4.3. Elektrón v periodickom poli

4.3.1. Vznik pásmového energetického spektra elektrónov. Blochov teorém

V jednoelektrónovej aproximácií má Schrödingerova rovnica pre stacionárne stavy elektrónu v kryštáli tvar

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(\vec{r})\psi = E\psi}\,, \qquad (*)$$

kde $V(\vec{r})$ je periodická potenciálna energia elektrónu $V(\vec{r}+\vec{T}) = V(\vec{r})$.

Vo všeobecnosti sa rovnica $(*)$ rieši ***aproximatívnymi metódami***, vychádzajúcimi v nultom priblížení zo stavov elektrónu v izolovanom atóme – tzv. ***metóda tesnej väzby*** (podrobnejšie v kap. 4.3.4).

Riešenia rovnice $(*)$ sa opierajú o tzv. ***Blochov teorém*** :

Vlnové funkcie, ktoré sú riešením rovnice $(*)$ ***pre*** $V(\vec{r})$ ***periodické, majú tvar*** $\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}).e^{i\vec{k}\vec{r}}}$ – tzv. ***Blochove funkcie***,

kde $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ je periodická funkcia s periodicitou kryštálovej mriežky, t.j. $u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Pozn.: Úplná vlnová funkcia má teda tvar postupnej rovinnej vlny s amplitúdou modulovanou periodickou funkciou $u_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Priamo z Blochovho teorému vyplýva rad dôsledkov o ***stave elektrónu v periodickom poli***, napr.:

- Symetria disperzného vzťahu v $\vec{k}$ - priestore: $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$,
- periodicita disperzného vzťahu v $\vec{k}$ - priestore: $E(\vec{k}+\vec{T}^*) = E(-\vec{k})$,
- kvadratická závislosť $E(\vec{k})$ v okolí extrémov energie v 1. Brillouinovej zóne, atď.

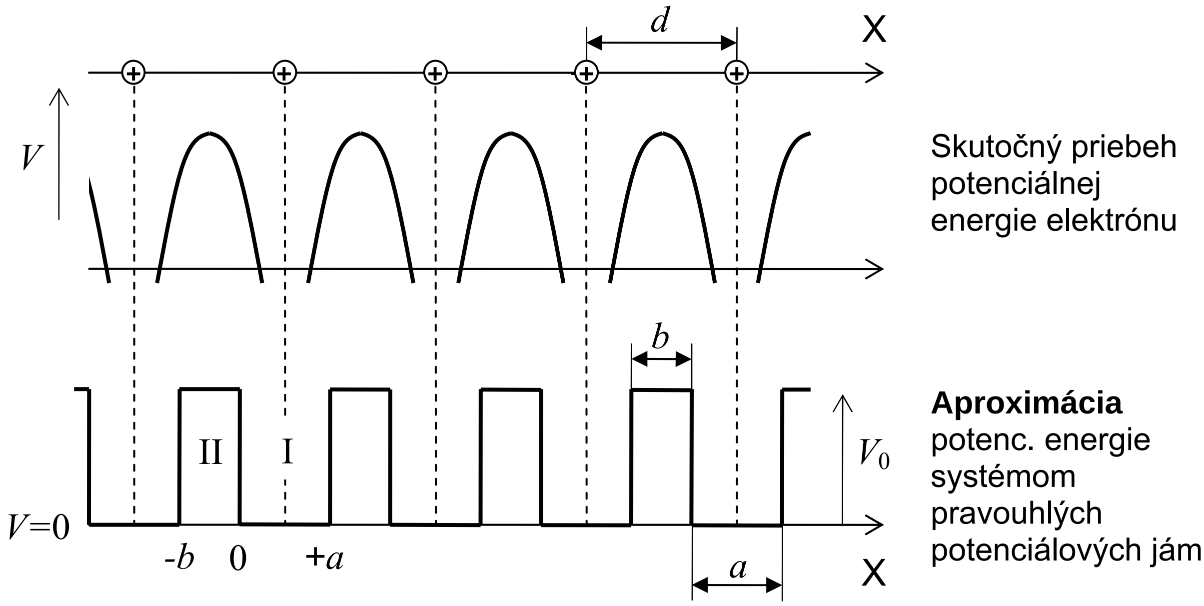
Práve uvažovaná periodicita kryštálového poľa mriežky má za následok rozštiepenie „ostrých“ energetických hladín izolovaných atómov v pásma (pozri ďalšie kapitoly).

4.3.2. Kronig-Penneyho model

Ide o jednoduchý model pre ***jednorozmerný kryštál***, v ktorom uvažujeme periodicitu potenciálnej energie. Z jeho riešenia získame viaceré dôležité výsledky – platné i pre trojrozmerný kryštál.

V tomto modeli uvažované zjednodušenie priebehu potenciálnej energie $V(\vec{r})$ nám umožňuje exaktne riešiť Schrödingerovu rovnicu.

Uvažujme kladné ióny podľa obrázku:



Podľa obrázku platí: v oblasti I : $V = 0$ pre $0 < x < a$,
v oblasti II : $V = V_0$ pre $-b < x < 0$.

Upravme Schrödingerovu rovnicu do vhodnejšieho tvaru:

1 – rozmerný prípad $\Rightarrow$
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$

a po úprave
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - V(x)\right)\psi = 0$$

Potom pre vlnové funkcie platí:

v oblasti I :
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\,\psi = 0 \quad , \qquad (**)$$

v oblasti II :
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - V_0\right)\psi = 0 \quad . \qquad (***)$$

Predpokladajme pre energiu elektrónov $E < V_0$ (viazané stavy).

Zaveďme označenie v rovniciach $(**)$ a $(***)$

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad , \qquad \beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) \qquad \Rightarrow \quad \alpha , \beta \; - \text{ reálne .}$$

Potom, v oblasti I: $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha^2\psi = 0$,

v oblasti II: $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} - \beta^2\psi = 0$.

Podľa Blochovho teorému $\psi(x) = u(x)\,e^{ikx}$, dosaďme a hľadajme rovnice pre $u(x)$:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{du}{dx}e^{ikx} + u.e^{ikx}(ik) \quad ,$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2u}{dx^2}e^{ikx} + 2ik\frac{du}{dx}e^{ikx} - uk^2e^{ikx} \; . \qquad (****)$$

Dosadením $(****)$ do rovnice pre oblasť I $\Rightarrow$

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik\frac{du}{dx} + \left(\alpha^2 - k^2\right)u = 0 \qquad \text{v oblasti I ,}$$

dosadením $(****)$ do rovnice pre oblasť II $\Rightarrow$

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik\frac{du}{dx} - \left(\beta^2 + k^2\right)u = 0 \qquad \text{v oblasti II.}$$

Pre rovnicu v oblasti I hľadajme riešenie v tvare $u = Ae^{\gamma x}$ $\Rightarrow$ dostaneme kvadratickú charakteristickú rovnicu s koreňami $\gamma_{1,2}$ a úplné riešenie v oblasti I v tvare súčtu exponenciál:

$$u_1 = A.e^{\gamma_1 x} + B.e^{\gamma_2 x} \quad .$$

U rovnice v oblasti II rovnakým postupom $\Rightarrow$

$$u_1 = C.e^{\gamma_1' x} + B.e^{\gamma_2' x} \quad .$$

Koeficienty *A*, *B*, *C* a *D* sa určia zo spojitosti funkcií $u_1(x)$ a $u_2(x)$ v bodoch $x = 0$ a $x = a$, tj. $u_1(0) = u_2(0)$ a $u_1(a) = u_2(-b)$ a zo spojitosti ich derivácií v týchto bodoch, tj.

$$\left(\frac{du_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{du_2}{dx}\right)_{x=0} \qquad \text{a} \qquad \left(\frac{du_1}{dx}\right)_{x=a} = \left(\frac{du_2}{dx}\right)_{x=-b} \; .$$

Z riešiteľnosti sústavy štyroch rovníc pre A, B, C, D vyplynie podmienka:

$$\boxed{P \cdot \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka} \quad , \qquad (\otimes)$$

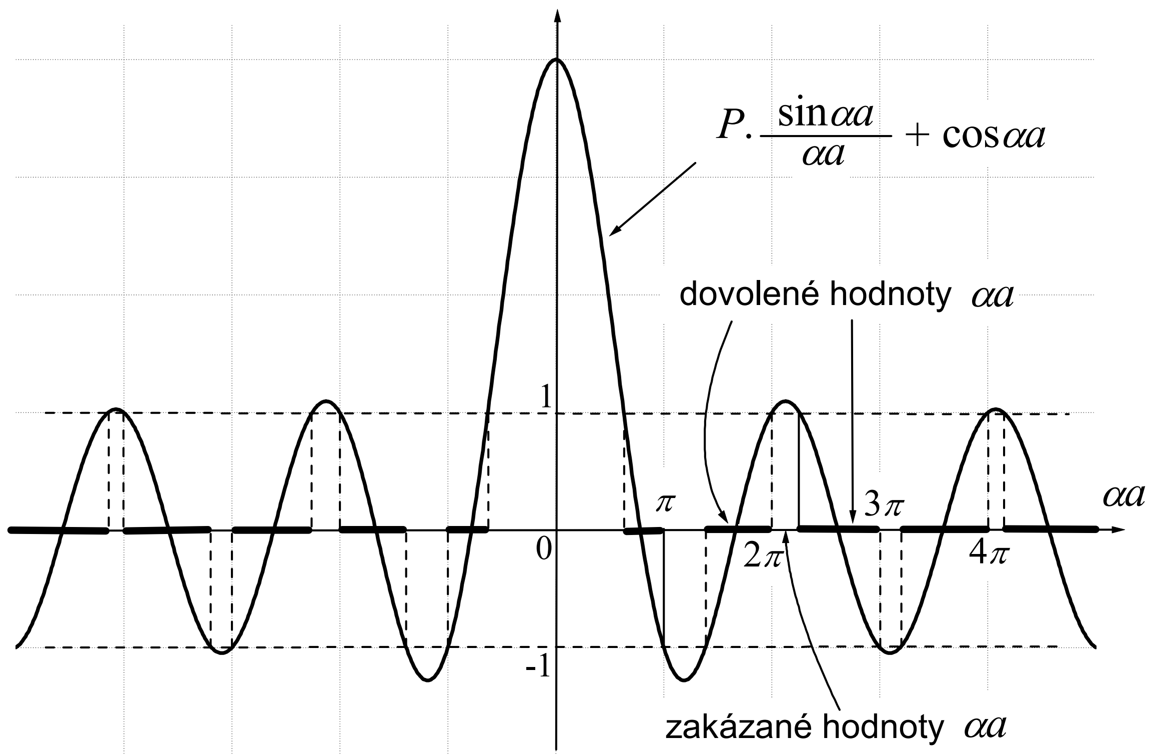
kde $\quad P = \dfrac{mV_0 ba}{\hbar^2}$.

Rozbor získaného vzťahu $(\otimes)$:

a) Rovnica $(\otimes)$ poskytuje závislosť energie E $\left(pozn.: \ \alpha = \sqrt{2mE/\hbar^2}\right)$ na vlnovom čísle k – teda ***disperzný vzťah*** .

b) Rovnicu je možné ***riešiť numericky***, resp. ***graficky*** a tým získať hľadaný disperzný vzťah.

Grafické riešenie:



Pozn.: fyzikálny význam má iba riešenie $\alpha a > 0$.

Dovolené hodnoty $\alpha a \Rightarrow$ ***pásma dovolených energií***,
zakázané hodnoty $\alpha a \Rightarrow$ ***pásma zakázaných energií***.

Pravá strana rovnice $(\otimes)$, tj. $\cos ka$ môže nadobúdať iba hodnoty z intervalu $\langle -1, 1 \rangle$ $\Rightarrow$ αa môže nadobúdať iba také hodnoty, že

$$-1 \leq P \cdot \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a \leq 1 \qquad \text{– pozri graf .}$$

Teda existujú ***oblasti dovolených energií*** a ***oblasti zakázaných energií***. Šírka pásiem dovolených energií rastie s nárastom energie E .

c*) *Veličina P – podľa výsledku $P = \dfrac{mV_0 ba}{\hbar^2}$ (viď hore) je úmerná súčinu $V_0 b$ – teda ploche (mohutnosti) bariéry.

Hľadajme riešenia pre ***limitné hodnoty P*** :

1) $\boxed{P = 0}$ – tj. bez potenciál. bariéry (prípad voľných elektrónov). Potom z rovnice $(\otimes)$:

$$\cos \alpha a = \cos ka \;\Rightarrow\; \alpha = k \;\Rightarrow\; \boxed{E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2}$$

- teda disperzný vzťah pre ***voľné elektróny***.

2) $\boxed{P \to \infty}$ – tj. „nekonečne“ vysoké bariéry. Potom rovnica $(\otimes)$ má riešenie iba pre

$$\sin \alpha a = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha a = \pm n\pi ,$$

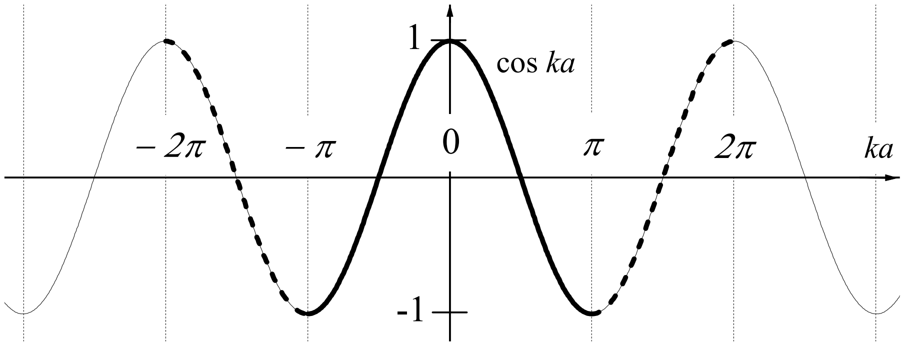
resp. $$\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} . a = \pm n\pi \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} n^2} ,$$

- ***diskrétne spektrum viazanej častice*** v nekonečne hlbokej jame atómového rozmeru (bez energetických pásiem).

d*)** <u>Určme ***hodnoty vlnového čísla k , ktoré odpovedajú dovoleným energetickým pásmam.</u>

Vo vnútri 1. dovoleného pásma energií sa $\cos ka$ mení od +1 do –1 (viď predchádzajúci obr.).

Vynesme závislosť $\cos ka$ ako funkciu ka:



$\Rightarrow$ ***1. dovolené energetické pásmo***

– odpovedá ka z intervalu $-\pi \leq ka \leq \pi$

$\Rightarrow$ $\boxed{-\dfrac{\pi}{a} \leq k \leq \dfrac{\pi}{a}}$, teda k z ***1. Brillouinovej zóny***.

2. dovolené energetické pásmo

– pre ka odpovedajúce čiarkovanej časti funkcie $\cos ka$,

teda k z oblasti $\boxed{-\dfrac{2\pi}{a} \leq k < -\dfrac{\pi}{a}} + \boxed{\dfrac{\pi}{a} \leq k < \dfrac{2\pi}{a}}$,

tzv. ***2. Brillouinova zóna***.

3. a ďalšie dovolené energetické pásma – analogickým spôsobom.

....

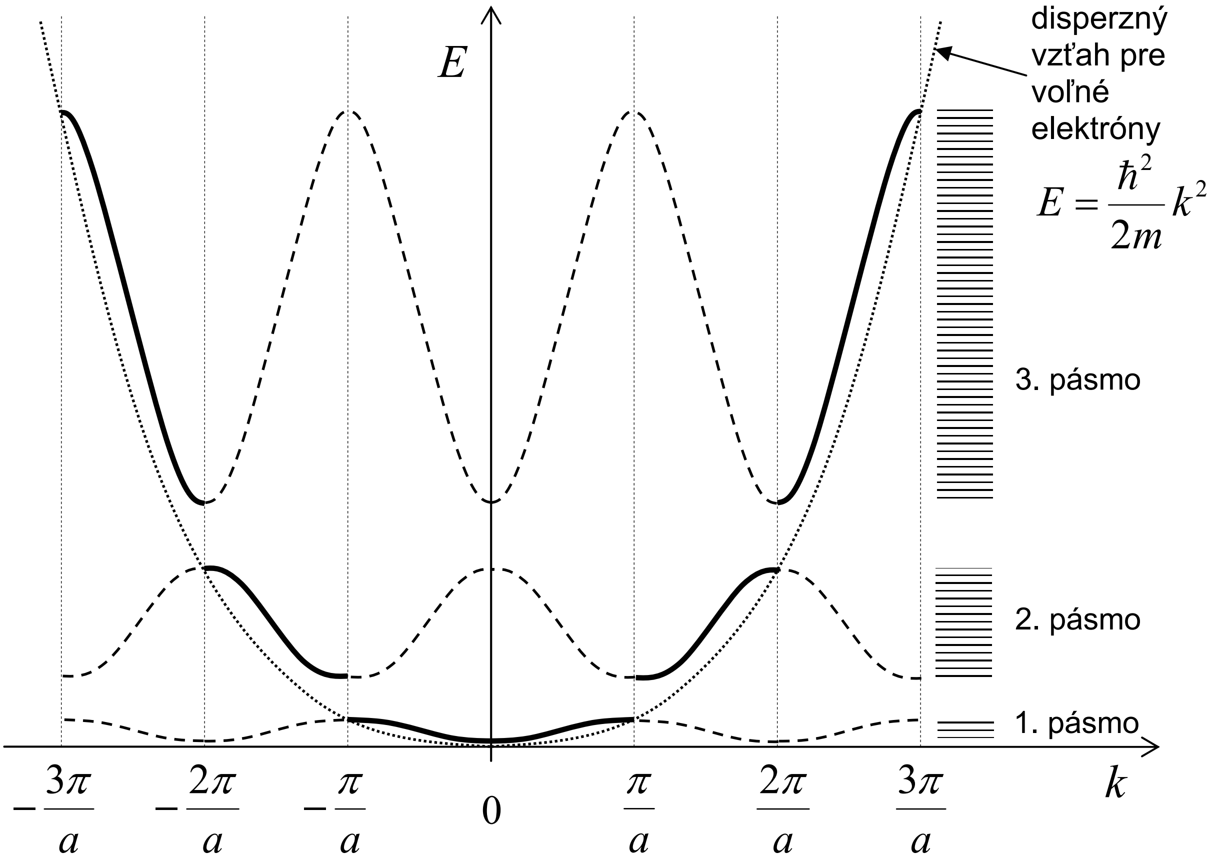
e) Vynesme do grafu – z rovnice $(\otimes)$ vypočítanú závislosť $E = E(k)$ pre dané P (viď obr. na ďalšej strane).

Funkcia $E(k)$ je nespojitá – vznik pásiem dovolených a zakázaných hodnôt energie.

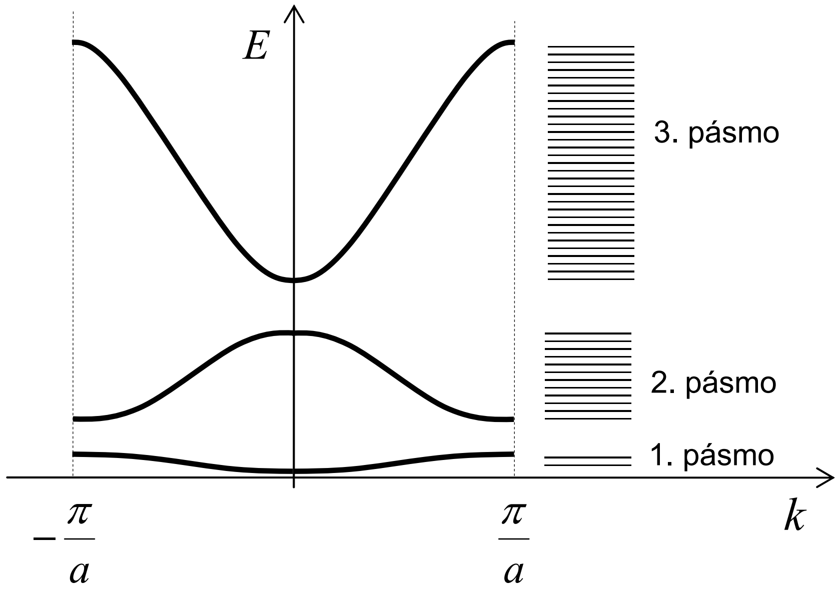
Znázornenie $E = E(k)$ na obrázku hrubou plnou čiarou sa nazýva ***rozšírené pásmové schéma***.

Periodickým opakovaním závislosti $E = E(k)$ vo vnútri každého pásma (na obr. čiarkovane) dostávame tzv. ***periodické pásmové schéma***.
Toto periodické rozšírenie umožňuje periodicita energie ako funkcie k s periódou rozmeru Brillouinovej zóny $E\left(k + \dfrac{2\pi}{a} \cdot n\right) = E(k)$.

Pozn.: Dôkaz viď v ďalšom texte – pomocou Blochovho teorému.



Ďalším často používaným zobrazením disperzných vzťahov v jednotlivých pásmach je tzv. ***redukované pásmové schéma***. Dostaneme ho prenesením disperzných vzťahov $E = E(k)$ pre vyššie ležiace pásma do 1. Brillouinovej zóny – s rešpektovaním vyššie uvedenej podmienky periodicity.
Potom k sa nazýva ***redukované vlnové číslo*** a E je viacznačnou funkciou k.



Dosiaľ sme uvažovali neohraničený jednorozmerný kryštál. V ďalšom ukážeme, ako sa zmení uvedené riešenie, ak budeme uvažovať jednorozmerný ***kryštál konečných rozmerov***.

Nech dĺžka atómového reťazca bude L. Aplikujme ***Born-Kármanove podmienky*** na vlnovú funkciu ψ, tj. požadujeme aby platilo

$$\psi(x+L)=\psi(x) \quad .$$

Pretože podľa Blochovho teorému platí: $\quad \psi(x)=u(x)\,e^{ikx}$,

požadujeme teda aby $\quad u(x+L)e^{ik(x+L)}=u(x)e^{ikx}$.

Vieme, že $\quad u(x+L)=u(x)$ (z periodicity u), teda musí platiť

$$e^{ikL}=1 \quad \Rightarrow \quad kL=n\,.2\pi \;, \quad \text{kde } n=0,\pm 1,\pm 2,... \quad \Rightarrow$$

pre ***dovolené hodnoty*** k: $\quad \boxed{k=\frac{2\pi}{L}\cdot n}$ – teda ***diskrétne hodnoty***.

Z diskrétnosti hodnôt vlnového čísla k $\Rightarrow$
diskrétne hodnoty E v každom energetickom pásme.

Pretože k je pre každé energetické pásmo obmedzené na jednu Brillouinovu zónu (po prenesení disperzného vzťahu do 1. Brillouin. zóny môžeme uvažovať túto zónu) $\Rightarrow$

počet rôznych hodnôt k ***je totožný s počtom energetických hladín v pásme*** – označme N.

N určíme z podmienok:

$$-\frac{\pi}{a}\le k\le\frac{\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad \text{dĺžka 1. Brillouin. zóny v } \vec{k}\text{ - priestore:} \quad \frac{2\pi}{a}$$

$+$ interval k pripadajúci na jednu hodnotu k (viď hore): $\dfrac{2\pi}{L}$.

Teda $\quad N=\dfrac{2\pi}{a}\Big/\dfrac{2\pi}{L}=\dfrac{L}{a}$, čo sa rovná počtu atómov v reťazci.

Ak uvažujeme spin elektrónu (na každej hladine 2 elektróny s opačným spinom) $\Rightarrow$

v jednom energetickom pásme sa môže nachádzať maximálne 2N elektrónov (kde N je počet častíc reťazca).

4.3.3. Pohyb elektrónu v trojrozmernej mriežke

V tejto kapitole si dokážeme niektoré všeobecne platné vzťahy pre reálny (trojrozmerný) kryštál.

a) Ukážme, že pre periodickú potenciálnu energiu $V(\vec{r})$ (s periodicitou mriežky) vlnové funkcie ψ vykazujú translačnú vlastnosť

$\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{T})=\psi_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{T}}}$, kde $\vec{T}$ – translačný vektor mriežky.

Pozn.: podľa uvedeného vzťahu – mení sa len fáza vlny elektrónu.

Dôkaz :

Upravme $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{T})$ s využitím Blochovho teorému:

$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{T})=u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{T})e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{T})}=u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}.e^{i\vec{k}\vec{T}}=\psi_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{T}}$, čo bolo treba dokázať.

Zo získaného výsledku je vidieť, že vektor $\vec{k}$ nieje určený jednoznačne. Ak totiž zvolíme namiesto $\vec{k}$ vektor $\vec{k}'=\vec{k}+\vec{T}^*$ (kde $\vec{T}^*$ je translačný vektor recipročnej mriežky) dostaneme tú istú vlnovú funkciu:

$$\psi_{\vec{k}'}(\vec{r}+\vec{T})=\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})e^{i\vec{k}'\vec{T}}=\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{T}}.e^{i\vec{T}^*\vec{T}}=\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{T}},$$

pretože platí $\vec{T}^*\vec{T}=2\pi.n$, kde n je celé číslo.

Pre rovnakú fázu vlny pre každé $\vec{T}$ $\Rightarrow$ $\boxed{\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})\equiv\psi_{\vec{k}}(\vec{r})}$ $\Rightarrow$

Elektrónové stavy charakterizované vektormi $\vec{k}$ a $\vec{k}+\vec{T}^*$ sú fyzikálne ekvivalentné a pre energiu platí:

$$\boxed{E(\vec{k}+\vec{T}^*)=E(\vec{k})}$$ – tzv. periodicita E v pásme.

Z vyššie odvodených vzťahov vyplýva, že všetky fyzikálne neekvivalentné riešenia je možné nájsť s vektorom $\vec{k}$ ležiacim v primitívnej bunke recipročnej mriežky – s výhodou sa volí za túto bunku 1. Brillouinova zóna.

b) Uvažujme trojrozmerný kryštál s ortorombickou symetriou, tvaru hranola s hranami L_1, L_2, L_3 .

Z predchádzajúceho odstavca vieme, že všetky fyzikálne neekvivalentné riešenia je možné realizovať s $\vec{k}$ ležiacim v 1. Brillouinovej zóne. Voľme súradný systém v smere kryštalografických osí.

1. Brillouinova zóna pre tento kryštál:

$$-\frac{\pi}{a_1} \le k_x < \frac{\pi}{a_1}$$
$$-\frac{\pi}{a_2} \le k_y < \frac{\pi}{a_2} \quad , \quad (*)$$
$$-\frac{\pi}{a_3} \le k_z < \frac{\pi}{a_3}$$

kde a_1, a_2, a_3 sú mriežkové parametre ortorombickej elem. bunky.

Pozn.: Vektor $\vec{k} \equiv (k_x, k_y, k_z)$ nadobúda spojité hodnoty v 1.Brill. zóne ak uvažujeme nekonečne veľký kryštál.

Pre ***konečný kryštál*** $(L_1 \times L_2 \times L_3)$:

– aplikujme Born-Kármanove okrajové podmienky na vlnovú funkciu $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, teda požadujme

$$\psi_{\vec{k}}(x+L_1, y, z) = \psi_{\vec{k}}(x, y, z) \quad ,$$
$$\psi_{\vec{k}}(x, y+L_2, z) = \psi_{\vec{k}}(x, y, z) \quad ,$$
$$\psi_{\vec{k}}(x, y, z+L_3) = \psi_{\vec{k}}(x, y, z) \quad .$$

Z týchto podmienok $\Rightarrow$

$$\boxed{k_x = \frac{2\pi}{L_1}\cdot n_1 \quad , \quad k_y = \frac{2\pi}{L_2}\cdot n_2 \quad , \quad k_z = \frac{2\pi}{L_3}} \quad , \qquad (n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

- teda ***diskrétne hodnoty*** k_x , k_y , k_z .

S uvážením obmedzení $(*)$ a platnosti

$$L_1 = N_1 a_1 \quad , \quad L_2 = N_2 a_2 \quad , \quad L_3 = N_3 a_3 \quad ,$$

kde N_i je počet mriežkových bodov v reťazci (v smere osí X, Y, Z), vyplýva, že ***počet rôznych vlnových vektorov*** v 1.Brillouinovej zóne je $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$, čo je ***rovné počtu primitívnych buniek v kryštáli***.

Ak uvážime spin $\Rightarrow$
v jednom energetickom pásme je 2N možných stavov pre elektróny.

c) Elektróny reprezentované vlnovým vektorom $\vec{k}$ končiacim na hranici Brillouinových zón sa nemôžu kryštálom šíriť.

Dôkaz:

Uvažujme iba hranice Brillouin. zón v smeroch kryštalografických osí a ortorombickú mriežku (všeobecný dôkaz je možné nájsť v citovanej literatúre).

Hranice jednotlivých Brillouin. zón v smere kryštalografických osí (mriežkové parametre a_i) :

$$k_i = \frac{\pi}{a_i} n \quad , \qquad n = \pm 1 , \pm 2 , \dots \quad , \qquad i = 1 , 2 , 3 \quad . \qquad (**)$$

Vlnová dĺžka de Broglie-ho vlny s daným k_i :

platí $k_i = \dfrac{2\pi}{\lambda_i} \quad \Rightarrow \quad \lambda_i = \dfrac{2\pi}{k_i}$.

Porovnaním s $(**)$ $\Rightarrow$ podmienka: $\boxed{2a_i = n\lambda_i}$. $(***)$

Naviac vlna s vektorom $\vec{k}_i$ sa šíri kolmo na sústavu rovín s medzirovinnou vzdialenosťou a_i (z vlastnosti translačného vektora recipročnej mriežky). Potom rovnica $(***)$ je totožná s ***Braggovým zákonom pre reflexiu vlny*** od sústavy mriežkových rovín s medzirovinnou vzdialenosťou a_i (je splnené $\theta = 90°$).
Interferenciou odrazenej vlny s vlnou postupujúcou vzniká ***stojaté vlnenie*** – čím sme dokázali tvrdenie v úvode.

Pozn.: Z uvedených úvah vyplýva tiež iný ***spôsob definovania Brillouinových zón*** – ako oblasti $\vec{k}$ -priestoru ohraničené plochami vytvorenými z koncových bodov tých $\vec{k}$ vektorov elektrónových vĺn, pri ktorých dochádza k reflexii na kryštálovej mriežke.

Táto definícia Brillouin. zón je ***totožná*** s definíciou z kryštalografie (ako vhodne vybraté elementárne bunky recipročnej mriežky).