásky jsou uvažovány v parabolické aproximaci podle (8.9),  $E_g$  – šířka zakázaného pásu,  $\Delta$  – spin-orbitální štěpení.

Pásová schémata tří typických polovodičů jsou zobrazena na konci kapitoly, (P0. 8.1: 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. 8.8. 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  $\Delta$ . 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).

## 8.5 Koncentrace vlastních nositelů

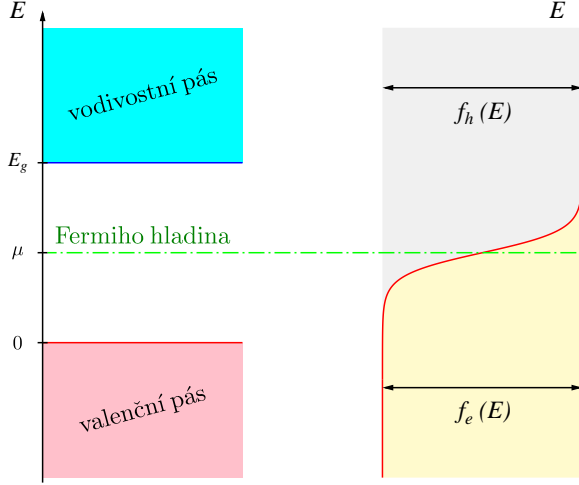
Odvodíme si koncentraci elektronů a děr v polovodiči s danou šířkou zakázaného pásu a při dané teplotě.

**Pozor:** U polovodičů se název chemický potenciál  $\mu$  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. 8.9. Pro elektrony excitované přes zakázaný pás do vodivostního pásu dostaneme jejich koncentraci integrací přes celý vodivostní pás:

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{V} \int_{E_g}^{\infty} \mathcal{D}_e(E) f_e(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/k_B T} \int_{E_g}^{\infty} \sqrt{E - E_g} e^{-E/k_B T} dE \\ &= 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_g)/k_B T}. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Pro hustotu stavů jsme použili vztah (6.13), Fermiho-Diracovo rozdělení pro obsazení hladiny elektrony jsme za podmínky ( $E - \mu \gg k_B T$ ) nahradili pouze Boltzmannovým faktorem  $e^{-(E-\mu)/k_B T}$  (viz dodatek B).



Obr. 8.9: Vlevo: zjednodušené pásové schéma polovodiče s Fermiho hladinou ve středu zakázaného pásu. Vpravo: Fermiho-Diracovo rozdělení, žluté je znázorněno rozdělení pro elektrony a šedivě pro díry.

Zcela analogicky bychom mohli postupovat při výpočtu koncentrace děr ve valenčním pásu,

$$p = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^0 \mathcal{D}_h(E) f_h(E) dE = 2 \left( \frac{m_h k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\mu/k_B T}. \quad (8.15)$$

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

$$np = 4 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e m_h)^{3/2} e^{-E_g/k_B T} \quad (8.16)$$

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,

$$\mu(T) = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (8.17)$$

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).

### 8.5.1 Elektrická vodivost

Budeme postupovat analogicky jako v sekci 6.8. 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

$$\mu = \frac{|v|}{E}. \quad (8.18)$$

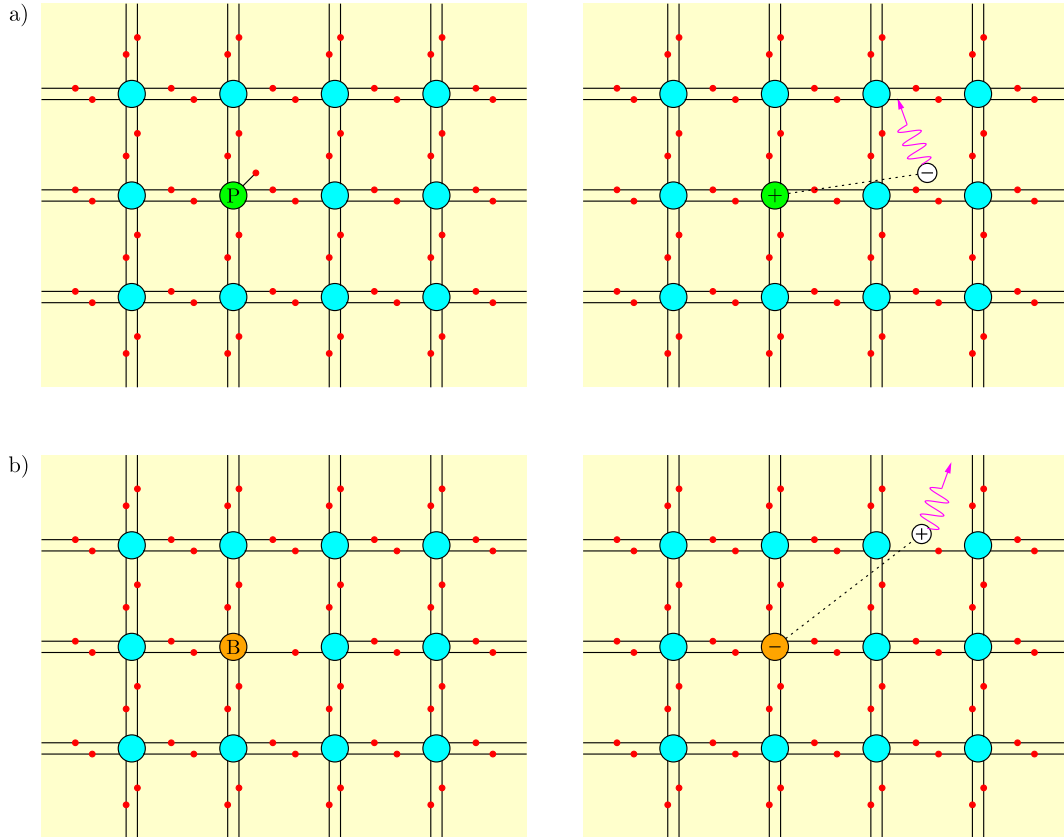
Pohyblivost je střední driftová rychlost nositelů pod vlivem jednotkového pole ( $E = 1 \text{ V/cm}$ ). Využijeme vztah (6.26) a můžeme rovnou zapsat pohyblivosti elektronů a děr za pomoci jejich efektivních hmotností a relaxačních dob

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e}, \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h}. \quad (8.19)$$

Celkovou elektrickou vodivost polovodiče pak můžeme zapsat jako součet dvou příspěvků,

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h). \quad (8.20)$$

## 8.6 Příměsová vodivost nevlastních polovodičů



Obr. 8.10: 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. 8.1, lze elektrické vlastnosti polovodiče řádově měnit dopováním<sup>1</sup>. To se provádí tak, že se do teoreticky ideální mřížky polovodiče umístí atomy příměsí. Příměsí se dělí na dvě základní skupiny: *donory* a *akceptory*. Jako typický příklad můžeme uvést křemíkový polovodič. Příměs třímocného prvku, jako je bór, se v křemíku chová jako akceptor, kdežto příměs pětímocného prvku, jako je fosfor, se chová jako donor.

Nejlépe je možné si toto chování vysvětlit pomocí ionizace příměsí zakreslené na obr. 8.10. 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  $\epsilon$ . Analogie

<sup>1</sup>V některých textech se používají alternativní termíny jako dotování nebo legování.

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

$$E_d = \frac{e^4 m_e}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = \frac{13.6}{\epsilon^2} \frac{m_e}{m_0} \text{ eV}. \quad (8.21)$$

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 pásu, viz obr. 8.11a). Vázaný stav elektronu můžeme co do rozměrů charakterizovat pomocí modifikovaného Bohrova poloměru,

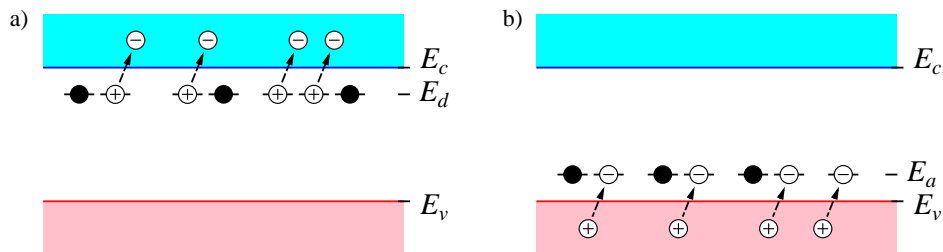
$$a_d = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m_e} = 0.53 \epsilon \frac{m_0}{m_e} \text{ \AA}. \quad (8.22)$$

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. 8.3.

Tab. 8.3: Parametry donorů u typických polovodičů.

Krystal	Si	Ge	GaAs
$m_e/m_0$	0.2	0.1	0.067
$\epsilon$	11.7	15.8	12.85
$E_d(\text{meV})$	20	5.5	5.5
$a_d(\text{nm})$	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. 8.11b). Na proces excitace se lze dívat také tak, že elektron přejde na akceptor a vzniká díra ve valenčním pásu.



Obr. 8.11: 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 příměsová hladiny. Pásové schéma typického dopovaného polovodiče je zobrazeno na obr. 8.11. 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. 8.11 přitiskneme k sobě. Takto se ale reálné polovodičové součástky nevyrobí. Diodě a p-n přechodu se bude podrobněji věnovat kapitola 11.

### 8.6.1 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. 8.4 na konci této kapitoly.

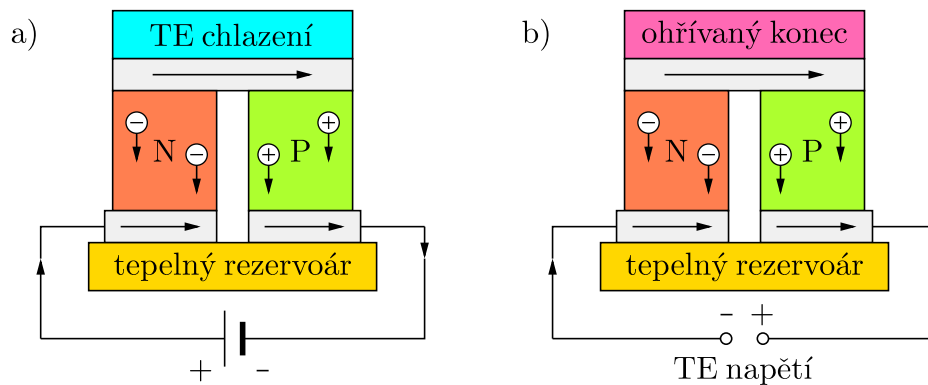
$$n = (n_0 N_d)^{1/2} e^{-E_d/2k_B T}, \quad n_0 = 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (8.23)$$

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 nabitě příměsí.

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.

## 8.7 Termoelektrické jevy v polovodičích



Obr. 8.12: 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. 8.12. 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 ohříváč. Pravý obrázek ukazuje TE napětí, které se generuje ohřevem p-n přechodu (*Seebeckův jev*).

Pro popis termoelektrických jevů se zavádí několik parametrů. *Peltierův koeficient* –  $\Pi$  se definuje jako podíl toku energie vůči elektrickému proudu, které jsou přenášeny volnými nosiči. Tento Peltierův koeficient je tedy kladný pro díry a záporný pro elektrony:

$$\Pi_e = \frac{j_U}{j_e} < 0, \quad \Pi_h = \frac{j_U}{j_h} > 0. \quad (8.24)$$

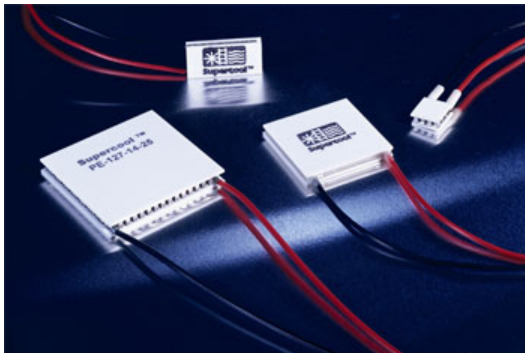
*Absolutní termoelektrická síla* –  $Q_T$  udává velikost intenzity elektrického pole  $E$  generovaného v polovodiči gradientem teploty  $\nabla T$  nebo jako podíl termoelektrického napětí  $\Delta V$  generovaného na koncích tyčky s teplotním rozdílem  $\Delta T$ . Tato veličina se někdy označuje jako Seebeckův koeficient

$$Q_T = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{E}{\nabla T}.$$



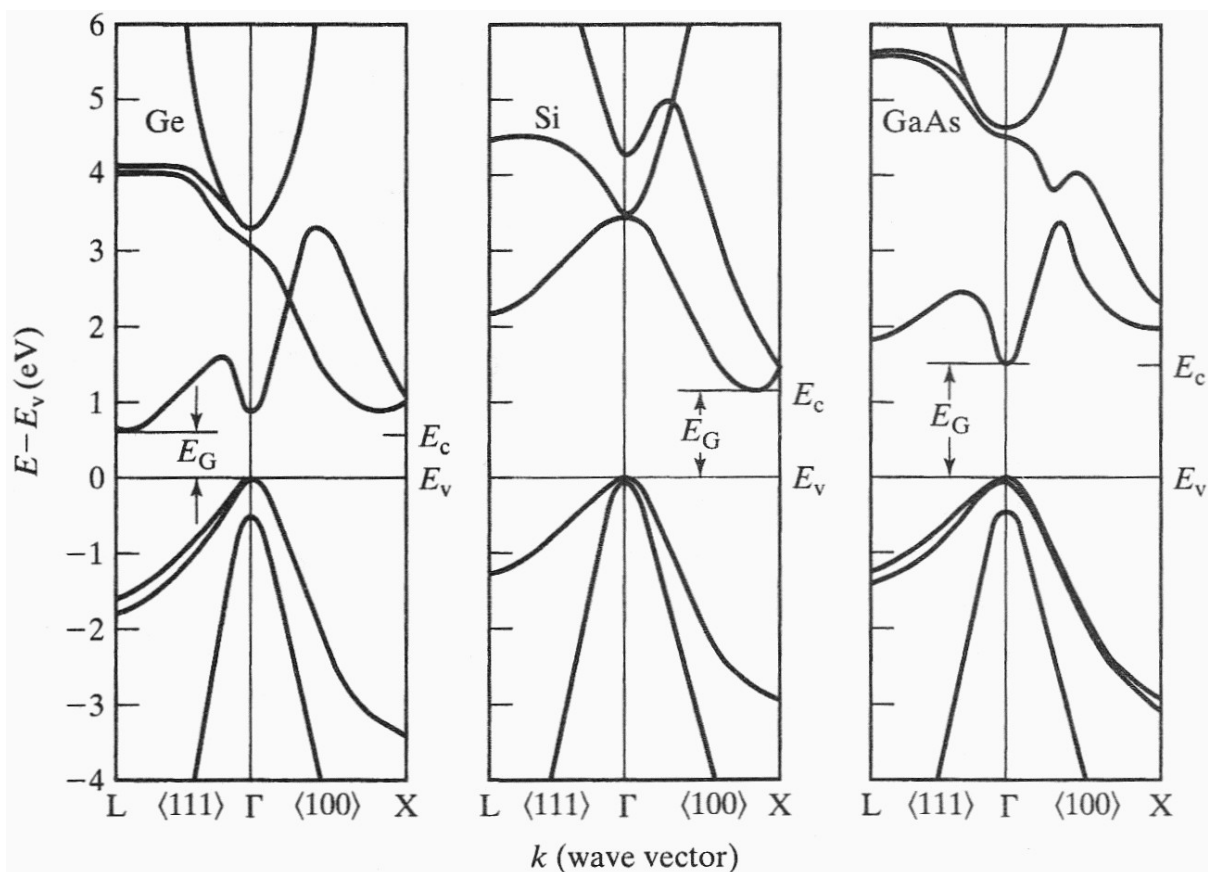
Podle Kelvinova vztahu je Peltierův koeficient úměrný absolutní teplotě s úměrností danou termo-  
elektrickou silou. Platí tedy vztah  $\Pi = Q_T T$ . Díky změně znaménka Peltierova koeficientu můžeme určit  
typ dopování podle polaritu elektrického napětí na povrchu vzorku s gradientem teploty. Pro 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 umož-  
ňují použít elektrický proud přímo ke stimulaci přenosu tepelné energie. Toho se dnes používá v tzv.  
elektronických chladničkách. Fotografie typických Peltierových článků je na obr. 8.13.

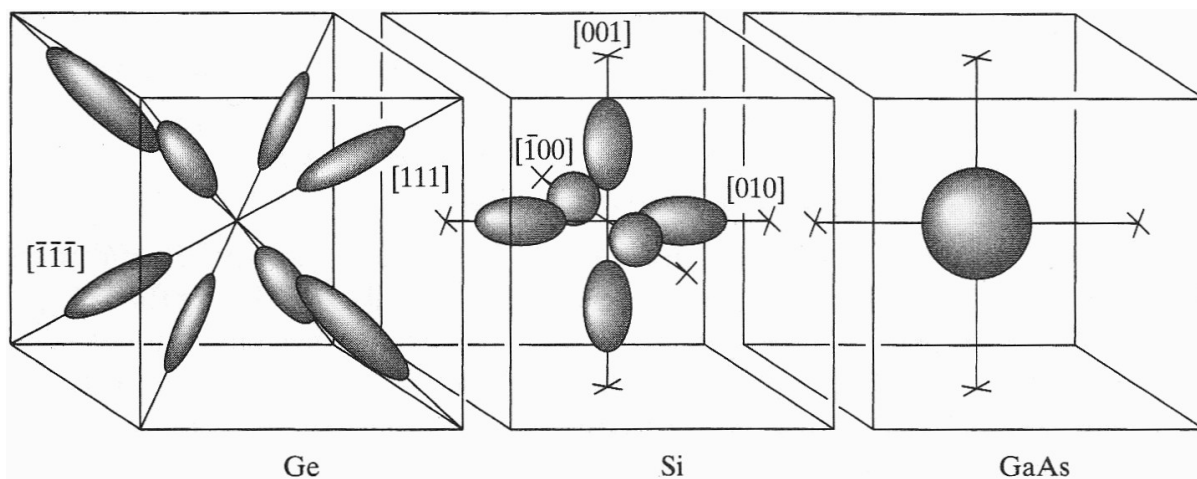


Obr. 8.13: Termoelektrické chladicí prvky, převzato z webu PELTIERY:

<http://www.peltiery.cz/>



**PO. 8.1:** 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. 8.2:** 3D zobrazení oblastí minima vodivostního pásu tří typických polovodičů (Ge, Si, GaAs). Převzato z [3].

## 8.8 Příklady

### Př. 8.1: 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 (8.17) a doprovodný text v této kapitole, důležitá je podmínka rovnováhy.

### Př. 8.2: 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  $\lambda$  v mikrometrech, takže pro převod do SI budeme násobit faktorem  $10^{-6}$

$$\tilde{E} = \frac{hc}{e\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \cdot 2.9979 \times 10^8}{1.602 \times 10^{-19} \cdot \lambda \times 10^{-6}} [\text{eV}],$$
$$\tilde{E} [\text{eV}] = 1.24/\lambda [\mu\text{m}].$$

### Př. 8.3: Příměšové 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) Bohrovu poloměr donorů, c) minimální koncentraci donorů, kdy se začne projevovat překrývání drah elektronů na sousedních příměších.

Nad touto koncentrací dochází k vytváření příměšového pásu. Přeskakováním po příměších 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)  $3.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

### Př. 8.4: 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 (8.11) a (8.14). Pro nízkoteplotní limitu odvoďte vztah (8.23). [Kittel, str. 250, př. 5](#)

Řešení: Nejprve obecně určíme koncentraci ionizovaných donorů. Pravděpodobnost, že je příměs ionizovaná, odpovídá pravděpodobnosti, že je na tomto stavu dříve:

$$f_h = (e^{(\mu-E)/k_B T} + 1)^{-1} = (e^{(\mu-E_g+E_g-E)/k_B T} + 1)^{-1} = (e^{(\mu'+E_d)/k_B T} + 1)^{-1}.$$

V tomto odvození je vhodné zavést  $\mu'$  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

$$N_d^+ = \frac{N_d}{e^{(\mu'+E_d)/k_B T} + 1} = n = n_0 e^{\mu'/k_B T}.$$

A to upravíme na rovnost

$$N_d = n_0 e^{\mu'/k_B T} (e^{\mu'/k_B T} e^{E_d/k_B T} + 1). \quad (8.25)$$

a) V nízkoteplotní limitě zanedbáme v (8.25) jedničku vůči exponenciále

$$e^{2\mu'/k_B T} = \frac{N_d}{n_0} e^{-E_d/k_B T} \quad \Rightarrow \quad \mu' = -\frac{E_d}{2} - \frac{1}{2} k_B T \ln \left( \frac{n_0}{N_d} \right).$$

Koncentraci elektronů potom dostaneme dosazením za exponenciálu z levé strany předešlého řádku

$$n = n_0 e^{\mu'/k_B T} = (n_0 N_d)^{1/2} e^{-E_d/2k_B T}.$$

b) Pro pokojové teploty je  $k_{\text{B}}T \approx 26 \text{ meV}$  a v závorce vztahu (8.25) můžeme zanedbat exponenciálu vůči jedničce. Tím přímo dostaneme, že všechny donory jsou ionizované

$$N_d = n_0 e^{\mu'/k_{\text{B}}T} = n \quad \Rightarrow \quad \mu' = -k_{\text{B}}T \ln \left( \frac{n_0}{N_d} \right).$$

**Př. 8.5: Parametry donorů v polovodiči:**

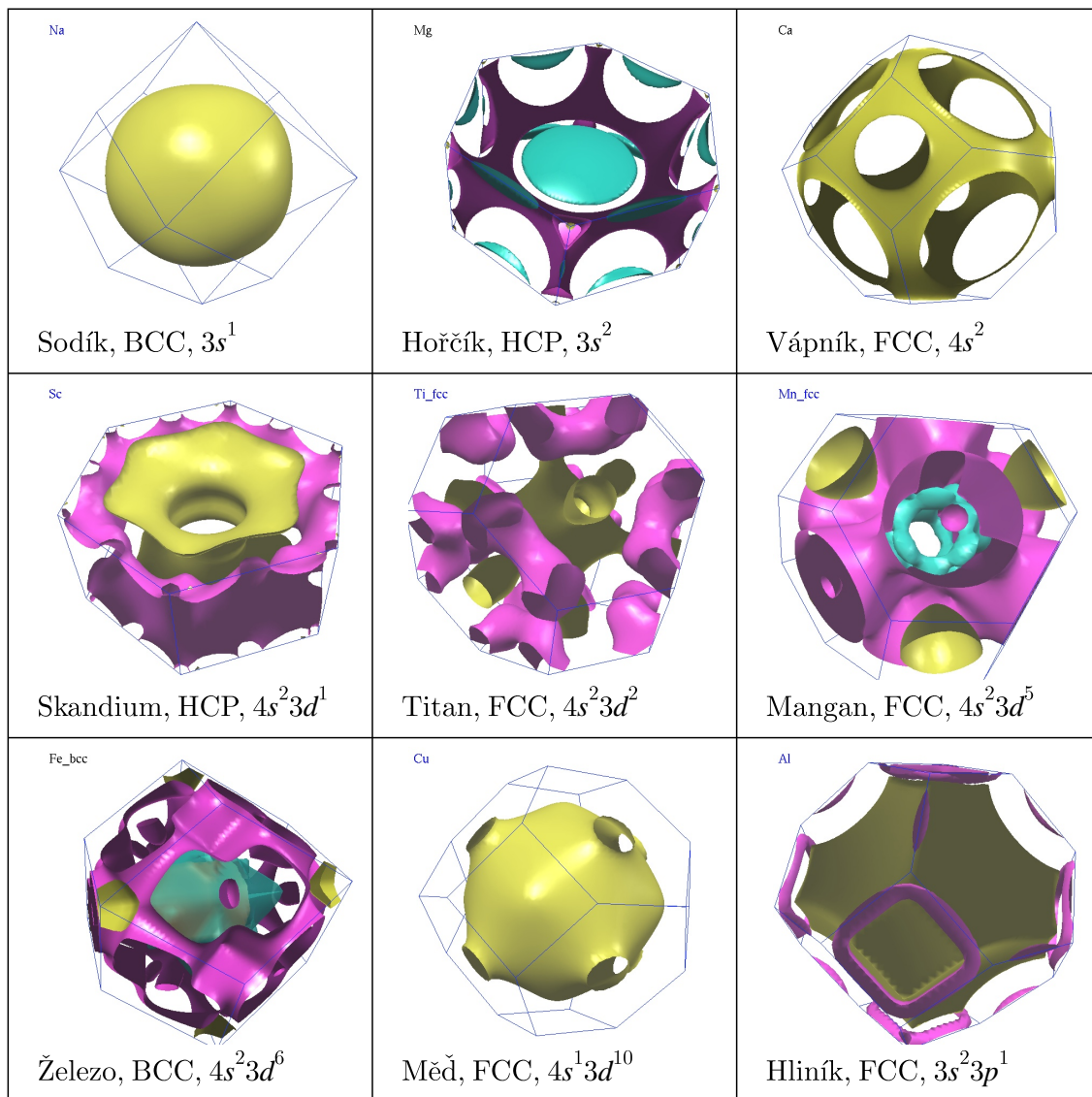
Uvažujme polovodič s koncentrací donorů  $N_d = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_d = 1 \text{ meV}$  a  $m = 0.01 m_0$ .

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  $k_{\text{B}} = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} = 0.0862 \text{ meVK}^{-1}$ . Při výpočtu si nejprve spočítejme  $n_0 = 3.87 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

**Řešení:**  $n = 0.46 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $R_{\text{H}} = -1.35 \text{ m}^3\text{C}^{-1}$ .



Fermiho plochy různých kovů. Převzato z webu UNIVERSITY OF FLORIDA:

<http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>

# Kapitola 9

## Fermiho plochy v kovech

### Obsah kapitoly

---

<b>9.1</b>	<b>Zavedení pásových schémat</b>	<b>122</b>
<b>9.2</b>	<b>Sestrojení Fermiho plochy</b>	<b>123</b>
9.2.1	Model volných elektronů	123
9.2.2	Model téměř volných elektronů	124
9.2.3	Orbity v magnetickém poli	125
<b>9.3</b>	<b>Výpočet pásové struktury</b>	<b>126</b>
9.3.1	Metoda těsné vazby	126
9.3.2	Wignerova-Seitzova metoda	129
9.3.3	Další metody výpočtu pásové struktury	130
<b>9.4</b>	<b>Experimentální metody zkoumání Fermiho ploch</b>	<b>130</b>
9.4.1	Kvantování v magnetickém poli - Landauovy hladiny	131
9.4.2	Kvantování v magnetickém poli - kvantování momentu hybnosti	132
9.4.3	Extremální orbita	134
<b>9.5</b>	<b>Příklady</b>	<b>136</b>

---

V kapitole 6 jsme probrali základní vlastnosti kovů a ukázali si, že typické elektrické a tepelné vlastnosti kovů lze odvodit z chování 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.

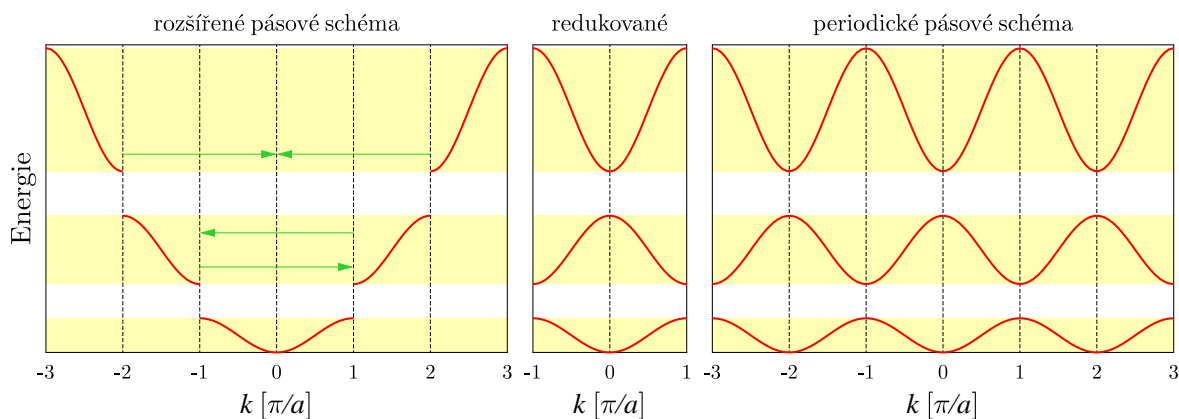
### 9.1 Zavedení pásových schémat

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. 9.1.

**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. 9.1: 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 nejbližší k popisu energetických pásů pomocí metody těsné vazby.

## 9.2 Sestrojení Fermiho plochy

Tento úkol si přiblížíme pro případ 2D čtvercové mřížky. Hranice mezi Brillouinovými zónami jsou dané podmínkou (2.6), kterou jsme si odvodili v sekci 2.3

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2. \quad (9.1)$$

Jednotlivé BZ jsou pro tuto mřížku zakresleny v (P0. 2.2: Čtvercová mřížka).

### 9.2.1 Model volných elektronů

Sestrojení Fermiho ploch pro volné elektrony provedeme Harissonovým<sup>1</sup> postupem. Jak ukazuje obr. 9.2a), sestrojíme reciprokovou 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  $m$ .

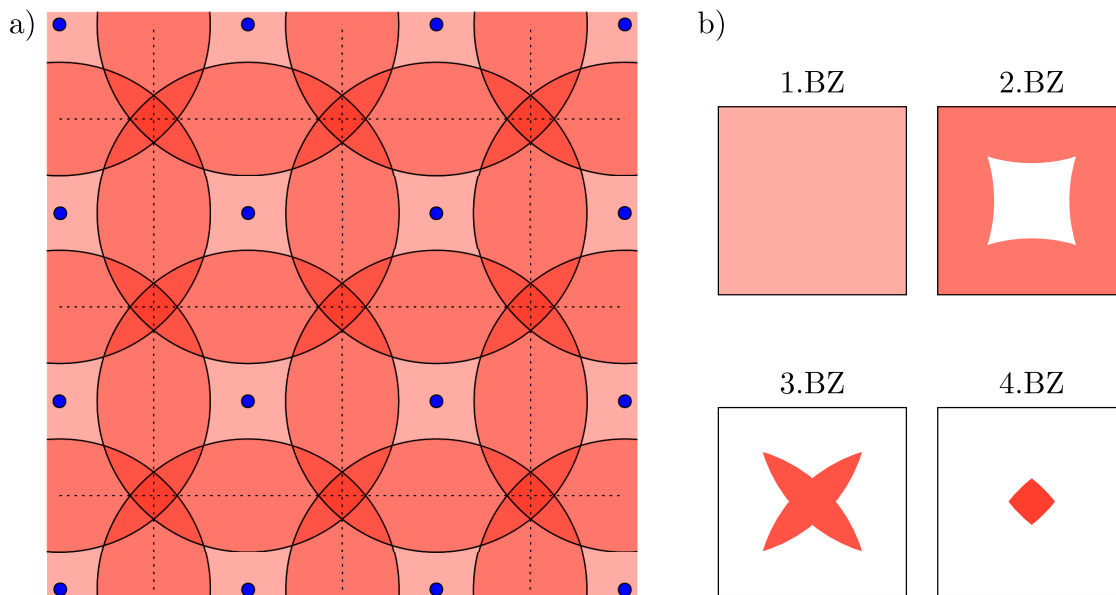
Obdobně bychom postupovali i u 3D krystalu, kde bychom kružnice nahradili koulemi. Nejjednoduššími kovy jsou alkalické kovy, které mají jeden valenční elektron na buňku,  $Z^* = 1$ . Fermiho plocha např. sodíku je prakticky kulová, jak ukazuje úvodní obrázek této kapitoly. Pro vícemocné kovy je třeba 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. 9.2a) je takový, aby odpovídal čtyřem elektronům na elementární buňku. Fermiho vlnový vektor má v tomto případě velikost

$$k_F = \sqrt{\frac{2Z^*}{\pi}} \frac{\pi}{a}, \quad (9.2)$$

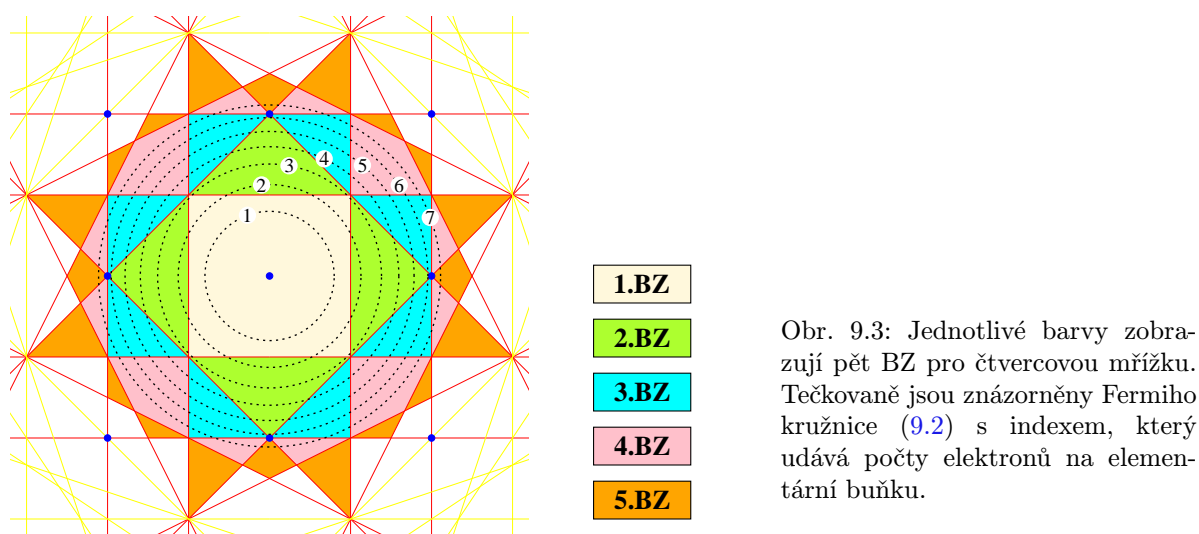
<sup>1</sup>W.A. Harrison je autorem řady knih o pevných látkách: „Elementary Electronic Structure“, „Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond“, „Fermi surface“ a další.





Obr. 9.2: 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. 9.3. Číslování zón na obr. 9.2b) odpovídá tomu, z jakých barevně označených oblastí na obr. 9.3 se příslušná zóna poskládá.



Obr. 9.3: Jednotlivé barvy zobrazují pět BZ pro čtvercovou mřížku. Tečkovaně jsou znázorněny Fermiho kružnice (9.2) s indexem, který udává počty elektronů na elementární buňku.

## 9.2.2 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 7, interakce elektronů se slabým periodickým potenciálem mřížky způsobí vznik zakázaných energetických pásů v místě křížení energetických závislostí (na hranici BZ nebo v bodě  $\Gamma$ ).
2. Fermiho plocha bude vždy<sup>2</sup> protínat hranici zóny kolmo. Tím je zaručena spojitost rychlosti odpovídajícího elektronu při přechodu přes okraj BZ.

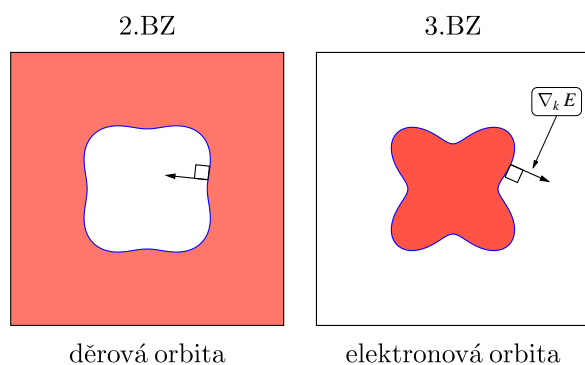
<sup>2</sup>Ojedinele jsou možné případy, kdy tomu tak není.



- Ostré rohy na Fermiho plochách se zaoblí, aby se mohly elektrony spojitě posouvat po Fermiho ploše vlivem vnějšího pole.
- 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. 9.2. Na zónách 2.BZ a 3.BZ nám vadí hlavně ostré rohy. Zaoblením získáme realističtější tvary Fermiho plochy, které ukazuje obr. 9.4.

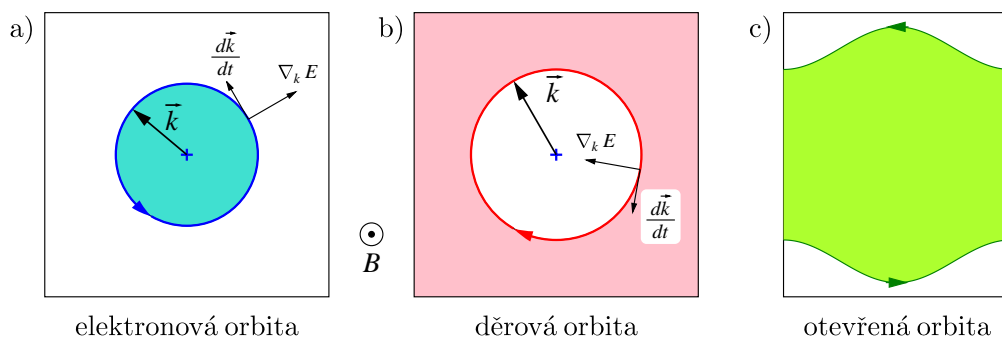
Zatím jsme se v této kapitole zabývali pouze 2D modely krystalu. Reálné 3D krystaly jsou podstatně náročnější na představivost. Fermiho plochy typických kovů jsou zakresleny na obrázku na začátku této kapitoly. Různé barvy označují Fermiho plochu v různých zónách. Prakticky kulovou plochu mají jednoduše kovy jako sodík a měď. Náročnější jsou Fermiho plochy pro hexagonální krystaly. Za povšimnutí stojí také Fermiho plochy trojmočného 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. 9.4: Kvalitativní odhad změny tvaru Fermiho ploch v druhé a třetí BZ čtvercové mřížky podle obr. 9.2 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.

### 9.2.3 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<sup>3</sup>. Podle geometrie této orbity rozlišujeme tři základní typy, jak ukazuje obr. 9.5. 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. 9.5c) se pohybuje doprava, přejde-li hranici zóny, objeví se na levé straně opět v 1.BZ.



Obr. 9.5: 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.

<sup>3</sup>„Orbita“ popisuje oběžnou dráhu částice, kdežto atomární „orbital“ (např. 2s, 2p) představuje pravděpodobnostní rozložení výskytu elektronu v odpovídajícím atomárním stavu.

Zopakujme pohybové rovnice (8.7) a (8.2), které popisují pohyb elektronu v magnetickém poli, a které byly vysvětleny v předchozí kapitole

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e(\vec{v}_g \times \vec{B}), \quad \vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E \quad \Rightarrow \quad \frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2} (\nabla_{\vec{k}} E \times \vec{B}). \quad (9.3)$$

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 stejným směrem jako elektrony. Zkráceně se dá říci, že elektrony a díry se pohybují ve stejném směru a to v takovém směru, že po levé straně jsou stavy obsazené elektrony a po pravé straně jsou stavy prázdné (obsazené dírami).

## 9.3 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.

### 9.3.1 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  $H_{\text{at}}$ , který se nachází na této mřížkové pozici. Zapišeme si systém elektronových hladin volného atomu v počátku souřadného systému,

$$H_{\text{at}}\psi_n = E_n\psi_n. \quad (9.4)$$

Dále předpokládáme, že vlnové funkce  $\psi_n$  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 vlnové funkce elektronu na atomu A ( $\psi_A$ ) s vlnovou funkcí elektronu na atomu B ( $\psi_B$ ), jak to ukazuje obr. 3.3, musíme systém elektronů popsat jinými vlnovými funkcemi. Ty můžeme zapsat jako lineární kombinaci atomárních funkcí ( $\psi_A \pm \psi_B$ ). Symetrická vlnová funkce ( $\psi_A + \psi_B$ ) bude mít energii o něco nižší než volný atom a přispívá k vazbě obou atomů. Anti-symetrická vlnová funkce ( $\psi_A - \psi_B$ ) 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<sup>4</sup> s vlnovou funkcí základního stavu  $\psi$  a energií  $E_{\text{at}}$ . Systém  $N$  vlnových funkcí popisujících elektrony v krystalu budeme hledat ve

<sup>4</sup>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.

tvaru lineární kombinace atomárních orbitalů s vlastním číslem  $\vec{k}$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{m=1}^N C_{\vec{k},m} \psi(\vec{r} - \vec{a}_m), \quad \text{neboli} \quad |\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{m=1}^N C_{\vec{k},m} |\psi_m\rangle. \quad (9.5)$$

Za podmínky správné volby koeficientů  $C_{\vec{k},m}$  bude mít tato vlnová funkce Blochův tvar. Ukážeme si, že exponenciální tvar je správná volba,

$$\begin{aligned} C_{\vec{k},m} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_m} / \sqrt{N} &\Rightarrow |\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_m} |\psi_m\rangle \\ &\Rightarrow u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_m - \vec{r})} \psi(\vec{r} - \vec{a}_m). \end{aligned} \quad (9.6)$$

Jako důkaz správnosti této volby ověříme nyní periodičnost  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  při posunu o vektor přímé mřížky  $\vec{T}$

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) &= \sum_m e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_m - \vec{r} - \vec{T})} \psi(\vec{r} + \vec{T} - \vec{a}_m) = \sum_m e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_m - \vec{T} - \vec{r})} \psi(\vec{r} - (\vec{a}_m - \vec{T})) \\ &= \sum_{m'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_{m'} - \vec{r})} \psi(\vec{r} - \vec{a}_{m'}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (9.7)$$

Energie jednotlivých Blochových vlnových funkcí napočítáme v prvním řádu poruchové teorie

$$E(\vec{k}) = \langle \psi_{\vec{k}} | H | \psi_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_m \sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_j - \vec{a}_m)} \langle \psi_m | H | \psi_j \rangle. \quad (9.8)$$

Dvojitou sumu můžeme díky translační symetrii krystalu vyjádřit jako  $N$  násobek jednoduché sumy s jednou atomární vlnovou funkcí posunutou do počátku souřadnic,

$$E(\vec{k}) = \sum_m e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_m} \langle \psi_m | H | \psi_0 \rangle. \quad (9.9)$$

Celkový hamiltonián zapíšeme jako atomární hamiltonián (9.4) plus porucha, která doplňuje atomární potenciál na periodický potenciál krystalu:  $H = H_{\text{at}} + \Delta U$ . Jednoduše můžeme říci, že  $\Delta U$  je vlastně periodický potenciál krystalu, od něhož je odečten potenciál jednoho volného atomu v počátku. Vztah pro energii přepíšeme

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= E_{\text{at}} + \langle \psi_0 | \Delta U | \psi_0 \rangle + \sum_{m \neq 0} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_m} \langle \psi_m | \Delta U | \psi_0 \rangle \\ &= E_{\text{at}} - \beta - \gamma \sum_n e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_n}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

První člen  $E_{\text{at}}$  představuje energetickou hladinu atomárního hamiltoniánu. Druhý člen  $-\beta$  popisuje pokles atomární energetické hladiny vlivem poruchového potenciálu  $\Delta U$ . 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. 9.6. Překryvový parametr  $\gamma$  je konstantní, pokud jsou všichni nejbližší sousedé stejně vzdáleni o  $\rho$  a pokud je použita atomární vlnová funkce dostatečně symetrická. Jako příklad lze provést výpočet tohoto parametru pro dva atomy vodíku s  $1s$  elektronovými hladinami:

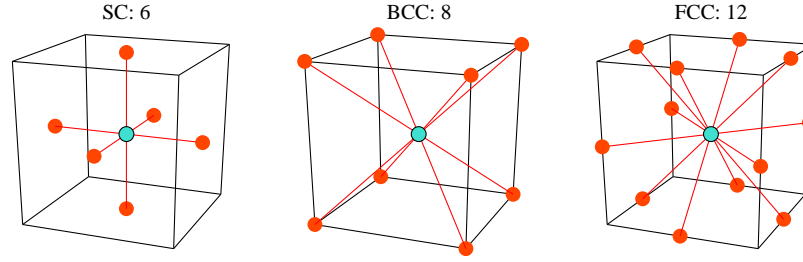
$$\gamma[\text{Ry}] = 2 \left( 1 + \frac{\rho}{a_{\text{B}}} \right) e^{-\rho/a_{\text{B}}}, \quad (9.11)$$

kde energie je v jednotkách Rydberg ( $\approx 13.6$  eV) a vzdálenost se škáluje v jednotkách Bohrova poloměru ( $\approx 0.529$  Å).

## SC mřížka

Pro prostou kubickou mřížku je šest nejbližších sousedů na pozicích

$$\vec{\rho} = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a).$$



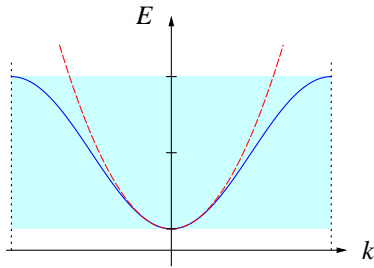
Obr. 9.6: Polohy nejbližších sousedů (červené body) vůči zvolenému atomu (modrý bod) ve třech typech prostorového uspořádání kubických mřížek.

Energetický pás (9.10) můžeme zapsat jako

$$E(\vec{k}) = E_{\text{at}} - \beta - 2\gamma [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]. \quad (9.12)$$

Takto získáme kosinový profil energetického pásu s celkovou šířkou pásu  $12\gamma$ . 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. 9.7:

$$E(\vec{k}) = E_{\text{at}} - \beta - 6\gamma + \gamma k^2 a^2 \Rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}. \quad (9.13)$$



Obr. 9.7: Modře je zobrazena energetická závislost (9.12), energetický pás je podbarven. Červenou čárkovanou čarou je zakreslena parabolická aproximace na hraně pásu, která určuje efektivní hmotnost podle (9.13).

### 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

$$E(\vec{k}) = E_{\text{at}} - \beta - 8\gamma \left[ \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \right].$$

### 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

$$E(\vec{k}) = E_{\text{at}} - \beta - 4\gamma \left[ \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \right].$$

### 9.3.2 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. Zapišeme si Schrödingerovu rovnici pro Blochovu vlnovou funkci

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\vec{r})\right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (9.14)$$

Pokud provedeme derivace exponenciely ( $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ ), získáme Schrödingerovu rovnici pro  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$

$$\left(\frac{(\mathbf{p} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + U(\vec{r})\right) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (9.15)$$

Ve středu BZ (bod  $\Gamma$ ,  $\vec{k} = 0$ ) 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

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\vec{r})\right) u_0(\vec{r}) = E_0 u_0(\vec{r}). \quad (9.16)$$

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  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_0(\vec{r})$  ve většině objemu prakticky shodná s rovinnou vlnou. Pouze v blízkosti atomů vzroste hodnota funkce a začne oscilovat.

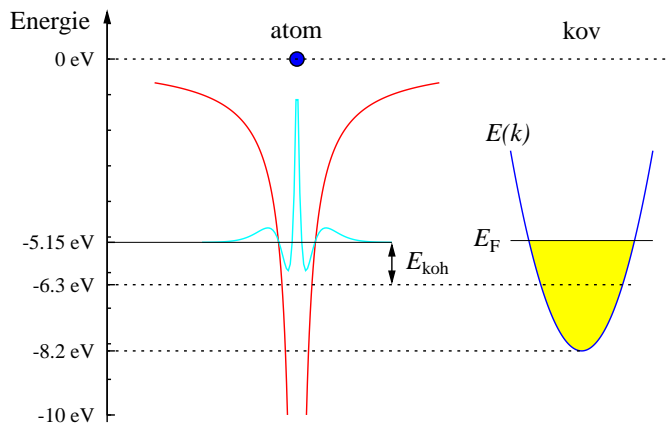
#### Kohezní energie sodíku

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. 74) jsme si odvodili jeho Wignerův poloměr,  $r_s = 2.08 \text{ \AA}$ . Z krystalového uspořádání odvodíme, že polovina vzdálenosti nejbližších sousedů činí  $1.86 \text{ \AA}$ .

Fermiho energii pro sodík pak spočítáme podle vztahu uvedeného v tab. 6.1,  $E_F = 3.1 \text{ eV}$ . V příkladu 6.4 jsme si odvodili, že střední kinetická energie volných elektronů je  $\frac{3}{5} E_F = 1.9 \text{ eV}$ . Všechny výše uvedené energetické vztahy jsou pro přehlednost graficky znázorněny na obr. 9.8. Obrázek nám pomůže správně zformulovat energetickou bilanci pro kohezní energii sodíku,

$$E_{\text{koh}} \cong (-5.2 - (-8.2 + 1.9)) \text{ eV} = 1.1 \text{ eV}.$$



Obr. 9.8: 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.

### 9.3.3 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  $_{18}\text{Ar};4s^23d^6$ ? 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. 9.9: Plech na pečení muffin (vlevo) připomíná tvar potenciálu s konstantní hodnotou v oblasti mezi atomy. Muffiny 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 muffin, jak ukazuje obr. 9.9. 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 zopakujeme 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 – využívá Greenovy funkce.

## 9.4 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 nabitě částice, nemůže jí předávat energii a tato částice se tedy pohybuje po ekvivalentní (Fermiho) ploše. Na tomto základě se vyvinulo hned několik experimentálních metod mapování tvaru Fermiho plochy. Mezi ně patří měření magnetorezistence, cyklotronová rezonance, magnetoakustické geometrické rezonance, Šubnikovův-de Haasův jev, de Haasův-van Alphenův jev a další. Všechny tyto jevy vyžadují detailní teoretický rozbor, z kterého se získá charakteristická periodičnost vlastností kovů v homogenním magnetickém poli  $\vec{B}$ . Tyto vlastnosti jsou periodické s periodou  $1/B$ .

### 9.4.1 Kvantování v magnetickém poli - Landauovy hladiny

V magnetickém poli  $\vec{B}$  je k polohovému vektoru elektronu  $\vec{r}$  kanonicky sdružen impuls ( $\hbar\vec{k} - e\vec{A}$ ). Náboj elektronu ( $-e$ ) je zodpovědný za záporné znaménko a vektor  $\vec{A}$  označuje vektorový potenciál,  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ . Zvolme si orientaci magnetického pole  $\vec{B} = (0, 0, B)$  a vektorový potenciál  $\vec{A} = (0, Bx, 0)$ . Schrödingerovu rovnici pro volný elektron v magnetickém poli zapíšeme jako modifikaci (6.6)

$$\frac{1}{2m} \left[ \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - eBx \right)^2 + \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (9.17)$$

Proti volnému elektronu nám přibyl jeden člen závislý na souřadnici  $x$ . Proto budeme hledat řešení ve tvaru

$$\psi(\vec{r}) = \varphi(x) e^{i(k_y y + k_z z)}. \quad (9.18)$$

Tuto vlnovou funkci dosadíme do Schrödingerovy rovnice a provedeme derivace podle souřadnic  $y$  a  $z$ ,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} \right) + \frac{1}{2m} (\hbar k_y - eBx)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right] \varphi(x) = E\varphi(x). \quad (9.19)$$

Tuto rovnici upravíme následovně

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} \right) + \frac{1}{2} m \left( \frac{eB}{m} \right)^2 \left( \frac{\hbar k_y}{eB} - x \right)^2 \right] \varphi(x) = \left( E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \varphi(x),$$

a provedeme substituce, které převedou Schrödingerovu rovnici na tvar rovnice řešené pro harmonický oscilátor posunutý v souřadnici  $x$  o hodnotu  $x_0$ ,

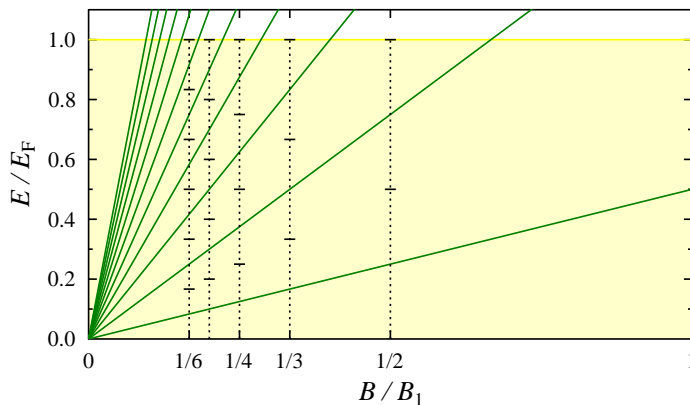
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega_c^2 (x_0 - x)^2 \right] \varphi(x) = E_{xy} \varphi(x), \quad (9.20)$$

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.

Protože řešení rovnice harmonického oscilátoru je známé [11], můžeme rovnou zapsat výsledný vztah pro kvantování energie harmonického oscilátoru

$$E_{xy} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c = (2n + 1) \mu_B B, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad (9.21)$$

kde jsme použili výraz pro Bohrov magneton  $\mu_B$ . Kvantové číslo  $n$  označuje pořadové číslo hladiny harmonického oscilátoru a v tomto kontextu se nazývá číslem *Landauovy hladiny*<sup>5</sup>,  $n = 0, 1, \dots$ .



Obr. 9.10: 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 9.10 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 (9.21) plyne podmínka  $B_1 = E_F / 2\mu_B$ .

<sup>5</sup>Lev Davidovič Landau [Лев Давидович Ландау] je nositelem Nobelovy ceny za fyziku z roku 1962.

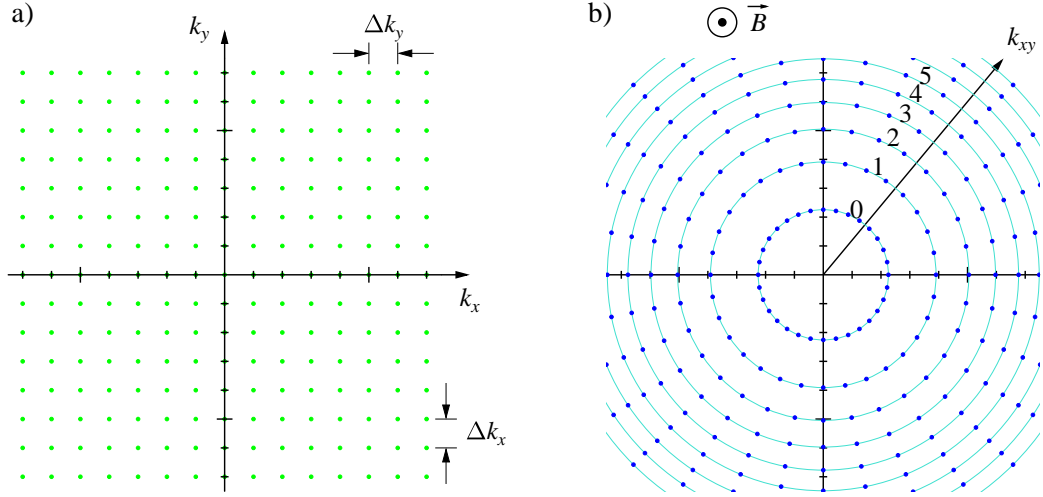


Vlnové funkce stavů na jednotlivých hladinách mají tvar

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \lambda_B \sqrt{\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/2\lambda_B^2} H_n\left(\frac{x-x_0}{\lambda_B}\right), \quad \lambda_B = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}, \quad (9.22)$$

kde prostorové souřadnice se škálují s *magnetickou délkou*  $\lambda_B$ , která udává poloměr nejmenší orbity, po které se elektron pohybuje.  $H_n$  označuje Hermitův polynom  $n$ -tého řádu. Obrázek 9.11 ukazuje, jak se po zapnutí magnetického pole zformují Landauovy hladiny v  $k$ -prostoru.

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  $m \rightarrow m^*$ .



Obr. 9.11: 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.

### 9.4.2 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

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{r} = 2\pi\hbar \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (9.23)$$

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 (9.21).

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 (8.7) následovně:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \tilde{q} \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B} \quad \Rightarrow \quad \hbar\vec{k} = \tilde{q} \vec{r} \times \vec{B}. \quad (9.24)$$



Pomocí těchto vztahů budeme upravovat integrál momentu hybnosti na levé straně (9.23):

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{r} = \oint \hbar \vec{k} \cdot d\vec{r} + \tilde{q} \oint \vec{A} \cdot d\vec{r} \quad (9.25)$$

$$= \tilde{q} \oint \vec{r} \times \vec{B} \cdot d\vec{r} + \tilde{q} \int \nabla \times \vec{A} \cdot d\vec{S} \quad (9.26)$$

$$= -\tilde{q} \vec{B} \cdot \oint \vec{r} \times d\vec{r} + \tilde{q} \vec{B} \cdot \int d\vec{S} \quad (9.27)$$

$$= -2\tilde{q} \vec{B} \cdot \vec{S} + \tilde{q} \vec{B} \cdot \vec{S} = -\tilde{q} \vec{B} \cdot \vec{S} = -\tilde{q} \Phi, \quad (9.28)$$

kde  $\Phi$  označuje magnetický tok plochou, kterou ohraničuje dráha částice v reálném prostoru. Pro úpravu prvního integrálu jsme použili geometrický vztah, který udává, že dráhový integrál

$$\oint \vec{r} \times d\vec{r} = 2S,$$

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 (9.23) a dostaneme podmínku kvantování magnetického toku orbitou opisanou elektronem ( $\tilde{q} = -e$ ) v magnetickém poli

$$\Phi_n = BS_n = \frac{2\pi\hbar}{e} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \Rightarrow \quad S_n = \frac{2\pi\hbar}{eB} \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (9.29)$$

Velikost konstanty ( $2\pi\hbar/e$ ) je  $4.14 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ . Je důležité si uvědomit, že velikost cyklotronové orbity se mění s magnetickým polem právě tak, aby magnetický tok orbitou  $\Phi_n$  nezávisel na magnetickém poli.

Využijeme opět (9.24) pro výpočet plochy orbity v  $k$ -prostoru

$$A_n = \left( \frac{eB}{\hbar} \right)^2 S_n = \frac{2\pi eB}{\hbar} \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (9.30)$$

Při zvětšení kvantového čísla  $n$  o 1 se zvětší plocha orbity v recipročním prostoru o

$$\Delta A = A_{n+1} - A_n = \frac{2\pi eB}{\hbar}. \quad (9.31)$$

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  $\Delta A$  je konstantní, je počet stavů na všech Landauových hladinách stejný. Tato hodnota se nazývá degenerací hladiny a můžeme ji odvodit následovně

$$D = \frac{\Delta A}{(\Delta k)^2} = \frac{2\pi eB}{\hbar} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^2 = \rho B, \quad \text{kde} \quad \rho = \frac{eL^2}{2\pi\hbar}, \quad (9.32)$$

kde  $L$  značí délku krystalu. 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:  $n = 0, 1, \dots, s-1$ .

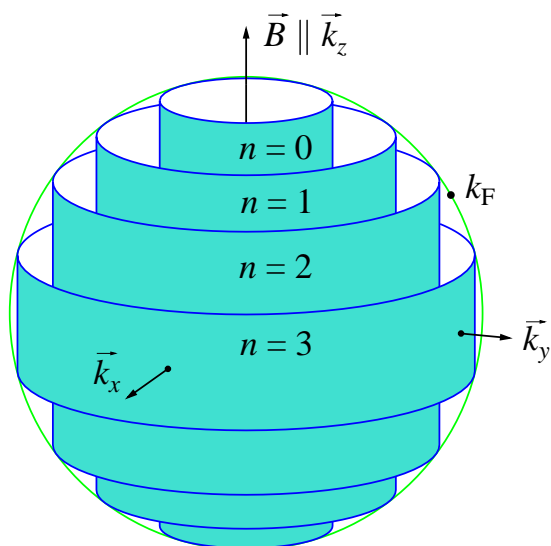
$$D(B_s)s = \rho B_s s = N.$$

Při nulovém magnetickém poli jsou v kovu obsazeny všechny stavy v kouli ohraničené Fermiho mezí. Pro magnetické pole  $B_1$  se stavy všech těchto  $N$  elektronů přesunou na jedinou Landauovu hladinu. (PO. 9.1: 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

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_{xy}^2}{2m^*} = E_z + \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (9.33)$$

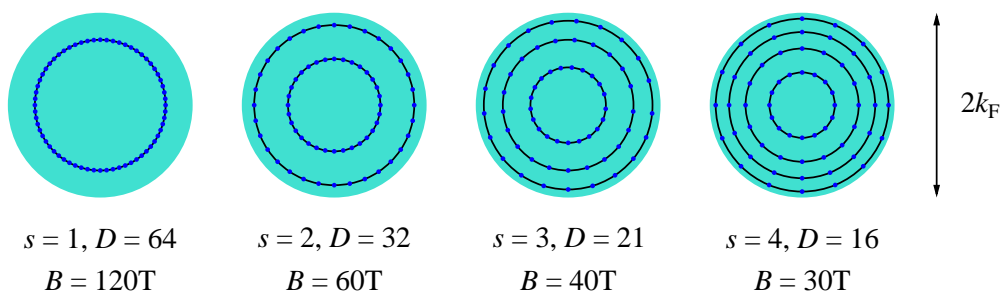
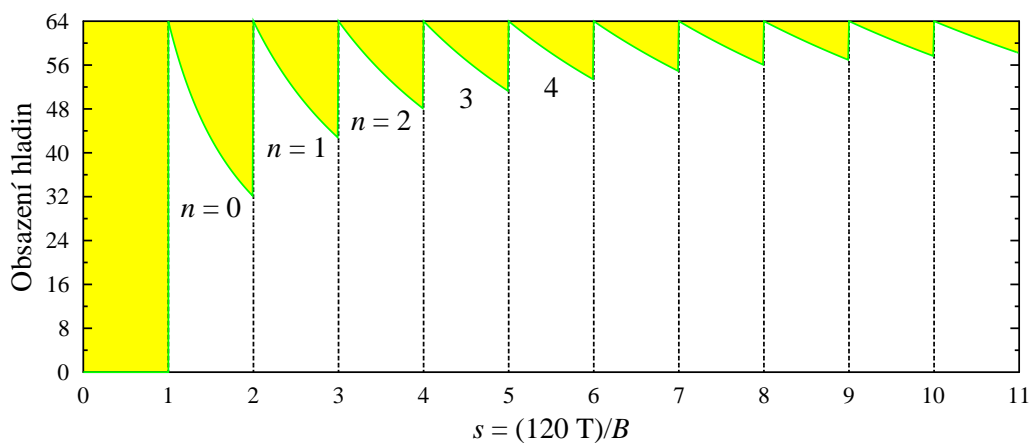
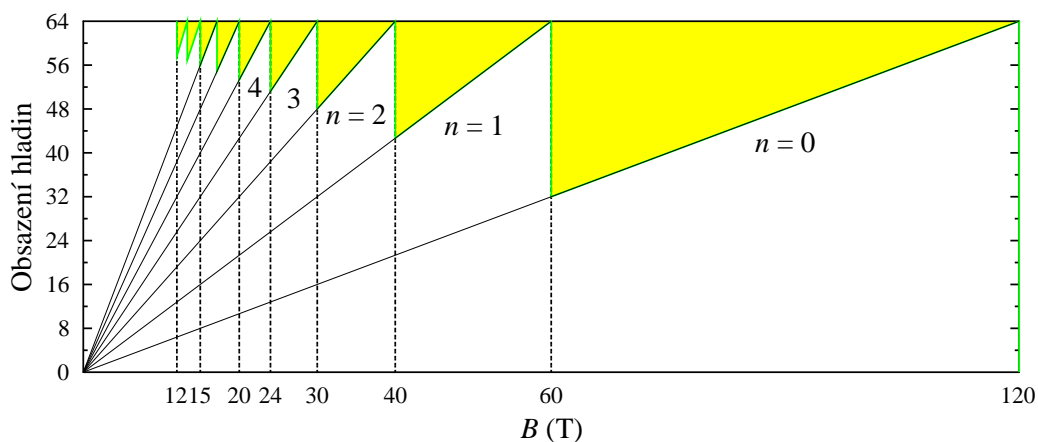
Tento výsledek přesně souhlasí s kvantováním do Landauových hladin podle vztahu (9.21). Tyto 3D energetické plochy tvoří válce v  $k$ -prostoru, jak ukazuje obr. 9.12.



Obr. 9.12: Znázornění 3D Landauových energetických hladin v  $k$ -prostoru. Index  $n$  značí číslo hladiny podle (9.33), zeleně je zakreslena poloha Fermiho meze pro případ bez magnetického pole.

### 9.4.3 Extremální orbita

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 extrémálních 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 extrémní orbita. Extremální orbita v obr. 9.12 by byla kružnice o poloměru  $k_F$ .



**PO. 9.1:** 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,  $B_1 = 120$  T.

## 9.5 Příklady

### Př. 9.1: 2D kov s čtvercovou mřížkou:

Obrázek 9.2 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.

### Př. 9.2: Poloměr 2D Fermiho plochy:

Odvoďte vztah (9.2) 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. 9.3.

### Př. 9.3: Poloměr Landauovy hladiny:

Využijte vztahy (9.30), (9.32) a obr. 9.11. 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  $\Delta k$ . Pro srovnání s obr. 9.11 dosadte ( $D = 32$ ).

Řešení:

$$k_{xy,n} = \Delta k \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{n + \frac{1}{2}}.$$

### Př. 9.4: Brillouinovy zóny obdélníkové mřížky:







Načrtněte první dvě Brillouinovy zóny 2D obdélníkové mřížky s poměrem mřížkových vektorů  $b = 3a$ . [Kittel, str. 284, př. 1](#)

### Př. 9.5: 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. 9.3. [Kittel, str. 285, př. 4](#)

### Př. 9.6: 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 (Šubnikovovy-de Haasovy). b) Jaká plocha v reálném prostoru odpovídá ploše extrémní orbity pro velikost magnetického pole  $B = 1$  T. [Kittel, str. 285, př. 7](#)

	Kvazičástice	Popis
	elektron	Blochův elektron
	foton	elektromagnetické pole
	fonon	kmity mřížky
	plazmon	kolektivní elektronová vlna
	magnon	vlna magnetizace
	exciton	elektron-díra
	polariton	foton-fonon
	polaron	elektron-fonon

Kvazičástice v pevných látkách.

# Kapitola 10

## Kvazičástice

### Obsah kapitoly

---

<b>10.1 Zavedení formalismu kvazičástic</b> . . . . .	<b>138</b>
10.1.1 Opakování již dříve probraných kvazičástic . . . . .	139
10.1.2 Nové kvazičástice . . . . .	139
<b>10.2 Interakce pevné látky s optickým polem</b> . . . . .	<b>139</b>
10.2.1 Komplexní optické konstanty . . . . .	140
<b>10.3 Reflexe na volných nosičích</b> . . . . .	<b>140</b>
10.3.1 Drudeho model kovu . . . . .	140
10.3.2 Řešení vlnové rovnice . . . . .	142
10.3.3 Plazmony . . . . .	142
<b>10.4 Reflexe na krystalové mřížce</b> . . . . .	<b>142</b>
10.4.1 Disperzní vztah . . . . .	143
<b>10.5 Příspěvek vázaných a valenčních elektronů k permitivitě</b> . . . . .	<b>144</b>
10.5.1 Optická absorpce – mezipásové optické přechody . . . . .	144
10.5.2 Exciton . . . . .	145
<b>10.6 Optické experimentální metody</b> . . . . .	<b>147</b>
10.6.1 Optické mezipásové přechody . . . . .	147
10.6.2 Ramanův rozptyl . . . . .	147
10.6.3 Rayleighův rozptyl . . . . .	147
<b>10.7 Příklady</b> . . . . .	<b>150</b>

---

### 10.1 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 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.

### 10.1.1 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. 8.

Kvazičástici *fonon* jsme definovali při 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.

### 10.1.2 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 nabitě 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  $k_B T$  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 heliových teplot (teplota zkapalnění hélia, 4.2 K  $\approx -269$  °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.

## 10.2 Interakce pevné látky s optickým polem

V předešlých kapitolách jsme probrali základní koncepty popisu pevné látky až po pásovou strukturu. V této části se pokusíme využít těchto znalostí pro popis interakce optického pole s pevnou látkou. Vývoj klasického optického pole je přesně popsán řešením čtyř Maxwellových rovnic

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}, & \nabla \cdot \vec{B} &= 0, \\ \nabla \times \vec{H} &= \vec{j} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}, & \nabla \cdot \vec{D} &= \rho.\end{aligned}$$

Pro řešení těchto Maxwellových rovnic je potřeba ještě zadat materiálové vztahy. 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 z Maxwellových rovnic dává do vzájemného poměru elektrické vektory optického pole

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_e = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}, \quad \Rightarrow \quad \vec{P}_e = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (10.1)$$

kde  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$ ,  $\vec{P}_e$  jsou vektory elektrického pole, elektrické indukce a polarizace. V tomto vztahu vystupuje permitivita<sup>1</sup>, která je obecně funkcí frekvence a vlnového vektoru  $\varepsilon(\omega, \vec{k})$ . Třetím materiálovým vztahem by byl Ohmův zákon pro elektrický proud,  $\vec{j} = \sigma(\omega)\vec{E}$ .

## 10.2.1 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 2 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. 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 závislé na frekvenci optického pole  $\omega$ .

Komplexní index lomu můžeme zapsat jako

$$\bar{N}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega). \quad (10.2)$$

Klasický index lomu  $n(\omega)$  určuje vlnové délky světla uvnitř krystalu a  $\kappa(\omega)$  je index absorpce. Protože komplexní index lomu je analytickou funkcí v celém spektrálním rozsahu, dá se na tuto funkci použít matematický aparát komplexní funkce komplexní proměnné. Ten vede na *Kramersovy-Kronigovy relace*, které říkají, že reálná a imaginární část jedné komplexní proměnné jsou integrálně svázané. Pokud naměříme v širokém spektru absorpci danou  $\kappa(\omega)$ , pak mohou pomocí těchto relací dopočítat profil indexu lomu  $n(\omega)$ .

Mezi permitivitou a komplexním indexem lomu platí vztah  $\bar{N}^2 = \bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ . Tato rovnost zavádí komplexní permitivitu, jejíž reálná část  $\varepsilon_1$  označuje dosud používanou permitivitu např. v (10.1) a imaginární část permitivity  $\varepsilon_2$  je svázaná s absorpcí. Podobně lze definovat také komplexní funkci odrazivosti při kolmém dopadu rozšířením platnosti vztahu platného původně pro reálné veličiny

$$\bar{r}(\omega) = \frac{\bar{N} - 1}{\bar{N} + 1} = \sqrt{R(\omega)} e^{i\varphi(\omega)}. \quad (10.3)$$

V tomto vztahu komplexní veličina  $\bar{r}(\omega)$  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.

## 10.3 Reflexe na volných nosičích

### 10.3.1 Drudeho model kovu

Nyní budeme probírat příspěvek volných nositelů proudu ke komplexnímu indexu lomu. Budeme předpokládat, že elektrické pole je popsáno 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 pro souřadnici  $x$  ve směru pole:

$$m\ddot{x} = -eE.$$

Do této rovnice se někdy přidává ještě člen tlumící výchylky. Pro harmonické pole bude i souřadnice elektronu harmonickou funkcí času se stejnou frekvencí,  $e^{-i\omega t}$ . Za tohoto předpokladu můžeme snadno vyjádřit druhou derivaci podle času a takto získáme z pohybové rovnice vztah pro amplitudy

$$-\omega^2 mx = -eE \quad \Rightarrow \quad x = \frac{eE}{m\omega^2}. \quad (10.4)$$

<sup>1</sup>V některé literatuře se místo termínu permitivita používá dielektrická funkce.



Protože elektron má 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  $n$

$$P_e = -nex = -\frac{ne^2}{m\omega^2}E. \quad (10.5)$$

Závislost permitivity na frekvenci  $\omega$  můžeme získat dosazením do (10.1). Takto získáme vztah

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{P_e}{\varepsilon_0 E} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \text{kde} \quad \boxed{\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (10.6)$$

je *plazmová frekvence*.

Pro optické frekvence  $\omega < \omega_p$  dochází k úplnému odrazu dopadajícího záření. V této oblasti totiž podle (10.6) 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 uvedena v tab. 10.1.

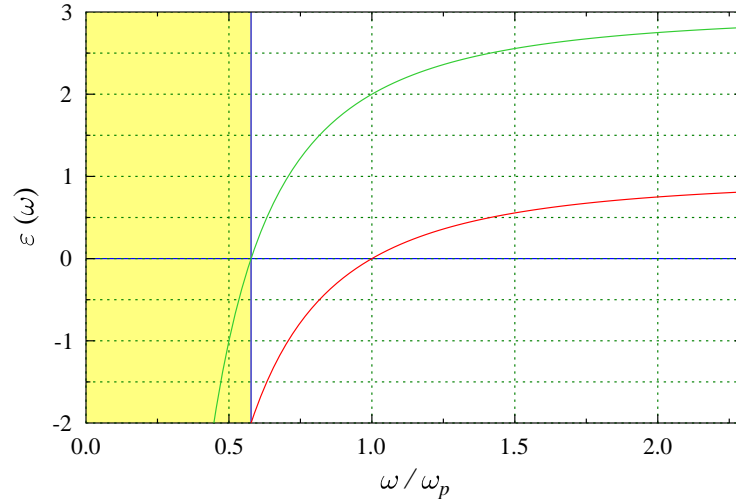
Tab. 10.1: Koncentrace elektronů, plazmová frekvence a odpovídající plazmová vlnová délka pro alkalické kovy.

Prvek	Li	Na	K	Rb
$n$ [ $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ]	4.70	2.65	1.40	1.15
$\omega_p$ [ $10^{15} \text{ s}^{-1}$ ]	12.23	9.18	6.68	6.05
$\lambda_p$ [nm]	154	205	282	311
$\hbar\omega_p$ [eV]	8.05	6.04	4.39	3.98

Pro popis 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 (10.6) následovně:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = \varepsilon(\infty) \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\varepsilon(\infty)\omega^2} \right]. \quad (10.7)$$

Podle tohoto vztahu se plazmová frekvence posune na hodnotu  $\tilde{\omega}_p = \omega_p / \sqrt{\varepsilon(\infty)}$ , jak ukazuje obr. 10.1.



Obr. 10.1: Červená čára je permitivita spočítaná pro elektrony podle vztahů (10.6), zelená čára je permitivita spočítaná pro celý kovový krystal podle (10.7) s hodnotou  $\varepsilon(\infty) = 3$ .

### 10.3.2 Řešení vlnové rovnice

Pro popis optického pole v látce lze z Maxwellových rovnic (10.3) odvodit vlnovou rovnici. Ta má pro elektrické pole tvar

$$\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = c^2 \Delta \vec{E}.$$

Předpokládáme-li řešení ve tvaru rovinné vlny,  $\vec{E} \propto e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\omega t}$ , dostaneme disperzní relaci pro elektromagnetické pole v krystalu kovu

$$\varepsilon(\omega, \vec{k}) \omega^2 = c^2 k^2 \quad (10.8)$$

Tato relace nám umožňuje spočítat fázovou rychlost a index lomu  $n_{\text{opt}}$

$$v_f \equiv \frac{\omega}{k} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon(\omega, \vec{k})}} \quad \Rightarrow \quad n_{\text{opt}} = \sqrt{\varepsilon(\omega, \vec{k})}. \quad (10.9)$$

Disperzní relaci (10.8) můžeme upravit dosazením permitivity z (10.7)

$$\omega(k) = \tilde{\omega}_p \sqrt{1 + \left(\frac{ck}{\omega_p}\right)^2}. \quad (10.10)$$

Grupovou rychlost pro šíření energie optického pole bychom dostali derivací této závislosti,  $v_g \equiv d\omega/dk$ . Je snadné ověřit, že grupová rychlost bude vždy menší než rychlost světla.

Nyní můžeme shrnout optické vlastnosti kovu v různých frekvenčních oblastech:

- Pro  $\omega < \tilde{\omega}_p$  je permitivita záporná a vlnový vektor bude imaginární. Žlutá oblast v obr. 10.1. Vlna se bude v materiálu tlumit s charakteristickou délkou  $1/|k|$ .
- Pro  $\omega = \tilde{\omega}_p$  je permitivita nulová. Pouze pro tuto frekvenci jsou možné podélné oscilace plazmatu.
- Pro  $\omega > \tilde{\omega}_p$  je permitivita kladná a vlna se šíří krystalem s fázovou rychlostí podle (10.9).

### 10.3.3 Plazmony

Kvazičástice *plazmon* představuje kvantum kolektivních podélných oscilací plynu volných elektronů. Jak jsme si ukázali, k těmto oscilacím může docházet pouze na plazmové frekvenci  $\tilde{\omega}_p$ . 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  $\hbar\tilde{\omega}_p$ . 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 oscilace dvě. Oscilace s energií  $\hbar\tilde{\omega}_p$  odpovídají objemovým plazmonům. Za druhé oscilace s nižší energií ( $\hbar\tilde{\omega}_p/\sqrt{2}$ ) 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.

## 10.4 Reflexe na krystalové mřížce

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. Kvantum vázaných polí (fotonového a fononového) se označuje *polariton*. Pro optické pole využijeme lineární disperzní zákon (10.8), který upravíme dosazením materiálového vztahu (10.1) následovně

$$c^2 k^2 \varepsilon_0 E = \omega^2 \varepsilon \varepsilon_0 E = \omega^2 \varepsilon_0 E + \omega^2 P_e, \quad E \varepsilon_0 (c^2 k^2 - \omega^2) = \omega^2 P_e. \quad (10.11)$$

Optické pole má frekvenci  $\omega$  a vlnový vektor  $k$ . 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  $\omega_T$ . Pohybovou rovnici (10.4) z Drudeho modelu pro elektrony upravíme tak, že přidáme člen odpovídající harmonickému oscilátoru pro fonony

$$M\ddot{x} + M\omega_T^2 x = QE.$$

Tento model se označuje jako Lorentzův-Drudeho. Při buzení optickým polem na frekvenci  $\omega$  můžeme předpokládat výchylky atomů na stejné frekvenci a z pohybové rovnice si vyjádříme vztah pro amplitudy

$$-M\omega^2 x + M\omega_T^2 x = QE. \quad (10.12)$$

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  $P_e$

$$-\omega^2 P_e + \omega_T^2 P_e = \frac{NQ^2}{M} E. \quad (10.13)$$

Fononový a fotonový systém bude interagovat v místě, kde se obě disperzní závislosti protínají. Toto místo určíme z nulovosti determinantu obou rovnic

$$\det \begin{vmatrix} (\omega^2 - c^2 k^2) & \omega^2 \\ \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M} & (\omega^2 - \omega_T^2) \end{vmatrix} = 0. \quad (10.14)$$

Tento determinant vede na řešení kořenů kvadratické rovnice v  $\omega^2$

$$\omega^4 - \omega^2 \left( c^2 k^2 + \omega_T^2 + \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M} \right) + c^2 k^2 \omega_T^2 = 0. \quad (10.15)$$

Nyní budeme zkoumat případ  $k = 0$ , pro který je pouze jedno nenulové řešení předchozí rovnice, a to pro frekvenci

$$\boxed{\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M}}. \quad (10.16)$$

Permitivitu tohoto systému můžeme určit z definice (10.6) dosazením (10.13)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{P_e}{\varepsilon_0 E} = 1 + \frac{NQ^2}{\varepsilon_0 M} \left( \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2} \right). \quad (10.17)$$

Pokud budeme opět chtít zajistit soulad s limitou  $\omega \rightarrow \infty$  získanou z optických experimentů, nahradíme jedničku hodnotou  $\varepsilon(\infty)$ . Potom můžeme vztah pro permitivitu přepsat na

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \left( \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right), \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}}. \quad (10.18)$$

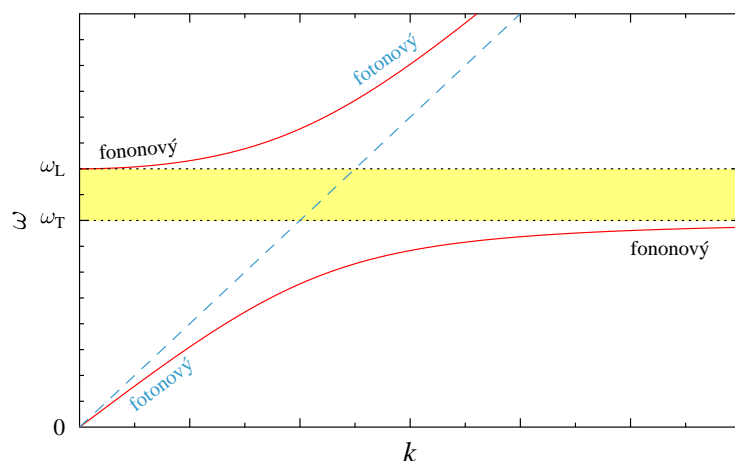
### 10.4.1 Disperzní vztah

Tvar odvozeného disperzního vztahu (10.18) zajišťuje, že v oblasti frekvencí od  $\omega_T$  do  $\omega_L$  se nemůže záření krystalem šířit. Vzniká tedy zakázaný pás optických frekvencí. Tento zakázaný pás leží právě v rozmezí mezi příčným optickým fononem TO a podélným optickým fononem LO.

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{1}{2} \left( (c^2 k^2 + \omega_L^2) \pm \sqrt{(c^2 k^2 + \omega_L^2)^2 - 4c^2 k^2 \omega_T^2} \right). \quad (10.19)$$

Tyto disperzní závislosti jsou zakresleny červenými čarami v obr. 10.2. Pás zakázaných frekvencí je znázorněn žlutě a modrou čarou je vyznačen disperzní zákon pro fotony. 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<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>C.H. Henry, J.J. Hopfield, „Raman scattering by polaritons“, Phys. Rev. Lett. **15**, 964 (1956).



Obr. 10.2: Závislost frekvence polaritonu na vlnovém vektoru, červené čáry jsou teoretické disperzní křivky (10.19), žlutě je znázorněn pás zakázaných frekvencí a modře disperzní relace pro foton (10.8).

## 10.5 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  $\phi_n$  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

$$\Psi(\vec{r}, t) = \phi_0 e^{-iE_0t/\hbar} + \sum_{n>0} c_n(t) \phi_n e^{-iE_nt/\hbar}, \quad (10.20)$$

kde  $E_0$ ,  $\phi_0$  popisují základní stav a  $E_n$ ,  $\phi_n$  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  $H_{\text{int}}$  ve formě harmonického pole s frekvencí  $\omega$ , potom je pravděpodobnost přechodu ze základního stavu do excitovaného stavu  $j$  za jednotkový čas rovna následujícímu výrazu“

$$W_j \equiv |c_j(t)|^2/t = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int dV \phi_j^* H_{\text{int}} \phi_0 \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_0 - E_j). \quad (10.21)$$

Diracova  $\delta$ -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.

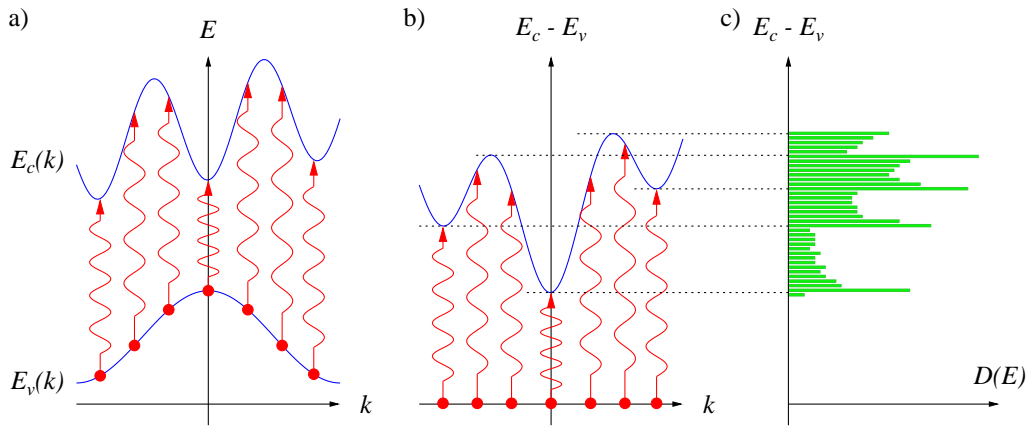
Pokud pracujeme v aproximaci obálkových vlnových funkcí, zanedbáme změny obálkových funkcí v objemu jedné buňky mřížky a přesný maticový element přechodu ze základního stavu do stavu  $j$  zapíšeme jako překryvový integrál amplitudy obálkových funkcí násobený konstantou. Tato konstanta je daná oscilující 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.

### 10.5.1 Optická absorpce – mezipásové optické přechody

Optická absorpce materiálu je popsána 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. 10.3. Díky tomu, že fotony s energií  $\approx 1$  eV mají zanedbatelný vlnový vektor, jsou optické přechody bez příspěvu fononů vertikální v  $k$ -prostoru. Obrázek 10.3a) ukazuje různé optické přechody elektronu z valenčního pásu  $E_v(k)$  do vodivostního pásu  $E_c(k)$  v různých bodech 1.BZ. Obr. 10.3b) 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

$$\nabla_{\vec{k}}[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})] = 0. \quad (10.22)$$

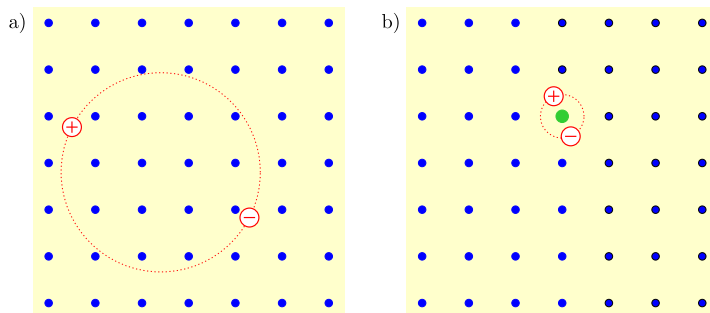


Obr. 10.3: Optická mezipásová absorpce: a) Obecné pásové schéma, červeně jsou vyznačeny fotoexcitované mezipásové přechody; b) zobrazení energie optického přechodu v různých místech BZ; c) sdružená hustota stavů jako histogram z b).

## 10.5.2 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 a Wannierův exciton s velkým poloměrem). Tyto limitní případy jsou zobrazeny na obr. 10.4.



Obr. 10.4: Excitony: a) Mottův-Wannierův slabě vázaný, b) Frenkelův silně vázaný.

### Slabě vázaný exciton

Budeme předpokládat jednoduché pásové schéma s parabolickými disperzními závislostmi podle obr. 8.8. 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

$$\vec{\rho} = \vec{r}_e - \vec{r}_h, \quad \vec{R}_{\text{ex}} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{m_e + m_h}, \quad (10.23)$$

kde  $\vec{r}_e$  a  $\vec{r}_h$  označují polohu elektronu a díry. Pro exciton lze zapsat Schrödingerovu rovnici ve tvaru

$$\left[ \frac{P^2}{2(m_e + m_h)} + \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\rho} \right] \psi(\vec{\rho}, \vec{R}_{\text{ex}}) = (E - E_g)\psi(\vec{\rho}, \vec{R}_{\text{ex}}). \quad (10.24)$$

K těžišťovým souřadnicím jsme zavedli také sdružené hybnosti a redukovanou hmotnost páru elektron-díra.

$$\mathbf{P} = -i\hbar\nabla_{\vec{R}}, \quad \mathbf{p} = -i\hbar\nabla_{\vec{\rho}}; \quad \mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}. \quad (10.25)$$

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

$$\psi(\vec{\rho}, \vec{R}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}_{\text{ex}}} \varphi(\vec{\rho}). \quad (10.26)$$

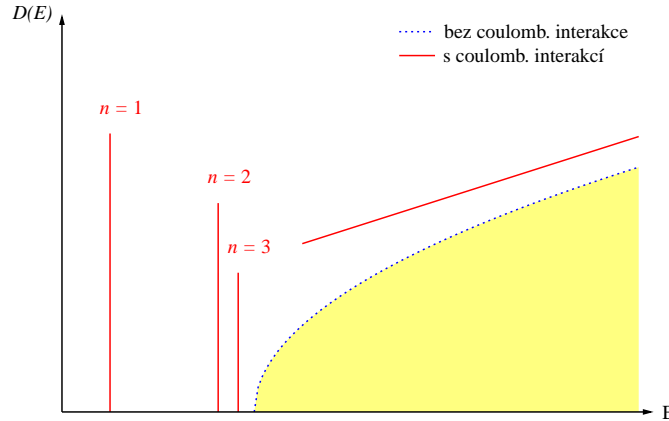
Substitucí (10.26) dostaneme

$$\left( \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\rho} \right) \varphi(\vec{r}) = \eta\varphi(\vec{r}). \quad (10.27)$$

Tato rovnice odpovídá řešení energetických stavů donorů (8.21), 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 Bohrovův poloměr excitonu  $a_{\text{ex}}$ . Vazebná energie základního stavu je excitonový Rydberg

$$a_{\text{ex}} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{\mu e^2}, \quad R_{\text{ex}} = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar)^2}. \quad (10.28)$$

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.



Obr. 10.5: Vliv excitonů na absorpci.

### Silně vázaný exciton

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  $\text{Br}^-$  a jeho vlastnosti jsou určeny 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.

Pokud se v absorpci daného materiálu projevují excitony, objeví se ve spektru absorpce nová ostrá maxima pod hranicí zakázaného pásu o energii odpovídající jednotlivým excitonovým hladinám

$$\hbar\omega = E_g - R_{\text{ex}}/n^2.$$

Toto chování ukazuje obr. 10.5 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.

## 10.6 Optické experimentální metody

### 10.6.1 Optické mezipásové přechody

Nejjednodušší optické metody studia pevných látek jsou měření absorpce a odrazivosti. 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.

(P0. 10.1: Spektra fotoluminiscence).

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 přírodní kontakty vodiči tepla, které ruší měření.

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.

### 10.6.2 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*<sup>3</sup> 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.

### 10.6.3 Rayleighův rozptyl

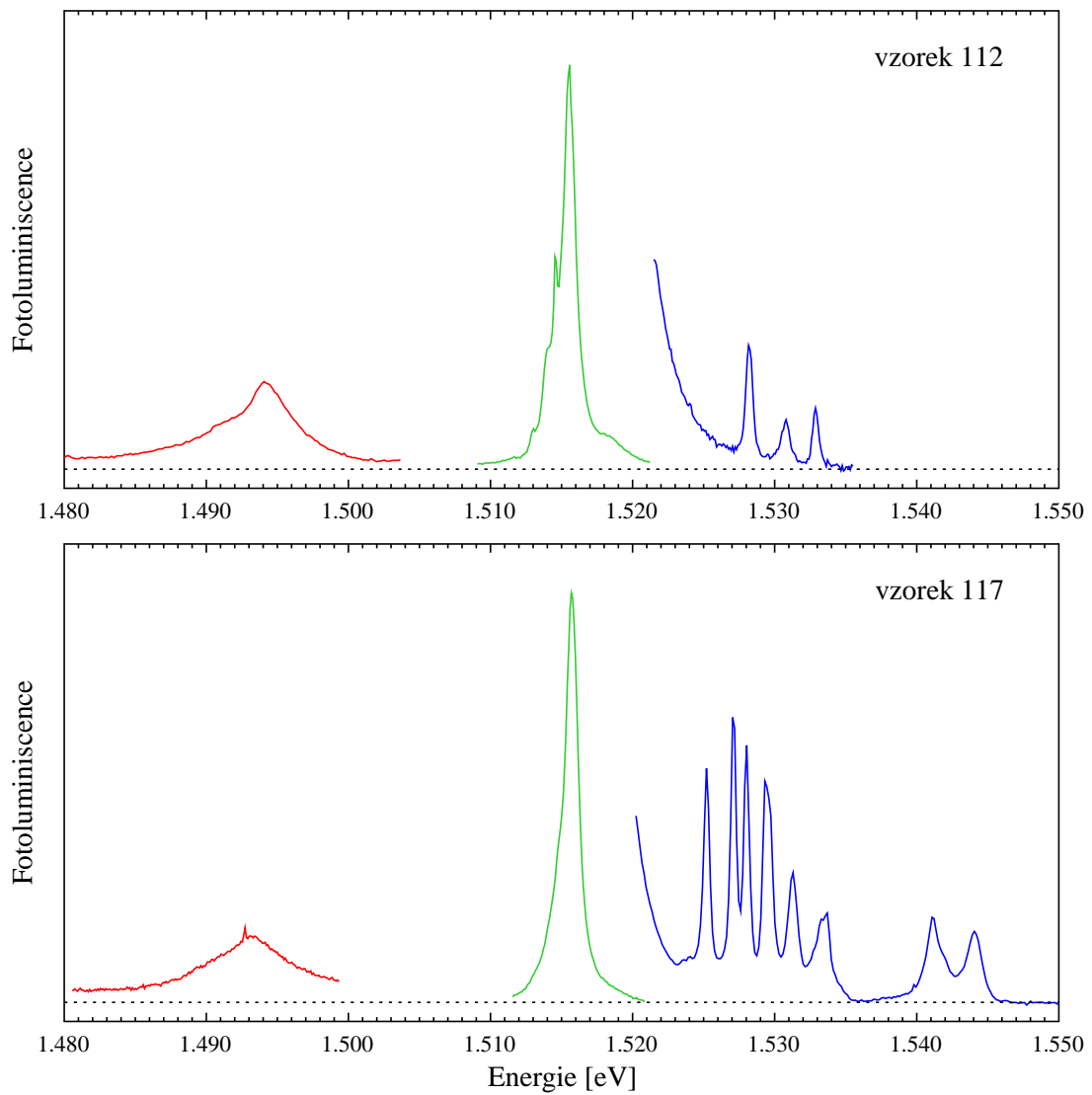
Anglický fyzik John W. Rayleigh při popisu rozptylu světla v zemské atmosféře v roce 1899 vyšel z předpokladu, že světlo rozptylují přímo molekuly vzduchu a spočetl, že intenzita rozptýleného světla silně

<sup>3</sup>Sir Chandrasekhara Venkata Raman získal za tuto metodu Nobelovu cenu za fyziku v roce 1930.

závisí na jeho vlnové délce (je nepřímo úměrná její čtvrté mocnině). To znamená, že modré světlo s krátkou 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 měřicí soustavy a spektrální filtrací.





**PO. 10.1:** Ukázka spekter fotoluminiscence měřených na dvou vzorcích heterostruktur na substrátu GaAs při teplotě 10 K. Převzato z diplomové práce autora.

## 10.7 Příklady

### Př. 10.1: Spektra fotoluminiscence:

Prohlédněte si spektra fotoluminiscence na str. 149 a uhadněte, která maxima odpovídají excitonům v GaAs, která donor-akceptorovým přechodům, a která přechodům v heterostruktuře GaAs-Ga<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>As.

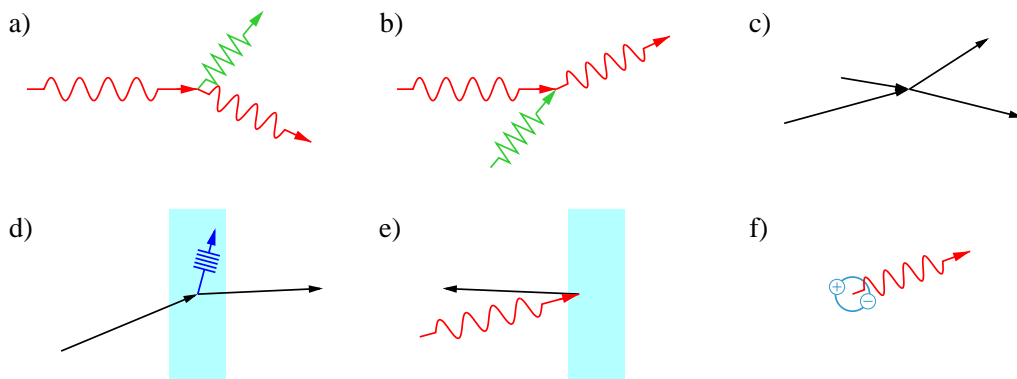
Nápověda: Heterostrukтуры jsou diskutovány v následující kapitole.

### Př. 10.2: Značení kvazičástic:

Vraťte se k úvodnímu obrázku této kapitoly a zkuste odůvodnit mnemotechnické značení jednotlivých kvazičástic.

### Př. 10.3: Srážky kvazičástic:

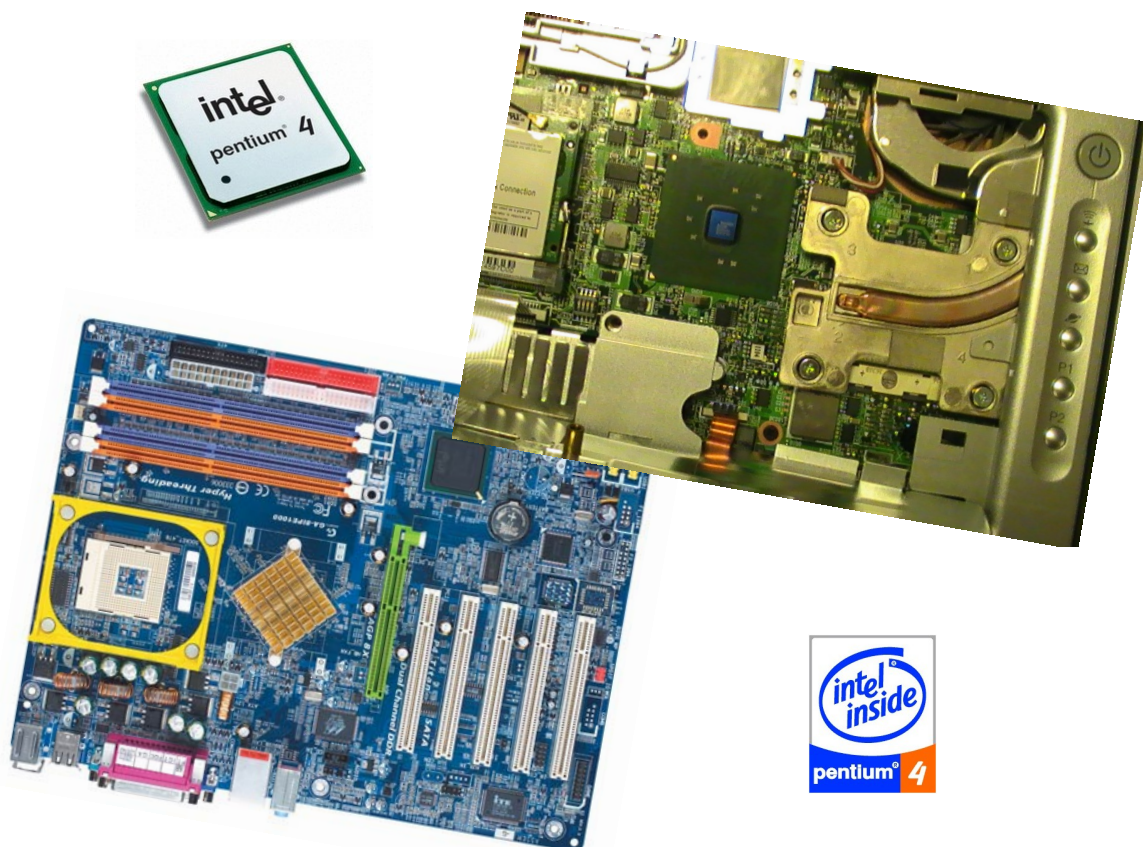
Pojmenujte a popište procesy zobrazené na obr. 10.6. Zapište zákony zachování pro tyto procesy.



Obr. 10.6: Diagramy zobrazující srážky kvazičástic.

### Př. 10.4: Exciton v GaAs:

Spočítejte vazebnou energii a poloměr excitonu v GaAs podle (10.28). 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 11

## Povrchy a rozhraní

### Obsah kapitoly

---

<b>11.1 Úvod</b> . . . . .	<b>152</b>
11.1.1 Výroba heterostruktur . . . . .	152
<b>11.2 P-N přechod</b> . . . . .	<b>153</b>
11.2.1 P-N přechod v rovnováze . . . . .	153
11.2.2 P-N přechod s přiloženým napětím . . . . .	155
11.2.3 LED, laser, detektor . . . . .	158
<b>11.3 Heterostrukтуры</b> . . . . .	<b>158</b>
11.3.1 Metoda obáلكové vlnové funkce . . . . .	158
<b>11.4 Supermřížky</b> . . . . .	<b>159</b>
11.4.1 Kompoziční supermřížka . . . . .	160
11.4.2 Dopované n-i-p-i supermřížky . . . . .	160
<b>11.5 Nové součástky</b> . . . . .	<b>162</b>
<b>11.6 Příklady</b> . . . . .	<b>163</b>

---

### 11.1 Úvod

V kapitole 8 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 *heterostruktuře*.

Jako *heterostrukturní* označujeme polovodičové prvky, kde se mění složení polovodiče. Typickým příkladem jsou heterostrukturní, kde se kombinují vrstvy složené z materiálů GaAs, AlAs a ternární  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ . Se změnou složení se mění i pásová struktura polovodiče podél osy heterostrukturní. 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  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  poměr zastoupení hliníku.

Dnešní polovodičové součástky kombinují obě výše uvedené možnosti. Tedy jak změnu materiálu, tak změnu typu dopování. Výhodou  $\text{GaAs-AlAs}$  krystalů je nepatrný rozdíl mřížkové konstanty obou materiálů:  $a(\text{GaAs}) = 5.6533 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{AlAs}) = 5.660 \text{ \AA}$ .

#### 11.1.1 Výroba heterostruktur

Jak bylo zmíněno, vrstevnaté heterostrukturní 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).

## 11.2 P-N přechod

Nejjednodušší polovodičovou součástí 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 11.1a) 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 (8.16) platit následující vztah mezi koncentracemi elektronů a děr

$$n_i^2 = n_n p_n = n_p p_p. \quad (11.1)$$

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. 11.1b) 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.

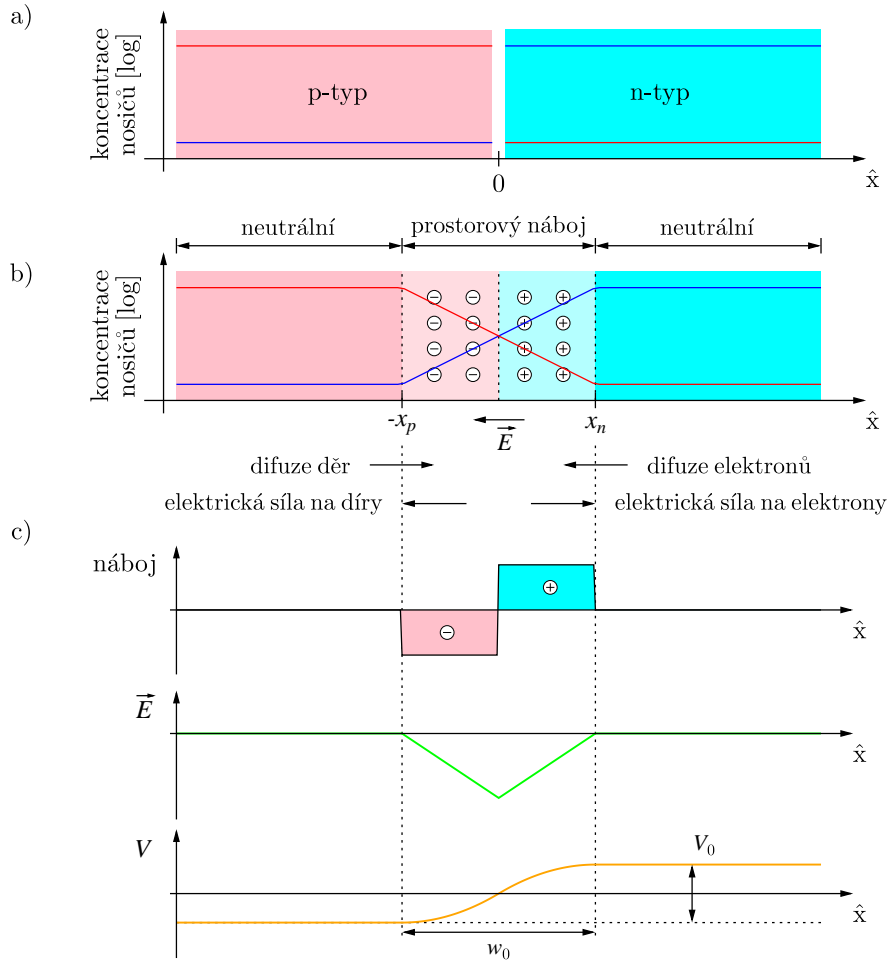
Na obr. 11.1c) je zobrazeno prostorové rozložení hustoty náboje a z něho odvozené elektrické pole, které je v oblasti homogenní hustoty náboje lineární funkcí souřadnice. Maximální elektrické pole je na p-n rozhraní v bodě  $x = 0$ . V oblasti lineárního vzestupu pole je elektrický potenciál  $V(x)$  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.

### 11.2.1 P-N přechod v rovnováze

Je dobře si uvědomit, že izolovaný kus polovodiče je nábojově neutrální. Ke vzniku prostorového náboje dojde jen díky kontaktu různých dopovaných částí. Koncentrace majoritních nosičů a díky (11.1) i minoritních nosičů je daná koncentrací majoritních dopantů podle následujících vztahů (v závorkách jsou typické hodnoty)

$$\begin{aligned} p_p &= N_a \quad (10^{16} \text{ cm}^{-3}), & n_n &= N_d \quad (10^{17} \text{ cm}^{-3}), \\ n_p &= \frac{n_i^2}{N_a} \quad (10^5 \text{ cm}^{-3}), & p_n &= \frac{n_i^2}{N_d} \quad (10^4 \text{ cm}^{-3}). \end{aligned} \quad (11.2)$$

Tyto vztahy vyplývají z předpokladu úplné ionizace dopantů v oblasti prostorového náboje.



Obr. 11.1: Schéma p-n přechodu: a) dva kusy polovodiče před nábojovým přesunem; b) ustálení rovnováhy; c) prostorový profil hustoty náboje, elektrického pole a potenciálu.

Prostorové rozložení *hustoty náboje*  $Q(x)$  z obr. 11.1c) je následující

$$Q(x) = \begin{cases} -eN_a & \text{pro } -x_p < x < 0 \\ eN_d & \text{pro } 0 < x < x_n \\ 0 & \text{jinde} \end{cases} \quad (11.3)$$

Při nábojovém přesunu se musí zachovávat celkový náboj, z čehož můžeme odvodit podmínku celkové neutrality

$$N_a x_p = N_d x_n. \quad (11.4)$$

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*:

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{Q(x)}{\varepsilon}. \quad (11.5)$$

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

$$E(x) = \begin{cases} -\frac{eN_a}{\varepsilon}(x + x_p) & \text{pro } -x_p < x < 0 \\ \frac{eN_d}{\varepsilon}(x - x_n) & \text{pro } 0 < x < x_n \\ 0 & \text{jinde} \end{cases} \quad (11.6)$$

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

$$E(x) = -\frac{dV(x)}{dx}. \quad (11.7)$$

Mimo oblast prostorového náboje, kde je elektrické pole nulové, je potenciál konstantní. Tvar potenciálu v oblasti prostorového náboje získáme integrací vztahu (11.7). Zvolíme-li si integrační konstantu tak, že je  $V(0) = 0$ , dostaneme průběh potenciálu zobrazený na obr. 11.1c), který má analytický tvar

$$V(x) = \begin{cases} \frac{eN_a}{2\varepsilon}(x^2 + 2xx_p) & \text{pro } -x_p < x < 0 \\ -\frac{eN_d}{2\varepsilon}(x^2 - 2xx_n) & 0 < x < x_n \end{cases}. \quad (11.8)$$

Zbývá už jen vyčíslit velikost *difuzního potenciálu*  $V_0$

$$V_0 = V(x_n) - V(x_p) = \frac{e}{2\varepsilon}(N_ax_p^2 + N_dx_n^2) = \frac{e}{2\varepsilon} \left( \frac{N_aN_d}{N_a + N_d} \right) w_0^2. \quad (11.9)$$

Nyní použijeme Ohmův zákon (6.27) a definici pohyblivosti (8.18). 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  $j^{\text{dif}}$  generovaného gradientem koncentrace a driftového proudu  $j^E$  generovaného elektrickým polem. V termodynamické rovnováze jsou celkové proudy nulové

$$\begin{aligned} j_h^{\text{dif}} + j_h^E &= -eD_h \frac{dp(x)}{dx} + e\mu_h p(x)E(x) = 0, \\ j_e^{\text{dif}} + j_e^E &= +eD_e \frac{dn(x)}{dx} + e\mu_e n(x)E(x) = 0. \end{aligned} \quad (11.10)$$

Tyto vztahy můžeme přepsat s využitím definice potenciálu (11.7)

$$\begin{aligned} \frac{D_h}{\mu_h} \frac{1}{p(x)} \frac{dp(x)}{dx} &= E(x) = -\frac{dV(x)}{dx}, \\ \frac{D_e}{\mu_e} \frac{1}{n(x)} \frac{dn(x)}{dx} &= -E(x) = \frac{dV(x)}{dx}. \end{aligned} \quad (11.11)$$

Integrací přes šířku oblasti prostorového náboje získáme

$$\frac{D_h}{\mu_h} \int_{-x_p}^{x_n} \frac{1}{p} \frac{dp}{dx} dx = -V_0, \quad \frac{D_e}{\mu_e} \int_{-x_p}^{x_n} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} dx = V_0. \quad (11.12)$$

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

$$\frac{D_h}{\mu_h} = \frac{D_e}{\mu_e} = \frac{k_B T}{e}, \quad (11.13)$$

kde  $T$  samozřejmě označuje absolutní teplotu vzorku. Pomocí Einsteinovy relace můžeme vyjádřit difuzní potenciál z koncentrací dopantů

$$V_0 = \frac{k_B T}{e} \ln \left( \frac{p_p}{p_n} \right) = \frac{k_B T}{e} \ln \left( \frac{n_n}{n_p} \right) = \frac{k_B T}{e} \ln \left( \frac{N_a N_d}{n_i^2} \right). \quad (11.14)$$

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  $-eV_0$ .

## 11.2.2 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  $\hat{x}$ . V našich úvahách budeme ale uvažovat přivedení vnějšího napětí až na p-n přechod. U typických

elektrických součástek se vzdálenost mezi kontaktem a oblastí prostorového náboje minimalizuje a pokles napětí mimo p-n přechod je potom zanedbatelný.

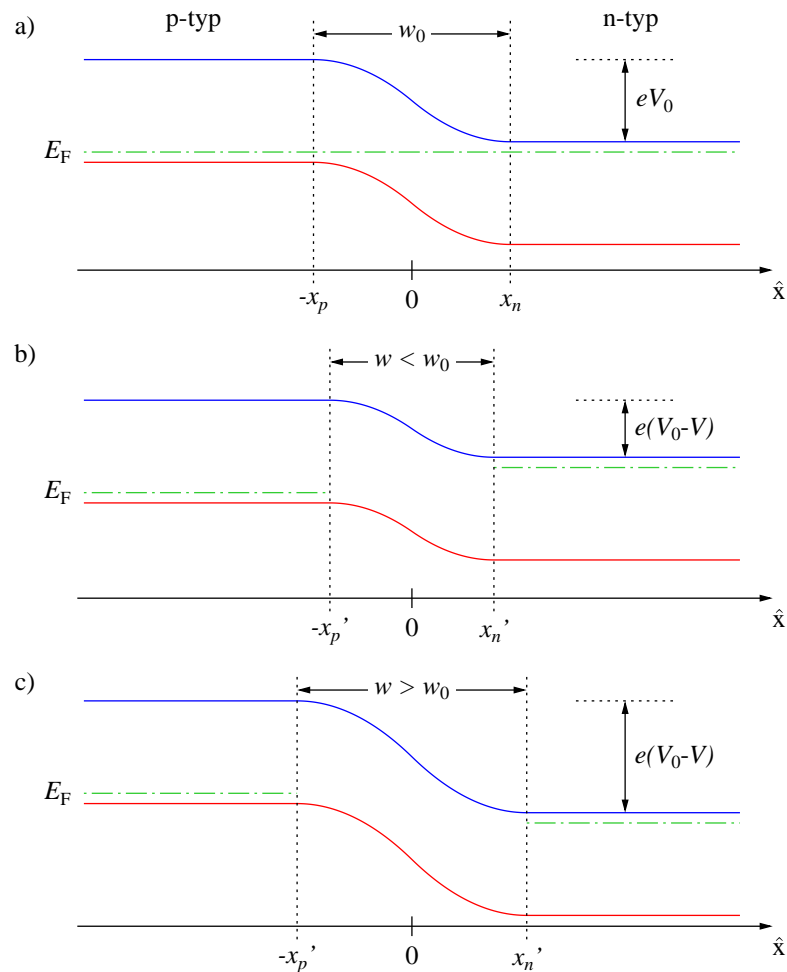
Díky nesymetrii se přechod bude chovat různě pro obě různé polarities přiloženého napětí. Vnější přiložené napětí způsobí rozposunutí Fermiho meze na obou koncích vzorku o hodnotu  $eV$ . Podle znaménkové konvence je přiložené napětí kladné, pokud je přidán potenciál na straně dopované na p-typ vyšší, 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  $\Delta n$  a  $\Delta p$  nad rovnovážnou hodnotou daleko od přechodu. Proto budou tyto nerovnovážné nosiče difundovat dále z oblasti prostorového náboje. Jde tedy o difuzi nekompensovaných 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



Obr. 11.2: Pásová schéma p-n přechodu: a) v rovnováze bez vnějšího napětí; b) s napětím v propustném směru; c) s napětím v závěrném směru.



napětí na přechodu  $V_0 - V$  vzroste. Vzroste interní elektrické pole a oblast prostorového náboje bude širší než v rovnováze  $w > w_0$ .

### 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  $E_{Fp}$  a n-typu  $E_{Fn}$  bude nyní rozdíl  $E_{Fp} - E_{Fn} = -eV$ . Pro šířku oblasti prostorového náboje můžeme přímo zapsat vztah analogický k (11.9) následovně

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon (N_a + N_d)}{e} \frac{N_a N_d}{N_a N_d}} (V_0 - V), \quad (11.15)$$

$$x'_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e} \frac{N_d}{N_a (N_a + N_d)}} (V_0 - V), \quad x'_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{e} \frac{N_a}{N_d (N_a + N_d)}} (V_0 - V).$$

Nyní si vyjádříme koncentrace minoritních nosičů na hranici modifikované oblasti prostorového náboje integrací (11.12) v nových integračních mezích. Z exponenciálního poklesu koncentrace v oblasti prostorového náboje získáme

$$\frac{n(-x'_p)}{n_p} = \frac{p(x'_n)}{p_n} = \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right). \quad (11.16)$$

Zvýšenou koncentraci minoritních nosičů na krajích oblasti prostorového náboje můžeme vyjádřit pomocí přiloženého napětí

$$\Delta n_p = n_p \left( e^{eV/k_B T} - 1 \right), \quad \Delta p_n = p_n \left( e^{eV/k_B T} - 1 \right). \quad (11.17)$$

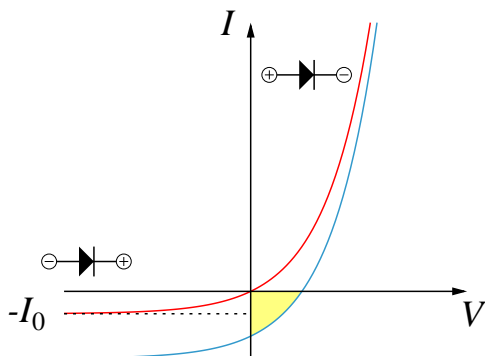
Protože mimo oblast prostorového náboje je elektrické pole nulové, můžeme získat proud p-n přechodem jako prostý součet difuzního proudu (11.10) elektronů a děr na hranicích této oblasti

$$j = j_e^{\text{dif}}(-x'_p) + j_h^{\text{dif}}(x'_n) = eD_e \frac{\Delta n_p}{L_n} + eD_h \frac{\Delta p_n}{L_p}. \quad (11.18)$$

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 (11.17) a integraci proudové hustoty přes příčnou plochu dostaneme finální I-V charakteristiku ideálního p-n přechodu (závislost proudu na přiloženém napětí)

$$I = I_0 \left( e^{eV/k_B T} - 1 \right). \quad (11.19)$$

Tvar této závislosti je zakreslen červenou čarou na obr. 11.3,  $I_0$  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 našim jednoduchým modelem nepopíšeme. Tento jev se používá u Zenerových diod ke stabilizaci napětí.



Obr. 11.3: Červeně je zakreslena I-V charakteristika ideálního p-n přechodu podle (11.19). 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. 11.3 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.

### 11.2.3 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:

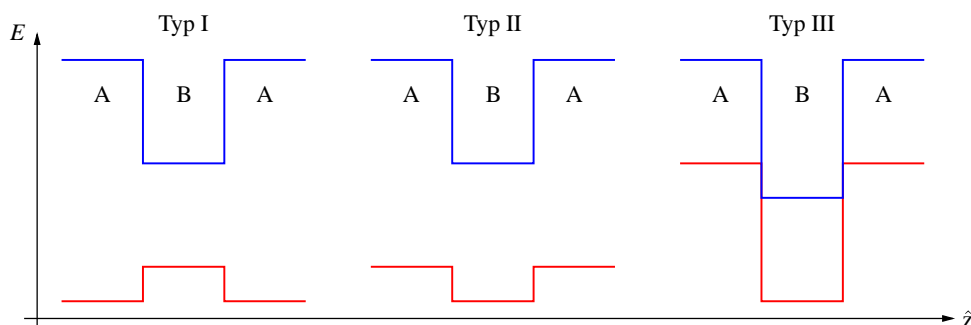
**Absorpce:** Je to dominantní proces u fotodetektorů, kde se absorbuje záření s energií větší než šířka zakázaného pásu  $E_g$  a vznikne elektrický signál.

**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.

## 11.3 Heterostruktury

Heterostruktury<sup>1</sup> vznikají kombinací vrstev různého polovodiče podél osy růstu. Zvolíme si značení os tak, že osa růstu je shodná s osou  $\hat{z}$ . Označme si polovodič na jedné straně heteropřechodu jako A a na druhé 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. 11.4: Prostorový profil vodivostního (modrá čára) a valenčního pásu (červená čára) pro tři základní typy heterostruktur.

### 11.3.1 Metoda obálkové vlnové funkce

Podle napojení vodivostního a valenčního pásu na rozhraní rozlišujeme několik typů heterostruktur. Základní tři typy jsou zobrazeny na obr. 11.4. U typu I je polovodič B kvantovou jámou, kde se lokalizují elektrony i díry. V heterostruktuře typu II se lokalizují elektrony a díry v různých vrstvách. U heterostruktur typu III dochází k tunelování nosičů mezi vodivostním a valenčním pásem.

Kombinace polovodičů GaAs–Ga<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>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.

Vlnovou funkci elektronu v materiálech obou polovodičů lze zapsat v Blochově tvaru. 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

<sup>1</sup>E. Hulcius, B. Velický, „Heterostruktury, které slouží všem“, *Vesmír* **80**, 32 (2001).

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 odpovídá ve volném pásu rovinné vlně, ale v ohraničené kvantové jámě osciluje.

Zakázaný pás GaAs je užší než u AlAs. Pokud v heterostruktuře vrstvu GaAs obložíme z obou stran vrstvami  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ , 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– $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  je daná empirickým výrazem  $\Delta E_g = 1247x$  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.

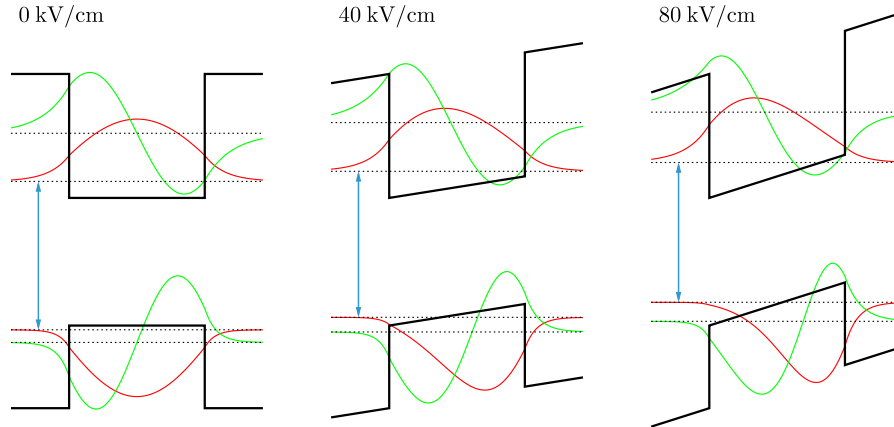
Pro obálkovou vlnovou funkci potom řešíme odpovídající stacionární Schrödingerovu rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\chi(z) + U(z)\chi(z) = E\chi(z). \quad (11.20)$$

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. 11.1. Potenciál  $U(z)$  popisuje profil vodivostního nebo valenčního pásu. Obrázek 11.5 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.

Tab. 11.1: Efektivní hmotnosti elektronů a děr.

Polovodič	GaAs	AlAs	$\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$
$m_e$	0.0665	0.15	$0.0665 + 0.0835x$
$m_h$	0.34	0.76	$0.34 + 0.42x$



Obr. 11.5: Černá čára představuje profil vodivostního a valenčního pásu pro kvantovou jámu GaAs šířky 10 nm obklopenou  $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ . Pásky jsou nakloněny vyznačeným elektrickým polem. V tomto potenciálu jsou spočítány první dvě hladiny pro elektrony a těžké díry podle (11.20). Modrou šipkou je zakreslena vzdálenost základní elektronové a děrové hladiny.

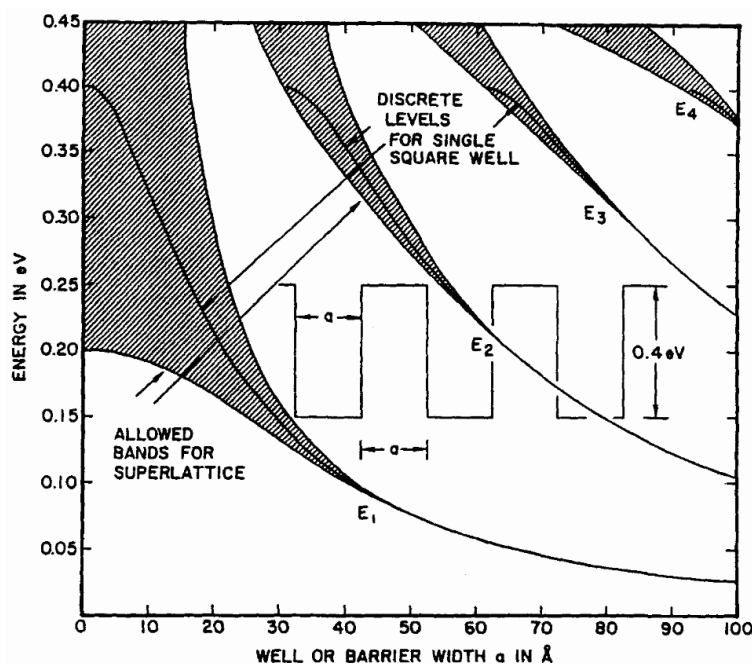
## 11.4 Supermřížky

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 7.8 na str. 94 a následujících.

### 11.4.1 Kompoziční supermřížka

Obálkové vlnové funkce vlastních stavů *kompoziční supermřížky* mají evanescentní charakter ve vrstvách bariér. Protože původně ostré energetické hladiny jedné kvantové jámy se začínají 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. 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.

Jak roste šířka podpásů při současném zužování jam i bariér ukazuje obr. 11.6. 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 heterostrukтуры a supermřížky [16].



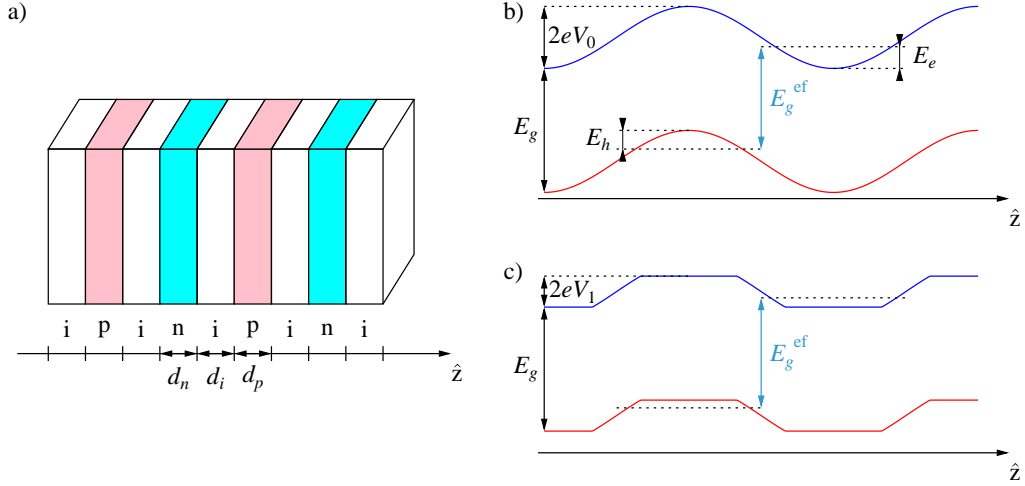
Obr. 11.6: Závislost polohy a šířky elektronových energetických podpásů supermřížky na šířce jámy (šířka bariéry je stejná jako šířka jámy). Převzato z [16].

### 11.4.2 Dopované n-i-p-i supermřížky

Polovodičovou supermřížku lze získat také střídáním dopování, kdy vzniká tzv. n-i-p-i struktura<sup>2</sup>. V této struktuře se střídají oblasti dopované na n-tyt a na p-tyt. Mezi tyto silně dopované oblasti se často vkládají nedopované (intrinsické) vrstvy, viz obr. 11.7. Výhodou *dopovaných supermřížek* je automatická rovnost mřížkových konstant všech vrstev. Zvláštní zájem o dopované supermřížky pramení též z možnosti ovládní 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. 11.7. 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

<sup>2</sup>G.H. Döhler, P. Ruden, „Properties of n-i-p-i doping superlattices in III-V and semiconductors“, Surface Science **142**, 447 (1984).



Obr. 11.7: 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.

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 11.7b) 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

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} = -\frac{Q(z)}{\varepsilon}. \quad (11.21)$$

Takto získáme vztah

$$2V_0 = \frac{e}{2\varepsilon} \left[ (d_n N_d + d_p N_a) d_i + N_d \left( \frac{d_n}{2} \right)^2 + N_a \left( \frac{d_p}{2} \right)^2 \right], \quad (11.22)$$

kde  $d_n$ ,  $d_p$  a  $d_i$  označují šířky vrstev typu n, p, resp. intrinsických. Za předpokladu celkové nábojové neutrality lze psát  $d_n N_d = d_p N_a$ . 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 odpovídající nejnižší energie harmonického oscilátoru s kvantovým číslem  $n$

$$E_e = \hbar \sqrt{\frac{e^2 N_d}{\varepsilon m_e}} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad E_h = \hbar \sqrt{\frac{e^2 N_a}{\varepsilon m_h}} \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (11.23)$$

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  $E_g^{\text{ef}}$  je definovaná jako rozdíl extrémů hladin energie,

$$E_g^{\text{ef}} = E_g - 2eV_0 + E_e + E_h. \quad (11.24)$$

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  $E_g^{\text{ef}} = 0$ . 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 (11.24) pouze nahradíme  $V_0$  hodnotou  $V_1$ .

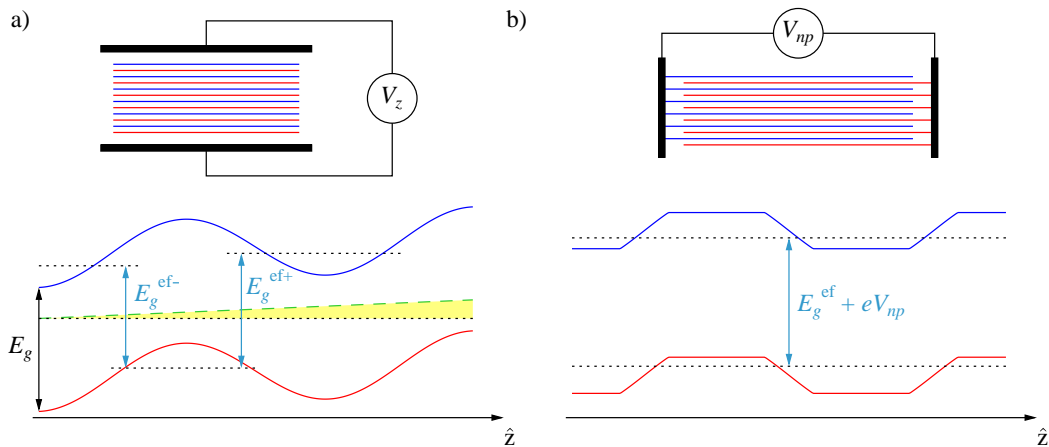
Doba života nosičů je konečná díky tunelování a tepelně indukovaným vertikálním přeskokům. Který z obou procesů převáží, záleží na dopování. Pro GaAs za pokojové teploty převládne tunelování, pokud  $N_d = N_a > 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Při absorpci světla n-i-p-i strukturou relaxují elektrony (díry) do minima vodivostního pásu (maxima valenčního pásu) s časy  $\sim$ 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. 11.8a)). Toto pole způsobí, že efektivní zakázaný pás se štěpí na dva příspěvky  $E_g^{ef+}$  a  $E_g^{ef-}$ . 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 11.8b) ukazuje, že ze selektivních kontaktů lze injektovat nosiče nebo je naopak z vrstev odsát, tak se vyrovná rozdíl kvazi Fermiho hladin vnějšímu napětí  $V_{np}$ . Časová konstanta těchto změn je pro GaAs se vzdáleností kontaktů  $10 \mu\text{m}$  řádově  $\sim$ ns.



Obr. 11.8: 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-tykové a p-tykové vrstvy mění modulaci n-i-p-i potenciálu.

## 11.5 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 vidáme 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<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Zores Ivanovič Alferov [Жо́рес Ива́нович Алфе́ров] a Herbert Kroemer jsou nositelé Nobelovy ceny za fyziku z roku 2000 za vývoj polovodičových heterostruktur používaných ve vysokorychlostní elektronice a optoelektronice.

## 11.6 Příklady

### Př. 11.1: Šířka oblasti prostorového náboje:

Uvažujte p-n přechod v GaAs s koncentrací dopování v jednotlivých částech:  $N_a = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_d = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Permittivita pro GaAs je  $\epsilon = 13.1$  a  $n_i = 1.79 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Spočítejte šířky oblastí  $x_p$ ,  $x_n$  a  $w_0$  při pokojové teplotě 300 K. Dále spočítejte velikost difuzního potenciálu a srovnajte s šířkou zakázaného pásu.

### Př. 11.2: Závěrný proud p-n přechodem:

Odvoďte velikost konstanty  $I_0$  ze vztahu (11.19). Namalujte diodovou I-V charakteristiku pro křemíkovou diodu s plochou  $50 \mu\text{m}^2$  s koncentrací dopování v jednotlivých částech:  $N_a = N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Doby života obou nosičů jsou stejné  $\tau = 1 \mu\text{s}$ , difuzní koeficienty se liší,  $D_n = 35 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_p = 12.5 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

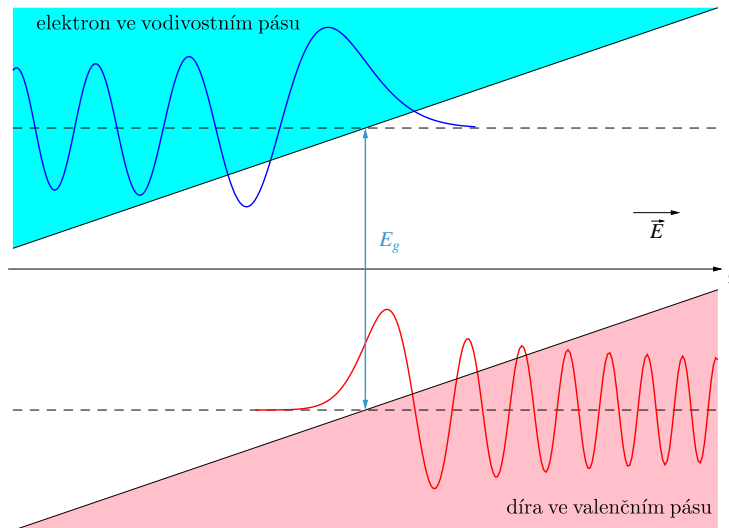
### Př. 11.3: Změna šířky prostorového náboje s napětím v propustném směru:

Navážeme na př. 11.1 a zde spočítaný difuzní potenciál  $V_0$ . Spočítejte podíl šířek oblastí prostorového náboje  $w/w_0$ , kde  $w$  je šířka oblasti prostorového náboje po přiložení propustného napětí 0.3 V.

### Př. 11.4: 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. 11.9.



Obr. 11.9: 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  $E_g$ .



Ilustrace od Tonyho De Saulese 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*  $\epsilon_{ij}$  ve složkách

$$R'_i = (\delta_{ij} + \epsilon_{ij})R_j,$$

kde  $\delta_{ij}$  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  $\epsilon_{ij}$  jako

$$\frac{V' - V}{V} \approx \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}.$$

Nyní si definujeme 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  $\hat{x}$  na rovinu kolmou na osu  $\hat{y}$ , 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

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl}F_{kl}, \quad F_{kl} = C_{klij}\epsilon_{ij}. \quad (\text{A.1})$$

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 N/m<sup>2</sup> nebo J/m<sup>3</sup>, 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

$$\begin{pmatrix} F_{xx} \\ F_{yy} \\ F_{zz} \\ F_{yz} \\ F_{zx} \\ F_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ v_{xy} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.2})$$

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  $\hat{x}$  následovně

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial F_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial F_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial F_{xz}}{\partial z}, \quad (\text{A.3})$$

kde  $\rho$  značí hustotu materiálu. Uvažujme podélné harmonické kmity. Výchylku zapíšeme jako

$$u = u_0 e^{i(qx - \omega t)}.$$

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

$$\omega^2 \rho = C_{11} q^2. \quad (\text{A.4})$$

Odtud můžeme snadno určit rychlost podélné vlny ve směru [100] jako

$$v = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}. \quad (\text{A.5})$$

Zcela analogicky je možné dostat pro příčné vlnění, které se šíří podél osy  $\hat{x}$ , následující

$$\omega^2 \rho = C_{44} q^2, \quad v = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \quad (\text{A.6})$$

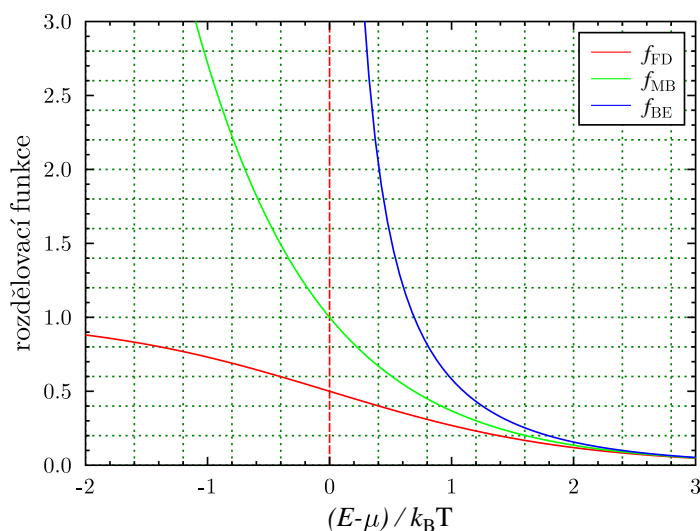
Obdobně by bylo možné pokračovat i pro další směry vyšší symetrie v kubickém krystalu. Pro obecný směr šíření, kdy se musí pracovat s celými tenzory, je výpočet podstatně méně přehledný.

## 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  $f_{\text{FD}}$  pro fermiony, Boseho-Einsteinova  $f_{\text{BE}}$  pro bosony a klasická statistická Maxwellova-Boltzmannova  $f_{\text{MB}}$ .

Střední počet fermionů ve stavu na energii  $E$  dává Fermiho-Diracova statistika

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

Protože na jedné hladině nemohou být současně dva fermiony, jsou hodnoty funkce  $f_{\text{FD}}$  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

$$f_{\text{BE}}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_{\text{B}}T} - 1}. \quad (\text{B.2})$$

Jak ukazuje modrá křivka v obr. B.1, toto rozdělení je definované pro energie větší než  $\mu$ . Odčítání energie se většinou volí tak, že chemický potenciál  $\mu$  je roven nule. Pro bosony není žádné omezení na počet stavů na jedné energetické hladině. Proto může funkce  $f_{\text{BE}}(E)$  nabývat hodnot větších než jedna a pro energii, která se blíží k nule, dokonce diverguje.

Pokud se pohybujeme na energiích o  $2k_B T$  nad  $\mu$ , potom můžeme obě výše uvedená rozdělení nahradit limitou, kdy zanedbáme jedničku ve jmenovateli. Tato limita se shoduje s klasickým statistickým Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením

$$f_{\text{MB}}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T}} = A e^{-E/k_B T}. \quad (\text{B.3})$$

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, 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] C. Weisbuch, B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures, Fundamentals and Applications*, Academic Press, 1991.

# Seznam použitých symbolů

1D	jednodimenzionální, jednorozměrný
2D	dvoudimenzionální, plošný
3D	trojdimenzionální, prostorový
$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$	osy kartézského souřadnicového systému
$a$	mřížková konstanta 1D, čtvercových nebo kubických mřížek
$a_B$	Bohrův poloměr (0.529 177 Å)
$a_{\text{ex}}$	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
$A_{\vec{G}}$	amplituda rozptylu
$\vec{A}$	vektorový potenciál
$\vec{B}$	vektor magnetické indukce
$c$	rychlost světla ve vakuu (299 792 458 ms <sup>-1</sup> )
$C_p$	silové konstanty
$\vec{C}$	tuhost
$C_n^m$	operace symetrie $n$ -čtá osa rotace
$C_V, c_V$	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 (2.718 281 828 4)
$e$	elementární náboj (1.602 189 2 × 10 <sup>-19</sup> C)
eV	elektronvolt, energie, kterou získá elektron přechodem potenciálu 1 V
$\vec{E}$	elektrické pole
$E$	energie
$E_{\text{at}}$	energie základní hladiny jednoho atomu
$E_c(k), E_v(k)$	vodivostní a valenční energetický pás
$E_g$	šířka zakázaného pásu
$E_{\text{koh}}$	kohezní energie krystalu
$E_F$	Fermiho energie
$f$	statistické rozdělení (např. $f_{\text{FD}}, f_{\text{BE}}$ )
$f_j$	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 (1.054 588 7 × 10 <sup>-34</sup> Js)

$H$	hamiltonián
$H_{\text{at}}$	hamiltonián jednoho atomu
$\vec{H}$	vektor magnetické intenzity
$i$	imaginární jednotka ( $i = \sqrt{-1}$ )
$i$	operace symetrie inverze
$I$	operace symetrie identita, nebo proud
$\vec{j}$	hustota proudu
$\vec{J}$	tok, proud
$k_{\text{B}}$	Boltzmannova konstanta ( $1.380\,662 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ )
$\vec{k}$	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
$m_0$	hmotnost volného elektronu ( $0.910\,953\,4 \times 10^{-30} \text{ kg}$ )
$m^*$	efektivní hmotnost nosiče v pásu
$m_e, m_h$	efektivní hmotnost elektronů, děr
$M$	hmotnost atomárního jádra
$M_n$	hmotnost neutronu ( $1.674\,927 \times 10^{-27} \text{ kg}$ )
$n$	koncentrace elektronů
$n_{\text{opt}}$	optický index lomu
$N$	počet elementárních buněk krystalu
$N_A$	Avogadrova konstanta ( $6.022\,141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$N_a, N_d$	koncentrace akceptorů, resp. donorů
$p$	hustota děr v polovodiči
$\sum_j' p_{ij}^{-?}$	mřížkové sumy
$\vec{p}$	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
$R_{\text{H}}$	Hallův koeficient
$R_{\text{y}}$	Rydberg, energie základní hladiny atomu vodíku ( $13.605\,8 \text{ eV}$ )
$R_{\text{ex}}$	excitonový Rydberg
$\vec{s}$	spin
$\vec{S}$	element plochy
$S_n$	plocha magnetické orbity v reálném prostoru
$S_n^m$	operace symetrie $n$ -čtá nevládní osa rotace
$S_{\vec{G}}$	strukturní faktor
$\overleftrightarrow{S}$	poddajnost
$t$	čas
$T$	teplota
$T_{\text{F}}$	Fermiho teplota

$\vec{T}$	mřížkový translační vektor přímé mřížky (celočíslná 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
$\vec{v}_f, \vec{v}_g$	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
$\alpha$	Madelungova konstanta; silová konstanta nejbližších sousedů
$\beta$	převrácená hodnota součinu Boltzmannovy konstanty a teploty ( $\beta = 1/k_B T$ )
$\delta$	Diracova $\delta$ -funkce
$\delta_{ij}$	Kroneckerovo delta
$\epsilon_{ij}$	tenzor malé deformace
$\epsilon$	relativní dielektrická konstanta (permitivita)
$\epsilon_0$	permitivita vakua ( $8.854\,187\,8 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ )
$\epsilon, \sigma$	parametry Lennard-Jonesova potenciálu inertních plynů
$\theta$	Braggův úhel rozptylu
$\Theta$	Debyeova teplota
$\lambda$	vlnová délka světla; tepelná vodivost
$\lambda_B$	magnetická délka elektronu
$\mu$	chemický potenciál
$\mu_0$	permeabilita vakua ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ )
$\mu_e, \mu_h$	pohyblivost elektronů a děr
$\mu_B$	Bohrův magneton
$\pi$	Ludolfovo číslo (3.141 592 653 6)
$\Pi_e, \Pi_h$	Peltierův koeficient pro elektrony a díry
$\rho$	měrný odpor; hustota
$\sigma$	měrná vodivost
$\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$	operace symetrie různě orientované roviny zrcadlení
$\tau$	doba života, relaxační doba, časová konstanta
$\varphi, \psi$	vlnová funkce
$\Phi(kl, k'l')$	tenzor silových konstant
$\Phi_n$	magnetický tok plochou orbity v reálném prostoru
$\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$	Blochova vlnová funkce
$\omega$	kruhová frekvence ( $\hbar\omega$ je energie fotonu nebo fononu)
$\omega_c$	cyklotronová frekvence (elektronu v magnetickém poli)
$\omega_D$	Debyeova frekvence
$\omega_T, \omega_L$	frekvence příčného a podélného optického fononu
$\omega_p$	plazmová frekvence elektronů v kovu
$\Omega$	objem primitivní reciproké buňky