Elektrické a optické vlastnosti materiálov

verzia 4.5.2013

Richard Hlubina Univerzita Komenského Bratislava, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

Predhovor

V tomto kurze predpokladáme, že základné poznatky o elektrických a optických vlastnostiach látok (v rozsahu bakalárskeho kurzu $Uvod \ do \ fyziky \ materiálov$) sú známe. Text bakalárskeho kurzu je dostupný na stránke http://www.dep.fmph.uniba.sk/~hlubina v časti *študijné materiály* a ďalej $Uvod \ do \ fyziky \ materiálov$.

Prvých osem prednášok sa zaoberá elektrickými vlastnosťami tuhých látok. V bakalárskom kurze sme študovali elektrónovú štruktúru ideálnych kryštálov bez porúch. Naviac sme skúmali iba pohyb jedného elektrónu a nie systému mnohých interagujúcich elektrónov. V prvých troch prednáškach tohto kurzu si v novom kontexte zopakujeme základné pojmy pásovej štruktúry a Fermiho plochy z bakalárskeho kurzu a preskúmame transport v silnom magnetickom poli. V ďalších prednáškach sa budeme venovať javom súvisiacim s nedokonalosťou kryštálov a s mnohočasticovými efektmi.

V posledných štyroch prednáškach sa venujeme skúmaniu optických vlastností tuhých látok. Vo dvoch prednáškach najprv zovšeobecníme a upresníme popis pomocou relatívnej permitivity. Vo zvyšných prednáškach sa budeme venovať komplikovanejším optickým javom, ktoré neboli skúmané v bakalárskom kurze.

Študentom s hlbším záujmom o fyziku tuhých látok odporúčame aj absolvovanie "Seminára z elektrických a optických vlastností materiálov", ktorý je doplnkom k tejto prednáške.

Podmienky na udelenie kreditov

Alternatíva 1: skúška z tohto kurzu

Alternatíva 2: skúška z prednášok 12-22 z bakalárskeho "Úvodu do fyziky materiálov". V tejto alternatíve študent môže získať prinajlepšom hodnotenie B, ak nie je študentom programu "Fyzika tuhých látok", a prinajlepšom C, ak je študentom programu "Fyzika tuhých látok".

Odkazy na iné texty

V prednáške sa odvolávam na nasledovné texty z kurzov fyziky tuhých látok na FMFI UK:

"Úvod do fyziky materiálov": prednáška číslo n citovaná ako I.n

"Seminár z elektrických a optických vlastností materiálov": prednáška číslo n citovaná ako III.n "Kvantová teória mnohočasticových systémov": prednáška číslo n citovaná ako IV.n

Poznámka o voľbe jednotiek a o konvenciách

1. V skriptách používame jednotky SI. Jedinou výnimkou je absolútna teplota, ktorú chápeme ako veličinu s rozmerom energie.

2. Náboj elektrónu označujeme -e, t.j. predpokladáme, že e > 0.

3. Pod frekvenciou rozumieme kruhovú frekvenciu.

Obsah

1	Úvod	4
2	Hallov jav a cyklotrónová rezonancia	6
3	Kvantový Hallov jav	11
4	Vplyv neusporiadanosti na elektrónové stavy	16
5	Mnohočasticový problém a priblíženie Hartreeho-Focka	22
6	Coulombovský plyn elektrónov	26
7	Wignerov, Mottov a Hubbardov prechod kov-izolant	32
8	Interakcia elektrónov s fonónmi	37
9	Dielektrická funkcia kryštálov. Clausiova-Mossottiho formula	43
10	Medzipásové prechody, excitóny	48
11	Luminiscencia	54
12	Rozptyl svetla a fotoemisia	59
13	Dodatok	66
14	Literatúra	67

V tejto prednáške stručne zopakujeme tie základné pojmy používané pri štúdiu elektrických vlastností kryštálov, ktoré sme zaviedli a podrobnejšie opísali v bakalárskych prednáškach.

Adiabatické a klasické priblíženie

Tuhé látky sú súbormi veľkého počtu elektrónov a jadier. Keďže jadrá sú omnoho ťažšie ako elektróny, elektróny stíhajú sledovať pohyby jadier a pre akúkoľvek okamžitú konfiguráciu jadier sa elektróny nachádzajú blízko základného stavu. V **adiabatickom priblížení** predpokladáme, že elektróny sú zakaždým presne v základnom stave. Naviac, jadrá obvykle vykonávajú iba malé kmity okolo rovnovážnych polôh. V **klasickom priblížení** môžeme tieto kmity celkom zanedbať a obmedziť sa na skúmanie pohybu elektrónov predpokladajúc, že jadrá obsadzujú rovnovážne polohy. V prednáške 8 tohto kurzu budeme skúmať vplyv kmitov mriežky na elektrónové stupne voľnosti.

Ideálny kryštál

Je to nekonečný kryštál bez porúch, t.j. jedná sa o dokonale periodické rozmiestnenie atómov. Ideálny kryštál je teda definovaný pomocou klasického priblíženia. Reálne kryštály sa od ideálnych kryštálov líšia prítomnosťou bodových, čiarových a plošných defektov, ako aj kmitov mriežky. Typickými bodovými poruchami sú prímesné atómy, vakancie a intersticiálne atómy. V prednáške 4 preskúmame vplyv takýchto defektov na elektrickú vodivosť. Typickými čiarovými poruchami sú dislokácie a medzi plošné poruchy patria povrchy a rozhrania, ako aj hranice zŕn polykryštalických materiálov.

Jednoelektrónové priblíženie

Úloha o spektre elektrónov v ideálnych kryštáloch je zložitou úlohou, pretože elektróny navzájom interagujú coulombovskými silami, a preto pohyb študovaného elektrónu závisí od pohybov (v princípe všetkých) ostatných elektrónov. V jednoelektrónovom priblížení namiesto Schrödingerovej rovnice pre makroskopický počet elektrónov skúmame iba jednoelektrónové úlohy. V bakalárskom kurze sme neriešili otázku o tom, ako možno jednoelektrónové priblíženie zdôvodniť. Tejto otázke sa budeme venovať v prednáške 5 tohto kurzu. V prednáškach 6 a 7 preskúmame, ako prítomnosť coulombovských interakcií medzi elektrónmi zmení predpovede jednoelektrónovej teórie.

Pásová štruktúra

Hlavným výsledkom teórie elektrónových vlastností ideálnych kryštálov v jednoelektrónovom priblížení je tzv. Blochova veta, podľa ktorej vlnová funkcia elektrónu má tvar

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

kde \mathcal{V} je objem študovaného kryštálu a $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ je periodická funkcia s periódou mriežky, t.j. pre ľubovoľný translačný vektor \mathbf{R} mriežky platí $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Blochova vlnová funkcia závisí od dvoch indexov: od tzv. **pásového indexu** n a od **vlnového vektora k**. Pásový index pritom hrá rolu analogickú diskrétnym indexom rozlišujúcim jednotlivé viazané stavy atómov. Pokiaľ sa nezaujímame o stavy elektrónov v blízkosti povrchov, obvykle pracujeme s tzv. periodickými okrajovými podmienkami. V kryštáli s \mathcal{N} elementárnymi bunkami a tzv. periodickými okrajovými podmienkami pritom vlnový vektor **k** nadobúda \mathcal{N} hodnôt v 1. Brillouinovej zóne. Keďže $\mathcal{N} \gg 1$, dovolené vlnové vektory sú takmer spojito (kvázispojito) rozložené v recipročnom priestore.

Energiu elektrónu v stave $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ budeme označovať $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ alebo $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. Pre fixovanú hodnotu *n* energie $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ kvázispojito zapĺňajú intervaly hodnôt, tzv. **dovolené pásy energií** oddelené **zakázanými pásmi energií**. Takýmto spôsobom sa čiarové spektrá atómov menia na pásové spektrá tuhých látok.

Kváziklasická dynamika elektrónov

Základným pojmom kváziklasického popisu je pojem vlnového balíka, t.j. superpozície Blochových vĺn z intervalu Δk omnoho užšieho než veľkosť Brillouinovej zóny. Takýto balík popisuje časticu lokalizovanú v oblasti zhruba $\Delta x \sim 1/\Delta k$. Vlnové balíky z pásu *n* s priemernou hybrosťou **k** sa premiestňujú grupovou rýchlosťou

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

V III.2 ukážeme, že pre dostatočne slabé aplikované polia možno dynamiku vlnových balíkov popísať klasickou pohybovou rovnicou

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

Kovy vs. izolanty

Materiály, ktoré pri teplote T = 0 majú všetky jednoelektrónové pásy energií alebo celkom zaplnené (t.j. obsahujú $2\mathcal{N}$ elektrónov - dodatočný faktor 2 zohľadňuje spinový stupeň voľnosti elektrónov), alebo celkom prázdne, nazývame izolantmi. Materiály, ktoré obsahujú aspoň jeden čiastočne obsadený pás, nazývame kovmi. Množinu bodov v k-priestore, pre ktoré platí $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \mu$, kde μ je chemický potenciál, nazývame Fermiho plochou. Objem obsadenej časti recipročného priestoru Λ , t.j. objem ohraničený Fermiho plochou, závisí od hustoty elektrónov n nasledovne:

$$\int_{\Lambda} d^3 \mathbf{k} = 4\pi^3 n.$$

Boltzmannova rovnica

Hlavnou úlohou pri štúdiu transportných javov je nájsť **rozdeľovaciu funkciu** $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, ktorá popisuje hustotu vlnových balíkov v páse n s hybnosťou \mathbf{k} v blízkosti bodu \mathbf{r} . Funkcia $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ je normalizovaná vzťahom

$$\frac{2}{\mathcal{V}}\sum_{\mathbf{k}n}\int d^{3}\mathbf{r}f_{n}(\mathbf{r},\mathbf{k},t)=N,$$

kde N je celkový počet elektrónov. Funkciu $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ možno určiť z riešenia Boltzmannovej rovnice

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$$

kde $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v_k} \times \mathbf{B})$ je Lorentzova sila pôsobiaca na elektróny. Na pravej strane vystupuje tzv. zrážkový člen, ktorý popisuje interakcie elektrónov s odchýlkami od modelu nezávislých elektrónov v ideálnom kryštáli, napr. rozptyl elektrónov na poruchách kryštálov, kmitoch mriežky, alebo zrážky elektrónov. Pre najjednoduchší prípad rozptylu na poruchách má zrážkový člen tvar

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}'} \left[W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}(1-f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}}(1-f_{\mathbf{k}'}) \right],$$

kde $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ je pravdepodobnosť rozptylu za jednotku času zo stavu \mathbf{k} do stavu \mathbf{k}' pod vplyvom porúch.

Pri skúmaní materiálových vlastností obvykle skúmame priestorovo homogénne úlohy v malých aplikovaných poliach, t.j. hľadáme (malú) odchýlku distribučnej funkcie $f(\mathbf{k}, t)$ od rovnovážnej distribučnej funkcie $f_{\mathbf{k}}^0$. Zložitý zrážkový člen obvykle aproximujeme tzv. **priblížením relaxačného času**, podľa ktorého

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\rm coll} = -\frac{f(\mathbf{k},t) - f_{\mathbf{k}}^0}{\tau_{\mathbf{k}}}$$

kde $\tau_{\mathbf{k}}$ je tzv. relaxačný čas. Za súčasnej prítomnosti niekoľkých rozptylových mechanizmov možno obvykle relaxačný čas odhadnúť podľa tzv. **Matthiessenovho pravidla**:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\rm el-imp}} + \frac{1}{\tau_{\rm el-el}} + \frac{1}{\tau_{\rm el-ion}} + \dots$$

V našom príklade sme zohľadnili rozp
tyl elektrónov na nečistotách s frekvenciou $\frac{1}{\tau_{\rm el-imp}}$, rozp
tyl elektrónov na elektrónoch s frekvenciou $\frac{1}{\tau_{\rm el-el}}$ a rozp
tyl elektrónov na fonónoch s frekvenciou $\frac{1}{\tau_{\rm el-ion}}$. Mat
thiessenovo pravidlo predpokladá, že jednotlivé rozp
tylové procesy (tzv. rozptylové kanály) sa vzájomne neovplyvňujú, a preto pravdepodobnosť rozptylu je súčtom pravdepodobností rozptylu v jednotlivých

kanáloch.¹

Elektrická vodivosť materiálov

Merná elektrická vodivosť materiálu je súčtom príspevkov od jednotlivých pásov.² Príspevok pásu s izotrópnym parabolickým disperzným zákonom s efektívnou hmotnosťou m^* k mernej elektrickej vodivosti σ možno popísať tzv. **Drudeho formulou**

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}.$$

Pri skúmaní teplotnej závislosti mernej elektrickej vodivosti je užitočné skúmať zvlášť kovy a zvlášt izolanty.

Teplotná závislosť mernej elektrickej vodivosti kovov. V tomto prípade k vodivosti obvykle prispievajú iba stavy v tesnej blízkosti Fermiho plochy (alebo viacerých Fermiho plôch). Závislosť koncentrácie elektrónov v jednotlivých pásoch od teploty možno zanedbať a do Drudeho formuly vstupujú relaxačné časy pre elektróny presne na Fermiho ploche. V prednáške 4 explicitne vypočítame $\frac{1}{\tau_{\rm el-imp}}$ a ukážeme, že v tomto prípade relaxačný čas nezávisí od teploty. V prednáške 6 naopak ukážeme, že $\frac{1}{\tau_{\rm el-in}} \propto T^2$. Napokon v III.8 naznačíme, prečo pri teplotách nižších než charakteristická energia fonónov platí $\frac{1}{\tau_{\rm el-ion}} \propto T^5$. Spomenieme tiež, že pre teploty väčšie než charakteristická energia fonónov platí $\frac{1}{\tau_{\rm el-ion}} \propto T$. V bežných kovoch preto pri nízkych teplotách dominuje rozptyl elektrónov na nečistotách, kým pri vysokých teplotách dominuje rozptyl elektrónov na kmitoch mriežky.³

Teplotná závislosť mernej elektrickej vodivosti izolantov. V izolantoch sú v limite T = 0 všetky pásy alebo celkom plné, alebo celkom prázdne, teda pre všetky pásy je koncentrácia nosičov náboja n = 0 a preto $\sigma = 0$. Pri konečnej teplote vznikne tepelnými excitáciami konečná koncentrácia elektrónov vo vodivostnom páse a konečná koncentrácia dier vo valenčnom páse. Teplotná závislosť mernej elektrickej vodivosti preto zhruba kopíruje teplotné závislosti týchto koncentrácií.

Cvičenia

1. Ukážte, že pre ľubovoľný mriežkový vektor **R** Blochove vlnové funkcie spĺňajú identitu $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}).$

2. Načrtnite závislosť veľkosti povrchu A Fermiho plochy od koncentrácie n elektrónov. Predpokladajte, že je obsadený iba jeden pás.

3. Rozhodnite, za akých okolností treba pri výpočte elektrickej vodivosti zohľadniť aj rozptyly na povrchoch vzorky.

2 Hallov jav a cyklotrónová rezonancia

V tejto prednáške ukážeme, ako možno štúdiom transportných vlastností v magnetickom poli určiť základné elektrónové charakteristiky skúmaného materiálu: koncentráciu a znamienko nosičov náboja (pomocou Hallovho javu) a efektívnu hmotnosť nosičov náboja (pomocou cyklotrónovej rezonancie).

Tenzor vodivosti v magnetickom poli

Skúmajme vodivosť materiálov v prítomnosti aplikovaného magnetického poľa $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ a žiadajme, aby aplikované elektrické pole malo harmonický časový priebeh, $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}e^{-i\omega t}$. Úlohu budeme riešiť použitím formálne jednoduchej predstavy o driftovej rýchlosti zavedenej v I.17. Driftová rýchlosť v je stredná efektívna rýchlosť elektrónu (po odčítaní interného pohybu vnútri Fermiho plochy). Inými slovami, driftová rýchlosť bude taká rýchlosť, pomocou ktorej možno prúdovú hustotu vyjadriť v tvare $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}$. Predpokladajme, že driftová rýchlosť spĺňa Newtonovu pohybovú rovnicu

$$m^*\left(\dot{\mathbf{v}} + \frac{\mathbf{v}}{\tau}\right) = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}).$$

¹Obvykle toto pravidlo zhruba platí, ale existujú prípady, kedy je vážne narušené.

²Často sa potom hovorí o vodivostných kanáloch. Tu si treba uvedomiť rôzne významy slova kanál. V elektrotechnickej analógii sú **vodivostné** kanály paralelným zapojením odporov. Na druhej strane, rôzne **rozptylové** kanály pre daný vodivostný kanál sú zapojené do série.

³Nízkoteplotná dominancia rozptylu na poruchách vyplýva priamo z mocninných zákonov pre τ . Na druhej strane, vysokoteplotná dominancia rozptylu na kmitoch mriežky je spôsobená väčším prefaktorom pre rozptyl na fonónoch než pre rozptyl na elektrónoch.

$$\begin{pmatrix} 1-i\omega\tau & \omega_c\tau & 0\\ -\omega_c\tau & 1-i\omega\tau & 0\\ 0 & 0 & 1-i\omega\tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_x\\ v_y\\ v_z \end{pmatrix} = -\frac{e\tau}{m^*} \begin{pmatrix} E_x\\ E_y\\ E_z \end{pmatrix},$$

kde $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ je tzv. cyklotrónová frekvencia, t.j. frekvencia klasického kruhového pohybu nabitej častice v magnetickom poli. Ak využijeme vzťah medzi **v** a **j** a definíciu tenzoru merného odporu ρ_{ik} , $E_i = \rho_{ik} j_k$, dostaneme odtiaľ to nasledovný výsledok pre tenzor merného odporu

$$\rho_{ik} = \frac{1}{\sigma_0} \begin{pmatrix} 1 - i\omega\tau & \omega_c\tau & 0\\ -\omega_c\tau & 1 - i\omega\tau & 0\\ 0 & 0 & 1 - i\omega\tau \end{pmatrix},$$
(1)

kde $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*}$ je Drudeho vodivosť v nulovom aplikovanom poli. Všimnime si, že diagonálne členy tenzora merného odporu nezávisia od aplikovaného magnetického poľa. Pre inverzný tenzor mernej elektrickej vodivosti teda dostávame

$$\sigma_{ik} = (\rho^{-1})_{ik} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_H & 0\\ \sigma_H & \sigma_{xx} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix},$$
(2)

pričom pre zložky tenzora mernej vodivosti σ_{ik} platí

$$\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_0} = \frac{1 - i\omega\tau}{(1 - i\omega\tau)^2 + (\omega_c\tau)^2}, \qquad \frac{\sigma_H}{\sigma_0} = \frac{\omega_c\tau}{(1 - i\omega\tau)^2 + (\omega_c\tau)^2}, \qquad \frac{\sigma_{zz}}{\sigma_0} = \frac{1}{1 - i\omega\tau}.$$
(3)

Stojí za zmienku, že tenzor mernej vodivosti spĺňa **Onsagerove vzťahy symetrie** $\sigma_{ij}(B) = \sigma_{ji}(-B)$, pozri I.17, II.9 a III.10.

Nakoniec pripomeňme, že výsledky (2, 3) platia pre príspevky jedného pásu s izotrópnou efektívnou hmotnosťou m^* a možno ich odvodiť napríklad riešením Boltzmannovej rovnice v priblížení relaxačného času.

Výpočet tenzora vodivosti vo formalizme Boltzmannovej transportnej rovnice

Budeme predpokladať, že odchýlka distribučnej funkcie elektrónov od rovnovážnej distribučnej funkcie $f_{\mathbf{k}}^{0}$ osciluje s budiacou frekvenciou, čiže distribučnú funkciu v prítomnosti aplikovaných polí možno zapísať v tvare $f_{\mathbf{k}}(t) = f_{\mathbf{k}}^{0} + g_{\mathbf{k}}e^{-i\omega t}$. V priblížení relaxačného času (s konštantným relaxačným časom τ) nadobudne Boltzmannova transportná rovnica tvar

$$-\frac{e}{\hbar}(\mathbf{E}e^{-i\omega t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} - i\omega g_{\mathbf{k}}e^{-i\omega t} = -\frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau}e^{-i\omega t}$$

Ak teraz využijeme identitu $\frac{1}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}} + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{\epsilon}_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}}$ a ak ďalej uvážime, že $g \propto \mathbf{E}$, a preto zanedbáme člen úmerný súčinu g a \mathbf{E} , potom po využití identity ($\mathbf{v} \times \mathbf{B}$) · $\mathbf{v} = 0$ môžeme Boltzmannovu rovnicu pre odchýlkovú funkciu $g_{\mathbf{k}}$ zapísať v tvare

$$e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) = \left(i\omega - \frac{1}{\tau} + \frac{e}{\hbar} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) g_{\mathbf{k}}.$$
(4)

V ďalšom výklade budeme pre jednoduchosť predpokladať, že disperzný zákon študovaného materiálu je izotrópny a parabolický s efektívnou hmotnosťou m^* , t.j. $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$. Potom Fermiho plocha má guľový tvar a Boltzmannovu rovnicu možno riešiť pomocou ansatzu

$$g_{\mathbf{k}} = -e\left(-\frac{\partial f^{0}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}\right)\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot\left[\tau_{1}\mathbf{E}+\tau_{2}\vec{\beta}\times\mathbf{E}\right],$$

kde $\vec{\beta} = \frac{e\tau \mathbf{B}}{m^*}$ je bezrozmerné magnetické pole a $\tau_{1,2}$ sú konštanty s rozmerom času, ktoré potrebujeme určiť.

Fyzikálny zmysel ansatzu pre $g_{\mathbf{k}}$ je nasledovný. Odchýlkovú funkciu môžeme písať v tvare $g_{\mathbf{k}} = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}\right)\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}}$, kde $\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}\Delta \mathbf{k}$, pričom $\Delta \mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar}(\tau_1 \mathbf{E} + \tau_2 \vec{\beta} \times \mathbf{E})$. Preto pre rozdeľovaciu funkciu platí $f_{\mathbf{k}}(t) = f^0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) + g_{\mathbf{k}} \approx f^0(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \Delta \varepsilon_{\mathbf{k}}) = f^0(\varepsilon_{\mathbf{k}-\Delta \mathbf{k}})$, t.j. v prítomnosti aplikovaných polí je distribučná funkcia daná posunutou rovnovážnou funkciou. Člen úmerný τ_1 pritom popisuje posunutie Fermiho plochy v smere aplikovaného poľa \mathbf{E} , kým člen úmerný τ_2 posúva Fermiho plochu v smere vektora $\vec{\beta} \times \mathbf{E}$. Derivovaním odchýlkovej funkcie podľa vlnového vektora dostávame

$$\frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = -e\left(-\frac{\partial f^{0}}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}\right)\frac{\hbar}{m^{*}}\left[\tau_{1}\mathbf{E} + \tau_{2}\vec{\beta}\times\mathbf{E}\right] + \dots,$$

kde vybodkované členy sú rovnobežné s $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ a ako také nevstupujú do pravej strany rovnice (4). V ďalšom výklade budeme oddelene skúmať prípady $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ a $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$. Začnime prípadom $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$. V tomto prípade dostávame dosadením ansatzu pre $g_{\mathbf{k}}$ do rovnice (4) výsledok

$$\tau_1 = \frac{\tau}{1 - i\omega\tau}, \qquad \tau_2 = 0.$$

Na druhej strane, pre $\mathbf{E}\perp\mathbf{B}$ dostávame

$$au_1 = rac{ au(1 - i\omega au)}{(1 - i\omega au)^2 + eta^2}; \qquad au_2 = rac{ au}{(1 - i\omega au)^2 + eta^2}.$$

Prúdovú hustotu v systéme s objemom \mathcal{V} môžeme počítať pomocou vzťahu $\mathbf{j} = \frac{-2e}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}$. Ak kartézske súradnice rýchlosti označíme $v_{\mathbf{k}}^{i}$ a využijeme (pozri I.18), že

$$\frac{2e^2}{\mathcal{V}}\sum_{\mathbf{k}}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial\epsilon_{\mathbf{k}}}\right)v_{\mathbf{k}}^iv_{\mathbf{k}}^j = \frac{ne^2}{m^*}\delta_{ij},$$

potom vzťah medzi prúdovou hustotou a aplikovaným poľom môžeme písať v tvare $j_i e^{-i\omega t} = \sigma_{ij} E_j e^{-i\omega t}$ s tenzorom mernej elektrickej vodivosti rovnakým ako v (2).

Klasický Hallov jav

Pri analýze Hallovho javu sa obmedzíme na skúmanie statických polí, t.j. vezmeme $\omega = 0$. Uvažujme vzorku tvaru hranola s hranami rovnobežnými s osami x, y, z. Nech cez vzorku tečie prúd s hustotou $\mathbf{j} = (j, 0, 0)$.⁴ Potom vo vzorke musí existovať elektrické pole, ktoré môžeme počítať zo vzťahu $E_i = \rho_{ik} j_k$. Tak dostaneme

$$E_x = \rho_{xx}j = \frac{1}{\sigma_0}j, \qquad E_y = \rho_{yx}j = -\frac{\beta}{\sigma_0}j = -\frac{B}{ne}j,$$

teda vo vzorke musí existovať elektrické pole kolmé na smer pohybu elektrónov! Tento jav nazývame **Hallovým javom**. Podstata Hallovho javu je zrejmá z obrázku 1. Lorentzova sila $-e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ zakrivuje dráhy elektrónov nesúcich prúd, ktoré preto budú ubúdať pri kraji vzorky $y = L_y/2$ a hromadiť sa pri kraji $y = -L_y/2$, v dôsledku čoho vznikne interné pole E_y . Prerozdeľovanie elektrónov sa ukončí v okamihu, kedy interné pole presne vykompenzuje Lorentzovu silu.



Obr. 1: Schematický náčrt geometrie, v ktorej sa pozoruje Hallov jav.

Nech rozmery hranola sú L_x, L_y, L_z . Potom v prítomnosti magnetického poľa nenulový prúd indukuje priečne (tzv. Hallovo) napätie $V_H = \varphi(L_y/2) - \varphi(-L_y/2) = \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \nabla \varphi \cdot d\mathbf{r} = -\int_{-L_y/2}^{L_y/2} E_y dy = -E_y L_y$. Ďalej definujeme tzv. Hallov odpor $R_H = \frac{V_H}{I}$, pre ktorý dostaneme $R_H = \frac{-E_y L_y}{jL_y L_z} = -\frac{\rho_{yx}}{L_z} = \frac{B}{nL_z e}$, čo môžeme zapísať v tvare

$$R_H = \frac{B}{n_{\Box}e},\tag{5}$$

kde $n_{\Box} = nL_z$ je koncentrácia elektrónov na jednotku plochy v rovine xy. Všimnime si, že odpor R_H je priamo úmerný aplikovanému poľu B. Pozoruhodné je, že R_H pre študovaný izotrópny materiál s

 $^{^{4}}$ V smeroch y, z vzorka nie je vodivo spojená s okolím a preto v týchto smeroch prúd netečie.

jedným vodivostným pásom nezávisí ani od relaxačného času τ , ani od efektívnej hmotnosti elektrónov m^* . Preto v takomto prípade možno klasický Hallov jav použiť na priame meranie koncentrácie nosičov náboja n.

Naše úvahy by sme mohli zopakovať pre prípad, kedy nosičmi náboja sú diery. Všetky výrazy by pritom zostali v platnosti, iba namiesto -e by sme všade museli písať e. Keďže R_H závisí od prvej mocniny e, meranie znamienka R_H preto umožňuje určiť znamienko nosičov náboja.

Ak k vodivosti skúmaného materiálu prispieva niekoľko pásov, Hallov odpor R_H bude pomerne komplikovanou funkciou parametrov jednotlivých pásov. Pre konkrétnosť skúmajme materiál s dvomi pásmi. Tento prípad sa realizuje napríklad v intrinzických polovodičoch pri konečnej teplote. Tenzor celkovej vodivosti takéhoto materiálu bude súčtom tenzorov vodivosti oboch pásov, pre ktoré použijeme výsledky (2,3). Do prvého rádu v magnetickom poli B preto môžeme písať:

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ik}^{(1)} + \sigma_{ik}^{(2)}; \qquad \sigma_{ik}^{(1)} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & -\beta_1 \sigma_1 & 0\\ \beta_1 \sigma_1 & \sigma_1 & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{1z} \end{pmatrix}; \qquad \sigma_{ik}^{(2)} = \begin{pmatrix} \sigma_2 & -\beta_2 \sigma_2 & 0\\ \beta_2 \sigma_2 & \sigma_2 & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{2z} \end{pmatrix},$$

kde jednotlivé pásy sú charakterizované vodivosťami v nulovom poli σ_1 , σ_2 a parametrami $\beta_1 = \omega_{c1}\tau_1$, $\beta_2 = \omega_{c2}\tau_2$. Ak teraz invertujeme tenzor celkovej vodivosti σ_{ik} , do prvého rádu v magnetickom poli *B* dostaneme pre Hallov odpor výsledok

$$R_H = -\frac{\rho_{yx}}{L_z} = \frac{1}{L_z} \frac{\beta_1 \sigma_1 + \beta_2 \sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}$$

Všimnime si, že okrem hustôt $n_{1,2}$ v dvojpásovom modeli R_H závisí aj od efektívnych hmotností elektrónov $m_{1,2}^*$ a od relaxačných časov $\tau_{1,2}$. Parametre β pritom nadobúdajú kladné znamienko pre elektrónové pásy a záporné znamienko pre dierové pásy.

Hallov jav sa využíva na konštrukciu tzv. Hallových sond, t.j. kalibrovaných vzoriek so známou závislosťou Hallovho odporu R_H od magnetického poľa. Hallove sondy sa používajú na presné merania magnetického poľa.

Cyklotrónová rezonancia

Skúmajme teraz vzorku s jedným vodivostným pásom s izotrópnou efektívnou hmotnosťou m^* vo vonkajšom magnetickom poli $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, na ktorú dopadá žiarenie s frekvenciou ω lineárne polarizované v smere osi x. Ohmické straty (alebo absorbcia) sú dané časovo stredovaným súčinom $\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}$, ktorý je úmerný reálnej časti vodivosti σ_{xx} , pozri napr. I.21. Z rovnice (3) dostávame

$$\operatorname{Re}[\sigma_{xx}] = \frac{(1 + \omega_c^2 \tau^2 + \omega^2 \tau^2)\sigma_0}{(1 + \omega_c^2 \tau^2 - \omega^2 \tau^2)^2 + 4\omega^2 \tau^2}.$$

Obrázok 2 ukazuje, že ak súčin $\omega \tau$ je väčší než 1, potom pri fixovanej frekvencii žiarenia ω a meniacom sa magnetickom poli *B* (t.j. pri premenlivej cyklotrónovej frekvencii ω_c) bude žiarenie silno absorbované pri splnení rezonančnej podmienky $\omega = \omega_c$. Zo známych hodnôt ω a *B* potom možno určiť veľkosť efektívnej hmotnosti m^* .⁵

Podmienky pozorovateľnosti cyklotrónovej rezonancie sú nasledovné:

1. $\omega \tau > 1$ čiže v rezonancii $\omega_c \tau > 1$. Pri splnení tejto podmienky vykoná elektrón medzi zrážkami s nečistotami, fonónmi, alebo inými elektrónmi niekoľko otáčok v hybnostnom priestore. Táto podmienka si vyžaduje čisté vzorky (kvôli rozptylom na nečistotách) a nízke teploty (kvôli neelastickým rozptylom).

2. $\omega > \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}$, t.j. frekvencia žiarenia musí byť väčšia než plazmová frekvencia materiálu, inak žiarenie nepreniká dovnútra materiálu. Kvôli tejto podmienke je metóda nepoužiteľná v kovoch.

3. Frekvencia žiarenia musí byť porovnateľná s experimentálne dosiahnuteľnými cyklotrónovými frekvenciami.

4. Vodivosť σ_0 nesmie byť primalá (kvôli pozorovateľnosti strát).

⁵Polomer klasickej cyklotrónovej orbity je $r_{\rm el} = v_{\rm el}/\omega_c$, kde $v_{\rm el}$ je typická rýchlosť elektrónov. Na druhej strane, elektromagnetické pole s frekvenciou ω má vlnovú dĺžku $\lambda = 2\pi c/\omega$. Keďže $v_{\rm el} \ll c$, v rezonancii je $r_{\rm el} \ll \lambda$ a náš predpoklad o priestorovej homogenite elektrického poľa bol oprávnený.



Obr. 2: Závislosť ohmických strát vo vzorke od magnetického poľa pre niekoľko hodnôt parametra $\omega \tau$.

Cyklotrónová rezonancia v materiáloch s anizotrópnym parabolickým disperzným zákonom Metódu cyklotrónovej rezonancie možno použiť na určenie tenzora efektívnej hmotnosti aj pre materiály s parabolickým, ale anizotrópnym disperzným zákonom

$$arepsilon(\mathbf{k}) = rac{\hbar^2}{2} \left(rac{k_1^2}{m_1^*} + rac{k_2^2}{m_2^*} + rac{k_3^2}{m_3^*}
ight).$$

Takýto disperzný zákon popisuje napríklad minimá vodivostného pásu kremíka. Tento výsledok ukážeme zovšeobecnením výpočtu vo formalizme driftovej rýchlosti. Newtonova pohybová rovnica pre elektrón, na ktorý pôsobí Lorentzova sila, má tvar: $\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B} = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \times \mathbf{B}$. Predpokladajme, že riešenie spĺňa vzťah $\dot{\mathbf{k}} = -i\omega\mathbf{k}$. Ak naviac využijeme, že $\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}_i} = \frac{k_i}{m^2}$, potom pohybovú rovnicu možno písať v tvare

$$\begin{pmatrix} -i\omega & \frac{eB_3}{m_2^*} & -\frac{eB_2}{m_3^*} \\ -\frac{eB_3}{m_1^*} & -i\omega & \frac{eB_1}{m_3^*} \\ \frac{eB_2}{m_1^*} & -\frac{eB_1}{m_2^*} & -i\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{pmatrix} = 0.$$

Netriviálne riešenia sú možné, iba ak determinant matice je nulový. Tri korene tejto rovnice sú $\omega = 0$ a $\omega = \pm \omega_c$, kde ω_c je cyklotrónová frekvencia definovaná vzťahom

$$\omega_c = \sqrt{rac{e^2 B_1^2}{m_2^* m_3^*} + rac{e^2 B_2^2}{m_3^* m_1^*} + rac{e^2 B_3^2}{m_1^* m_2^*}}$$

ω

Efektívne hmotnosti v smeroch 1,2,3 preto možno určiť napr. z troch meraní cyklotrónovej frekvencie s magnetickým poľom orientovaným postupne napr. v smeroch hlavných osí tenzora efektívnej hmotnosti.

Všimnime si, že hodnota cyklotrónovej frekvencie závisí iba od smeru magnetického poľa a nezávisí od toho, ktorú orbitu $\mathbf{k} = \mathbf{k}(t)$ v hybnostnom priestore skúmame. (Máme tu na mysli, že ω_c nezávisí napr. od veľkosti hybnosti v smere magnetického poľa.) Toto je špeciálna vlastnosť parabolických disperzných vzťahov a vo všeobecnosti ω_c závisí od orbity. V III.3 ukážeme, ako možno pomocou merania závislosti magnetizácie M kovu od vonkajšieho magnetického poľa B určiť tvar Fermiho plochy kovu vo všeobecnom prípade s neparabolickým disperzným zákonom.

Podotýkame však, že napr. v prípade kremíka existuje 6 ekvivalentných miním vodivostného pásu, ktoré majú rôzne orientácie hlavných osí. Preto v kremíku očakávame pre danú orientáciu poľa niekoľko rezonačných frekvencií.

Cvičenia

1. Analýzou zakrivenia klasických dráh na obrázku 1 ukážte, že zo znamienka Hallovho napätia V_H možno určiť znamienko nosičov náboja v polovodiči s jediným čiastočne zaplneným pásom s parabolickým disperzným zákonom.

2. Skúmajme polovodič s čiastočne zaplneným vodivostným pásom s parabolickým disperzným zákonom. Povedzme, že z meraní Hallovho javu a cyklotrónovej rezonancie poznáme n a m^* . Akú teplotnú závislosť n = n(T) očakávate v polovodiči s koncentráciou donorov N_D ? Akým experimentom by ste určili (transportnú) dobu života elektrónov τ ?

3. Odhadnite veľkosť cyklotrónovej frekvencie v poli B = 1 T. O akú oblasť elektromagnetického spektra ide? Rozhodnite, či v danej frekvenčnej oblasti existujú alternatívne mechanizmy absorbcie žiarenia látkou.

4. Vysvetlite, prečo sa v kremíku pozorujú dve cyklotrónové rezonančné čiary pochádzajúce od vodivostných pásov, ak statické magnetické pole je orientované v smere jednej z kubických osí, pozri napr. III.1. Možno z tohto merania určiť hmotnosti $m_{e\parallel}^*$ a $m_{e\perp}^*$?

3 Kvantový Hallov jav

V tejto prednáške popíšeme tzv. celočíselný kvantový Hallov jav, za objav ktorého bola von Klitzingovi v roku 1985 udelená Nobelova cena. Pomocou pojmu hranových stavov podáme elementárny výklad, prečo (a kedy) je Hallova vodivosť kvantovaná.

Dvojrozmerný elektrónový plyn

Nech vzorku tvaru hranola skúmanú v predošlej prednáške možno považovať za tenkú vrstvu, t.j. nech L_x a L_y nadobúdajú makroskopické hodnoty, kým L_z nech je veľmi malé. V takom prípade energetické spektrum elektrónov možno písať v tvare

$$\varepsilon_{\lambda}(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m^*} + E_{\lambda_y}$$

t.j. kinetická energia v smeroch x, y je kvázispojitá, kým energia pohybu v smere kolmom na film nadobúda diskrétne hodnoty E_{λ} , kde $\lambda = 0, 1, \ldots$ Ak rozdiel najnižších energií E_0, E_1 pohybu v smere osi z je dostatočne veľký, t.j. ak $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} + E_0 < E_1$, kde k_F je polomer (dvojrozmernej) Fermiho kružnice, potom je energeticky výhodné, aby pri nulovej teplote boli obsadené iba stavy s $\lambda = 0$, pozri obrázok 3. Pohybový stav v smere osi z je teda pre všetky elektróny rovnaký. To znamená, že pohyb v smere osi z prispieva konštantným príspevkom k energii všetkých elektrónov a možno ho ignorovať. Takýto systém nazývame **dvojrozmerným (2D) elektrónovým plynom**. 2D elektrónový plyn možno realizovať napríklad vo vodivostnom kanáli FET tranzistora, pozri napr. I.20.



Obr. 3: Vľavo: spektrum 2D elektrónového plynu. Obsadené stavy sú vyznačené hrubou čiarou. Vpravo: Závislosť Hallovho odporu 2D elektrónového plynu od magnetického poľa. Bodkovanou čiarou je znázornená klasická predpoveď (5). Hodnota odporu na schodíkoch je daná s pozoruhodnou presnosťou vzťahom (6).

Kvantový Hallov jav

Hallov odpor 2D elektrónového plynu v malých magnetických poliach spĺňa klasickú predpoveď (5). V silných magnetických poliach a pri nízkych teplotách však vznikajú odchýlky od klasickej predpovede a krivka $R_H = R_H(B)$ pozostáva zo sady schodíkov pri hodnotách

$$R_H = \frac{1}{N} \frac{h}{e^2},\tag{6}$$

kde N je celé číslo. Tento jav nazývame kvantovým Hallovým javom.⁶ Na kvantovom Hallovom jave sú fascinujúce minimálne dve veci:

1. Na rozdiel od klasickej predpovede (5), v silných poliach R_H nezávisí od materiálových parametrov (hustota elektrónov), ale jeho hodnota na plošinkách je daná iba fundamentálnymi konštantami.

2. Meranie Hallovho odporu umožňuje presne zmerať tzv. von Klitzingovu konštantu:

$$\frac{h}{e^2} = 25.812807557(18) \text{ k}\Omega.$$

⁶Ide o tzv. celočíselný kvantový Hallov jav. V superčistých 2D plynoch pri nízkych teplotách a veľmi vysokých magnetických poliach sa pozorujú schodíky aj pri zlomkových hodnotách N. Najvýraznejší schodík sa pozoruje pri $N = \frac{1}{3}$. Pri tomto tzv. zlomkovom kvantovom Hallovom jave (Nobelova cena za rok 1998) hrajú podstatnú rolu elektrón-elektrónové interakcie. Jeho popis je preto omnoho komplikovanejší a v tomto kurze sa mu nebudeme venovať.

V nasledujúcom výklade vysvetlíme podstatu kvantového Hallovho javu. Detailnejší výklad možno nájsť napríklad v kurze mezoskopickej fyziky.

Hranové stavy v čistej vzorke

Kvantový Hallov jav sa pozoruje vo vzorkách, pre ktoré platí $\omega_c \tau > 1$, t.j. počas doby života by elektrón vykonal aspoň jednu otočku na semiklasickej orbite. Preto v tomto režime nemožno vplyv magnetického poľa popísať ako malú korekciu k rovinným vlnám, ale je potrebné riešiť Schrödingerovu rovnicu (SchR) pre elektrón v magnetickom poli.⁷ Najprv preskúmame pohyb elektrónov v dokonalých vzorkách bez nečistôt, kedy SchR pre obálkovú vlnovú funkciu elektrónu (pozri III.2) má tvar

$$\frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2\psi(x,y) + U(y)\psi(x,y) = \varepsilon\psi(x,y).$$

Spinový stupeň voľnosti elektrónu v našom výklade neuvažujeme, pretože pre pochopenie kvantovania Hallovho javu nie je podstatný. Ďalší postup vyžaduje voľbu vektorového potenciálu reprodukujúceho magnetické pole, $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = (0, 0, B)$. Volíme tzv. Landauovu kalibráciu $\mathbf{A} = (-yB, 0, 0)$.



Obr. 4: Vľavo: Priebeh potenciálu U(y) naprieč Hallovou vzorkou s geometriou ako na obrázku 1. Kopčeky pri $y = -\frac{L_y}{2}, y_k, \frac{L_y}{2}$ zobrazujú tri vlastné stavy v Landauovej kalibrácii, ktorých rozmer v smere y je rádovo l. Obrázok vpravo zobrazuje (pri pohľade zhora na vzorku) búšiace trajektórie - klasický analóg hranových stavov.

Budeme študovať spektrum 2D elektrónov v obdĺžniku s rozmermi $L_x \gg L_y$, t.j. vzorka je dlhá v smere tečenia prúdu a krátka, avšak stále makroskopická, v smere naň kolmom (pozri obrázok 4). Potenciál U(y) popisuje vplyv konečnosti vzorky v smere y: vnútri vzorky je zhruba konštantný a pri krajoch vzorky (t.j. pre $\pm L_y/2$) prudko rastie. Teda SchR pre dokonalú vzorku bez nečistôt nadobudne tvar

$$\frac{1}{2m^*} \left[(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - eyB)^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \psi(x,y) + U(y)\psi(x,y) = \varepsilon \psi(x,y).$$

Všimnime si, že hamiltonián nezávisí od súradnice x, preto riešenie možno hľadať v tvare $\psi(x, y) = e^{ikx}\phi(y)$. Po dosadení do SchR a úprave dostaneme rovnicu pre $\phi(y)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}m^*\omega_c^2(y-y_k)^2\right]\phi(y) + U(y)\phi(y) = \varepsilon\phi(y),$$

kde $y_k = \frac{\hbar k}{eB}$ a $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ je klasická cyklotrónová frekvencia. Člen v hranatej zátvorke je hamiltonián harmonického oscilátora v smere y so stredom v bode y_k . Zanedbajme na chvíľu prítomnosť člena U(y) v SchR. Vlnové funkcie zodpovedajúce vlastným stavom $\phi_n(y)$ s nízkymi energiami potom budú lokalizované okolo y_k na vzdialenosti tzv. magnetickej dĺžky⁸ $l = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$. Pre silné magnetické polia je táto dĺžka malá, napr. pre B = 10 T je $l \approx 8$ nm. Budeme predpokladať, že funkcia U(y) sa na vzdialenosti l takmer nemení. Preto vlastné funkcie a im príslušné vlastné energie nášho problému sú

$$\psi_{nk}(x,y) \propto e^{ikx}\phi_n(y-y_k), \qquad \varepsilon_{nk} = \hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right) + U(y_k).$$

⁷Pozornému čitateľovi zrejme neuniklo, že podmienka $\omega_c \tau > 1$ musela byť splnená aj pri skúmaní cyklotrónovej rezonancie, pri vysvetlení ktorej sme si vystačili aj s klasickou fyzikou. Cyklotrónovú rezonanciu však možno interpretovať aj kvantovomechanicky - ako absorbciu žiarenia v dôsledku prechodov medzi Landauovými hladinami (pozri ďalší výklad v tejto prednáške).

⁸Magnetickú dĺžku definujeme ako dĺžku typických kmitov harmonického oscilátora a odhadujeme ju z rovnosti kinetickej a potenciálnej energie $\frac{\hbar^2}{m^*l^2} = m^* \omega_c^2 l^2$.

Riešenia sú teda delokalizované pozdĺž drôtu a lokalizované v smere y. Vlastné stavy s indexom n vytvárajú tzv. n-tú **Landauovu hladinu**.

V ideálnej vzorke bez okrajov je U(y) = 0 a energia všetkých stavov *n*-tej Landauovej hladiny je rovnaká. Teraz vypočítame degeneráciu Landauovej hladiny, t.j. počet stavov s energiou $\hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right)$. V smere osi *x* predpokladáme periodické okrajové podmienky, preto vlnový vektor *k* nadobúda hodnoty, ktoré sú celočíselným násobkom $\frac{2\pi}{L_x}$. Všimnime si, že zmena *k* posúva ťažisko $y_k = \frac{\hbar k}{eB}$ vlnovej funkcie $\phi_n(y - y_k)$. Teda y_k sú celočíselnými násobkami $\delta y = \frac{h}{eBL_x} = \frac{\Phi_0}{BL_x}$, kde $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ je tzv. **kvantum magnetického toku**. Ale ťažisko y_k musí ležať vnútri vzorky, teda medzi $-\frac{L_y}{2}$ a $\frac{L_y}{2}$. Preto dovolených je $\frac{L_y}{\delta y}$ polôh ťažiska, čiže **degenerácia Landauovej hladiny** je $M = \frac{L_y}{\delta y} = \frac{\Phi}{\Phi_0}$, kde $\Phi = BL_xL_y$ je celkový magnetický tok cez vzorku.



Obr. 5: Vľavo: hustota stavov v magnetickom poli (v dokonalej vzorke bez okrajov) pozostáva zo sady delta-funkčných píkov. Bez magnetického poľa má hustota stavov hodnotu N(0). Ak sa počet stavov po zapnutí poľa má zachovať, potom degenerácia hladín musí byť úmerná šrafovanej ploche. Vpravo: hustota stavov v magnetickom poli vo vzorke s nečistotami. Prítomnosť nečistôt sníme degeneráciu Landauových hladín. Vo vzorke bez hrán sú delokalizované iba stavy v blízkosti $\varepsilon_c(n)$.

Alternatívne a zrejme presvedčivejšie⁹ možno k rovnakému výsledku pre degeneráciu Landauovej hladiny prísť nasledovne. Hustota stavov 2D elektrónového plynu s kvadratickým disperzným zákonom pre jednu projekciu spinu je $N(0) = \frac{m^*}{2\pi\hbar^2}$ a nezávisí od energie, pozri obrázok 5. Na druhej strane, v prítomnosti magnetického poľa hustota stavov pozostáva zo sady delta-funkcií pri energiách $\hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right)$. Počet stavov vo vzorke sa však pri zapnutí magnetického poľa nemení, preto degenerácia Landauovej hladiny musí byť rovná počtu stavov vo vzorke s plochou S v intervale energií dĺžky $\hbar\omega_c$, t.j. $M = N(0)S\hbar\omega_c$. Dosadením explicitného tvaru N(0) a ω_c dostaneme opäť $M = \frac{\Phi}{\Phi_0}$.¹⁰

Nakoniec sa vráťme k skúmaniu vzorky s okrajmi. Počítajme grupovú rýchlosť pozdĺž drôtu (t.j. v smere osi x) pre elektrón v stave ψ_{nk} . Derivovaním podľa hybnosti v smere osi x dostaneme

$$v_{nk} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{nk}}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial U}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial k} = \frac{1}{eB} \frac{\partial U}{\partial y} \bigg|_{y_k}$$

Vnútri vzorky, kde $U(y) \approx \text{const}$, je grupová rýchlosť nulová. Elektrónové stavy v tejto oblasti preto neprispievajú k vodivosti vzorky. Na druhej strane, pre $y_k \approx -L_y/2$ je $v_k < 0$ a pre $y_k \approx L_y/2$ je $v_k > 0$. Stavy v blízkosti hrán, tzv. hranové stavy, sú teda nositeľmi prúdu. Pozdĺž protiľahlých hrán tečú protibežné prúdy, v súlade s klasickou predstavou o elektrónoch búšiacich do okrajov vzorky, pozri obrázok 4.

Vplyv nečistôt

Teraz preskúmajme vplyv nečistôt na spektrum Hallovej vzorky. Vplyv nečistôt popíšeme dodatočnou potenciálnou energiou V(x, y) v SchR pre elektrón. V limite $\omega_c \tau > 1$, kedy sa kvantový Hallov jav pozoruje, sa pri analýze vplyvu nečistôt môžeme obmedziť na analýzu jednej Landauovej hladiny.

Pre jednoduchosť budeme predpokladať, že potenciál V(x,y) je pomaly sa meniacou funkciou na škále magnetickej dĺžky l. Elektrón z Landauovej hladiny n s energiou ε sa bude pohybovať po

 $^{^{-9}}$ Keďže napr. nie je celkom jasné, prečo máme za rozmer vzorky brať presne L_y .

 $^{^{10}}$ Stojí za zmienku, že v iných kalibráciách síce dostávame rovnaké spektrum, ale iné vlnové funkcie ako v nami šrudovanej Landauovej kalibrácii. To by nás však nemalo prekvapovať: z makroskopicky veľkého počtu M degenerovaných vlnových funkcií môžeme s veľkou ľubovôľou vytvárať ich lineárne kombinácie s tou istou energiou.



Obr. 6: Priebeh potenciálu V(x, y) + U(y) pozdĺž rezu naprieč vzorkou. Pre Landauovu hladinu n sú vyobrazené oblasti s veľkou hodnotou vlnovej funkcie pre stavy s rôznou energiou ε . Pre energiu $\varepsilon > \varepsilon_c(n)$ cez skúmaný rez x =koštanta prechádzajú hranové stavy a, j a dve vlnové funkcie typu ostrov (cez dvojice bodov b, c a f, g). Pre energiu $\varepsilon < \varepsilon_c(n)$ cez tento rez prechádzajú dve vlnové funkcie typu jazero (cez dvojice bodov d, e a h, i).

ekvipotenciálnych čiarach celkového potenciálu $V(x,y) + U(y) = \varepsilon - \hbar \omega_c (n+1/2)$, keďže (podobne ako pri hranových stavoch) môžeme použiť klasickú predstavu o búšiacej trajektórii elektrónu. Celkový potenciál V(x,y) + U(y) si možno predstaviť ako žľab s hrboľatým dnom. V žľabovej analógii potom vlnové funkcie budú lokalizované okolo brehov jazierok alebo ostrovčekov, ktoré vzniknú po naliatí malého množstva vody do žľabu do presne stanovenej výšky. Ak $\varepsilon < \hbar\omega_c(n+1/2)$, potom vlnové funkcie budú sústredené v blízkosti brehov jazierok okolo lokálnych miním potenciálu V(x, y), čiže budú lokalizované. Ak naopak $\varepsilon > \hbar \omega_c (n + 1/2)$, potom vlnové funkcie budú dvoch typov. Jednak budú existovať lokalizované stavy sústredené v blízkosti brehov ostrovčekov okolo lokálnych maxím V(x, y), jednak budú existovať (pre dané n a danú energiu) dva hranové stavy, pri každej stene žľabu jeden. Tieto stavy už nebudú priamkové, ako v čistom systéme, ale napriek tomu budú delokalizované, t.j. budú bežať pozdĺž celého žľabu. Znižovaním energie stavov s $\varepsilon > \hbar \omega_c (n+1/2)$ bude polomer lokalizácie (t.j. rozmer lokalizovaných vlnových funkcií) rásť, pretože vrstevnice tesne pod vrcholmi sú kratšie ako nižšie položené vrstevnice. Podobne pri zvyšovaní energie stavov s $\varepsilon < \hbar \omega_c (n+1/2)$ bude polomer lokalizácie rásť. Pri špeciálnej energii $\varepsilon_c(n) \approx \hbar \omega_c(n+1/2)$ sa topológia trajektórií bude meniť: vrcholové trajektórie sa zmenia na dolinové. Zmena sa udeje cez delokalizovaný stav. Ukázali sme teda:

> pokiaľ chemický potenciál μ neleží v blízkosti niektorej z energií $\varepsilon_c(n)$, potom k vodivosti Hallovej vzorky prispievajú iba hranové stavy.

Kvantovanie vodivosti

Nech elektrochemické potenciály v elektródach 1 a 2 (pozri obrázok 4) sú μ_1 a μ_2 . Budeme predpokladať, že každý elektrón, ktorý vošiel z elektródy 1 (pri x = 0) do hranového stavu, s určitosťou prejde popri hrane vzorky $y = L_y/2$ až do elektródy 2 (pri $x = L_x$).¹¹ Preto obsadenie hranových stavov v blízkosti hrany $y = L_y/2$ je popísané Fermiho-Diracovou distribučnou funkciou $f(\varepsilon_k - \mu_1)$. Z tých istých dôvodov je obsadenie hranových stavov v blízkosti hrany $y = -L_y/2$ popísané Fermiho-Diracovou distribučnou funkciou $f(\varepsilon_k - \mu_2)$. To však znamená, že elektrochemický potenciál v blízkosti hrany $y = -\frac{L_y}{2}$ je μ_1 , kým elektrochemický potenciál v blízkosti hrany $y = -\frac{L_y}{2}$ je μ_2 , t.j. vo vzorke existuje priečne (Hallovo) napätie.

¹¹Elektrón sa totiž môže vrátiť do elektródy 1 iba tak, že pretuneluje do hranových stavov pri hrane $y = -L_y/2$ s opačným smerom pohybu elektrónov. Vo vzorkách s makroskopickým rozmerom L_y však takéto procesy možno zanedbať.

Teraz vypočítame, aký prúd potečie cez vzorku. Počítajme najprv príspevok k prúdu od hranových stavov v blízkosti hrany $y = L_y/2$. Vzorku dĺžky L_x prebehne elektrón v hranovom stave e^{ikx} za čas L_x/v_k , preto celkový tok elektrónov nesený stavmi v blízkosti hrany $y = L_y/2$ je

$$J_{1\to 2} = \sum_{k} \frac{1}{L_x/v_k} f(\varepsilon_k - \mu_1) = \frac{1}{L_x} \sum_{k} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} f(\varepsilon_k - \mu_1) = \frac{1}{\hbar} \int \frac{dk}{2\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} f(\varepsilon_k - \mu_1) = \frac{1}{\hbar} \int_{\varepsilon_c(n)} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1) d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1) = \frac{1}{\hbar} \int_{\varepsilon_c(n)} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1) d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1) d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1) = \frac{1}{\hbar} \int_{\varepsilon_c(n)} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1) d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1) d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1) d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1) = \frac{1}{\hbar} \int_{\varepsilon_c(n)} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1) d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1$$

kde sme uvážili, že minimálna energia hranového stavu je $\varepsilon_c(n)$.¹² Ak ďalej uvážime, že tok elektrónov z 2 do 1 nesený hranovými stavmi v blízkosti $y = -L_y/2$ je $J_{2\to 1} = \frac{1}{h} \int_{\varepsilon_c(n)} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_2)$, potom celkový elektrický prúd (od jednej Landauovej hladiny) tečúci vo vzorke z 1 do 2 bude¹³

$$I = -e(J_{1\to 2} - J_{2\to 1}) = -\frac{e}{h} \int_{\varepsilon_c(n)} d\varepsilon \left[f(\varepsilon - \mu_1) - f(\varepsilon - \mu_2) \right] = -\frac{e}{h} (\mu_1 - \mu_2) = \frac{e^2}{h} (\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{e^2}{h} V_H,$$

kde V_H je rozdiel potenciálov medzi 1 a 2, t.j. Hallovo napätie. Pre N zaplnených Landauových hladín potom dostávame

$$\boxed{\frac{I}{V_H} = N \frac{e^2}{h}},$$

čo vysvetľuje (ak uvážime, že $R_H = V_H/I$) experimentálny výsledok (6).

Vráťme sa na chvíľu k analýze systému bez nečistôt. Vtedy je energia $\varepsilon_c(n)$ presne rovná energii Landauovej hladiny $\hbar\omega_c(n+1/2)$, pretože z nekonečne veľa degenerovaných vlnových funkcií ψ_{nk} možno vytvoriť lineárnu superpozíciu, ktorá je delokalizovaná v smere y. Teda Hallova vodivosť môže nadobúdať kvantovanú hodnotu, iba keď sa chemický potenciál nachádza medzi Landauovými hladinami. V čistom systéme je to však možné iba pre nekonečne úzky interval magnetických polí, pretože počet hranových stavov oproti počtu všetkých stavov v danej Landauovej hladine je zanedbateľne malý. Inými slovami, v čistej vzorke leží chemický potenciál μ takmer pre všetky hodnoty B v jednej z Landauových hladín, čiže protibežné hranové stavy sú skratované (vodivo spojené). Dostali sme paradoxný výsledok: kvantový Hallov jav je možný iba v nedokonalých vzorkách!

Cvičenia

1. Ukážte, že $\frac{h}{e^2}$ má rozmer elektrického odporu a $\frac{h}{e}$ má rozmer magnetického toku. 2. Experimenty ukazujú, že v podmienkach, kedy sa pozoruje kvantový Hallov jav, je pozdĺžny odpor Hallovej vzorky nulový. Preto tenzor odporu má tvar

$$R_{ik} = \frac{h}{Ne^2} \left(\begin{array}{cc} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{array} \right).$$

Tento výsledok interpretujte pomocou vzťahu (1). Určte efektívnu dobu života τ a efektívnu koncentráciu elektrónov n_{\Box} . Definujte plniaci faktor ν ako podiel počtu elektrónov vo vzorke $n_{\Box}S$ a degenerácie Landauových hladín M. Aký je efektívny plniaci faktor v podmienkach kvantového Hallovho javu? Nájdite tiež tenzor vodivosti Hallovej vzorky ako inverzný tenzor k R_{ik} a výsledok interpretujte.

3. Ukážte, že hustota stavov 2D elektrónového plynu s kvadratickým disperzným zákonom pre jednu projekciu spinu nezávisí od energie a je daná vzťahom $N(0) = \frac{m^*}{2\pi\hbar^2}$.

4. Kvantový Hallov jav bol objavený vo vzorke s rozmermi $L_x = 400 \ \mu\text{m}$ a $L_y = 50 \ \mu\text{m}$ v poli B = 18 T. Vypočítajte degeneráciu M Landauovej hladiny za týchto podmienok. Pomôcka: $\Phi_0 \approx 4.13 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$. Odhadnite, aká časť M je tvorená hranovými stavmi. Zmena plniaceho faktora sa v experimente realizovala zmenou koncentrácie elektrónov n_{\Box} . Odhadnite n_{\Box} pre jednu plne zaplnenú hladinu. Aký je zodpovedajúci Fermiho vlnový vektor k_F a Fermiho energia ε_F ? Porovnajte ε_F a $\hbar\omega_c$. Aký veľký musí byť rozdiel energií E_0 a E_1 pohybu v smere osi z, aby sme mohli hovoriť o 2D plyne?

5. Ako sa zmení hustota stavov 2D elektrónov pre dokonalý systém bez porúch v magnetickom poli, ak zahrnieme aj interakciu spinov s magnetickým poľom $E = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} = \pm \frac{g}{2} \frac{e\hbar}{2m} B$, ktorá spôsobuje tzv. Zeemanovo rozštiepenie $\Delta E = \frac{g}{2} \frac{m^*}{m} \hbar \omega_c$? Pomôcka: v polovodičoch Si a GaAs je $\frac{g}{2} \frac{m^*}{m} < 1$.

 $^{^{12}}$ Pri výpočte $J_{1\rightarrow 2}$ sme stavy klasifikovali vlnovým vektorom k v smere osi x, ako keby bol systém v tomto smere translačne invariantný. Tento postup možno zdôvodniť nasledovnou trochu umelou úvahou. Keďže skúmame jednorozmerné prúdenie, kvôli rovnici kontinuity môžeme $J_{1\rightarrow 2}$ počítať v akomkoľvek priereze x=const. Ak by vzorka v istom intervale súradnice x, povedzme hneď pri elektróde 1, neobsahovala nečistoty, v tomto intervale by sme stavy mohli klasifikovať pomocou k. Náš výpočet bol vedený v takejto oblasti.

¹³Tento výsledok platí, ak $\mu_{1,2} - \varepsilon_c(n) \gg T$. V takomto prípade dokonca môžu byť teploty v elektródach 1 a 2 rôzne. V opačnom prípade sa elektrón v jednom hranovom stave môže roztýliť do protibežného hranového stavu prostredníctvom stavov pri energii blízkej k $\varepsilon_c(n),$ ktorých polomer lokalizácie je aspoň $L_y.$

6. Vyriešte úlohu o pohybe 2D elektrónu v magnetickom poli v tzv. symetrickej kalibrácii $\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$. Ukážte, že v polárnych súradniciach možno SchR riešiť pomocou ansatzu $\psi(r, \varphi) = e^{-im\varphi}R(r)$, kde radiálna funkcia spĺňa rovnicu

$$-\left(R^{\prime\prime}+\frac{1}{\rho}R^{\prime}\right)+\left(\frac{m}{\rho}-\frac{\rho}{2}\right)^{2}R=\frac{2E}{\hbar\omega_{c}}R.$$

Čiarky označujú derivácie podľa bezrozmernej premennej $\rho = \frac{r}{l}$, kde l je magnetická dĺžka. Ukážte, že riešenia pre najnižšiu Landauovu hladinu s energiou $E = \frac{1}{2}\hbar\omega_c$ majú tvar $R(\rho) = C_m \rho^m e^{-\rho^2/4}$, kde $C_m = (2\pi l^2 2^m m!)^{-1/2}$. Nájdite degeneráciu najnižšej Landauovej hladiny v kruhovej vzorke s plochou S. Body roviny popíšte komplexným číslom $z = \rho e^{i\varphi}$ a vlnovú funkciu najnižšej Landauovej hladiny $\psi(r,\varphi)$ vyjadrite ako funkciu premennej z.

4 Vplyv neusporiadanosti na elektrónové stavy

Pod neusporiadanosťou rozumieme akúkoľvek odchýlku od ideálneho kryštálu: prímesové atómy, dislokácie, rozhrania zŕn, atď. V neusporiadanom kryštáli neplatí Blochova veta a preto, striktne vzaté, o jeho spektre nevieme napr. povedať, či obsahuje dovolené a zakázané pásy energie.

V tejto prednáške sa obmedzíme na diskusiu najjednoduchšieho prípadu tzv. **substitučnej neusporiadanosti**. Ide o prípad, kedy je atomárna mriežka dobre definovaná, ale jej jednotlivé uzly sú náhodne obsadzované rôznymi atómami.¹⁴ Budeme skúmať dva limitné prípady: slabú a silnú neusporiadanosť. V prípade slabej neusporiadanosti ukážeme, že neusporiadanosť spôsobuje konečnosť doby života elektrónov, ktorej dôsledkom je napríklad konečnosť vodivosti reálnych kovov. V prípade silnej neusporiadanosti vyložíme Andersonovu predstavu o lokalizácii elektrónov.

Slabá neusporiadanosť

V neusporiadanom kryštáli blochovské stavy nie sú vlastnými stavmi hamiltoniánu. V prípade slabej neusporiadanosti však očakávame, že skutočné vlastné stavy sú kvalitatívne podobné blochovským stavom a prítomnosť neusporiadanosti možno zahrnúť pomocou poruchovej teórie.

Doba života elektrónov

V dôsledku rozptylu na prímesných atómoch dochádza k rozptylom medzi rôznymi blochovskými stavmi. Elektrón pripravený v danom blochovskom stave preto v tomto stave zotrvá iba konečný čas $\tau_{\rm qp}$, ktorý nazývame dobou života v danom stave. Nech počet nečistôt je $N_{\rm imp}$ a nech potenciál prímesi, t.j. odchýlka potenciálnej energie elektrónu v kryštáli s prímesou od potenciálnej energie elektrónu v ideálnom kryštáli, je $U(\mathbf{r})$. Keďže sa obmedzujeme na tzv. potenciálový rozptyl elektrónov, v rozptylovom procese sa spin elektrónu nemení. Spinový stupeň voľnosti elektrónov preto v našich úvahách nehrá žiadnu rolu a v tejto prednáške o ňom nebudeme uvažovať.¹⁵ Pre jednoduchosť sa naviac obmedzíme na štúdium materiálu s jedným vodivostným pásom s disperzným zákonom $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$ a koncentráciou elektrónov n.

Ak zanedbáme interferencie rozptylov na rôznych prímesných atómoch, potom pravdepodobnosť $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ rozptylu elektrónu zo stavu **k** do stavu **k'** za jednotku času bude N_{imp} -násobkom pravdepodobnosti rozptylu na jednej nečistote, ktorú v prípade malého prímesného potenciálu $U(\mathbf{r})$ možno počítať podľa **Fermiho zlatého pravidla** (takýto približný výpočet nazývame **Bornovou aproximáciou**).¹⁶ Tak dostávame

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = N_{\mathrm{imp}} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k} | H_{\mathrm{imp}} | \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}).$$

Všimnime si, že vďaka Diracovej delta-funkcii sú energie dopadajúceho a rozptýleného elektrónu rovnaké, keď že ide o **elastický rozptyl**.

Ak pri výpočte maticového elementu $\langle \mathbf{k} | H_{\text{imp}} | \mathbf{k}' \rangle$ pre jednoduchosť Blochove vlnové funkcie nahradíme rovinnými vlnami $\frac{1}{\sqrt{\nu}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, dostaneme $\langle \mathbf{k} | H_{\text{imp}} | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{\nu} \int d^3\mathbf{r} U(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\nu} U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$, kde $U_{\mathbf{q}}$ je

 $^{^{14}\}mathrm{Ver}$ í sa, že pre iné typy statickej neus
poriadanosti dostávame kvalitatívne rovnaké výsledky.

¹⁵V prípade rozptylu elektrónov na magnetických prímesiach sa spin vodivostného elektrónu môže v rozptylovom procese preklopiť. To vedie k netriviálnemu Kondovmu javu, ktorý v týchto prednáškach neskúmame.

¹⁶Fermiho zlaté pravidlo možno odvodiť aplikovaním nestacionárnej poruchovej teórie 1. rádu, pozri napr. kapitolu 9.3 v "Zelenej knihe". Ak je rozptyl silný, najnižší rád poruchovej teórie nestačí a rozptylový proces treba skúmať sofistikovanejšími technikami z teórie rozptylu.

Fourierova transformácia prímesného potenciálu $U(\mathbf{r})$. Preto môžeme písať

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \approx \frac{2\pi n_{\mathrm{imp}}}{\hbar \mathcal{V}} |U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}),$$

kde sme zaviedli hustotu nečistôt $n_{\rm imp} = N_{\rm imp}/\mathcal{V}$. Doba života $\tau_{\rm qp}(\varepsilon)$ elektrónu s energiou ε je daná súčtom pravdepodobností rozptylu do všetkých konečných stavov:

$$\frac{1}{\tau_{\rm qp}(\varepsilon)} = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}.$$

Pre jednoduchosť budeme ďalej predpokladať, že Fourierova komponenta prímesného potenciálu $U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$ závisí pri fixovanej energii elektrónu iba od rozptylového uhla θ , t.j. $U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = U(\theta)$. Zámenou sumy za integrál dostaneme

$$\frac{1}{\tau_{\rm qp}(\varepsilon)} = \frac{2\pi n_{\rm imp}}{\hbar} \int \frac{d^3 \mathbf{k}'}{(2\pi)^3} |U(\theta)|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon).$$

Všimnime si, že τ_{qp} je intenzívna veličina, ako aj má byť. Trojrozmernú integráciu cez k' možno vykonať v krivočiarych súradniciach, kde jednou súradnicou je energia ε' a zvyšné dve súradnice popisujú body na dvojrozmernej ekvienergetickej ploche $\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon'$, teda $\int d^3 \mathbf{k}' = \int d\varepsilon' \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon'} \frac{d^2 \mathbf{k}'}{\hbar v_{\mathbf{k}'}}$, pozri I.11. Vďaka delta-funkcii možno integráciu cez ε' explicitne vykonať, a preto výraz pre dobu života elektrónu možno písať v elegantnej forme

$$\frac{1}{\tau_{\rm qp}(\varepsilon)} = \frac{n_{\rm imp}}{(2\pi\hbar)^2} \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}'}=\varepsilon} \frac{d^2\mathbf{k}'}{v_{\mathbf{k}'}} |U(\theta)|^2.$$

V súlade s očakávaniami sa doba života elektrónov skracuje pri raste koncentrácie prímesí alebo pri zvýšení interakcie U medzi prímesami a elektrónmi.

$Elektrick {\it a} \ vodivos {\it f}$

Prítomnosť rozptylových procesov spôsobuje konečnosť mernej elektrickej vodivosti materiálu. Jej veľkosť budeme hľadať riešením kváziklasickej Boltzmannovej rovnice pre distribučnú funkciu elektrónov $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ v elektrickom poli **E**. V našich úvahách sa obmedzíme na stacionárne a priestorovo homogénne rozloženie elektrónov, v ktorom hľadaná distribučná funkcia $f_{\mathbf{k}}$ bude iba funkciou hybnosti. Vtedy sa **Boltzmannova rovnica** redukuje na tvar

$$\frac{-e\mathbf{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$$

kde na pravej strane vystupuje zrážkový člen pre rozp
tyl elektrónov na prímesiach: 17

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}'} \left[W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'}(1-f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}}(1-f_{\mathbf{k}'}) \right].$$

Rovnovážnu distribučnú funkciu elektrónov označme $f_{\mathbf{k}}^0$ a vzťahom $f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0 + g_{\mathbf{k}}$ zaveďme odchýlku distribučnej funkcie od rovnováhy $g_{\mathbf{k}}$. Je zrejmé, že Taylorov rozvoj funkcie $g_{\mathbf{k}}$ podľa mocnín aplikovaného poľa **E** začína prvou mocninou. Pre malé aplikované polia (na štúdium ktorých sa obmedzíme) budeme preto predpokladať, že $g_{\mathbf{k}}$ je úmerné **E** a druhé a vyššie mocniny poľa budeme zanedbávať. Takto **linearizovaný zrážkový člen** môžeme písať v zjednodušenej forme

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(g_{\mathbf{k}'} - g_{\mathbf{k}}).$$

Využili sme pritom, že v rovnováhe zrážkový člen nemení distribučnú funkciu, a preto musí platiť $W_{\mathbf{k'k}}f^0_{\mathbf{k'}}(1-f^0_{\mathbf{k}}) = W_{\mathbf{kk'}}f^0_{\mathbf{k}}(1-f^0_{\mathbf{k'}})$. Keďže pre elastické rozptyly platí $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k'}}$ a preto aj $f^0_{\mathbf{k}} = f^0_{\mathbf{k'}}$, spomínaná rovnovážna podmienka triviálne vyplýva z očividnej vlastnosti $W_{\mathbf{k'k}} = W_{\mathbf{kk'}}$.

 $^{^{17}}$ Striktne vzaté, iba elastické rozptylové procesy nepostačujú na vysvetlenie konečného odporu. Elektróny totiž prijímajú energiu od aplikovaného elektrického poľa, a teda ak by neexistovali neelastické procesy, ktorými by elektróny mohli odovzdávať energiu iným stupňom voľnosti, potom by sa elektróny museli donekonečna zahrievať. V našom výklade sme teda implicitne predpokladali, že sú prítomné aj neelastické rozptyly elektrónov (napríklad na fonónoch, pozri II.8 a III.8), ktoré zabezpečujú fixovanú teplotu (tzv. termalizáciu) elektrónov. Typický termalizačný čas označme ako $\tau_{\rm E}$. Naviac sme implicitne postulovali, že $\tau > \tau_{\rm E}$, t.j. že elektróny sú stále v tepelnej rovnováhe.

Odteraz budeme predpokladať, že odchýlková funkcia $g_{\mathbf{k}}$ spĺňa nasledovnú rovnicu (v ďalšom výklade tento predpoklad overíme a nájdeme explicitný výraz pre tzv. **transportný relaxačný čas** $\tau_{\mathbf{k}}$):

$$\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(g_{\mathbf{k}'} - g_{\mathbf{k}}) = -\frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau_{\mathbf{k}}}.$$
(7)

Ak v Boltzmannovej rovnici linearizujeme ľavú stranu a za zrážkový člen dosadíme predpoklad (7), dostaneme nasledovný výraz pre odchýlkovú funkciu $g_{\mathbf{k}}$:

$$g_{\mathbf{k}} = \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) \tau(\varepsilon) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (-e) \mathbf{E},$$

v ktorom sme naviac predpokladali, že transportný relaxačný čas $\tau_{\mathbf{k}} = \tau(\varepsilon)$ nezávisí od smeru v **k** priestore.



Obr. 7: Vľavo: rozptyl na nečistotách sa realizuje medzi stavmi s rovnakou energiou. Zobrazený je rozptyl elektrónu zo stavu \mathbf{k} v blízkosti Fermi plochy do stavu \mathbf{k}' s rozptylovým uhlom θ . V strede: Merný odpor $\rho(x)$ ako funkcia zloženia x rýchlo schladenej zliatiny Cu_{1-x}Au_x pri nízkych teplotách, kedy dominantným zdrojom rozptylu elektrónov je rozptyl na nečistotách. Pri rýchlom chladení sú body fcc mriežky náhodne obsadzované atómami Cu a Au. Zliatinu možno pripraviť pre všetky hodnoty x. Zhruba platí tzv. Nordheimovo pravidlo $\rho \propto x(1-x)$, ktoré možno zdôvodniť tým, že vzorky x = 0 a x = 1 sú nominálne čisté. Vpravo: merný odpor pomaly chladených zliatin. Minimá pri x = 1/4 a x = 1/2 zodpovedajú zliatinám Cu₃Au a CuAu, v ktorých sú atómy Au a Cu usporiadané do pravidelnej mriežky (tzv. supermriežky), a preto nespôsobujú rozptyl elektrónov. V supermriežke Cu₃Au obsadzujú atómy Au body sc mriežky, kým atómy Cu sa nachádzajú v stredoch stien elementárnych kociek. V supermriežka CuAu₃, ktorá by vznikla zámenou atómov v Cu₃Au, nie je stabilná.

Teraz preskúmame konzistentnosť priblíženia relaxačného času, t.j. overíme, či nami získaná odchýlková funkcia $g_{\mathbf{k}}$ spĺňa rovnicu (7). Ak uvážime, že $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m^*}$ a že rozptyl je elastický, ľahko nahliadneme, že k tomu bude stačiť, ak bude splnená rovnosť

$$\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{\mathbf{k}}{\tau(\varepsilon)}.$$

Ak však uvážime, že $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ závisí len od uhla θ medzi \mathbf{k} a \mathbf{k}' , potom je zrejmé, že vektor na ľavej strane je rovnobežný s \mathbf{k} .¹⁸ Preto stačí porovnať jeho veľkosť s vektorom \mathbf{k} . Skalárnym vynásobením oboch strán vektorom \mathbf{k} zistíme, že obidva vektory sú rovnaké, ak¹⁹

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(1 - \cos\theta).$$

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = \frac{n_{\rm imp}}{(2\pi\hbar)^2} \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}'}=\varepsilon_{\mathbf{k}}} \frac{d^2 \mathbf{k}'}{v_{\mathbf{k}'}} |U(\theta)|^2 (1-\cos\theta)$$

¹⁸Ku každému vektoru \mathbf{k}' , ktorý prispieva k ľavej strane, existuje totiž vektor \mathbf{k}'' , ktorý je zrkadlovým obrazom vektora \mathbf{k}' voči rovine m obsahujúcej vektor \mathbf{k} , pričom rovina m je kolmá na rovinu definovanú vektormi \mathbf{k} a \mathbf{k}' , pozri obrázok 7. Ľahko nahliadneme, že súčet prispevkov vektorov \mathbf{k}' a \mathbf{k}'' k ľavej strane má smer vektora \mathbf{k} .

¹⁹Podobným postupom ako pri diskusii o dobe života elektrónov možno ukázať, že transportný relaxačný čas možno počítať pomocou vzťahu

Z porovnania výrazov pre transportný relaxačný čas $\tau(\varepsilon)$ a pre dobu života kvázičastice $\tau_{qp}(\varepsilon)$ vidno, že kým k dobe života kvázičastice prispievajú všetky rozptylové procesy rovnako, k transportnému relaxačnému času prispievajú vďaka faktoru $1-\cos\theta$ dominantne rozptyly o veľké uhly θ , kým príspevok dopredných rozptylov (t.j. rozptylov o malé uhly θ) je potlačený faktorom $1 - \cos\theta \approx \theta^2/2$.

Teraz teda poznáme odchýlkovú funkciu $g_{\mathbf{k}}$ a identickým postupom ako v prednáške I.18 zistíme, že vodivosť kovu je daná Drudeho formulou, v ktorej $\tau = \tau(\varepsilon_F)$ je transportný relaxačný čas pri Fermiho energii. Všimnime si, že príspevok rozptylu na nečistotách k $\frac{1}{\tau}$ nie je funkciou teploty.

Silná neusporiadanosť

Andersonova lokalizácia

Pri štúdiu prímesových stavov v polovodičoch sme v I.19 ukázali, že príťažlivý coulombovský potenciál jednej (donorovej) prímesi spôsobuje vznik viazaných stavov s energiou menšou ako minimálna energia študovaného pásu. Podobne, odpudivý coulombovský potenciál jednej (akceptorovej) prímesi spôsobuje vznik tzv. antiviazaných stavov s energiou väčšou ako maximálna energia pásu.



Obr. 8: Vľavo: hustota stavov pre tesne viazané elektróny v dokonalom kryštáli bez porúch (pre konkrétnosť máme na mysli jednoduchú kubickú mriežku s preskokovým integrálom t medzi najbližšími susedmi, pozri I.14). Vpravo: hustota stavov v kryštáli s poruchami. V prítomnosti nečistôt sa pás dovolených energií rozšíri oproti hodnote 12t. Všetky šrafované stavy na krajoch pásu sú lokalizované.

V prípade konečnej koncentrácie prímesí je preto prirodzené očakávať, že oproti ideálnemu kryštálu sa rozšíri (pri nezmenenom celkovom počte stavov) pás dovolených energií. Netriviálnou predpoveďou Andersona je, že v neusporiadanom kryštáli existujú dve energie ε_{m1} a ε_{m2} , pre ktoré platí, že všetky elektrónové stavy s energiami $\varepsilon < \varepsilon_{m1}$, resp. $\varepsilon > \varepsilon_{m2}$ (t.j. stavy v blízkosti oboch okrajov pásu) sú lokalizované, kým stavy s energiami $\varepsilon_{m1} < \varepsilon < \varepsilon_{m2}$ (t.j. stavy v blízkosti stredu pásu) sú delokalizované, pozri obrázok 8. Teda energie ε_{m1} , resp. ε_{m2} oddeľujú vodivé elektrónové stavy od nevodivých a nazývame ich **medzami pohyblivosti**.

V kryštáloch s malou neusporiadanosťou sa medze pohyblivosti nachádzajú blízko k dolnému, resp. hornému okraju pásu; väčšina elektrónových stavov je teda delokalizovaná.²⁰ Pri zvyšovaní neusporiadanosti v kryštáli sa medze pohyblivosti ε_{m1} a ε_{m2} navzájom približujú, t.j. pomer počtu lokalizovaných stavov voči počtu delokalizovaných stavov rastie. Po prekročení medznej hodnoty neusporiadanosti sa všetky elektrónové stavy stanú lokalizovanými.

V lokalizovanej oblasti zavádzame tzv. **polomer lokalizácie** ξ , t.j. rozmer oblasti, v ktorej je vlnová funkcia lokalizovaná. Pri približovaní k medzi pohyblivosti polomer lokalizácie rastie a v bode prechodu kov-izolant (t.j. pri medzi pohyblivosti) ξ diverguje. Na záver tohto odstavca pripojme dve poznámky:

1. Andersonova lokalizácia je výsledkom zložitého interferenčného javu pri rozptyle elektrónu na rôznych prímesiach. Preto lokalizácia môže nastať, iba ak na vzdialenostiach porovnateľných s polomerom lokalizácie ξ sa elektrón pohybuje koherentne, t.j. bez neelastických zrážok.

2. Andersonova lokalizácia silne závisí od rozmernosti systému. Ak zanedbáme interakcie medzi elektrónmi, potom podľa škálovacej teórie lokalizácie budú všetky stavy v jednorozmerných a dvojrozmerných systémoch lokalizované. Prechod kov-izolant (t.j. existencia medze pohyblivosti) je možný iba v

²⁰V odstavci pojednávajúcom o slabej neusporiadanosti sme skúmali iba tieto delokalizované stavy a lokalizované stavy v blízkosti okrajov pásu sme ignorovali.

trojrozmerných systémoch.²¹

Vodivosť v lokalizovanom režime

Vo zvyšku tejto prednášky budeme skúmať mechanizmy vodivosti v prípade, kedy chemický potenciál μ leží v oblasti lokalizovaných stavov. Obmedzíme sa na štúdium prípadu $\mu < \varepsilon_{m1}$. Pri nulovej teplote sú teda obsadené iba lokalizované stavy a vodivosť systému je nulová.

Aktivačný mechanizmus vodivosti

Pri konečnej teplote T budú tepelnou aktiváciou obsadené aj delokalizované elektrónové stavy, preto vodivosť vzorky σ bude konečná. Pri zmene teploty bude σ dominantne závisieť od počtu delokalizovaných elektrónov:²²

$$\sigma \propto \int_{\varepsilon_{m1}} \frac{d\varepsilon N(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1} \propto e^{-\frac{\varepsilon_{m1}-\mu}{T}},$$

kde sme zaviedli hustotu stavov $N(\varepsilon)$ a v druhej rovnici sme predpokladali, že $\varepsilon_{m1} - \mu \gg T$. Všimnime si, že podobne ako v pásovom izolante, vodivosť rastie s teplotou a klesá so vzdialenosťou chemického potenciálu od medze pohyblivosti $\varepsilon_{m1} - \mu$.

Preskokový mechanizmus vodivosti

Elektrický prúd môže tiecť okrem aktivačného mechanizmu aj nasledovným spôsobom, ktorý nemá analóg v pásových izolantoch: elektrón v dôsledku zrážok s excitáciami systému, napríklad fonónmi, preskočí z jedného lokalizovaného stavu do susedného lokalizovaného stavu. Bez naloženého elektrického poľa takéto procesy generujú iba šumové prúdy, avšak v prítomnosti poľa prevládne pohyb elektrónov v jednom smere.

Teraz odhadneme veľkosť preskokovej vodivosti. Rozmer vlnovej funkcie lokalizovaného stavu pri Fermiho energii je zhruba ξ . Vzdialenosť medzi ťažiskami počiatočného a konečného lokalizovaného stavu bude rádovo ξ , keďže preskoky na väčšie vzdialenosti budú vďaka lokalizovanému charakteru vlnových funkcií exponenciálne potlačené. Typický rozdiel energií medzi počiatočným a koncovým stavom označme Δ_{ξ} . Keďže preskoky sú dôsledkom prítomnosti tepelne aktivovaných excitácií v systéme s energiou Δ_{ξ} , napríklad fonónov, pre teplotnú závislosť vodivosti je prirodzené očakávať

$$\sigma \propto e^{-\frac{\Delta_{\xi}}{T}}.$$

Teda preskoková vodivosť je opäť v podstate tepelne aktivovaná, ibaže aktivačná energia nie je $\varepsilon_{m1} - \mu$, ale Δ_{ξ} . Nakoniec odhadneme typický rozdiel energií Δ_{ξ} medzi počiatočným a konečným stavom. Nech hustota stavov pri Fermiho energii μ je N(0). Potom v objeme ξ^3 existuje v intervale energií $\delta \varepsilon$ okolo Fermiho energie δN (lokalizovaných) stavov, pričom $\delta N \sim N(0)\xi^3\delta \varepsilon$. Pýtame sa, aký interval energií $\delta \varepsilon = \Delta_{\xi}$ musíme uvažovať, aby v objeme ξ^3 existoval aspoň jeden konečný stav, t.j. aby $\delta N \sim 1$. Dostaneme nasledovný odhad

$$\Delta_{\xi} \sim \frac{1}{N(0)\xi^3}.\tag{8}$$

Spomeňme si, že pri približovaní Fermiho energie μ k medzi pohyblivosti polomer lokalizácie ξ diverguje. Preto v tejto limite dostaneme prirodzený výsledok, že aktivačná energia Δ_{ξ} klesá do nuly. Dá sa ukázať, že (aspoň) v tesnej blízkosti medze pohyblivosti preskokový mechanizmus dá väčší príspevok k vodivosti než aktivačný mechanizmus.²³

Skákanie s premenlivou dĺžkou (variable range hopping) Skúmajme opäť preskokový mechanizmus, ale teraz pripusťme skoky s dĺžkou $L > \xi$. V takomto prípade

²¹Škálovaciu teóriu vykladáme napr. v IV.12. Explicitný výpočet pre jednorozmerné systémy prezentujeme v III.4. Stojí za zmienku, že nedávne experimenty v 2D systémoch naznačujú existenciu prechodu kov-izolant pri zmene parametrov, t.j. sú v spore so škálovacou teóriou. Nesúlad je zrejme spôsobený interakčnými efektami.

²²Podobne ako v pásovom izolante alebo polovodiči je závislosť relaxačného času od teploty obvykle zanedbateľná oproti teplotnej závislosti počtu delokalizovaných elektrónov.

²³Podľa škálovacej teórie v blízkosti medze pohyblivosti totiž platí $\xi \propto (\varepsilon_{m1} - \mu)^{-\nu}$, preto $\Delta_{\xi} \propto (\varepsilon_{m1} - \mu)^{3\nu}$. Pomocou numerických simulácií bola nájdená hodnota kritického exponentu $\nu \approx 1.57$. To znamená, že v tesnej blízkosti medze pohyblivosti máme $\Delta_{\xi} \ll \varepsilon_{m1} - \mu$.



Obr. 9: Vľavo: Preskok medzi počiatočným lokalizovaným stavom $|i\rangle$ a koncovým stavom $|f\rangle$, ktorých ťažiská sú vo vzdialenosti L. Vpravo: energie stavov $|i\rangle$ a $|f\rangle$ sa líšia o Δ_L .

bude vodivosť systému so skokmi dĺžky L zhruba daná vzťahom

$$\sigma \propto e^{-\frac{2L}{\xi}} e^{-\frac{\Delta_L}{T}},$$

kde prvý faktor popisuje prekryv medzi dvomi vlnovými funkciami rozmeru ξ , ktorých ťažiská sú vzdialené o L, pozri obrázok 9. Druhý faktor zohľadňuje, že pri skákaní do vzdialenosti L bude aktivačná energia daná vzťahom (8), v ktorom namiesto ξ treba písať L.

Všimnime si teraz, že pre dlhé skoky je aktivačná bariéra Δ_L nízka, ale prekryv je malý. Naopak, pre krátke skoky je prekryv veľký, ale aktivačná bariéra je veľká. Skoky majú optimálnu dĺžku, ak vzhľadom na L minimalizujeme výraz

$$\frac{2L}{\xi} + \frac{\Delta_L}{T} = \frac{2L}{\xi} + \frac{1}{N(0)L^3T}$$

Minimum sa dosahuje pre $\frac{L}{\xi} \sim \left(\frac{\Delta_{\xi}}{T}\right)^{1/4}$ a hodnota vodivosti v minime je

$$\sigma \propto e^{-\left(\frac{\Delta_{\xi}}{T}\right)^{1/4}}$$

Všimnime si netriviálnu závislosť vodivosti od teploty pre skoky s premenlivou dĺžkou.

Porovnanie efektivity vodivostných mechanizmov

Nakoniec si položme otázku, kedy vo vodivosti dominujú obyčajné preskoky a kedy preskoky s premenlivou dĺžkou. K tomu treba porovnať veľkosti exponent vo výrazoch pre σ . Dostaneme nasledovný výsledok:

- Pre teploty $T < \Delta_{\xi}$ je $(\Delta_{\xi}/T)^{1/4} < \Delta_{\xi}/T$ a preto dominujú preskoky s premenlivou dĺžkou; v tejto teplotnej oblasti je $L > \xi$. S rastúcou teplotou optimálna dĺžka skoku klesá.
- Pre teploty $T > \Delta_{\xi}$ by sme pre skoky premenlivej dĺžky dostali $L < \xi$; pre takéto malé dĺžky skoku však naša analýza neplatí. V tejto oblasti teplôt sa realizuje obyčajná preskoková vodivosť s $L \sim \xi$.

Cvičenia

1. Ukážte, že ak zavedieme Fermiho rýchlosť $v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$ a strednú voľnú dráhu elektrónov $l = v_F \tau$, potom Drudeho formulu pre mernú vodivosť možno zapísať v tvare $\sigma = \frac{e^2}{3\pi^2\hbar}k_F^2l$. Výhodou tohto tvaru je, že v materiáloch so známou koncentráciou elektrónov (a teda známym k_F) je vodivosť parametrizovaná jediným parametrom l namiesto dvoch parametrov m^* a τ . Ako uvidíme neskôr, v interagujúcich systémoch totiž od rozptylových procesov závisí nielen τ , ale aj m^* , kým polomer k_F ostáva konštantný.

2. Z rozmerových dôvodov možno strednú voľnú dráhu l pre rozptyl na prímesiach s koncentráciou $n_{\rm imp}$ zapísať ako $\frac{1}{l} = n_{\rm imp} S_{\rm tot}$, kde plocha $S_{\rm tot}$ má v limite nízkych koncentrácií $n_{\rm imp}$ význam celkového účinného prierezu pre rozptyl na jednej nečistote. Plocha $S_{\rm tot}$ je daná integrálom cez priestorový uhol z diferenciálnych účinných prierezov $S(\theta)$ váhovaných transportným faktorom $1 - \cos \theta$, čiže $S_{\rm tot} = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta (1 - \cos \theta) S(\theta)$. Porovnaním s výrazom pre transportný relaxačný čas nájdite výraz pre $S(\theta)$ v Bornovej aproximácii.

3. Z dát v tabuľke 1 vypočítajte účinné prierezy S_{tot} pre prímesné atómy a porovnajte ich s rozmermi atómu. Kvalitatívne zdôvodnite závislosť S_{tot} od typu prímesného atómu. Prečo je rozptyl na ľavej strane tabuľky silnejší než na pravej



Tabuľka 1: Prírastok merného elektrického odporu medi vyvolaný prítomnosťou rôznych prímesí. Vo všetkých prípadoch je koncentrácia prímesí $n_{\rm imp} = 0.01 n_{\rm Cu}$.

 $\operatorname{strane}?$

4. Pohyb elektrónov v neusporiadanom kryštáli možno popísať poruchovou teóriou, ak $k_F l \gg 1$, pretože vtedy sa vlnová funkcia môže kvalitatívne podobať na rovinnú vlnu. Prechod do lokalizovaného režimu preto očakávame pri $k_F l \sim 1$. V Bornovej aproximácii rozhodnite, v akej oblasti k_F môže nastať lokalizácia. Výsledok porovnajte s obrázkom 8. Možno takto vysvetliť existenciu obidvoch medzí pohyblivosti ε_{m1} aj ε_{m2} ?

5. Nech $\psi_n(\mathbf{R})$ je amplitúda pravdepodobnosti, že elektrón vo vlastnom stave *n* neusporiadaného kryštálu sa nachádza vo Wannierovom orbitáli **R**. Predpokladajme, že vlnová funkcia $\psi_n(\mathbf{R})$ je normovaná, t.j. nech $\sum_{\mathbf{R}} |\psi_n(\mathbf{R})|^2 = 1$. Ukážte, že veličinu $I_n = \sum_{\mathbf{R}} |\psi_n(\mathbf{R})|^4$ možno použiť na odlíšenie lokalizovaných a delokalizovaných stavov. Návod: pre oba typy stavov v limite $\mathcal{N} \to \infty$ (kde \mathcal{N} je celkový počet Wannierových orbitálov v kryštáli) odhadnite veľkosť veličiny I_n . 6. Nech vodivosť skúmanej vzorky sa s teplotou mení podľa vzťahu $\sigma \propto e^{-\Delta/T}$. Akou experimentálnou technikou môžete

6. Nech vodivosť skúmanej vzorky sa s teplotou mení podľa vzťahu $\sigma \propto e^{-\Delta/T}$. Akou experimentálnou technikou môžete rozlíšiť, či máte do činenia s pásovým izolantom alebo s Andersonovým izolantom?

5 Mnohočasticový problém a priblíženie Hartreeho-Focka

Doteraz sme pracovali v jednoelektrónovom priblížení, t.j. namiesto Schrödingerovej rovnice pre veľa elektrónov sme študovali pohyb jediného elektrónu vo vhodne zvolenom potenciáli. V tejto prednáške najprv skonštruujeme vlnové funkcie pre mnohočasticový problém a ukážeme, že tento problém je rádovo zložitejší ako jednoelektrónový problém. V druhej časti prednášky bez dôkazu ukážeme,²⁴ ako možno mnohočasticový problém aproximovať jednočasticovým problémom.

Jednočasticový Hilbertov priestor

Popis mnohočasticových systémov začnime štúdiom prípadu, kedy v študovanom systéme máme iba jednu časticu so spinom S = 0. Pre konkrétnosť majme na mysli, že častica sa pohybuje v krabici $L \times L \times L$ s periodickými okrajovými podmienkami $\varphi(x + L, y, z) = \varphi(x, y, z)$ a podobne v smeroch y a z. Všetky mysliteľné stavy tejto častice vytvárajú Hilbertov priestor. Ortonormálnu bázu v tomto priestore označme $\{|a_1\rangle, |a_2\rangle, \ldots\}$. Vlnové funkcie týchto stavov v x-reprezentácii označme $\varphi_{a_1}(\mathbf{x}), \varphi_{a_2}(\mathbf{x}), \ldots$.

Pre častice s nenulovým spinom S jednočasticový stav $|a\rangle$ nestačí popísať jedinou funkciou $\varphi_a(\mathbf{x})$, ale potrebujeme zadať 2S + 1 vlnových funkcií $\varphi_a(\mathbf{x}, s)$, ktoré popisujú amplitúdy výskytu študovanej častice v mieste \mathbf{x} a s priemetom spinu (na pevne zvolenú os) $s = S, S - 1, \ldots, 0, \ldots, -S + 1, -S$. Pre elektróny so spinom $S = \frac{1}{2}$ teda musíme zadať dve funkcie $\varphi_a(\mathbf{x}, \frac{1}{2})$ a $\varphi_a(\mathbf{x}, -\frac{1}{2})$.

Stavy $|a\rangle$ volíme obvykle tak, aby jedna z komponent $\varphi_a(\mathbf{x}, s)$ bola identicky nulová. Takéto jednočasticové stavy budeme nazývať **stavmi s fixovaným priemetom spinu**. Ak povedzme v celom priestore platí $\varphi_a(\mathbf{x}, -\frac{1}{2}) = 0$, potom hovoríme, že v stave $|a\rangle$ má častica spin natočený "hore". Takýto stav je popísaný jedinou funkciou $\varphi_a(\mathbf{x}, \frac{1}{2}) = \varphi_\alpha(\mathbf{x})$ popisujúcou amplitúdu pravdepodobnosti výskytu častice v bode \mathbf{x} s priemetom spinu $s = \frac{1}{2}$ a budeme ho označovať $|\alpha \uparrow \rangle$. Podobne ak v celom priestore platí $\varphi_a(\mathbf{x}, \frac{1}{2}) = 0$, potom hovoríme, že v stave $|a\rangle$ má častica spin natočený "dole". Takýto stav je popísaný jedinou funkciou $\varphi_a(\mathbf{x}, -\frac{1}{2}) = \varphi_\alpha(\mathbf{x})$ popisujúcou amplitúdu pravdepodobnosti výskytu častice v bode \mathbf{x} s priemetom spinu $s = -\frac{1}{2}$ a budeme ho označovať $|\alpha \downarrow \rangle$.

V ďalšom výklade budeme často pracovať so symbolickým zápisom vlnovej funkcie $\varphi_a(x)$, kde symbol $x = (\mathbf{x}, s)$ popisuje tak priestorovú súradnicu \mathbf{x} , ako aj vnútorný stav s častice. Zápis $\varphi_a(x)$ teda (pre častice so spinom $S = \frac{1}{2}$) znamená dvojicu vlnových funkcií, ktoré niekedy zapisujeme ako tzv. spinor:

$$\varphi_a(x) = \begin{pmatrix} \varphi_a(\mathbf{x}, \frac{1}{2}) \\ \varphi_a(\mathbf{x}, -\frac{1}{2}) \end{pmatrix}.$$

²⁴Dôkaz prezentujeme v III.5.

Dôsledky nerozlíšiteľ nosti častíc

Podľa kvantovej mechaniky sú identické častice nerozlíšiteľné. Naozaj, aj keby sme si predstavili, že v čase t = 0 sú častice očíslované, ak jednu z častíc pozorujeme po konečnom čase v zadanom bode, nemôžeme s určitosťou povedať, aké číslo sme tejto častici pôvodne priradili. Je tomu tak preto, lebo pojem trajektórie v kvantovej mechanike nemá zmysel, pozri obrázok 10.



Obr. 10: Pôvodne očíslované, ale identické častice 1 a 2 (vľavo) po čase nemožno rozlíšiť (vpravo), pretože v kvantovej mechanike pojem trajektórie nemá zmysel.

Kvôli nerozlíšiteľnosti častíc by preto vlnová funkcia dvojčasticového systému $\psi(1,2)$, kde 1 a 2 sú súradnice (včítane spinových) častíc 1 a 2, mala byť fyzikálne ekvivalentná vlnovej funkcii $\psi(2,1)$. Inými slovami, tieto dve vlnové funkcie sa smú líšiť nanajvýš o fázový faktor:

$$\psi(1,2) = e^{i\phi}\psi(2,1) = e^{2i\phi}\psi(1,2),$$

kde v druhej rovnici sme ten istý argument využili ešte raz. Ak však porovnáme začiatok a koniec, dostaneme podmienku $e^{2i\phi} = 1$, ktorú možno splniť dvomi spôsobmi: buď musí byť $e^{i\phi} = 1$, alebo $e^{i\phi} = -1$. Experimentálnym faktom je, že prvá možnosť sa realizuje pre častice s celočíselným spinom (**bozóny**), kým druhá možnosť sa realizuje pre častice s poločíselným spinom (**fermióny**).

Vo fyzike tuhých látok považujeme nielen elektróny, ale aj protóny a neutróny za elementárne častice. Všetky majú spin $\frac{1}{2}$, teda sú to fermióny. Prečo potom hovoríme aj o bozónoch? Pri dostatočne nízkych energiách môžeme považovať viazané stavy elektrónov, protónov a neutrónov za elementárne. Napríklad, pri skúmaní ⁴He pri kryogénnych teplotách môžeme zanedbať excitované stavy atómu. Keďže ⁴He pozostáva z párneho počtu fermiónov (2e+2p+2n), výmena dvoch héliových atómov nevedie k zmene znamienka mnohočasticovej vlnovej funkcie, čiže ⁴He je bozón. Naviac, spin základného stavu atómu ⁴He je S = 0. Na druhej strane, stojí za zmienku, že druhý stabilný izotop hélia ³He je fermión, pretože pozostáva z nepárneho počtu fermiónov (2e+2p+1n) a jeho spin v základnom stave je $\frac{1}{2}$.

Bozóny

Skúmajme najprv sústavu dvoch bozónov, ktoré obsadzujú dva rôzne jednočasticové stavy $|a_1\rangle$ a $|a_2\rangle$. Ľahko nahliadneme, že normalizovaná dvojčasticová vlnová funkcia (ktorá musí byť symetrická voči zámene súradníc 1 a 2 prvej a druhej častice) je

$$\psi_{1,1,0,\dots}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{a_1}(1)\varphi_{a_2}(2) + \varphi_{a_2}(1)\varphi_{a_1}(2) \right],$$

kde index 1, 1, 0, ... označuje, že stavy $|a_1\rangle$ a $|a_2\rangle$ sú obsadené jednou časticou a všetky ostatné stavy sú neobsadené. Teraz skúmajme všeobecný systém N bozónov, v ktorom N_1 častíc obsadzuje stav $|a_1\rangle$, N_2 častíc obsadzuje stav $|a_2\rangle$, atď. Potom normalizovaná vlnová funkcia N častíc, ktorá je symetrická pri výmene akýchkoľvek častíc, má tvar

$$\psi_{N_1,N_2,\dots}(1,2,\dots,N) = \sqrt{\frac{N_1!N_2!\dots}{N!}} \sum_{\{P\}} \varphi_{P_1}(1)\varphi_{P_2}(2)\dots\varphi_{P_N}(N),$$
(9)

kde P_1, P_2, \ldots, P_N je permutácia N indexov, pričom N_1 indexov nadobúda hodnotu a_1, N_2 indexov hodnotu a_2 , atď. Suma sa berie cez všetky rôzne permutácie. Všimnime si, že pri fixovanej báze jednočasticových stavov sú mnohočasticové stavy jednoznačne určené zadaním počtov častíc obsadzujúcich jednočasticové stavy. Preto namiesto vlnovej funkcie $\psi_{N_1,N_2,\ldots}(1,2,\ldots,N)$ môžeme hovoriť o stave $|N_1,N_2,\ldots\rangle$. Ukážme si napokon, že stav (9) je popísaný normalizovanou vlnovou funkciou:

$$\langle N_1, N_2, \dots | N_1, N_2, \dots \rangle = \frac{N_1! N_2! \dots}{N!} \sum_{\{P, P'\}} \int d1 \varphi_{P_1}^*(1) \varphi_{P_1}(1) \dots \int dN \varphi_{P_N}^*(N) \varphi_{P_N}(N)$$

= $\frac{N_1! N_2! \dots}{N!} \sum_{\{P, P'\}} \delta_{P_1, P_1'} \dots \delta_{P_N, P_N'} = 1,$

pretože počet permutácií je $\frac{N!}{N_1!N_2!\dots}$.

Na záver tohto odstavca pripomeňme, že stavy (9) nie sú najvšeobecnejšími vlnovými funkciami pre N-bozónový stav. Tieto stavy tvoria však úplnú ortonormálnu bázu priestoru N-časticových stavov. Všeobecný N-bozónový stav teda možno písať ako lineárnu superpozíciu stavov typu (9). Na rozdiel od Hilbertovho priestoru jednočasticových stavov, **Fockovým priestorom** budeme nazývať buď priestor N-časticových stavov (9), alebo direktný súčet všetkých takýchto priestorov s rôznymi N.

Fermióny

Teraz preskúmame systémy mnohých fermiónov. Vlnovú funkciu stavu s dvomi časticami v stavoch $|a_1\rangle$ a $|a_2\rangle$ možno zapísať v tvare

$$\psi_{a_1,a_2}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{a_1}(1)\varphi_{a_2}(2) - \varphi_{a_2}(1)\varphi_{a_1}(2) \right],$$

pričom označenia sú podobné ako v bozónovom prípade. Všimnime si však, že ak stavy $|a_1\rangle$ a $|a_2\rangle$ sú rovnaké, vlnová funkcia sa vynuluje. Odtiaľto vyplýva známy **Pauliho vylučovací princíp**: dva fermióny nemôžu obsadiť ten istý jednočasticový kvantový stav. Pripomíname, že symbol 1 reprezentuje priestorové, ale aj spinové súradnice, t.j. $1 = (\mathbf{x}_1, s_1)$ a podobne pre ostatné častice.

Pauliho vylučovací princíp vyžaduje, aby v postupnosti obsadzovacích čísel N_1, N_2, \ldots (kde zoradenie jednočasticových stavov je raz navždy fixované) boli iba nuly a jednotky. Ľahko overíme, že všeobecná N-časticová vlnová funkcia, ktorá je antisymetrická pri zámene ľubovoľných súradníc, sa dá písať ako

$$\psi_{a_1,a_2,\dots,a_N}(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{P\}} (-1)^P \varphi_{P_1}(1) \varphi_{P_2}(2) \dots \varphi_{P_N}(N),$$
(10)

kde zápis $\psi_{a_1,a_2,\ldots,a_N}$ znamená, že obsadené sú iba jednočasticové stavy $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \ldots, |a_N\rangle$ a zvyšné stavy sú prázdne. P_1, P_2, \ldots, P_N je permutácia stavov $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \ldots, |a_N\rangle$ a faktor $(-1)^P$ je 1 alebo -1, podľa toho, či je permutácia párna alebo nepárna.²⁵

Vlnové funkcie (10) nazývame **Slaterovými determinantmi**, pretože ich môžeme písať v tvare

$$\psi_{a_1,a_2,\dots,a_N}(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{a_1}(1) & \varphi_{a_2}(1) & \dots & \varphi_{a_N}(1) \\ \varphi_{a_1}(2) & \varphi_{a_2}(2) & \dots & \varphi_{a_N}(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{a_1}(N) & \varphi_{a_2}(N) & \dots & \varphi_{a_N}(N) \end{vmatrix}$$

Podobne ako v prípade bozónov sa opäť nahliadne, že všeobecný *N*-fermiónový stav nie je popísaný jediným Slaterovým determinantom. Slaterove determinanty tvoria úplnú ortonormálnu bázu mnohofermiónových stavov a každý *N*-fermiónový stav možno písať ako ich lineárnu superpozíciu. Fermiónovým Fockovým priestorom budeme opäť nazývať buď priestor *N*-časticových stavov, alebo direktný súčet všetkých takýchto priestorov s rôznymi *N*.

Aproximácia Hartreeho-Focka

Vráťme sa teraz k skúmaniu úlohy o N časticiach v krabici s periodickými okrajovými podmienkami. Ako bude vyzerať najvšeobecnejšia vlnová funkcia $\psi(1, 2, ..., N)$ v tomto prípade? Bude to lineárna

²⁵Permutáciu nazývame párnou (nepárnou), ak ju možno realizovať párnym (nepárnym) počtom párových zámien.

superpozícia všetkých mysliteľných funkcií (10), t.j. lineárna superpozícia všetkých mnohočasticových stavov, v ktorých sú obsadené všetky mysliteľné N-tice jednočasticových stavov $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \ldots, |a_N\rangle$:

$$\psi(1,2,\ldots,N) = \sum_{a_1,a_2,\ldots,a_N} c_{a_1,a_2,\ldots,a_N} \psi_{a_1,a_2,\ldots,a_N}(1,2,\ldots,N).$$

Ak by sme teraz numericky hľadali základný stav tohto systému a pritom by sme predpokladali, že elektróny si pri obsadzovaní jednočasticových stavov vyberajú len spomedzi M jednočasticových stavov,²⁶ potom by sme museli skúmať lineárne kombinácie $\begin{pmatrix} M \\ N \end{pmatrix}$ vlnových funkcií. Teda s rastúcimi N a M by sa úloha rýchlo stala nezvládnuteľnou.

Ak je mnohočasticový stav popísateľný jediným Slaterovým determinantom, potom hovoríme, že ide o nekorelovaný stav. Treba zdôrazniť, že iba v takomto prípade možno mnohočasticový stav opísať slovami "častice obsadzujú stavy $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \ldots, |a_N\rangle$ ".

Hartree a Fock vyvinuli metódu, ktorá umožňuje aproximovať vlnovú funkciu základného stavu mnohočasticových systémov **optimálnym Slaterovým determinantom** $|\psi\rangle$. Ide teda o metódu, ktorá nám umožní nájsť takú sadu jednočasticových vlnových funkcií $\varphi_{a_1}(\mathbf{x}), \varphi_{a_2}(\mathbf{x}), ..., \varphi_{a_N}(\mathbf{x}),$ obsadením ktorých vznikne Slaterov determinant $|\psi\rangle$ s minimálnou energiou.

V ďalšom výklade budeme hľadať sadu rovníc pre Hartreeho-Fockove orbitály $\varphi_{a_1}(\mathbf{x}), \varphi_{a_2}(\mathbf{x}), ..., \varphi_{a_N}(\mathbf{x})$. Budeme predpokladať, že hamiltonián interagujúceho systému elektrónov možno písať ako súčet jednoelektrónových energií $H_i = h(\mathbf{x}_i)$ a dvojčasticových interakcií $V_{ij} = V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$, pričom pre jednoduchosť predpokladáme, že ani H_i , ani V_{ij} nezávisia od spinových indexov:²⁷

$$H = \sum_{i=1}^{N} h(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$$

Dvojčasticové interakcie pritom vždy možno popísať párnou funkciou $V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = V(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i)$.

Našou úlohou bude minimalizovať funkcionál $E[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle$. V III.5 ukážeme, že pokiaľ sa obmedzíme na stavy $|a\rangle = |\alpha\sigma\rangle$ s fixovaným priemetom spinu $\sigma = \uparrow, \downarrow$, potom Hartreeho-Fockove orbitály sú riešeniami nasledovnej efektívnej Schrödingerovej rovnice

$$H_{HF}^{\sigma}\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}) = \varepsilon_{\alpha\sigma}\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}).$$
(11)

Rovnica (11) sa nazýva **Hartreeho-Fockovou rovnicou**. Efektívny hamiltonián H_{HF}^{σ} pritom na vlnovú funkciu $\varphi_{\sigma}(\mathbf{x})$ pôsobí nasledovne:

$$H_{HF}^{\sigma}\varphi_{\sigma}(\mathbf{x}) = [h(\mathbf{x}) + V_{H}(\mathbf{x})]\varphi_{\sigma}(\mathbf{x}) - \int d^{3}\mathbf{y}v_{\sigma}(\mathbf{x},\mathbf{y})\varphi_{\sigma}(\mathbf{y}).$$

Potenciál $V_H(\mathbf{x})$ sa nazýva **Hartreeho potenciál** a $v_{\sigma}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ je hustotou tzv. **výmenného (Fockovho) potenciálu**. Riešenie efektívnej SchR je komplikované faktom, že tieto potenciály nie sú vopred známe a treba ich určiť zo znalosti vlnových funkcií $\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x})$:

$$V_H(\mathbf{x}) = \int d^3 \mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \sum_{\alpha \sigma} |\varphi_{\alpha \sigma}(\mathbf{y})|^2, \qquad v_{\sigma}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{\alpha} \varphi^*_{\alpha \sigma}(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \varphi_{\alpha \sigma}(\mathbf{x}),$$

kde sumácia sa vedie cez obsadené jednočasticové stavy. Hartreeho potenciál má zrejmý fyzikálny zmysel: je to priemerný potenciál, ktorým všetky častice pôsobia na študovanú časticu. Na druhej strane, výmenný potenciál, ktorý vo všeobecnosti závisí od priemetu spinu, reprezentuje kvantovomechanickú korekciu, ktorú objavil Fock, a ktorá nemá klasický analóg. Všimnime si, že výmenný potenciál je nelokálny, t.j. výsledok pôsobenia operátora na vlnovú funkciu φ_{σ} v bode **x** závisí od hodnôt vlnovej funkcie φ_{σ} v celom priestore. Hartreeho-Fockove rovnice možno obvykle riešiť iba numericky, najčastejšie iteratívnou metódou: postuluj sadu N orbitálov \rightarrow vypočítaj potenciály \rightarrow vyrieš Schrödingerovu

 $^{^{26}}$ Pričom samozrejme musí byť M>N.V skutočnosti sa vo všeobecnom prípade dajú očakávať dobré výsledky iba pre $M\gg N.$

²⁷Obvykle je operátor $h(\mathbf{x}_i)$ súčtom kinetickej energie *i*-teho elektrónu a jeho potenciálnej energie vo vonkajšom poli budenom napr. jadrami. V_{ij} sú obvykle coulombovské elektrón-elektrónové interakcie medzi elektrónmi *i* a *j*.

rovnicu a urči novú sadu N orbitálov. Tento cyklus treba opakovať dovtedy, kým sa nedosiahne konvergencia, t.j. kým sa sada N orbitálov neprestane meniť.

Voľba jednočasticových orbitálov

Pri riešení self-konzistentného problému (11) obvykle predpokladáme, že základným stavom mnohočasticového systému je taký Slaterov determinant, ktorý je vytvorený z prvých N stavov $\varphi_{\alpha\sigma}$ s najnižšími energiami $\varepsilon_{\alpha\sigma}$.²⁸

Koopmansova veta

V III.5 ukážeme, že vo veľkých systémoch s mnohými časticami, v ktorých vloženie alebo odstránenie jedného elektrónu podstatne nemení tzv. self-konzistentné potenciály V_H a v_{σ} , má vlastná energia $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ v efektívnej Schrödingerovej rovnici (11) význam energie elektrónu v stave $\varphi_{\alpha\sigma}$. Inými slovami, ak chceme do študovaného veľkého systému pridať elektrón v stave $\varphi_{\alpha\sigma}$, potom sa energia systému zväčší o $\varepsilon_{\alpha\sigma}$.

Záverečná poznámka

Hartreeho-Fockova aproximácia nám umožňuje pozrieť sa na interagujúci systém častíc ako na systém, v ktorom neinteragujúce častice obsadzujú sadu self-konzistentných jednočasticových orbitálov. Celý náš doterajší výklad bol teda implicitne vedený v tejto aproximácii.

Cvičenia

1. Nájdite vlastné stavy jednorozmernej bezčasovej Pauliho rovnice $H\varphi(z) = \varepsilon\varphi(z)$ pre spinor $\varphi(z)$, popisujúcej elektrón pohybujúci sa po priamke v smere osi z v priestorovo premenlivom magnetickom poli $\mathbf{B} = B(\cos qz, \sin qz, 0)$. Pozri aj I.23.

2. Predpokladajme, že každý z ortogonálnych jednočasticových orbitálov $\varphi(\mathbf{x})$ a $\chi(\mathbf{x})$ je obsadený jedným elektrónom (so spinom hore alebo dole). Ukážte, že vlnová funkcia dvojelektrónového systému sa dá zapísať ako súčin symetrickej orbitálnej a antisymetrickej spinovej vlnovej funkcie (jeden stav, singlet), alebo ako súčin antisymetrickej orbitálnej a symetrickej spinovej vlnovej funkcie (tri stavy, triplet), pozri aj I.24.

3. Ukážte, že celkový spin singletu a tripletu z úlohy 2 jeS=0, resp.S=1.

4. Predpokladajte, že elektróny z úlohy 2 sa coulombovsky odpudzujú a ukážte, že energie singletu a tripletu sú rôzne. Zaveďte operátory spinu \mathbf{S}_1 a \mathbf{S}_2 pre elektróny 1 a 2. Ukážte, že energiu štyroch spinových stavov z úlohy 2 možno popísať efektívnym spinovým hamiltoniánom $H_{\text{eff}} = E_0 - 2A\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ a nájdite parametre E_0 a A, pozri aj I.24.

5. Dvojčasticový stav, v ktorom elektróny so spinmi hore a dole zapĺňajú ten istý orbitál $\varphi(\mathbf{x})$, zapíšte v tvare z úlohy 2 a aj ako Slaterov determinant. Stavy z úlohy 2 zapíšte ako Slaterove determinanty alebo ich kombinácie. V ktorých prípadoch stačí jeden Slaterov determinant?

6. Atóm hélia (t.j. dva navzájom interagujúce elektróny v externom príťažlivom poli jadra) modelujme jednorozmerným hamiltoniánom $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{d^2}{dx_2^2} \right) + \frac{1}{2}K \left(x_1^2 + x_2^2 \right) - \frac{1}{2}k \left(x_1 - x_2 \right)^2$, v ktorom prvý člen popisuje kinetickú energiu elektrónov, druhý člen popisuje interakciu elektrónov s jadrom v bode x = 0 a tretí člen popisuje vzájomné odpudzovanie elektrónov. Žiadajte, aby K > 2k (prečo?). Nájdite orbitálne vlnové funkcie $\psi(x_1, x_2)$ všetkých vlastných stavov (hamiltonián prepíšte ako sumu nezávislých harmonických oscilátorov). Určte celkový spin základného stavu. Ukážte, že vlnová funkcia základného stavu v priblížení Hartreeho-Focka je iná, ako vlnová funkcia presného základného stavu.

6 Coulombovský plyn elektrónov

V tejto prednáške budeme skúmať tzv. **model želé**, t.j. plyn elektrónov s koncentráciou n, ktoré sa hýbu v homogénne rozloženom kladnom náboji s hustotou náboja +ne a interagujú coulombovskými silami jednak s kladne nabitým pozadím, ako aj navzájom. Chceme totiž preskúmať dôsledky elektrónelektrónových interakcií v najjednoduchšom možnom kontexte, t.j. napríklad bez komplikácií spojených s periodickým rozmiestnením jadier. Očakávame, že získané výsledky zostanú kvalitatívne platné aj v realistickejších situáciách.

 $^{^{28}}$ V III.5 uvidíme, že táto voľba nie je očividnou, pretože energia mnohočasticového systému nie je súčtom energií $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ obsadených stavov.

Ukážeme, že na hustý coulombovský plyn elektrónov možno nazerať ako na sadu takmer voľných elektrónov so slabými (tienenými) efektívnymi interakciami. Ukážeme ďalej, že hlavnými kvalitatívnymi dôsledkami interakcií je existencia kolektívneho módu (plazmónov) a konečnosť doby života elektrónov.

Hustý coulombovský plyn

V elektrónovom plyne s hustotou n pripadá na jeden elektrón objem n^{-1} , ktorý si predstavme ako guľu s polomerom r_0 , pričom musí platiť $\frac{4}{3}\pi r_0^3 = n^{-1}$. Teda typická vzdialenosť medzi najbližšími elektrónmi je r_0 . Žiadajme, aby typická kinetická energia elektrónu²⁹ $\frac{\hbar^2}{mr_0^2}$ bola väčšia než coulombovská interakcia medzi susednými elektrónmi $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$. Tak dostaneme podmienku $r_0 \ll a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$, kde a_B je Bohrov polomer. Teda čím je elektrónový plyn hustejší, tým je vplyv coulombovských interakcií voči kinetickej energii zanedbateľnejší! Ak zavedieme bezrozmerný parameter $r_s = \frac{r_0}{a_B}$ ako podiel r_0 a Bohrovho polomeru a_B , túto podmienku možno písať v tvare

$$r_s \ll 1.$$

V limite $r_s \ll 1$, ktorou sa v tejto prednáške budeme zaoberať, by preto malo byť možné študovať coulombovský plyn pomocou poruchovej teórie, kde za poruchu berieme coulombovské interakcie. Tento program bol zrealizovaný v teórii Gell-Manna a Bruecknera. My sa obmedzíme iba na kvalitatívny opis javov. Zároveň pripomíname, že r_s v reálnych kovoch je obvykle v rozmedzí $1.8 < r_s < 5.6$. Preto nie je očividné, že teóriu slabo interagujúceho plynu možno použiť. Porovnanie s experimentom však ukazuje, že výsledky, ktoré budeme prezentovať, pomerne dobre opisujú elektrónové vlastnosti jednoduchých kovov.

Dielektrická funkcia (relatívna permitivita)

Predpokladajme, že do elektrónovej kvapaliny zvonka vložíme budiacu nábojovú hustotu s časopriestorovým priebehom $\delta \rho(\mathbf{r}, t) = \delta \rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}$ a s malou amplitúdou.³⁰ Harmonický časopriestorový priebeh budenia $\delta \rho(\mathbf{r}, t)$ sme zvolili z toho dôvodu, že podľa I.21 odozvu na takéto budenie možno popísať jednoduchým algebraickým vzťahom.

Budiaca nábojová hustota $\delta \varrho(\mathbf{r}, t)$ je zdrojom externého poľa, ktoré silovo pôsobí na elektrónovú kvapalinu a v **lineárnom priblížení** v nej vyvolá vznik tieniacej nábojovej hustoty $\varrho_{\mathbf{q}}^{e} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}$ s tou istou frekvenciou a vlnovým vektorom. Preto celková nábojová hustota v systéme bude $\varrho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}$, pričom $\varrho_{\mathbf{q}} = \delta \varrho_{\mathbf{q}} + \varrho_{\mathbf{q}}^{e}$. Celkový elektrostatický potenciál generovaný externým nábojom bude $\phi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}$, kde $\phi_{\mathbf{q}}$ je dané Poissonovou rovnicou

$$\phi_{\mathbf{q}} = \frac{\varrho_{\mathbf{q}}}{\epsilon_0 q^2}.\tag{12}$$

Ten istý potenciál $\phi_{\mathbf{q}}$ môžeme chápať aj ako dôsledok budiacej nábojovej hustoty s amplitúdou $\delta \varrho_{\mathbf{q}}$ v médiu s tzv. pozdĺžnou dielektrickou funkciou (v elementárnych textoch tiež nazývanou relatívnou permitivitou, pozri tiež link "základné pojmy") $\epsilon_{\parallel}(q,\omega)$, ktorá závisí od frekvencie a vlnového vektora:

$$\phi_{\mathbf{q}} = \frac{\delta \varrho_{\mathbf{q}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\parallel}(q,\omega) q^2},\tag{13}$$

Všimnime si, že znalosť dielektrickej funkcie nám umožní predpovedať polia budené externými nábojmi v elektrónovej kvapaline.

Dielektrickú funkciu (t.j. relatívnu permitivitu) budeme počítať zo vzťahu $\epsilon_{\parallel}(q,\omega) = \frac{\delta \varrho_{\mathbf{q}}}{\varrho_{\mathbf{q}}}$, ktorý vyplýva z porovnania vzťahov (12) a (13). Očakávame, že pre malé budiace náboje budú tieniace náboje $\varrho_{\mathbf{q}}^e$ lineárne úmerné celkovej nábojovej hustote $\varrho_{\mathbf{q}}$:

$$\rho_{\mathbf{q}}^{e} = -\alpha^{e}(q,\omega)\rho_{\mathbf{q}},\tag{14}$$

kde sme zaviedli tzv. elektrickú susceptibilitu $\alpha^e(q,\omega)$ elektrónovej kvapaliny. Keďže dielektrická funkcia je daná vzťahom $\epsilon_{\parallel}(q,\omega) = \frac{\varrho_{\mathbf{q}} - \varrho_{\mathbf{q}}^e}{\varrho_{\mathbf{q}}}$, dostávame napokon výraz

$$\epsilon_{\parallel}(q,\omega) = 1 + \alpha^{e}(q,\omega).$$

²⁹Podľa I.12 je totiž stredná kinetická energia elektrónov vo Fermiho guli $\frac{3}{5}\varepsilon_F \sim \frac{\hbar^2 k_F^2}{m}$ a z rozmerových dôvodov $k_F \sim r_0^{-1}$.

³⁰Nábojová hustota $\rho(\mathbf{r})$ súvisí s hustotou elektrónov $\rho(\mathbf{r})$ prostredníctvom vzťahu $\rho(\mathbf{r}) = -e\rho(\mathbf{r})$.



Obr. 11: Vľavo: teplotná závislosť tlaku v ideálnom fermiónovom plyne. Pre teploty $T \gg \varepsilon_F$ dostávame klasickú predpoveď p = nT, ale pre $T \ll \varepsilon_F$ tlak zostáva (kvôli Pauliho vylučovaciemu princípu) konečný aj pre $T \to 0$. Vpravo: Plošné sily pôsobiace na objemový element elektrónovej kvapaliny.

Susceptibilita elektrónového plynu

Tlak v hustom plyne elektrónov

Najprv ukážme, že v hustom plyne elektrónov pri nulovej teplote existuje konečný tlak. Nech hustota elektrónového plynu je n. V I.12 sme ukázali, že pri nulovej teplote elektróny obsadia stavy vo Fermiho guli s polomerom $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$, kde k_F je Fermiho vlnový vektor. Kinetická energia elektrónov na povrchu Fermiho gule (tzv. Fermiho energia) je $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ a ich rýchlosť (tzv. Fermiho rýchlosť) je $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$. Celková energia hustého Fermiho plynu N elektrónov v objeme \mathcal{V} je dobre aproximovaná jeho kinetickou energiou $E = \frac{3}{5}N\varepsilon_F$. Preto vo Fermiho plyne existuje aj pri nulovej teplote konečný tlak (pozri obrázok 11):

$$p = -\left(\frac{\partial E(N,\mathcal{V})}{\partial \mathcal{V}}\right)_N = -\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \left(\frac{3}{5} \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{2m} \frac{N^{5/3}}{\mathcal{V}^{2/3}}\right)_N = \frac{2}{3} \frac{E}{\mathcal{V}} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F.$$

Tento tlak je dôsledkom Pauliho vylučovacieho princípu a jeho veľkosť závisí od hustoty elektrónov podľa $p \propto n^{5/3}$. Z konečnej stlačiteľnosti elektrónového plynu vyplýva konečná **rýchlosť zvuku v** hypotetickej nenabitej elektrónovej kvapaline

$$v_s^2 = \frac{1}{m} \frac{\partial p}{\partial n} = \frac{5}{3} \frac{p}{mn} = \frac{v_F^2}{3}.$$

Pohybová rovnica pre nábojovú hustotu

Lokálnu hustotu celkového náboja systému elektróny + iónové pozadie budeme označovať ako $\varrho^e(\mathbf{r})$. Index *e* nám pripomína, že lokálna hustota náboja je v modeli želé nenulová iba vďaka pohybu elektrónov. V tomto odstavci skonštruujeme klasickú (nie kvantovú) pohybovú rovnicu pre nábojovú hustotu. Dá sa ukázať, že v dlhovlnnej limite sú naše makroskopické úvahy v zhode s komplikovanejšími kvantovými výpočtami. Začnime s tým, že nábojová hustota $\varrho^e(\mathbf{r})$ musí spĺňať rovnicu kontinuity:

$$\frac{\partial \varrho^e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}^e = 0, \tag{15}$$

kde \mathbf{j}^e je prúdová hustota elektrónového náboja. Pritom platí $\mathbf{j}^e = \varrho^e \mathbf{v} \approx -ne\mathbf{v}$, kde \mathbf{v} je lokálna driftová rýchlosť elektrónov.³¹ Skúmajme teraz pohybovú rovnicu pre malé výchylky objemového elementu $\Delta \mathcal{V} = (\Delta x)^3$, ktorý obsahuje $\Delta N = n\Delta \mathcal{V}$ elektrónov. Pre výchylky v smere osi x dostaneme

$$\Delta Nm \frac{dv_x}{dt} = -\Delta Nm \frac{v_x}{\tau} - \Delta NeE_x - \left[p(x + \Delta x) - p(x)\right] (\Delta x)^2$$

Prvý člen na pravej strane obsahujúci relaxačný čas τ popisuje "trenie" elektrónov o nečistoty a kmity mriežky, druhý člen je Lorentzova sila v prítomnosti lokálneho elektrického poľa **E** a posledný člen popisuje silové pôsobenie susedných elementov na zvolený element, pozri obrázok 11. Tento člen možno

³¹V druhej rovnici sme nábojovú hustotu elektrónov $\varrho^e(\mathbf{r})$ aproximovali jej strednou hodnotou -ne, pretože korekcie k tomuto výrazu by boli rádu \mathbf{v}^2 , kým v teórii lineárnej odozvy pracujeme iba s presnosťou do rádu \mathbf{v} . Z tých istých dôvodov v ďalšom výklade odhadneme ΔN pomocou strednej hustoty elektrónov n.

upraviť nasledovne: $[p(x + \Delta x) - p(x)] = \Delta x \frac{\partial p}{\partial x} = \Delta x \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial x}$. Po jednoduchých úpravách možno napokon pohybovú rovnicu písať v tvare³²

$$\frac{\partial \mathbf{j}^e}{\partial t} = -\frac{\mathbf{j}^e}{\tau} + \frac{ne^2}{m} \mathbf{E} - v_s^2 \nabla \varrho^e.$$
(16)

Ak vezmeme divergenciu pohybovej rovnice (16) a využijeme rovnicu kontinuity (15), dostaneme hľadanú pohybovú rovnicu pre nábojovú hustotu elektrónov

$$\left(\frac{1}{\tau} + \frac{\partial}{\partial t}\right)\frac{\partial\varrho^e}{\partial t} = v_s^2\nabla^2\varrho^e - \frac{ne^2}{m\epsilon_0}\varrho,$$

kde sme využili, že $\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\varrho}{\epsilon_0}$, kde $\varrho(\mathbf{r})$ je celková nábojová hustota. Fourierovou transformáciou tejto rovnice a porovnaním výsledku s definičným vzťahom (14) dostaneme výsledok pre susceptibilitu

$$\alpha^e(q,\omega) = \frac{\omega_p^2}{v_s^2 q^2 - \omega(\omega + i\gamma)}$$

kde sme zaviedli označeni
a $\gamma=\frac{1}{\tau}$ a $\omega_p^2=\frac{ne^2}{m\epsilon_0}.$ Pre dielektrickú funkciu potom platí

$$\epsilon_{\parallel}(q,\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{v_s^2 q^2 - \omega(\omega + i\gamma)}.$$
(17)

Pripomíname, že výsledok (17) pre dielektrickú funkciu sme dostali z makroskopických úvah. Pre dlhovlnné procesy $q \ll k_F$ je však kvalitatívne správny.

Plazmóny

Z rovnice (13) vyplýva, že spontánne pozdĺžne kmity elektrónovej kvapaliny, t.j. nenulový potenciál $\phi_{\mathbf{q}}$ pri nulovom budiacom náboji $\delta \varrho_{\mathbf{q}}$, sú možné, ak $\epsilon_{\parallel}(q,\omega) = 0$. V dlhovlnnej limite q = 0 má táto rovnice riešenie $\omega \approx \omega_p$, keďže obvykle $\omega_p \gg \gamma$. Tieto kmity voláme plazmové, frekvenciu ω_p nazývame **plazmová frekvencia** a kvantá plazmových kmitov voláme plazmóny. Typická energia plazmónov $\hbar \omega_p$ je niekoľko eV. Energiu plazmónov možno experimentálne určiť meraním energetických strát vysokoenergetických častíc, pozri cvičenia.

Plazmón patrí medzi tzv. **kolektívne módy**, t.j. kolektívne oscilácie veľkého počtu elektrónov. Kolektívne módy sú prítomné iba v systémoch s interakciami. Okrem oscilácií hustoty (t.j. plazmónov) boli v elektrónovom plyne pozorované napríklad oscilácie magnetizácie (tzv. paramagnóny).

Tienenie

Teraz preskúmame, ako vyzerá potenciál budený bodovým nábojom $\delta \varrho(\mathbf{r}) = Q\delta(\mathbf{r})$ vloženým do coulombovského plynu elektrónov. Budeme postupovať v troch krokoch. V prvom kroku budiaci náboj vyskladáme z rovinných vĺn:

$$\delta\varrho(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \delta\varrho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

kde $\delta \varrho_{\mathbf{q}} = \int d^3 \mathbf{r} \delta \varrho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = Q$. V druhom kroku pre každý vlnový vektor **q** použijeme definičný vzťah (13) pre výpočet Fourierovej komponenty $\phi_{\mathbf{q}}$ potenciálu vybudenej komponentou $\delta \varrho_{\mathbf{q}}$. Keď že statická dielektrická funkcia má podľa (17) tvar $\epsilon_{\parallel}(q,0) = 1 + \frac{k_s^2}{q^2}$, kde $k_s^{-1} = \frac{v_s}{\omega_p}$ je tzv. Thomasova-Fermiho tieniaca dĺžka, dosadením do (13) dostaneme výsledok

$$\phi_{\mathbf{q}} = \frac{Q}{\epsilon_0(q^2+k_s^2)}$$

³²Opäť podotýkame, že na ľavej strane by mala namiesto parciálnej derivácie podľa času vystupovať totálna derivácia, pre ktorú platí $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla$. Pre malé driftové rýchlosti \mathbf{v} však možno člen $\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{j}^e$ zanedbať, pretože je druhého rádu podľa \mathbf{v} .

V treťom kroku z Fourierových zložiek $\phi_{\mathbf{q}}$ spätne vyskladáme potenciál $\phi(\mathbf{r})$ budený rozložením náboja $\delta \varrho(\mathbf{r})$. Tak dostaneme tzv. **Yukawov potenciál**³³

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{Q}{\epsilon_0 (q^2 + k_s^2)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \frac{Q}{4\pi^2 \epsilon_0 r i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dqq}{q^2 + k_s^2} e^{iqr} = \frac{Q}{4\pi \epsilon_0 r} e^{-k_s r}$$

Ukázali sme teda, že **potenciál bodového náboja je tienený**. Tieniaca dĺžka k_s^{-1} má v bežných kovoch hodnotu niekoľko angströmov. Treba však podotknúť, že hoci predstava o tienení potenciálu je kvalitatívne správna, presnejšia analýza ukazuje, že tienený potenciál klesá k nule pomalšie ako Yukawov potenciál. Tieniaca nábojová hustota pritom neklesá exponenciálne, ale (na veľkých vzdialenostiach od poruchy) vykazuje pomalšie klesajúce tzv. **Friedelove oscilácie**:³⁴

$$\varrho^e(\mathbf{r}) \propto \frac{\cos 2k_F r}{(k_F r)^3}.$$

Stojí za zmienku, že v okolí prímesi teda existujú oblasti, v ktorých sa nahromadí indukovaná nábojová hustota s rovnakým znamienkom, aké má externý náboj! Veľmi podobný jav sa pozoruje pri magnetickom tienení magnetickej prímesi: znamienko tieniacej magnetizácie osciluje so vzdialenosťou od prímesi a tento jav sa využíva napríklad v magnetorezistívnych čítacích hlavách magnetických pamätí.



Obr. 12: Rozptylový proces, ktorý spôsobuje konečnosť doby života elektrónu s hybnosťou k.

Doba života kvázičastíc

Napokon preskúmame otázku, či elektrón v stave s hybnosťou \mathbf{k} a spinom σ s určitosťou zotrvá v tomto stave. Odpoveď na túto otázku je zjavne záporná. Skúmajme napríklad prípad, kedy $k > k_F$. Vtedy sa skúmaná častica môže zo stavu \mathbf{k}, σ rozptýliť do stavu $\mathbf{k} - \mathbf{q}, \sigma$ pri súčasnej excitácii elektrónu zo stavu \mathbf{p}, σ' z Fermiho mora do neobsadeného stavu $\mathbf{p} + \mathbf{q}, \sigma'$ mimo Fermiho mora. V stave \mathbf{p}, σ' tak vznikne tzv. diera, ktorá spolu s časticou v stave $\mathbf{p} + \mathbf{q}, \sigma'$ vytvára vzbudený časticovo-dierový pár, pozri obrázok 12. Dobu života elektrónov budeme počítať pomocou Fermi zlatého pravidla

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f} |\langle f|H_{\text{int}}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

kde H_{int} je operátor tienenej coulombovskej interakcie medzi elektrónmi. $|i\rangle$ je (mnohočasticový) počiatočný stav systému s energiou E_i , za ktorý zoberieme plne obsadené Fermiho more a jeden dodatočný elektrón v stave \mathbf{k}, σ . $|f\rangle$ je (mnohočasticový) konečný stav systému s energiou E_f . Ide o Fermiho more s dierou v bode \mathbf{p}, σ' a dvomi dodatočnými elektrónmi v stavoch $\mathbf{k} - \mathbf{q}, \sigma$ a $\mathbf{p} + \mathbf{q}, \sigma'$. Všimnime si, že v procese zrážky sa celková energia systému nemení, t.j. $E_i = E_f$. Dá sa ukázať (pozri cvičenia), že maticový element možno počítať nasledovne:

$$\langle f | H_{\rm int} | i \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}} \left(V_{\mathbf{q}}^s - \delta_{\sigma\sigma'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{p}-\mathbf{q}}^s \right), \tag{18}$$

kde $V^s_{\bf q}$ je Fourierova transformácia tienenej coulombovskej interakcie. Preto doba života elektrónu je

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar \mathcal{V}^2} \sum_{\mathbf{q}} \left[(V_{\mathbf{q}}^s)^2 + (V_{\mathbf{q}}^s - V_{\mathbf{k}-\mathbf{p}-\mathbf{q}}^s)^2 \right] \sum_{\mathbf{p}} f_{\mathbf{p}} (1 - f_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}) (1 - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}),$$

 $^{^{33}}$ V prvom kroku sme integrál počítali prechodom do sférických súradníc a explicitnou integráciou cez uhly. Druhú rovnosť možno ukázať rozšírením premennej q do komplexnej roviny a doplnením integračnej dráhy o poloblúk v nekonečne v hornej polrovine.

³⁴Friedelove oscilácie sú dôsledkom neanalytického správania kvantovomechanicky počítanej dielektrickej funkcie $\epsilon_{\parallel}(q,0)$ pre $q \approx 2k_F$, pozri napr. IV.9. Elegantné alternatívne vysvetlenie pomocou Friedelovho sumačného pravidla možno nájsť napr. v knihe Ziman: Principles of the Theory of Solids.

kde Fermiho-Diracove distribučné funkcie zaručujú, že stav **p** je obsadený a stavy **p** + **q** a **k** - **q** sú voľné. Delta funkcia zabezpečuje zachovanie energie v zrážke (všimnime si, že zachovanie hybnosti je tiež automaticky splnené). Dva členy v hranatej zátvorke pochádzajú od rozptylu na časticovodierových pároch so spinmi $\sigma' = -\sigma$ a $\sigma' = \sigma$.

V ďalšom výklade budeme predpokladať, že hybnosť \mathbf{k} sa nachádza tesne nad Fermiho plochou. Keďže Fermiho energia kovov je obvykle niekoľko eV, pre tepelne excitované elektróny pri izbovej teplote je tento predpoklad dobre splnený. Dá sa ukázať, že v tomto prípade závisí doba života od teploty a excitačnej energie podľa vzťahu

$$\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto (\pi T)^2 + (\varepsilon_k - \varepsilon_F)^2.$$
(19)

Ak totiž zavedieme nové hybnosti $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q}$ a $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{q}$ a od sumácie cez dvojicu hybností \mathbf{p} , \mathbf{q} prejdeme k sumácii cez trojicu hybností \mathbf{p} , \mathbf{p}' a \mathbf{k}' , pričom dodatočnú sumáciu eliminujeme delta funkciou žiadajúcou zachovanie hybnosti v zrážke, $\mathbf{k}' + \mathbf{p}' = \mathbf{k} + \mathbf{p}$, pre pravdepodobnosť rozptylu dostaneme

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar \mathcal{V}^2} \sum_{\mathbf{p},\mathbf{p}',\mathbf{k}'} \left[(V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}^s)^2 + (V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}^s - V_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}}^s)^2 \right] f_{\mathbf{p}} (1 - f_{\mathbf{p}'}) (1 - f_{\mathbf{k}'}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} + \varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{k}'+\mathbf{p}',\mathbf{k}+\mathbf{p}}.$$

Vďaka zákonu zachovania energie a prítomnosti Fermiho funkcií potom musia okrem hybnosti \mathbf{k} v tesnej blízkosti Fermiho plochy ležať aj hybnosti \mathbf{p} , \mathbf{p}' a \mathbf{k}' . Sumy cez hybnosti možno nahradiť integrálmi, napríklad

$$\frac{1}{\mathcal{V}}\sum_{\mathbf{p}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{p} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dp p^2 \int dS_p \approx N(0) \int d\varepsilon_p \int \frac{dS_p}{4\pi},\tag{20}$$

kde v druhej rovnosti sme prešli k integrovaniu v radiálnom smere a $\int dS_p$ označuje uhlový integrál v **p**-priestore. Keďže všetky príspevky pochádzajú od stavov v blízkosti Fermiho plochy, integrál v radiálnom smere sme zjednodušili zavedením hustoty stavov na Fermiho ploche (pre jeden spinový priemet) $N(0) = \frac{k_F^2}{2\pi^2 \hbar v_F} = \frac{m k_F}{2\pi^2 \hbar^2}$. Po takejto náhrade všetkých súm vo výraze pre dobu života elektrónu možno separovať integrácie cez uhly a cez

Po takejto náhrade všetkých súm vo výraze pre dobu života elektrónu možno separovať integrácie cez uhly a cez energie. Pre integrál cez energie napokon dostaneme

$$\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto \int d\varepsilon_p \int d\varepsilon_{p'} \int d\varepsilon_{k'} f_p (1 - f_{p'}) (1 - f_{k'}) \delta(\varepsilon_{k'} + \varepsilon_{p'} - \varepsilon_k - \varepsilon_p) = \frac{1}{2} (1 - f_k) \left[(\pi T)^2 + (\varepsilon_k - \varepsilon_F)^2 \right].$$
(21)

Výpočet integrálu tu nebudeme reprodukovať a uspokojíme sa s konštatovaním výsledku. Odvodenie čitateľ nájde v dodatku A práce P. Morel and P. Nozières, Phys. Rev. **126**, 1909 (1962). Pri nulovej teplote je však výpočet elementárny. Zavedením premenných $\xi = \varepsilon - \varepsilon_F$ totiž pre $\xi_k > 0$ dostaneme

$$\int_{-\infty}^{0} d\xi_p \int_{0}^{\infty} d\xi_{p'} \int_{0}^{\infty} d\xi_{k'} \delta(\xi_{k'} + \xi_{p'} - \xi_k - \xi_p) = \int_{0}^{\infty} d\xi_p \int_{0}^{\infty} d\xi_{p'} \int_{0}^{\infty} d\xi_{k'} \delta(\xi_p + \xi_{p'} + \xi_{k'} - \xi_k) = \int_{0}^{\xi_k} d\xi_p \int_{0}^{\xi_k - \xi_p} d\xi_{p'} = \frac{1}{2} \xi_k^2$$

Rovnica (19) ukazuje, že ak teplota je nulová, potom pravdepodobnosť rozptylu elektrónu za jednotku času $\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}}$ klesá k nule pri približovaní hybnosti **k** k Fermiho ploche, t.j. v limite $\varepsilon_k \to \varepsilon_F$. Podľa Heisenbergovho princípu neurčitosti však konečná doba života častíc znamená konečnú neurčitosť ich energie $\delta \varepsilon_{\mathbf{k}} \sim \frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}}$. Ale pretože $\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto (\varepsilon_k - \varepsilon_F)^2$, neurčitosť energie elektrónov v tesnej blízkosti Fermiho plochy bude zaručene menšia, než ich excitačná energia $\varepsilon_k - \varepsilon_F$. Jednočasticové excitácie s malou excitačnou energiou sú teda dobre definované. Toto pozorovanie je základom **Landauovej teórie Fermiho kvapalín**, ktorá hovorí, že nízkoenergetické excitačné spektrum kovov sa napriek existencii silných coulombovských interakcií medzi elektrónmi podobá na spektrum neinteragujúceho elektrónového plynu.

Na druhej strane, výsledok $\frac{1}{\tau(\varepsilon_F)} \propto T^2$ znamená, že teplotne závislá časť odporu kovu pri nízkych teplotách je úmerná $T^{2,35}$ V kovoch so silnými elektrón-elektrónovými interakciami bol tento výsledok experimentálne potvrdený. Pri vysokých teplotách je príspevok od elektrón-elektrónových interakcií k rozptylu elektrónov obvykle zanedbateľný voči rozptylu elektrónov na fonónoch, o ktorom budeme hovoriť neskôr.

³⁵Tu je namieste istá opatrnosť. Pri rozptyle elektrónov z počiatočných stavov k a p do koncových stavov k' a p' sa prúd zmení o $\mathbf{v}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{v}_{\mathbf{p}'} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{p}}$. Dá sa ukázať, že pri výpočte transportného relaxačného času rolu faktora $1 - \cos \theta$ (pozri prednášku 4) hrá faktor $(\mathbf{v}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{v}_{\mathbf{p}'} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{p}})^2$. Pre elektróny s kvadratickým disperzným zákonom však zo zákona zachovania hybnosti $\mathbf{k}' + \mathbf{p}' = \mathbf{k} + \mathbf{p}$ vyplýva $\mathbf{v}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{v}_{\mathbf{p}'} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{p}} = 0$, čiže elektrón-elektrónové rozptyly v takomto prípade nespôsobujú odpor. Avšak pre elektróny s realistickými disperznými zákonmi je odpor konečný.

Cvičenia

1. Odhadnite parameter r_s pre plazmu vodivostných elektrónov medi a pre dvojrozmerný elektrónový plyn, v ktorom bol objavený kvantový Hallov jav (pozri cvičenia k prednáške 3).

2. Tieniacu dĺžku k_s^{-1} porovnajte so vzdialenosťou medzi elektrónmi $r_0.$

3. Ako sa zmení výraz (17) pre dielektrickú funkciu elektrónového plynu s koncentráciou n, ak namiesto teplôt $T \ll \varepsilon_F$ budeme skúmať vysoké teploty $T \gg \varepsilon_F$? Ako sa zmení tieniaca dĺžka?

4. Pri konečných teplotách musíme okrem energetických škál $\frac{\hbar^2}{mr_0^2}$ a $\frac{e^2}{\epsilon_0 r_0}$ zohľadniť aj teplotu T. V dvojrozmernom fázovom priestore (r_0, T) načrtnite oblasti, kde dominujú jednotlivé škály. Ktorá oblasť zodpovedá klasickej slabo viazanej plazme?

5. Energetické straty nabitej častice letiacej s (veľkou) rýchlosťou v cez elektrónovú plazmu si možno predstaviť ako postupné odovzdávanie kvánt hybnosti do plazmy. Dá sa ukázať, že pravdepodobnosť odovzdania kvanta hybnosti $\hbar \mathbf{q}$ za jednotku času, $\frac{1}{\tau_{\mathbf{q}}}$, je úmerná $\frac{1}{q^2} \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \mathbf{v} \cdot \mathbf{q})} \right]$. Pomocou vzťahu 17 ukážte, že výraz pre $\frac{1}{\tau_{\mathbf{q}}}$ preto možno interpretovať ako Fermiho zlaté pravidlo pre rozptyl na dlhovlnnom plazmóne.

6. Vo formalizme druhého kvantovania dokážte výsledok (18). Využite, že interakcia $V^{s}(\mathbf{r})$ je párna.

7 Wignerov, Mottov a Hubbardov prechod kov-izolant

V tejto prednáške ukážeme, že podobne ako systém atómov alebo molekúl, aj systém elektrónov ("elektrónová hmota") sa pri zmene pomeru medzi potenciálnou a kinetickou energiou môže nachádzať v rôznych fázach. V predošlej prednáške sme popisovali vlastnosti elektrónovej hmoty v limite slabých interakcií, kedy elektróny vytvárajú plynnú fázu. V tejto prednáške budeme skúmať elektrónovú hmotu v limite silných interakcií. Ukážeme, že radikálnym dôsledkom silných elektrón-elektrónových interakcií je lokalizácia elektrónov. Fázy s lokalizovanými elektrónmi sú nevodivé, t.j. ide o izolanty. Preskúmame tri príbuzné, ale nie totožné typy prechodu kov-izolant.

Wignerov prechod kov-izolant

V tomto odstavci popíšeme prechod kov-izolant v modeli želé. V predošlej prednáške sme ukázali, že coulombovské interakcie medzi elektrónmi možno chápať ako malú poruchu ku kinetickej energii, ak je plyn elektrónov dostatočne hustý. Ak je plyn elektrónov riedky, máme do činenia s opačnou situáciou: kinetická energia je malou poruchou ku coulombovskej energii. V takejto situácii je prirodzené očakávať, že elektrónová hmota skryštalizuje. V nasledujúcom výklade budeme prezentovať odhad energie základného stavu kryštalickej fázy elektrónov, tzv. **Wignerovho kryštálu**.

Skúmajme pohyb jedného elektrónu vo Wignerovom kryštáli. Polygonálnu elementárnu bunku kryštálu, v ktorej je skúmaný elektrón uväznený, nahradíme guľou s rovnakým objemom a polomer tejto gule označíme r_0 . Vnútri tejto gule sa skúmaný elektrón hýbe v homogénne rozloženom kladnom náboji iónového pozadia s celkovou veľkosťou e. Keďže každá polygonálna elementárna bunka nesie nulový celkový náboj, budeme ďalej pre jednoduchosť predpokladať, že mimo skúmanej gule je celková nábojová hustota identicky nulová, pozri obrázok 13.



Obr. 13: Vľavo: kladne nabitá guľová dutina vnútri nenabitého pozadia, zobrazeného šráfovaním. Vpravo: elektrostatický potenciál homogénne nabitej gule.

Energiu základného stavu kryštálu pripadajúcu na jeden elektrón $\frac{E}{N}$ odhadneme ako celkovú energiu skúmanej gule. Tá pozostáva z coulombovskej energie iónového pozadia ε_{ii} , t.j. energie homogénne nabitej gule s polomerom r_0 , a energie ε elektrónu pohybujúceho sa v potenciáli generovanom pozadím, čiže $\frac{E}{N} = \varepsilon_{ii} + \varepsilon$.

Pri výpočte coulombovskej energie i
ónového pozadia ε_{ii} si najprv uvedomíme, že elektrostatický potenciál homogénne nabitej gule s celkovým nábojom
ea polomerom r_0 je
 $\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{1}{2}(3 - \frac{r^2}{r_0^2})$ pre $r < r_0$
a $\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{r_0}{r}$ pre $r > r_0$, kde
 $\phi_0 = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_0}$.³⁶ Energiu i
ónového pozadia potom môžeme počítať nasledovne:

$$\varepsilon_{ii} = \frac{e}{2} \int d^3 \mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) n = 2\pi n e \int_0^{r_0} dr r^2 \phi(r) = \frac{3}{5} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} = \frac{1.2}{r_s} \varepsilon_B,$$

kde v poslednej rovnosti sme použili tzv. **atómové jednotky**, t.j. dĺžku meriame v jednotkách Bohrovho polomeru a_B a energiu v jednotkách ε_B , pozri dodatok.



Obr. 14: Energia základného stavu modelu želé ako funkcia r_s . Plná čiara: energia plynnej fázy v priblížení Hartreeho-Focka (23). Čiarkovaná čiara: odhad energie Wignerovho kryštálu (22).

Energiu ε dostaneme ako energiu základného stavu elektrónu, ktorý je popísaný hamiltoniánom

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - e\phi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2\mathbf{r}^2 - \frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0r_0}$$

kde druhý výraz platí pre $r < r_0$. Teda, až na konštantu, hamiltonián možno interpretovať ako súčet harmonických oscilátorov v smeroch x, y a z s rovnakými frekvenciami $\omega_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3 m}$. Ak predpokladáme, že vlnová funkcia elektrónu je s dobrou presnosťou lokalizovaná vnútri gule s polomerom r_0 ,³⁷ potom energia základného stavu elektrónu bude daná vzťahom

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\hbar\omega_0 - \frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} = \left[\frac{3}{r_s^{3/2}} - \frac{3}{r_s}\right]\varepsilon_B$$

Preto náš odhad celkovej energie $\frac{E}{N} = \varepsilon_{ii} + \varepsilon$ základného stavu modelu želé vo fáze Wignerovho kryštálu pripadajúca na jeden elektrón dáva

$$\frac{E}{N\varepsilon_B} = -\frac{1.8}{r_s} + \frac{3}{r_s^{3/2}}.$$
(22)

Na druhej strane, v III.7 odvodíme nasledovný výsledok pre energiu základného stavu plynnej fázy modelu želé v priblížení Hartreeho-Focka:

$$\frac{E}{N\varepsilon_B} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s}.$$
(23)

Všimnime si, že coulombovská interakčná energia, t.j. člen úmerný $\frac{1}{r_s}$, má nižšiu hodnotu v kryštalickej fáze ako v plynnej fáze. Na obr. 14 porovnávame odhad energie Wignerovho kryštálu (22) s energiou coulombovského plynu v priblížení Hartreeho-Focka (23). Ako sa dalo čakať, energia Wignerovho kryštálu je pri veľkých r_s nižšia než energia coulombovského plynu. Keďže priesečník oboch kriviek sa

³⁶Tento výsledok najťahšie odvodíme výpočtom elektrického poľa **E** vo vzdialenosti r pomocou Gaussovej vety a uvážením, že $\mathbf{E} = -\nabla \phi$.

³⁷Tento predpoklad je splnený pre $r_s \gg 1$, pozri cvičenia.

nachádza v oblasti $r_s \sim 1$, ani jednému z odhadov tu nemožno veriť. Podľa numerických simulácií je Wignerov kryštál stabilný iba pre $r_s > 106$, pozri napr. IV.9.³⁸

Mottov prechod kov-izolant

V tomto odstavci preskúmame elektrické vlastnosti kremíka dopovaného fosforom; tento systém budeme označovať Si:P. Fosfor je atóm s o jednotku väčším počtom protónov aj elektrónov ako kremík. Pri malej koncentrácii fosforu je rozumné študovať jediný prímesný atóm fosforu v ideálnej kremíkovej mriežke. V I.19 sme ukázali, že (obálková) vlnová funkcia pre nadbytočný elektrón vytvorí vodíku podobný viazaný stav okolo prímesného atómu s efektívnym Bohrovým polomerom (pozri dodatok)

$$a_B^* = \frac{m\epsilon_s}{m^*} a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_s\hbar^2}{m^*e^2} \approx 3.2 \times 10^{-9} \,\mathrm{m},$$

kde $\epsilon_s \approx 12$ je statická relatívna permitivita nedopovaného kremíka a $m^* \approx 0.2m$ je efektívna hmotnosť elektrónov vo vodivostnom páse.³⁹ Pri dostatočne nízkych koncentráciách fosforu je preto systém Si:P izolujúci, t.j. v limite nízkych teplôt jeho odpor diverguje. Experimenty ukazujú, že pri zvyšovaní koncentrácie fosforu zostáva Si:P pri nízkych teplotách izolujúcim až po kritickú koncentráciu $n_c \approx 3.7 \times 10^{24} \text{m}^{-3}$. Pri nadkritických koncentráciách fosforu sa Si:P správa ako kov, t.j. systém je vodivý aj v limite nízkych teplôt. Prechod medzi izolujúcim a kovovým stavom systému Si:P nazývame **Mottovým prechodom**. V ďalšom výklade objasníme Mottov prístup k prechodu kov-izolant v Si:P. Alternatívny pohľad na Mottov prechod prezentujeme v III.9.

Skúmajme kovovú fázu s (veľkou) koncentráciou elektrónov n. Ak tienenie elektrónovým plynom dopovaných elektrónov popíšeme v Thomasovom-Fermiho priblížení a ak naviac uvážime tienenie vnútornými elektrónmi, pre statickú relatívnu permitivitu dostaneme

$$\epsilon_{\parallel}(q,0) = 1 + \alpha^{\text{core}} + \frac{\omega_p^2}{v_s^2 q^2},$$

kde $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m^*\epsilon_0}$ a $v_s = \frac{\hbar k_F}{\sqrt{3}m^*}$ sú parametre popisujúce plyn dopovaných vodivostných elektrónov. Ak ďalej uvážime, že statická relatívna permitivita nedopovaného kremíka je $\epsilon_s = 1 + \alpha^{\text{core}}$, dielektrickú funkciu môžeme zapísať v tvare $\epsilon_{\parallel}(q,0) = \epsilon_s \left(1 + \frac{k_s^2}{q^2}\right)$, kde

$$k_s^2 = \frac{\omega_p^2}{\epsilon_s v_s^2} = 4\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{n^{1/3}}{a_B^*} \approx 3.939 \frac{n^{1/3}}{a_B^*}.$$
(24)

V tomto priblížení teda podľa prednášky 6 atóm fosforu generuje yukawovský tienený potenciál. Preto (efektívny obálkový) hamiltonián pre pohyb vodivostného elektrónu v tienenom poli prímesného atómu má tvar

$$H_{\rm imp} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} e^{-k_s r}.$$

Pre veľké koncentrácie prímesí (a teda aj vodivostných elektrónov) je tieniaci vlnový vektor k_s veľký a pôsobenie prímesných atómov na vodivostné elektróny je slabé. V takom prípade bude možné vplyv prímesných atómov zahrnúť poruchovou teóriou.

Pri znižovaní koncentrácie vodivostných elektrónov n tieniaci vlnový vektor k_s klesá. Mott navrhol, že prechod z kovovej do izolujúcej fázy sa realizuje pri takej koncentrácii elektrónov, pri ktorej sa základný stav Schrödingerovej rovnice $H_{imp}\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r})$ pre obálkovú vlnovú funkciu vodivostného elektrónu mení z delokalizovaného stavu pri veľkých n na lokalizovaný stav pri malých n. Numerickým riešením možno ukázať, že základný stav tejto Schrödingerovej rovnice sa mení z delokalizovaného na lokalizovaný pri kritickej hodnote tienenia $k_s a_B^* = 1.19$. Ak použijeme výraz (24) na odhad tieniaceho parametra k_s , dostaneme nasledovný odhad kritickej koncentrácie n_c :

$$n_c \approx \frac{0.0465}{(a_B^*)^3} = 1.4 \times 10^{24} \,\mathrm{m}^{-3}$$

³⁸Pre úplnosť spomeňme, že podľa numerických simulácií má v oblasti $50 < r_s < 106$ feromagnetický kov nižšiu energiu než paramagnetický kov, pozri napr. IV.9.

³⁹Pre jednoduchosť predpokladáme izotrópny disperzný zákon okolo jediného minima vodivostného pásu.

Tento výsledok je v rozumnej zhode s experimentom, najmä ak si uvedomíme, že sme okrem iného použili približný opis tienenia a neuvážili sme vplyv náhodnosti rozloženia prímesných atómov. Táto náhodnosť by mala viesť k dodatočnej (Andersonovej) lokalizácii elektrónov.

Hubbardov prechod kov-izolant

V predchádzajúcom príklade dopovaného kremíka pri lokalizácii elektrónov hrajú úlohu nielen elektrónelektrónové interakcie, ale aj neusporiadanosť. V tejto časti ukážeme, že aj v dokonalých kryštáloch možno pozorovať javy analogické k Wignerovej kryštalizácii v modeli želé. Základnou požiadavkou je pritom súmerateľnosť počtu vodivostných elektrónov N a počtu atómových buniek \mathcal{N} , t.j. podiel N/\mathcal{N} sa má dať písať ako podiel malých celých čísel. V našich úvahách sa obmedzíme na prípad $N = \mathcal{N}$, t.j. predpokladáme, že na každú elementárnu bunku pripadá 1 elektrón. Ďalej sa pre jednoduchosť obmedzíme na prípad, kedy vodivostný pás vzniká preskokmi medzi jediným typom Wannierových orbitálov, t.j. na každú elementárnu bunku pripadá jediný Wannierov orbitál.



Obr. 15: Vľavo: kryštálová štruktúra materiálu La₂CuO₄. Kryštál je tvorený vrstvami s chemickým zložením LaO/CuO₂/LaO s celkovými nábojmi na bunku +/2-/+. Meď je zobrazená plnými, kyslík prázdnymi a lantán prečiarknutými guľôčkami. V strede: štiepenie 5× degenerovanej hladiny 3d v kubickom a tetragonálnom poli. Vpravo: Pohľad zhora na rovinu CuO₂. Do polovice obsadený pás vzniká delokalizáciou $3d_{x^2-y^2}$ orbitálov medi.

Podľa štandardnej teórie kovov by nami študovaný prípad mal byť zakaždým kovom, pretože vodivostný pás je zaplnený presne do polovice. Existujú však materiály, ktoré spĺňajú naše predpoklady, a napriek tomu sú to izolanty.⁴⁰ Ako učebnicový príklad možno študovať materiál La₂CuO₄ (pozri obrázok 15), ktorého dopovaním vzniká vysokoteplotná supravodivosť. Pásovú štruktúru tohto materiálu možno predpovedať na základe jednoduchých chemických úvah: lantán bude v stave La³⁺, ktorého elektrónová štruktúra je totožná s inertným plynom Xe. Podobne kyslík bude v stave O^{2-} totožnom s inertným plynom Ne. Z elektrickej neutrality potom vyplýva, že meď bude v stave Cu^{2+} , t.j. v elektrónovej konfigurácii 3d⁹. Vo vákuu by energia všetkých piatich d-orbitálov medi bola rovnaká. V kryštáli však majú jednotlivé d-orbitály rôzne energie. Jeden z nich, obvykle označovaný ako orbitál $d_{x^2-y^2}$, má najvyššiu energiu. Zvyšné štyri d-orbitály majú nižšiu energiu a sú plne obsadené, t.j. je v nich osem z deviatich d-elektrónov medi. Posledný, deviaty d-elektrón, obsadzuje orbitál $d_{x^2-y^2}$.

Teda v každej jednotkovej bunke La₂CuO₄ máme jeden vodivostný orbitál typu $d_{x^2-y^2}$, pričom na každú bunku pripadá práve jeden vodivostný elektrón. Pás, ktorý vzniká tunelovaním elektrónov medzi jednotlivými orbitálmi typu $d_{x^2-y^2}$, by teda mal byť do polovice obsadený. La₂CuO₄ je však izolant so zakázaným pásom zhruba 1.5 eV.

V ďalšom výklade ukážeme, ako elektrón-elektrónové interakcie môžu lokalizovať elektróny v polovične zaplnenom páse. Označme energiu tunelovania elektrónov medzi susednými Wannierovými orbitálmi vodivostného pásu ako t. Energiu coulombovského odpudzovania dvoch elektrónov so spinmi hore a dole, ktoré sa nachádzajú v tom istom orbitáli, označme U. Coulombovské odpudzovanie medzi elektrónmi v rôznych orbitáloch bude omnoho menšie než U a v našich úvahách ho môžeme zanedbať.⁴¹

Študujme najprv prípad $t \gg U$. Vtedy sú všetky coulombovské interakcie slabé a možno ich zahrnúť pomocou poruchovej teórie. Tento prípad zodpovedá takmer neinteragujúcim elektrónom, preto je

 $^{^{40}{\}rm Magnetick\acute{e}}$ izolanty, o ktorých sme hovorili v I.24,25, sú typickým príkladom takýchto materiálov.

 $^{^{41}}$ V presnejšej teórii by sme takéto interakcie mohli zahrnúť neskôr pomocou poruchovej teórie. Keby sme však študovali iné súmerateľ né zaplnenia ako $N = \mathcal{N}$, museli by sme interakcie na dostatočne dlhé vzdialenosti zahrnúť do teórie od samého začiatku.

ANTIEFPOMACHET

						MANTIFEROMAGNET			
	VIR	TUALNE	E SKAKAME EL	EKT	RENOV	1	Ĵ,	Ť	1
FACIATOK	T	J.	1 =ARIATOR	1	1	1	v	1	¥
1.00.1.00.0		Y	CAC MICK	1	¥	¥	T	L	T
MEDHISTAV	0	11	MEDTISTAY	0	TV	~	1	2	L
KONIEC	1	1	KONUER	1	~	1 •	V	1	v
~	1	v	11 Advance	V	1.	L	1	J	7

Obr. 16: Obrázok vľavo ukazuje dva možné typy kvantových fluktuácií, pri ktorých elektróny z počiatočného stavu s dvojicou obsadených susedných orbitálov $|\uparrow,\downarrow\rangle$ prejdú cez medzistav s párom efektívnych nábojov +e a -e do stavu $|\uparrow,\downarrow\rangle$ (ľavý stĺpec), alebo $|\downarrow,\uparrow\rangle$ (pravý stĺpec). Vpravo je zobrazená antiferomagnetická konfigurácia spinov na štvorcovej mriežke.

výsledný stav kovový.

V limite $U \gg t$ budú elektróny prednostne minimalizovať potenciálnu energiu, čiže (ak celkom zanedbáme kinetickú energiu, t.j. tunelovanie medzi orbitálmi) v základnom stave bude v každom orbitáli práve jeden elektrón. Aby v takomto systéme tiekol prúd, je potrebné presunúť aspoň jeden elektrón z jeho orbitálu do susedného orbitálu. Pri takejto operácii vzniknú dva nabité objekty: v orbitáli, do ktorého elektrón skočil, bude efektívny náboj -e oproti stavu s jedným elektrónom. Naopak v orbitáli, z ktorého elektrón vyskočil, bude efektívny náboj +e. Po aplikovaní vonkajšieho elektrického poľa sa efektívne náboje +e a -e môžu voľne hýbať cez kryštál a teda kryštál môže viesť prúd.

Teraz preskúmame energiu ΔE potrebnú na vytvorenie voľných nábojov +e a -e. Na vytvorenie dvojnásobne obsadeného orbitálu treba dodať energiu U, ale na druhej strane možnosť skákania efektívnych nábojov +e a -e medzi rôznymi orbitálmi znižuje energiu stavu s voľnými nábojmi oproti základnému stavu bez voľných nábojov o αt , kde α je číselný koeficient rádu 1, ktorý odhadneme v III.7. Preto na vznik vodivého stavu je potrebné dodať energiu

$$\Delta E = U - \alpha t.$$

Táto energia musí pochádzať od aplikovaného poľa. Pri striedavých aplikovaných poliach bude teda skúmaný materiál (v jednofotónovom priblížení) vodivý pre striedavé prúdy s frekvenciou $\omega > \omega_c = \Delta E/\hbar$, kým pre prúdy s frekvenciou $\omega < \omega_c$ bude materiál izolujúci. Pri klasifikácii materiálov na kovy a izolanty nás však zaujíma ich vodivosť v limite $\omega \to 0$. V bode prechodu medzi kovovým a izolujúcim stavom teda musí platiť $\Delta E = 0$, t.j. prechod nastane pri $U_c = \alpha t$. Takýto prechod nazývame **Hubbardovým prechodom**.

Magnetický stav Mottovho-Hubbardovho izolantu

Skúmajme pre konkrétnosť magnetický stav materiálu La₂CuO₄. Ide o vrstevnatý materiál, ktorý si v prvom priblížení možno predstaviť ako sadu izolovaných CuO₂ rovín, v ktorých atómy medi vytvárajú štvorcovú mriežku. V izolujúcom stave máme v každom orbitáli typu $d_{x^2-y^2}$ presne 1 elektrón. Treba si však uvedomiť, že v kryštáli s \mathcal{N} bunkami existuje $2^{\mathcal{N}}$ stavov s akceptovateľným rozložením elektrónov, pretože na každom bode mriežky môže byť elektrón so spinom hore alebo dole. Ak úplne zanedbáme tunelovanie t medzi susednými Wannierovými orbitálmi, potom všetkých $2^{\mathcal{N}}$ stavov má tú istú energiu. Ak však pripustíme konečné hodnoty t, potom elektróny môžu virtuálne tunelovať do susedného orbitálu a vzápätí sa vrátiť naspäť, pozri obrázok 16. Keď že spomenuté procesy sa skladajú z dvoch tunelovacích procesov, takéto procesy treba popísať v druhom ráde poruchovej teórie, kde za neporušený hamiltonián berieme coulombovské odpudzovanie elektrónov (U-člen) a za poruchu berieme tunelovanie elektrónov, čiže kinetickú energiu (t-člen). V kvantovej mechanike sa však ukazuje, že korekcia druhého rádu k energii základného stavu vždy znižuje energiu základného stavu. Teda spomedzi $2^{\mathcal{N}}$ všetkých spinových konfigurácií budú energeticky zvýhodnené tie konfigurácie, v ktorých je možný maximálny počet virtuálnych preskokov. Ale preskoky sú možné iba medzi susednými orbitálmi s opačne orientovanými spinmi.⁴² Preto sú obvykle Mottove-Hubbardove izolanty antiferomagnetické, pozri obrázok 16 a IV.1. To je aj prípad materského materiálu vysokoteplotných supravodičov.

Cvičenia

1. Odhadnite amplitúdu kvantových kmitov elektrónov vo Wignerovom kryštáli okolo rovnovážnych polôh. Ukážte, že

⁴²Pre susedné orbitály s rovnobežnými spinmi nie sú preskoky možné kvôli Pauliho vylučovaciemu princípu.

naša analýza platí iba pre $r_s\gg 1.$

2. Potenciálnu energiu $\frac{1}{2}m\omega_0^2\mathbf{r}^2$ pre elektrón v guľatej bunke Wignerovho kryštálu nahraďte výrazom $\frac{1}{2}m\omega_0^2\mathbf{r}^2(1-\frac{\mathbf{r}^2}{2r_0^2})$. Overte, že normálový gradient takéhoto potenciálu na povrchu bunky je nulový. V prvom ráde poruchovej teórie nájdite korekciu k energii ΔE spôsobenú anharmonicitou a ukážte, že $\frac{\Delta E}{N\varepsilon_B} = -\frac{\text{const}}{r_s^2}$. Nájdite hodnotu číselnej konštanty.

3. Podľa numerických simulácií Wignerov kryštál elektrónov je typu bcc. Nájdite vzdialenosti špeciálnych bodov na povrchu Wignerovej-Seitzovej bunky od jej stredu. Výsledky porovnajte s parametrom r_0 plynu s rovnakou hustotou.

4. Základný stav Hubbardovho modelu pre dva susedné mriežkové body 1 a 2 (pozri III.6) je pre t = 0 štvornásobne degenerovaný. Nájdite, ako konečná hodnota t sníme túto degeneráciu v druhom ráde poruchovej teórie podľa t, pozri IV.1. Ukážte, že toto rozštiepenie popisuje efektívny spinový hamiltonián $H = J\left(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \frac{1}{4}\right)$ a nájdite hodnotu antiferomagnetickej výmennej interakcie J.

5. Aké usporiadanie spinov očakávate v základnom stave Wignerovho kryštálu, ak ide o kryštál typu bcc? Načrtnite priebeh entropie a merného tepla ako funkcie teploty v limite nízkych teplôt.

6. Nech vodivostný pás bcc mriežky vzniká delokalizáciou jediného Wannierovho orbitálu na bunku. Predpokladajte, že v kryštáli s \mathcal{N} atómami je prítomných $N = \frac{N}{2}$ elektrónov. Zohľadnite odpudzovanie U dvoch elektrónov v jedinom Wannierovom orbitáli, odpudzovanie V dvoch elektrónov v susedných orbitáloch, ako aj amplitúdu tunelovania t medzi susednými orbitálmi. Popíšte základný stav v limite $U, V \gg t$. Aké magnetické usporiadanie očakávate?

8 Interakcia elektrónov s fonónmi

V tejto prednáške najprv ukážeme, že kmitajúca mriežka pôsobí ako rozptylové centrum pre elektróny. Podľa zákona akcie a reakcie teda aj elektróny pôsobia na kmity mriežky. V druhej časti prednášky ukážeme, ako sa zmení energia systému elektrónov a fonónov, pokiaľ väzbu medzi nimi zahrnieme do druhého rádu poruchovej teórie. Vo zvyšku prednášky preskúmame dôsledky konečnej elektrónfonónovej väzby. Ukážeme, že v prítomnosti elektrón-fonónovej interakcie sa zmenia disperzné zákony elektrónov aj fonónov.

Amplitúda rozptylu elektrónov na fonónoch

Pre jednoduchosť skúmajme kryštál s jednoatómovou bázou. Nech $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ je okamžitá výchylka atómu v mriežkovom bode \mathbf{R} . Skúmajme interakciu elektrónov z jediného blochovského pásu s poľom výchyliek $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$. Predpokladajme, že celková potenciálna energia elektrónu je súčtom jeho interakcií so všetkými atómami. Nech energia elektrónu v bode \mathbf{r} v poli atómu nachádzajúceho sa v bode \mathbf{X} je $U(\mathbf{r} - \mathbf{X})$. Označme $\delta V(\mathbf{r})$ zmenu potenciálnej energie elektrónu v bode \mathbf{r} v prítomnosti (okamžitého) poľa výchyliek $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$. Do prvého rádu vo výchylke $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ potom platí⁴³

$$\delta V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \left[U(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}}) - U(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \approx \sum_{\mathbf{R}} \left(-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\mathbf{r} - \mathbf{R}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{R}}$$

Potenciál $\delta V(\mathbf{r})$ predstavuje odchýlku od dokonalej periodicity. Jej dôsledkom je možnosť rozptylu elektrónu zo stavu popísaného Blochovou vlnou $|\mathbf{k}\rangle$ do stavu $|\mathbf{k}'\rangle$. Amplitúda takéhoto rozptylu je daná maticovým elementom⁴⁴

$$\langle \mathbf{k}' | \delta V | \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \int d^3 \mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

V teórii kmitov mriežky sa ukazuje,⁴⁵ že pole výchyliek $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ možno vyjadriť ako súčet normálnych módov indexovaných vlnovým vektorom \mathbf{q} a vetvou s = 1, 2, 3, ktorých amplitúdy sa dajú vyjadriť

 $^{^{43}}$ Náš výraz pre $\delta V(\mathbf{r})$ je zjednodušený, pretože výchylka atómu v bode \mathbf{R} zmení vlnové funkcie všetkých elektrónov. Z Hartreeho-Fockových rovníc preto vyplýva, že potenciálna energia elektrónu pochádzajúca od interakcie s atómami sa zmení aj pre atómy $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$. Naviac, naša formula predpokladá, že pole atómu je stále rovnaké, bez ohľadu na výchylku atómu. Zanedbávame pritom možné deformácie atómov, ku ktorým by mohlo dôjsť pri ich vychýlení z rovnovážnych polôh.

 $^{^{44}}$ V tejto prednáške sa obmedzujeme na štúdium rozp
tylov vnútri jediného blochovského pásu. Vo všeobecnom prípade by sme mali pripustiť, že elektrón sa pod vplyvom interakcie s kmitmi mriežky rozp
tyľuje zo stavu $|n\mathbf{k}\rangle$ do stavu $|n'\mathbf{k}'\rangle$, kd
en,n' sú pásové indexy.

⁴⁵Špeciálny prípad kmitov jednorozmernej mriežky možno nájsť v I.10. Všeobecný prípad sa diskutuje v prednáške Štruktúra a mechanické vlastnosti tuhých látok. Poznámky možno nájsť aj na mojej stránke v časti FTL2, Klasická teória kmitov mriežky.

pomocou kreačných a anihilačných operátorov $a_{\mathbf{q}s}^{\dagger}$ a $a_{\mathbf{q}s}$:

$$\mathbf{u}_{\mathbf{R}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}s}}} (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^{\dagger}) \mathbf{e}_{\mathbf{q}s} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}.$$

Predpokladali sme, že mriežka pozostáva z \mathcal{N} buniek, hmotnosť atómov je M a mód $\mathbf{q}s$ s frekvenciou $\omega_{\mathbf{q}s}$ je charakterizovaný polarizačným vektorom $\mathbf{e}_{\mathbf{q}s}$. Zároveň sme vylúčili príspevky (akustických) módov s $\mathbf{q} = 0$, pretože tieto módy sa redukujú na posunutie kryštálu ako celku. My však skúmame kryštál v pokoji.



Obr. 17: Vľavo: Feynmanove diagramy pre emisiu a absorpciu fonónu. Vpravo: procesy, pre ktoré počiatočná hybnosť elektrónu \mathbf{k} leží v 1. Brillouinovej zóne a konečná hybnosť $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ v nej neleží, nazývame umklapp procesmi, na rozdiel od tzv. normálnych procesov, kedy obe hybnosti ležia v 1. Brillouinovej zóne. Aj pri umklapp procesoch sa stačí obmedziť na štúdium 1. Brillouinovej zóny, ak konečnú hybnosť $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ posunieme o (vhodne zvolený) vektor \mathbf{K} recipročnej mriežky.

Dosaď me výraz pre $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ do vzťahu pre amplitúdu rozptylu elektrónov. Tak dostaneme

$$\langle \mathbf{k}' | \delta V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}s}}} (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^{\dagger}) \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \int d^3 \mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left(-\mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Ak využijeme Blochovu vetu v tvare $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ a $\psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, pozri cvičenia k prednáške 1, môžeme ďalej písať

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \int d^3 \mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left(-\mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}} \int d^3 \mathbf{r} \,\psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left(-\mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

kde integrál na pravej strane je nezávislý od **R**. Ak ďalej použijeme výsledok $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} = \mathcal{N}\sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{p},\mathbf{K}}$, kde **K** sú vektory recipročnej mriežky (pozri I.8), dostaneme odtiaľto kinematickú podmienku pre rozptyl

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K},\tag{25}$$

kde \mathbf{K} je (ľubovoľný) vektor recipročnej mriežky. Pre amplitúdu rozptylu pre kinematicky dovolené rozptylové procesy teda dostávame výraz

$$\langle \mathbf{k}' | \delta V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^{\dagger}), \qquad (26)$$

kde sme zaviedli väzobnú konštantu popisujúcu interakcie elektrónov s fonónmi

$$g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{s} = \mathcal{N}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}s}}}\int d^{3}\mathbf{r}\,\psi_{\mathbf{k}'}^{*}(\mathbf{r})\left(-\mathbf{e}_{\mathbf{q}s}\cdot\frac{\partial U}{\partial\mathbf{r}}\right)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).\tag{27}$$

Vzťahy (25,26, 27) sú hlavnými výsledkami tohto odstavca. Vzťah (26) hovorí, že elektrón z Blochovho stavu $|\mathbf{k}\rangle$ môže s váhou $g^s_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ absorbovať fonón v stave $\mathbf{q}s$, resp. emitovať fonón v stave $-\mathbf{q}s$. Výsledkom oboch takýchto procesov je prechod elektrónu do stavu $|\mathbf{k}'\rangle$, pričom sa podľa (25) v rozptylovom procese musí zachovať **kvázihybnosť**, pozri obrázok 17. Teda, hoci fonón nenesie mechanickú hybnosť (pozri I.10), v rozptylových procesoch sa správa, akoby niesol kvázihybnosť.⁴⁶ Ak pracujeme v tzv. rozšírenej zóne, t.j. ak vlnové vektory neobmedzujeme na prvú Brillouinovu zónu, potom môžeme všetky **K** položiť rovné nule, pretože stavy $|\mathbf{k}\rangle$ a $|\mathbf{k} + \mathbf{K}\rangle$ sú ekvivalentné. Ak však pracujeme iba v 1. Brillouinovej zóne, potom rozptylové procesy typu "umklapp" (ide o tie procesy, kedy hybnosť rozptýleného elektrónu $\mathbf{k} \pm \mathbf{q}$ leží mimo 1. Brillouinovej zóny) musíme popísať konečnou hodnotou \mathbf{K} .⁴⁷ V ďalšom výklade budeme používať symetriu funkcie $(g^s_{\mathbf{k},\mathbf{k}'})^* = g^s_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$, pozri cvičenia.

Odhad väzobnej konštanty $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^s$ v kove pre roztyl na dlhovlnných akustických fonónoch Veľkosť $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^s$ odhadneme nahradením Blochových funkcií rovinnými vlnami $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\nu}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Integráciou per partes vo vzťahu (27) dostaneme

$$g_{\mathbf{q}}^{s} = -i \frac{U_{\mathbf{q}}}{v_{0}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}s}}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \mathbf{q},\tag{28}$$

kde $U_{\mathbf{q}} = \int d^3 \mathbf{r} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ je Fourierova komponenta atomárneho potenciálu a v_0 je objem jednotkovej bunky kryštálu. Zaviedli sme tiež prenesenú hybnosť $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ a zjednodušené označenie $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^s = g_{\mathbf{q}}^s$. Všimnime si, že vďaka faktoru $\mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \mathbf{q}$ v tomto modeli existuje nenulová väzba medzi elektrónmi a fonónmi len pre pozdĺžne fonóny, t.j. pre jedinú vetvu $s = \parallel$.

Ak teraz budeme predpokladať, že potenciál $U(\mathbf{r})$ v kove je odtienený zhruba na atomárnej vzdialenosti a teda má veľkosť ~ U v objeme ~ v_0 , potom v dlhovlnnej limite $qa \ll 1$ (kde a je mriežková konštanta) dostaneme odhad Fourierovej komponenty $U_0 \sim Uv_0$. Pre veľkosť väzobnej konštanty g_q^{\parallel} v dlhovlnnej limite tak dostaneme odhad

$$|g_q^{\parallel}| \sim U \sqrt{\frac{\hbar q}{M v_{\parallel}}},\tag{29}$$

kde v_{\parallel} je rýchlosť pozdĺžneho zvuku. Všimnime si, že väzobná konštanta g_q^{\parallel} má rozmer energie a je intenzívnou veličinou (nezávislou od objemu \mathcal{V} kryštálu). V ďalšom výklade bude dôležité, že pre $q \to 0$ platí $|g_q^{\parallel}| \propto \sqrt{q}$, teda väzba medzi elektrónmi a akustickými fonónmi vymizne. Tento výsledok je prirodzený, pretože fonóny v tejto limite kryštál nedeformujú.

Systematická zoológia elektrón-fonónových väzieb

O interakcii medzi elektrónmi a fonónmi existuje bohatá literatúra, v ktorej ľahko možno zablúdiť. V tomto odstavci sa pokúsime o klasifikáciu rôznych typov väzby v dlhovlnnej limite.

Akustické fonóny. Deformáciu kryštálu dlhovlnnými akustickými fonónmi je výhodné opisovať pomocou (pomaly sa meniaceho v priestore) tenzora deformácie u_{ij} . Nenulový tenzor deformácie môže implikovať nenulové vnútorné elektrické pole **E**, pričom pre kartézske zložky platí $u_{ij} = \sum_k d_{ijk} E_k$, kde d_{ijk} je tzv. piezoelektrický tenzor. Väzba medzi elektrónmi a akustickými fonónmi v nepiezoelektrických materiáloch s $d_{ijk} = 0$ sa kvalitatívne líši od výsledkov pre piezoelektrické materiály s $d_{ijk} \neq 0$, preto oba prípady preskúmame oddelene.

V materiáloch s $d_{ijk} = 0$ sa obvykle predpokladá, že zmena energie elektrónov je $\sum_{ij} D_{ij} u_{ij}$, kde D_{ij} sú tzv. deformačné potenciály. Keďže pre fonón s vlnovým vektorom q a amplitúdou u je $u_{ij} \propto qu$, dostávame odtiaľ to $|g_q^s| \propto q^{1/2}$ pre pozdĺžne aj priečne módy, v zhode s výsledkom (29). Deformačné potenciály súvisiace so zmenou objemu $\sum_i u_{ii}$ sú obvykle väčšie než potenciály pre šmykové deformácie, preto obvykle dominuje väzba s pozdĺžnymi fonónmi, ktoré modulujú hustotu, opäť v zhode s výsledkom (29).

V piezoelektrických materiáloch s $d_{ijk} \neq 0$ možno elektrické pole pre fonón s vlnovým vektorom q a amplitúdou u odhadnúť ako $E \propto qu$. Preto väzobná energia (úmerná elektrostatickému potenciálu $\varphi \propto u$) škáluje ako $g_q \propto q^{-1/2}$, teda väzba na dlhovlnné fonóny (pozdĺžne aj priečne) je výrazne silnejšia než v materiáloch s $d_{ijk} = 0$.

⁴⁶Ak by sme namiesto elektrónu skúmali neutrón a jeho interakciu s kmitmi mriežky, jeho rozptyl by bol opäť popísaný vzťahmi (26) a (27). Zákon zachovania kvázihybnosti sme použili pri diskusii nepružného rozptylu v kryštáloch v I.11.

⁴⁷ Všimnime si, že v kryštáli sú kinematicky dovolené napríklad aj také umklapp procesy, pri ktorých elektrón pôvodne smerujúci doprava po absorpcii fonónu idúceho doprava napokon smeruje doľava (pozri obrázok 17). Vďaka tomu sa hybnosť v zviazanej sústave elektrónov a fonónov nezachováva (keďže sa odovzdáva kryštálu ako celku) a napríklad elektrický odpor môže nadobúdať konečnú hodnotu.

Optické fonóny. V iónových kryštáloch možno väzbu medzi elektrónmi a pozdĺžnymi optickými fonónmi odhadnúť pomocou (28). Keďže v izolujúcich kryštáloch iónový potenciál $U(\mathbf{r})$ nie je tienený, v takomto prípade $U_q \propto q^{-2}$, čo spolu s $\omega_{\mathbf{q}} = \text{const}$ vedie k tzv. Fröhlichovej interakcii $g_q \propto q^{-1}$, ktorá je singulárna v limite $q \to 0$ (viac detailov čitateľ nájde v III.9). Čo sa týka interakcií optických fonónov s elektrónmi vo všetkých ostatných prípadoch (nepolárne kryštály a/alebo tienené interakcie a/alebo priečne módy), Yu a Cardona na str. 135 uvádzajú, že ich možno popísať deformačným potenciálom.

Energia zviazaného systému elektrónov a fonónov

Skúmajme energiu zviazaného systému elektrónov a fonónov s hamiltoniánom $H = H_0 + H_{\text{int}}$, kde H_0 je hamiltonián neinteragujúcich elektrónov a fonónov a H_{int} je elektrón-fonónová interakcia. Nech H_{int} je malou poruchou k neinteragujúcemu systému. Vtedy možno elektrón-fonónová interakciu zahrnúť pomocou poruchovej teórie. Skúmajme teda vlastný stav hamiltoniánu H_0 , ktorý je zadaný rozdeľovacou funkciou pre elektróny $f_{\mathbf{k}\sigma}$ a rozdeľovacou funkciou pre fonóny $N_{\mathbf{q}s}$. V III.8 ukazujeme, že do druhého rádu v elektrón-fonónovej interakcii H_{int} pre energiu tohto stavu platí:

$$E = \sum_{\mathbf{k}\sigma} f_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}s} \left(N_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{q}\neq 0,s} \left[|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{s}|^{2} \frac{f_{\mathbf{k}\sigma}(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma})N_{\mathbf{q}s}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}+\hbar\omega_{\mathbf{q}s}} + |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{s}|^{2} \frac{f_{\mathbf{k}\sigma}(1-f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma})(N_{\mathbf{q}s}+1)}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}-\hbar\omega_{\mathbf{q}s}} \right]. \quad (30)$$

Prvé dva členy predstavujú energiu voľných elektrónov a fonónov. Posledný člen je dôsledkom elektrónfonónových interakcií. Príspevok úmerný $N_{\mathbf{q}s}$ pochádza od procesov, v ktorých je fonón $\mathbf{q}s$ v rozptylovom procese pohltený. Príspevok úmerný $N_{\mathbf{q}s} + 1$ pochádza od rozptylov spojených s emisiou fonónu. Všimnime si, že tento príspevok môže byť nenulový aj v systémoch bez fonónov. $N_{\mathbf{q}s} + 1$ interpretujeme ako súčet stimulovanej emisie (t.j. emisie úmernej $N_{\mathbf{q}s}$) a spontánnej emisie. S podobným prípadom sa stretneme aj pri štúdiu luminiscencie v prednáške 11.

Vplyv fonónov na elektróny

Teraz ukážeme, že v prítomnosti konečnej elektrón-fonónovej interakcie sa spektrum elektrónov v kove zmení. Hovoríme o renormalizácii disperzného zákona v dôsledku interakčných efektov. Pre jednoduchosť sa obmedzíme na prípad T = 0, t.j. budeme predpokladať, že $N_{\mathbf{q}s} = 0$. Energiu $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}\sigma}$ elektrónu v stave $\mathbf{k}\sigma$ nad Fermiho plochou (t.j. pre $k > k_F$) budeme definovať pomocou prírastku celkovej energie δE pri zvýšení počtu elektrónov $\delta f_{\mathbf{k}\sigma}$ o jednotku:

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\delta E}{\delta f_{\mathbf{k}\sigma}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}, s} \left| g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s \right|^2 \left[\frac{1 - f_{\mathbf{k}'}^0}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}s}} - \frac{f_{\mathbf{k}'}^0}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}s}} \right],$$

kde sme využili symetriu $\omega_{\mathbf{q}s} = \omega_{-\mathbf{q}s}$ a namiesto všeobecnej distribučnej funkcie sme zobrali $f_{\mathbf{k}\sigma} = f_{\mathbf{k}}^0$. Podobne možno postupovať aj pre $k < k_F$, kedy naopak vyberáme elektrón zo študovaného systému.



Obr. 18: Vľavo: geometria typického rozptylového procesu medzi stavmi **k** a **k**' v blízkosti Fermiho plochy. Vpravo: porovnanie disperzných zákonov pre voľné elektróny (čiarkovaná krivka) a pre elektróny naviazané na fonóny (plná krivka).

Odteraz budeme predpokladať, že energia častíc na Fermiho ploche je nulová,⁴⁸ t.j. $\varepsilon_{k_F} = 0$. V našich výpočtoch sa budeme zaujímať o elektróny blízko Fermiho plochy, pretože, ako sme ukázali

 $^{^{48}}$ Takáto voľba je v literatúre obvyklá, pretože v grandkánonickom formalizme energiu častíc $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ nahrádzame kombi-

napríklad v I.12 a I.18, všetky nízkoenergetické vlastnosti kovov sú určované práve týmito elektrónmi. Keďže fonónové energie sú obvykle malé oproti Fermiho energii, veľké príspevky k renormalizácii energie (t.j. malé menovatele) dostaneme iba vtedy, keď aj vlnový vektor \mathbf{k}' je blízko Fermiho plochy. V takom prípade je užitočné sumu cez \mathbf{k}' nahradiť integrálom podobne ako v (20), t.j.

$$\frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{\mathbf{k}'} = N(0)v_0 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \int d\varepsilon',$$

kde $d\Omega$ je element priestorového uhla v hybnostnom priestore. Predpokladali sme pritom, že na študovanej energetickej škále možno hustotu elektrónových stavov $N(\varepsilon)$ nahradiť jej hodnotou na Fermiho ploche N(0). Tak dostaneme

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + N(0)v_0 \sum_{s} \int \frac{d\Omega}{4\pi} |g^s(\theta)|^2 \left[\int_0^\infty \frac{d\varepsilon'}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon' - \hbar\omega_s(\theta)} - \int_{-\infty}^0 \frac{d\varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_s(\theta)} \right].$$

Predpokladali sme pritom pre jednoduchosť, že elektrónový disperzný zákon je izotrópny, a teda že Fermiho plocha má tvar gule s polomerom k_F . Naviac, keďže **k** aj **k'** ležia blízko Fermiho plochy a teda ich dĺžky možno aproximovať ako k_F , veľkosť prenesenej hybnosti $q = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}|$ možno odhadnúť iba z rozptylového uhla θ medzi **k** a **k'** zo vzťahu $q = 2k_F \sin(\theta/2)$, pozri obrázok 18. Predpokladali sme tiež, že frekvencia fonónového módu s závisí len od dĺžky q (a nie od smeru) vektora **q**, a preto ω_s je iba funkciou rozptylového uhla θ .

Po explicitnom integrovaní cez ε' dostaneme výraz pre **renormalizovanú energiu elektrónov**⁴⁹

$$\left|\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + N(0)v_0 \sum_{s} \int \frac{d\Omega}{4\pi} |g^s(\theta)|^2 \ln \left| \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_s(\theta)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_s(\theta)} \right|.$$
(31)

Výraz (31) predstavuje hlavný výsledok tohto odstavca. Označme typickú fonónovú frekvenciu ω_0 . Analýza disperzného zákona elektrónov (31) sa zjednoduší v dvoch limitných prípadoch:

Veľké elektrónové energie $\varepsilon_{\mathbf{k}} \gg \hbar \omega_0$.

V tomto prípade elektróny síce nie sú v bezprostrednej blízkosti Fermiho energie, ale keďže Fermiho energia ε_F je obvykle omnoho väčšia ako Debyeova energia $\hbar\omega_0$, stále môžeme predpokladať, že elektróny sa nachádzajú blízko Fermiho plochy, a teda odvodenie výsledku (31) ostáva v platnosti. Taylorovým rozvojom pravej strany (31) do 1.rádu podľa $\frac{\hbar\omega_s(\theta)}{\varepsilon_k}$ sa rovnica (31) zjednoduší na tvar $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = (1 - \alpha_{\mathbf{k}})\varepsilon_{\mathbf{k}}$, kde

$$\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{2N(0)v_0}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} |g^s(\theta)|^2 \, \hbar\omega_s(\theta) \sim \frac{U^2}{\varepsilon_F M v_{\parallel}^2} \frac{\hbar^2 v_{\parallel}^2 \langle q^2 \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}.$$

V rádovom odhade sme použili výraz pre hustotu stavov $N(0) = \frac{3n}{4\varepsilon_F}$ (pozri napr. I.12) a zjednodušený model pre väzobnú konštantu (29). Predpokladali sme tiež, že $nv_0 \sim 1$ a strednú hybnosť prenesenú v rozptylovom procese sme označili $\langle q^2 \rangle = 4k_F^2 \langle \sin^2(\theta/2) \rangle$.

Teraz ukážeme, že v limite $\varepsilon_{\mathbf{k}} \gg \hbar\omega_0$ platí $\alpha_{\mathbf{k}} \ll 1$, čiže zmenu spektra elektrónov možno zanedbať. Prenesenú hybnosť odhadneme ako $\langle q^2 \rangle \sim k_F^2$. Keďže v typických kovoch je polomer Fermiho plochy k_F porovnateľný s rozmerom Brillouinovej zóny, odtiaľto dostaneme $\langle \hbar^2 v_{\parallel}^2 q^2 \rangle \sim \hbar^2 \omega_0^2$. Ak zároveň uvážime, že $\varepsilon_{\mathbf{k}} \gg \hbar\omega_0$, dostaneme nerovnosť $\alpha_{\mathbf{k}} \ll \frac{U^2}{\varepsilon_F M v_{\parallel}^2}$. Pri odhade veľkosti výrazu na pravej strane tejto nerovnosti použijeme Bohmov-Staverov výsledok (pozri napr. IV.5) pre rýchlosť pozdĺžneho zvuku v kove

$$M v_{\parallel}^2 \sim \varepsilon_F.$$
 (32)

Ak budeme naviac predpokladať, že všetky elektrónové energie sú rádovo rovnaké, t.j. $U \sim \varepsilon_F$, dostaneme napokon $\frac{U^2}{\varepsilon_F M v_{\parallel}^2} \sim 1$, teda dôkaz je hotový.

náciou $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$, kde μ je chemický potenciál, ktorý je pri T = 0 totožný s Fermiho energiou. Pripomíname, že energia je zakaždým definovaná až na aditívnu konštantu.

⁴⁹Integrály ce
z ε' divergujú pri $|\varepsilon'| \to \infty$. Táto oblasť je však nefyzikálna, pretože výraz pr
e $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ bol odvodený za predpokladu, že
 ε' sa nachádza blízko Fermiho plochy. Integračné hranic
e $\pm\infty$ preto musíme zameniť za $\pm\Lambda$, kd
e Λ je energetická škála, ktorá je veľká oproti fonónovým energiám, ale stále malá oproti
 Fermiho energii. Pokiaľ sa zaujímame o stavy elektrónov s energiami $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ nanajvýš por
ovnateľnými s fonónovým energiami, potom ľahko nahliadneme, že výsledok pre $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ i
ba slabo závisí od voľby Λ .

Malé elektrónové energie $\varepsilon_{\mathbf{k}} \ll \hbar \omega_0$.

V tomto prípade možno výraz (31) Taylorovým rozvojom pravej strany do 1.rádu podľa $\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar\omega_s(\theta)}$ zjednodušiť na tvar $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = (1 - \lambda)\varepsilon_{\mathbf{k}}$, kde sme zaviedli bezrozmernú konštantu elektrón-fonónovej väzby λ , ktorá hrá dôležitú úlohu napr. v teórii supravodivosti (pozri cvičenia):

$$\lambda = 2N(0)v_0 \sum_{s} \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{|g^s(\theta)|^2}{\hbar\omega_s(\theta)} \sim \frac{U^2}{\varepsilon_F M v_{\parallel}^2}.$$
(33)

Fermiho vlnový vektor k_F je daný iba počtom elektrónov, a preto ostáva nezmenený aj v prítomnosti nenulovej elektrón-fonónovej interakcie. Renormalizáciu disperzného zákona v blízkosti Fermiho plochy teda môžeme interpretovať ako renormalizáciu Fermiho rýchlosti $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = v_F^*(k - k_F)$ alebo renormalizáciu hmotnosti $v_F^* = \frac{\hbar k_F}{m^*}$. Naše výpočty teda ukazujú, že $\frac{m^*}{m} = \frac{1}{1-\lambda}$. Keď že na odvodenie tohto výsledku sme použili poruchovú teóriu, výsledok platí iba pre $\lambda \ll 1$.⁵⁰

Ako možno interpretovať zmenu efektívnej hmotnosti elektrónov? Obvykle sa tento výsledok interpretuje nasledovne. Hmotnosť m je hmotnosťou elektrónu vo vákuu, alebo tzv. "holého elektrónu". Na druhej strane, hmotnosť m^* je hmotnosťou elektrónu naviazaného na kmity mriežky, ktorý si možno predstaviť ako holý elektrón a s ním spojený "fonónový oblak", t.j. deformáciu mriežky v blízkosti elektrónu. Systém "holý elektrón + fonónový oblak" nazývame "oblečeným elektrónom", alebo kvázičasticou. V tomto obraze, keďže elektrón si so sebou nesie fonónový oblak, je prirodzené očakávať, že jeho zotrvačná hmotnosť je väčšia. Iný pohľad na tú istú skutočnosť je taký, že elektrón sa musí pretláčať cez mriežku, a preto je efektívne ťažší.

Doba života elektrónov

Ďalším dôsledkom konečnej väzby medzi elektrónmi a fonónmi je konečnosť doby života elektrónov: elektrón pripravený povedzme v stave **k** nad Fermiho plochou s energiou $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ môže emitovať (alebo absorbovať) fonón a skončiť v stave $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$. V III.8 analyzujeme väzbu medzi elektrónmi v kove a pozdĺžnymi fonónmi a ukazujeme, že pri nulovej teplote pre dobu života elektrónu platí $\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto \varepsilon_{\mathbf{k}}^{3}$. Ďalej sa dá ukázať, že (v tom istom modeli) pre dobu života elektrónu na Fermiho energii pri konečnej teplote platí $\frac{1}{\tau} \propto T^{3}$. Tento výsledok je relevantný pri analýze teplotnej závislosti odporu kovov pri nízkych teplotách, kedy (spomedzi všetkých fonónových módov) dominuje rozptyl na akustických fonónoch. V III.8 ukážeme, že po zohľadnení transportného faktora $1 - \cos \theta$ (pozri prednášku 4) pre príspevok rozptylu na fonónoch k transportnému relaxačnému času pri nízkych teplotách $T \ll \hbar\omega_0$ platí $\frac{1}{\tau^{\text{tr}}} \propto T^5$.

Vplyv elektrónov na fonóny

Energiu $\hbar \tilde{\omega}_{qs}$ fonónového módu qs v interagujúcom systéme budeme definovať pomocou prírastku celkovej energie systému δE pri zvýšení počtu fonónov v systéme δN_{qs} o jednotku:

$$\hbar \tilde{\omega}_{\mathbf{q}s} = \frac{\delta E}{\delta N_{\mathbf{q}s}} = \hbar \omega_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[|g^s_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}|^2 \frac{f_{\mathbf{k}\sigma}(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}s}} + |g^s_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}|^2 \frac{f_{\mathbf{k}\sigma}(1-f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}s}} \right].$$

Výraz pre $\hbar \tilde{\omega}_{\mathbf{q}s}$ možno zjednodušiť, ak v druhom príspevku k renormalizačnému členu urobíme zámenu sumačnej premennej $\mathbf{k} \to \mathbf{k} + \mathbf{q}$ a ak využijeme symetriu $|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s|^2 = |g_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^s|^2$. Ak sa naviac obmedzíme na rovnovážne rozdelenie elektrónov $f_{\mathbf{k}\sigma} = f_{\mathbf{k}}^0$ pri teplote T = 0, dostaneme

$$\hbar \tilde{\omega}_{\mathbf{q}s} = \hbar \omega_{\mathbf{q}s} - \frac{2}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} \left| g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s \right|^2 \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 - f_{\mathbf{k}}^0}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}s}} \approx \hbar \omega_{\mathbf{q}s} - \left| g_{\mathbf{q}}^s \right|^2 \chi(\mathbf{q},\omega_{\mathbf{q}s}),$$

kde sme zaviedli tzv. elektrónovú polarizovateľ nosť $\chi(\mathbf{q},\omega) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 - f_{\mathbf{k}}^0}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega}$. Keďže fonónové energie sú omnoho menšie ako elektrónové, pre konečné **q** obvykle stačí uvažovať tzv. statickú elektrónovú polarizovateľnosť $\chi(\mathbf{q}, 0)$. Pre izotrópny systém s disperzným zákonom $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$ sa explicitným výpočtom dá ukázať, že funkcia $\chi(\mathbf{q}, 0)$ s rastúcim q monotónne klesá. Pri $q = 2k_F$ je tento pokles nekonečne rýchly, čo sa pri dostatočne silnej elektrón-fonónovej väzbe môže prejaviť ako tzv. Kohnova anomália disperzného zákona fonónov pri $q = 2k_F$. Napríklad v olove, ktoré má silnú elektrón-fonónovú väzbu, bola táto anomália experimentálne pozorovaná.

Výraz pre renormalizáciu spektra fonónov možno zapísať v tvare $\hbar \tilde{\omega}_{\mathbf{q}s} = \hbar \omega_{\mathbf{q}s} (1 - \xi_{\mathbf{q}s})$, kde $\xi_{\mathbf{q}s} = \chi(\mathbf{q}, \omega_{\mathbf{q}s}) \frac{|g_{\mathbf{q}}^s|^2}{\hbar \omega_{\mathbf{q}s}}$ je bezrozmerná väzobná konštanta pre mód **q**s. Presnejšia analýza renormalizácie spektra fonónov vedie k výsledku

 $^{^{50}}$ Napríklad v olove však λ nadobúda hodnotu medzi 1.2 a 1.7, pozri T. Keller et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 225501 (2006). Vďaka tzv. Migdalovej vete možno zviazaný elektrón-fonónový problém študovať v podstate presne aj v tomto prípade, pozri IV.10. V takto vylepšenej teórii dostaneme výsledok $\frac{m^*}{m} = 1 + \lambda$, ktorý sa však pre $\lambda \ll 1$ zhoduje s nami odvodeným výsledkom.

 $\hbar \tilde{\omega}_{\mathbf{q}s} = \hbar \omega_{\mathbf{q}s} \sqrt{1 - 2\xi_{\mathbf{q}s}}$, ktorý sa však v limite slabej väzby $\xi_{\mathbf{q}s} \ll 1$ redukuje na náš výsledok. Pre $\xi_{\mathbf{q}s} > 1/2$ sa frekvencia fonónového módu $\mathbf{q}s$ stáva imaginárnou, t.j. faktor $e^{-i\tilde{\omega}_{\mathbf{q}s}t}$ v čase rastie. To znamená, že pri príliš silných interakciách medzi elektrónmi a fonónmi dochádza k spontánnej deformácii (tzv. **Peierlsovej nestabilite**) mriežky.

Ďalším (menej dramatickým) dôsledkom elektrón-fonónovej väzby je jej príspevok ku konečnej dobe života fonónov. Napríklad v IV.6 ukazujeme, ako zo zmeny tlmenia ultrazvuku po prechode do supravodivého stavu možno získať informáciu o supravodivom systéme elektrónov.

Cvičenia

1. Ukážte, že väzobná funkcia má nasledovnú symetriu: $(g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^s)^* = g_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^s$. Návod: využite vlastnosti polarizačných vektorov $(\mathbf{e}_{\mathbf{q}s})^* = \mathbf{e}_{-\mathbf{q}s}$ a symetriu $\omega_{\mathbf{q}s} = \omega_{-\mathbf{q}s}$.

2. Ukážte, že väzba medzi elektrónmi a fonónmi je úmerná faktoru $\left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$. Návod: vo všeobecnom prípade ukážte pomocou (27) úmernosť faktoru $M^{-1/4}$. Väzbu s dlhovlnnými fonónmi (29) prepíšte pomocou Bohmovej-Staverovej formuly (32) na tvar $|g_q^{\parallel}| \sim U\left(\frac{q}{k_F}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$.

3. Overte výraz (33) pre bezroz
mernú väzobnú konštantu λ a skontrolujte jej rádový od
had.

4. Bezrozmernú konštantu popisujúcu renormalizáciu elektrónov možno zapísať ako súčet prispevkov jednotlivých fonónových módov, $\lambda = \sum_s \lambda_s$. Aký je vzťah medzi λ_s a bezrozmernými konštantami ξ_{qs} popisujúcimi renormalizáciu fonónov? V akom prípade môže pre fonónový mód platiť $\lambda_s > \frac{1}{2}$? Návod: najprv ukážte, že v dlhovlnnej limite platí $\chi(\mathbf{q}, 0) = 2N(0)v_0$.

5. Pojem kvázičastice je relevantný aj pre systémy s coulombovskými interakciami. Čo hrá rolu fonónového oblaku v coulombovskom plyne?

9 Dielektrická funkcia kryštálov. Clausiova-Mossottiho formula

V prednáškach I.21,22 sme študovali optické vlastnosti izotrópnych materiálov. Naviac sme zanedbali priestorovú závislosť elektrického poľa svetelnej vlny, pretože vlnová dĺžka svetla je obvykle omnoho väčšia než mikroskopické dĺžky. Napokon, nerozlišovali sme medzi tzv. makroskopickým (t.j. priestorovo spriemerovaným) elektrickým poľom a reálne existujúcim poľom v materiáli. V tejto prednáške budeme optickú odozvu materiálov analyzovať bez týchto zjednodušení.

Symetrie dielektrického tenzora

Zložka vektora polarizácie $P_i(\mathbf{r}, t)$ v bode \mathbf{r} v čase t vo všeobecnosti závisí od hodnôt elektrického poľa vo všetkých bodoch v predchádzajúcich časoch. Ak predpokladáme, že skúmaný systém je homogénny⁵¹ a v čase sa nemení, potom bude platiť

$$P_i(\mathbf{r},t) = \epsilon_0 \int d^3 \mathbf{R} \int_0^\infty d\tau a_{ij}(\mathbf{R},\tau) E_j(\mathbf{r}-\mathbf{R},t-\tau),$$

kde $a_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$ meria odozvu zložky *i* polarizácie na zložku *j* elektrického poľa v čase o τ skoršom v mieste posunutom o **R**. V tejto prednáške používame Einsteinovu sumačnú konvenciu, t.j. podľa opakujúcich sa indexov (v danom prípade ide o kartézsku súradnicu *j*) sa sumuje.

Ak teraz budeme predpokladať harmonický časopriestorový priebeh elektrického poľa, t.j. $E_j(\mathbf{r}, t) = E_{j0}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}$, potom pre elektrickú indukciu $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ dostaneme jednoduchý algebraický vzťah

$$D_i(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) E_j(\mathbf{r}, t),$$

kde sme zaviedli tzv. relatívnu permitivitu alebo ekvivalentne dielektrickú funkciu

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega) = \delta_{ij} + \int d^3 \mathbf{R} \int_0^\infty d\tau a_{ij}(\mathbf{R},\tau) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} + i\omega\tau}.$$
(34)

⁵¹Pripomíname, že polarizácia je hustota dipólov. Naše predpoklady sú očividne splnené v plynoch a kvapalinách. V ideálnom kryštáli musíme pod $P_i(\mathbf{r}, t)$ rozumieť napríklad hustotu dipólov stredovanú cez elementárnu bunku. Keby sme chceli vybudovať teóriu platnú aj v röntgenovskej oblasti spektra, t.j. keby sme chceli popísať braggovské odrazy, museli by sme namiesto funkcie $a_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$ závislej iba od rozdielu súradníc uvažovať o funkcii $a_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{R}, \tau)$ závislej jednak od súradníc \mathbf{r} miesta, kde meriame polarizáciu, ako aj od súradníc $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ miesta s budiacim poľom.

Stojí pritom za zmienku, že pre všeobecné (t.j. nie harmonické) časopriestorové priebehy vzťah medzi **D** a **E** nemožno redukovať na algebraický vzťah. Pripomíname tiež, že z faktu, že v (34) vystupuje integrácia iba cez kladné časy (t.j. že odozva **P** na príčinu **E** je kauzálna), vyplývajú tzv. Kramersove-Kronigove vzťahy pre funkciu odozvy $\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega)$, pozri I.21. Napokon, dielektrický tenzor $\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega)$ je komplexný. Reálna zložka popisuje odozvu vo fáze s budiacim poľom, kým imaginárna zložka popisuje odozvu posunutú o $\pi/2$ voči budiacemu poľu, pozri I.21.

Keďže koeficient úmernosti medzi reálnymi veličinami $a_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$ je reálny, komplexným združením definičnej rovnice (34) pre $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$ ľahko overíme nasledovnú symetriu dielektrického tenzora:

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega)^* = \epsilon_{ij}(-\mathbf{q},-\omega). \tag{35}$$

Na druhej strane, pomocou Kubovej formuly možno ukázať (pozri III.10), že pre systémy invariantné voči otočeniu času (T-invariantné systémy) platí

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega)^* = \epsilon_{ji}(\mathbf{q},-\omega), \qquad \text{T-invariantné systémy.}$$
(36)

Ak naviac predpokladáme, že študovaný systém je invariantný voči priestorovej inverzii (*P*-invariantné systémy), potom bude platiť $\alpha_{ij}(-\mathbf{R}, \tau) = \alpha_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$. V takomto prípade dostaneme ďalšiu podmienku

$$\epsilon_{ij}(-\mathbf{q},\omega) = \epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega),$$
 P-invariantné systémy. (37)

V systémoch so symetriou voči časovej aj priestorovej inverzii teda platí

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega) = \epsilon_{ji}(\mathbf{q},\omega)$$
 T a P-invariantné systémy. (38)

Optické frekvencie

Funkcia odozvy $a_{ij}(\mathbf{R},\tau)$ vystupujúca v definičnom vzťahu (34) pre dielektrickú funkciu zbiera informáciu o elektrickom poli z typických vzdialeností R_0 a časov τ_0 . Pri optických (a nižších) frekvenciách je dĺžka vlny (aspoň stovky nanometrov) obvykle omnoho väčšia než (obvykle mikroskopická) dĺžková škála R_0 , t.j. $qR_0 \ll 1$ a podľa definičného vzťahu (34) preto $\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega) \approx \epsilon_{ij}(0,\omega)$. Pri diskusii o optických vlastnostiach preto obvykle pracujeme s dielektrickým tenzorom $\epsilon_{ij}(0,\omega)$, pre ktorý podľa (35) vo všeobecnosti platí $\epsilon_{ij}(0,\omega)^* = \epsilon_{ij}(0,-\omega)$. V *T*-invariantných systémoch je podľa (35, 36) optický dielektrický tenzor párny, t.j. $\epsilon_{ij}(0,\omega) = \epsilon_{ji}(0,\omega)$. Vo zvyšku tejto prednášky budeme závislosť dielektrického tenzora od **q** zanedbávať (okrem odstavca o optickej aktivite).

Neumannov princíp

Nech S je priestorovou symetriou študovaného kryštálu, ako napríklad rotácia alebo zrkadlenie. Potom S možno jednoznačne určiť zadaním matice S_{ij} , ktorá popisuje transformáciu súradnicových osí zo starých hodnôt x_j na nové hodnoty \tilde{x}_i , $\tilde{x}_i = S_{ij}x_j$. V maticovom zápise môžeme písať $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{S}\mathbf{x}$. Obmedzíme sa pritom na skúmanie transformácií nemeniacich dĺžku vektorov, preto žiadame, aby matica \mathbf{S} bola ortogonálna, t.j. $\mathbf{S}^T \mathbf{S} = \mathbf{1}$. Všetky veličiny E_i , ktoré sa transformujú ako súradnice, t.j. pre ktoré platí $\widetilde{E}_i = S_{ij}E_j$ alebo maticovo $\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{S}\mathbf{E}$, nazývame vektormi. Príkladom vektorovej veličiny je napríklad elektrické pole. Aplikujme teraz operáciu symetrie na vzťah $D_i = \epsilon_{ij}E_j$, čiže maticovo $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$. Na jednej strane, keďže D_i je vektor, môžeme písať $\widetilde{\mathbf{D}} = \tilde{\epsilon} \mathbf{E} = \mathbf{S}\epsilon \mathbf{S}^T \mathbf{S} \mathbf{E} = \mathbf{S}\epsilon \mathbf{S}^T \mathbf{\tilde{E}}$. Ale v zrotovanej súradnicovej sústave musí zároveň platiť $\widetilde{\mathbf{D}} = \tilde{\epsilon} \mathbf{E}$. Porovnaním oboch výrazov pre $\widetilde{\mathbf{D}}$ dostaneme vzťah medzi dielektrickými tenzormi v oboch sústavách $\tilde{\epsilon} = \mathbf{S}\epsilon \mathbf{S}^T$, alebo v explicitnom zápise po zložkách

$$\widetilde{\epsilon_{ij}} = S_{ik} S_{jl} \epsilon_{kl}. \tag{39}$$

Všetky veličiny, ktoré sa transformujú podľa (39), nazývame tenzormi (druhého rádu).

Podľa všeobecného tzv. **Neumannovho princípu** sa pri operácii symetrie fyzikálne vlastnosti systému nesmú zmeniť. Tento princíp je viac-menej očividný (neplatí však, ak dôjde k spontánnemu narušeniu symetrie). V našom prípade teda musí pre všetky operácie symetrie platiť rovnosť

 $\widetilde{\epsilon_{ij}} = \epsilon_{ij},$ pre všetky operácie symetrie.

Túto rovnosť možno použiť na zjednodušenie tvaru dielektrického tenzora v kryštáloch. Napríklad:

(i) nech kryštál je invariantný voči rotáci
i $R(z,90^\circ)$ okolo osizo 90° popísanej maticou

$$R(z,90^{\circ}) = \left(\begin{array}{rrr} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array}\right).$$

Potom v zrotovanej súradnicovej sústave platí $\tilde{\epsilon}_{22} = R_{2k}R_{2l}\epsilon_{kl} = \epsilon_{11}$. Ale keďže podľa predpokladu je $R(z, 90^{\circ})$ operáciou symetrie kryštálu, musí byť $\tilde{\epsilon}_{22} = \epsilon_{22}$. Preto dôsledkom symetrie $R(z, 90^{\circ})$ je symetria $\epsilon_{22} = \epsilon_{11}$.

(ii) nech kryštál je invariantný voči zrkadleni
u ${\cal M}(yz)$ voči rovine yz popísanému maticou

$$M(yz) = \left(\begin{array}{rrrr} -1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{array}\right),$$

potom v zrkadlovo symetrickej súradnicovej sústave platí $\tilde{\epsilon}_{12} = M_{1k}M_{2l}\epsilon_{kl} = -\epsilon_{12}$. Zároveň však musí platiť, keď že zrkadlenie M(yz) je symetriou systému, $\tilde{\epsilon}_{12} = \epsilon_{12}$. Preto dôsledkom symetrie M(yz) je symetria $\epsilon_{12} = 0$.

V ďalšom výklade sa pre jednoduchosť obmedzíme na štúdium *T*-invariantných systémov, kedy matica $\epsilon_{ij}(0,\omega)$ je symetrická. Ak sa naviac obmedzíme na takú frekvenčnú oblasť, v ktorej je matica $\epsilon_{ij}(0,\omega)$ rýdzo reálna, potom máme do činenia s reálnou symetrickou maticou. Preto vieme, že existuje ortogonálna transformácia, ktorá tenzor $\epsilon_{ij}(0,\omega)$ zjednoduší na diagonálny tvar:

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0\\ 0 & \epsilon_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}.$$

Inými slovami, pre každý T-invariantný kryštál musí existovať súradnicová sústava, v ktorej je reálny dielektrický tenzor diagonálny. Ľahko sa presvedčíme, že pritom existujú tri možnosti popísané v tabuľke 2.

opticky izotrópne kryštály	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$	kubické kryštály
jednoosé kryštály	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$	tetragonálne, hexagonálne, trigonálne kryštály
dvojosé kryštály	$\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$	ortorombické, monoklinické, triklinické kryštály

Tabuľka 2: Klasifikácia T-invariantných kryštálov podľa optických vlastností. Predpokladáme pritom, že v skúmanej oblasti frekvencií kryštály neabsorbujú svetlo.

Śírenie svetla v anizotrópnych médiách

Predpokladajme, že polia $\mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{B}, \mathbf{H}$ majú harmonický časopriestorový priebeh $\propto e^{i\tilde{\mathbf{q}}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}$, kde $\tilde{\mathbf{q}}$ je komplexný vlnový vektor, ktorého imaginárna zložka popisuje tlmenie vlny (pozri I.21). Maxwellove rovnice pre pole v médiu bez (externých) budiacich nábojov a prúdov sa potom redukujú na tvar

$$\tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{H} + \omega \mathbf{D} = 0, \qquad \tilde{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{D} = 0, \\ \tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{E} - \omega \mathbf{B} = 0, \qquad \tilde{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{B} = 0.$$

Predpokladajme naviac, že študované médium je opísané materiálovými vzťahmi

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j; \qquad B_i = \mu_0 H_i,$$

t.j. zanedbajme magnetickú odozvu, pretože táto je pri optických frekvenciách obvykle malá. Násobením rovnice pre Faradayovu indukciu zľava faktorom $\tilde{\mathbf{q}} \times$ a využitím materiálového vzťahu pre **B** dostaneme $\tilde{\mathbf{q}} \times (\tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{E}) - \mu_0 \omega \tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{H} = 0$. Ak sem namiesto *i*-tej komponenty ($\tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{H}$)_{*i*} dosadíme pomocou rovnice pre posuvný prúd a materiálového vzťahu pre **D** výraz $-\epsilon_0 \omega \epsilon_{ij} E_j$, s využitím identity z vektorovej algebry $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$ nakoniec dostaneme vlnovú rovnicu pre elektrické pole

$$M_{ij}E_j = 0; \qquad M_{ij} = \tilde{q}_i\tilde{q}_j - \tilde{\mathbf{q}}^2\delta_{ij} + \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_{ij}.$$
(40)

Pre úplnosť uveď me, že z Coulombovho zákona $\tilde{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{D} = 0$ vyplýva ďalšia rovnica pre elektrické pole:

$$\epsilon_{ij}\tilde{q}_i E_j = 0. \tag{41}$$

Keďže vlnová rovnica (40) je sadou troch homogénnych lineárnych rovníc pre tri neznáme E_i , netriviálne riešenia existujú iba v prípade, keď determinant matice M_{ij} je nulový. Riešením rovnice $\det(M_{ij}) = 0$ dostaneme pre zadanú frekvenciu ω a zadaný smer vlnového vektora **n** možné veľkosti komplexných vlnových vektorov \tilde{q} .

Dvojlom

Skúmajme šírenie svetla v kryštáli pri fixovanej frekvencii a smere šírenia vlny. Predpokladajme, že dielektrický tenzor ϵ_{ij} je pre skúmanú frekvenciu reálny a kladný. Potom vlnový vektor $\tilde{\mathbf{q}}$ možno nahradiť reálnym vlnovým vektorom **q**.

Pracujme v pravouhlom súradnicovom systéme x, y, z, v ktorom je reálny symetrický tenzor ϵ_{ij} diagonálny. Zdĺhavým, ale priamočiarym výpočtom sa možno presvedčiť, že rovnica $\det(M_{ij}) = 0$ s maticou M_{ij} danou vzťahom (40) je kvadratickou rovnicou pre q^2 , teda pre každý smer šírenia existujú vo všeobecnosti dve priečne polarizované vlny.

Pre jednoduchosť sa ďalej obmedzíme na prípad, kedy sa svetlo šíri povedzme v smere osi x kryštálu. Ľahko nahliadneme, že v tomto špeciálnom prípade je matica M_{ij} diagonálna s prvkami

$$M_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{xx} & 0 & 0\\ 0 & \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{yy} - q^2 & 0\\ 0 & 0 & \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{zz} - q^2 \end{pmatrix}.$$

Existujú dve netriviálne riešenia vlnovej rovnice $M_{ij}E_j = 0$, pre ktoré je zároveň splnená podmienka (41). Pre elektrické pole polarizované v smere osi y dostávame riešenie pri $q = \frac{\omega n_y}{c}$ s indexom lomu $n_y = \sqrt{\epsilon_{yy}}$. Na druhej strane, pre elektrické pole polarizované v smere osi z dostávame riešenie pri $q = \frac{\omega n_z}{c}$ s indexom lomu $n_z = \sqrt{\epsilon_{zz}}$.⁵² Závislosť indexu lomu od polarizácie nazývame dvojlomom. Komplikovanejšími prípadmi dvojlomu, pri ktorých sa svetlo šíri vo všeobecnom smere, sa v tejto prednáške nebudeme zaoberať.

Optická aktivita

Pri analýze optických javov sme doteraz dielektrickú funkciu $\epsilon_{ii}(\mathbf{q},\omega)$ aproximovali jej hodnotou $\epsilon_{ii}(0,\omega)$ pre vlnový vektor $\mathbf{q} = 0$. Teraz preskúmame dôsledky konečnej veľkosti \mathbf{q} . Opäť však zanedbávame absorpciu svetla v materiáli a predpokladáme, že vlnový vektor je reálny. Keďže vektor q je malý, môžeme dielektrický tenzor hľadať Taylorovým rozvojom (34) do 1. rádu podľa ${\bf q}:$

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega) = \epsilon_{ij}(0,\omega) - i\gamma_{ijk}(\omega)q_k; \qquad \gamma_{ijk}(\omega) = \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} \int d^3\mathbf{R}a_{ij}(\mathbf{R},\tau)R_k$$

Všimnime si, že tenzor γ_{ijk} môže byť nenulový iba v materiáloch, ktoré **nemajú centrum inverzie**. Z reálnosti funkcie $a_{ij}(\mathbf{R},\tau)$ vyplýva, že $\gamma^*_{ijk}(-\omega) = \gamma_{ijk}(\omega)$. Na druhej strane, z (predpokladanej) *T*-invariancie (36) vyplýva, že $\gamma^*_{ijk}(-\omega) = \omega$ $-\gamma_{jik}(\omega)$. Porovnaním pravých strán oboch výrazov dostaneme, že musí platiť $\gamma_{ijk}(\omega) = -\gamma_{jik}(\omega)$, teda tenzor $\gamma_{ijk}(\omega)$ je antisymetrický v prvých dvoch indexoch.

V ďalších úvahách budeme pre jednoduchosť predpokladať, že skúmané médium je izotrópne. V takom prípade sa vzťah $D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j$ redukuje na tvar $\mathbf{D} = \epsilon_0 (\epsilon_R \mathbf{E} + i\gamma \mathbf{q} \times \mathbf{E})$, pretože v systéme existujú iba dva význačné smery: \mathbf{E} a **q**.⁵³ Dielektrický tenzor preto musí mať nasledovný tvar:

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega) = \epsilon_R \delta_{ij} - i\gamma \epsilon_{ijk} q_k, \qquad (42)$$

kde ϵ_{ijk} je úplný antisymetrický tenzor rádu 3, pričom $\epsilon_{xyz} = 1$. Veličina γ má rozmer dĺžky; očakávame, že $\gamma q \ll 1$. Z podmienky izotrópnosti vyplýva, že študovaný materiál musí byť alebo kubický kryštál alebo tekutina. V našom výklade sa obmedzíme na štúdium tekutín.

Aby mohla byť hodnota γ nenulová, tekutina nesmie mať centrum inverzie, teda musí obsahovať molekuly, ktoré nemajú centrum inverzie. To však nestačí: molekuly musia byť naviac chirálne. Objekt voláme chirálnym, ak objekt, ktorý z neho dostaneme operáciou inverzie, nemôže byť otočeniami a posunutiami stotožnený s pôvodným objektom.

 $^{^{52}}$ Všimnime si, že okrem tu popísaných riešení v tvare priečnych vĺn má systém rovníc (40,41) aj pozdĺžne riešenie

 $E_x \neq 0$ (t.j. pozdĺžny plazmón), ale iba pri frekvencii, pri ktorej $\epsilon_{xx}(q,\omega) = 0.$ 53 Podobný argument používame v cvičeniach pri konštrukcii dielektrického tenzora v P-invariantných izotrópnych systémoch. Vďaka P-invariancii však v takých systémoch nie je prípustný člen úmerný prvej mocnine q.

Chirálne objekty teda existujú v dvoch modifikáciách s opačnou chiralitou. Typickým príkladom sú pravotočivá a ľavotočivá špirála. Príspevok ku koeficientu γ od molekúl s opačnou chiralitou je opačný. Nenulovú hodnotu γ v tekutinách preto dostaneme iba v prípade, že počty molekúl s opačnými chiralitami sú v tekutine rôzne. Všimnime si, že ak tekutina obsahuje molekuly, ktoré sú síce bez centra inverzie, ale nie sú chirálne, potom sa netriviálne účinky rôzne orientovaných molekúl nevyhnutne navzájom kompenzujú. Preto predpoklad o chiralite molekúl bol kľúčový.

Skúmajme šírenie svetla cez izotrópne opticky akívne médium s dielektrickým tenzorom (42) povedzme v smere osi x, t.j. predpokladajme $\mathbf{q} = (q, 0, 0)$. Potom matica M_{ij} z rovnice (40) nadobudne tvar

$$M_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_R & 0 & 0\\ 0 & \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_R - q^2 & -i\gamma q \frac{\omega^2}{c^2}\\ 0 & i\gamma q \frac{\omega^2}{c^2} & \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_R - q^2 \end{pmatrix}$$

Podmienku $det(M_{ij}) = 0$ pre existenciu netriviálnych riešení možno zapísať v tvare

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R - q^2 + \gamma q\frac{\omega^2}{c^2}\right)\left(\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R - q^2 - \gamma q\frac{\omega^2}{c^2}\right) = 0.$$

Ak predpokladáme, že $\epsilon_R > 0$, potom existujú dva typy riešení pri fixovanej frekvencii ω : vynulovaním prvej zátvorky dostaneme jeden prípustný vlnový vektor $q_+ > 0$ a podobne vynulovaním druhej zátvorky dostaneme druhý prípustný vlnový vektor $q_- > 0$. Indexy lomu pre šírenie zodpovedajúcich vĺn sú

$$n_{\pm} = \frac{cq_{\pm}}{\omega} = \sqrt{\epsilon_R + \left(\frac{\gamma\omega}{2c}\right)^2 \pm \frac{\gamma\omega}{2c}} \approx \sqrt{\epsilon_R} \pm \frac{\gamma\omega}{2c},$$

kde v približnej rovnosti sme predpokladali slabú optickú aktivitu $\gamma \omega \ll c$. Ľahko overíme, že týmto dvom indexom lomu zodpovedajú nasledovné konfigurácie elektrického poľa:

$$M\begin{pmatrix}0\\1\\i\end{pmatrix} = \left(\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R - q^2 + \gamma q\frac{\omega^2}{c^2}\right)\begin{pmatrix}0\\1\\i\end{pmatrix}; \qquad M\begin{pmatrix}0\\1\\-i\end{pmatrix} = \left(\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R - q^2 - \gamma q\frac{\omega^2}{c^2}\right)\begin{pmatrix}0\\1\\-i\end{pmatrix}.$$

To znamená, že šírenie ľavotočivej kruhovo polarizovanej vlny $\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = (0, E, iE)e^{iq+x-i\omega t}$ a pravotočivej kruhovo polarizovanej vlny $\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = (0, E, -iE)e^{iq-x-i\omega t}$ pri tej istej frekvencii popisujú rôzne indexy lomu. Takýto jav sa nazýva **kruhovou dvojfarebnosťou** (anglicky **circular dichroism**). Ako je známe z elementárnej optiky, jedným z dôsledkov kruhovej dvojfarebnosti je optická aktivita, t.j. stáčanie roviny polarizácie lineárne polarizovaného svetla.

Clausiova-Mossottiho formula

V I.22 sme študovali rôzne polarizačné mechanizmy. Postup bol zakaždým⁵⁴ rovnaký: predpokladali sme existenciu lokálnych polarizovateľných objektov a študovali sme strednú hodnotu indukovaného dipólového momentu $\mathbf{p}_{\omega} = \epsilon_0 \gamma_{\omega} \mathbf{E}_{\omega}$, kde γ_{ω} je tzv. **polarizovateľnosť** objektu a treba ju počítať pomocou mikroskopického modelu. Za elektrické pole \mathbf{E}_{ω} , ktoré pôsobí na skúmané polarizovateľné objekty, sme pritom brali tzv. **makroskopické pole** vnútri vzorky, t.j. pole spriemerované cez elementárnu bunku. Vo zvyšku tejto prednášky naše úvahy spresníme tým, že za \mathbf{E}_{ω} vezmeme tzv. **lokálne pole** $\mathbf{E}_{\omega}^{\text{lok}}$, t.j. reálne existujúce pole v mieste polarizovateľného objektu. V III.9 ukazujeme, že medzi makroskopickým poľom \mathbf{E}_{ω} a lokálnym poľom $\mathbf{E}_{\omega}^{\text{lok}}$ v bode vnútri média s aspoň kubickou symetriou platí tzv. **Lorentzov vzťah**

$$\mathbf{E}_{\omega}^{\text{lok}} = \mathbf{E}_{\omega} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}_{\omega}.$$
(43)

Pri výpočte dielektrickej funkcie budeme preto predpokladať, že $\mathbf{p}_{\omega} = \epsilon_0 \gamma_{\omega} \mathbf{E}_{\omega}^{\text{lok}}$. Ak hustotu polarizovateľných objektov označíme *n*, potom vzťah pre susceptibilitu nadobudne tvar

$$\mathbf{P}_{\omega}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \alpha_{\omega}^0 \mathbf{E}_{\omega}^{\text{lok}}(\mathbf{r})$$

kde sme zaviedli elektrickú susceptibilitu $\alpha_{\omega}^0 = n\gamma_{\omega}$, ktorú sme v I.22 počítali pomocou jednoduchých modelov. V makroskopickej teórii však potrebujeme poznať elektrickú susceptibilitu α_{ω} definovanú ako funkciu odozvy na makroskopické pole:

$$\mathbf{P}_{\omega}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \alpha_{\omega} \mathbf{E}_{\omega}(\mathbf{r}).$$

Ak využijeme definičné vzťahy pre α_{ω} a α_{ω}^0 a Lorentzov vzťah (43), pre makroskopickú susceptibilitu α_{ω} dostaneme vyjadrenie pomocou lokálnej susceptibility α_{ω}^0 , čiže tzv. **Clausiovu-Mossottiho formulu**:

$$\alpha_{\omega} = \frac{\alpha_{\omega}^0}{1 - \frac{1}{3}\alpha_{\omega}^0}.$$

⁵⁴Okrem polarizácie voľných elektrónov.

Všimnime si, že v systémoch s malou susceptibilitou $\alpha_{\omega}^0 \ll 1$ platí $\alpha_{\omega} \approx \alpha_{\omega}^0$, t.j. rozdiel medzi lokálnym a makroskopickým poľom možno zanedbať.⁵⁵ Ak využijeme definičný vzťah pre elektrickú permitivitu $\epsilon(\omega) = \epsilon_0(1 + \alpha_{\omega})$, potom Clausiovu-Mossottiho formulu možno písať alternatívne v tvare

$\epsilon(\omega) - \epsilon_0$	α_{ω}^{0}	$-\frac{1}{2}$
$\overline{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_0}$	$\overline{3}$	$-\frac{1}{3}n\gamma$.

Pripomíname, že obe formy Clausiovej-Mossottiho formuly platia len pre kvapaliny, plyny a tie kryštály, pre ktoré platí Lorentzov vzťah (43).

Polarizačná katastrofa

Skúmajme statickú dielektrickú funkciu $\epsilon_s = \epsilon(0)$ systému polarizovateľných častíc so statickou polarizovateľnosťou γ_s . V limite riedkeho plynu máme $\alpha_s^0 = n\gamma_s \ll 1$ a vtedy $\alpha_s \approx \alpha_s^0$. Pri zahusťovaní plynu lokálna susceptibilita α_s^0 rastie. V prípade, kedy $\alpha_s^0 \rightarrow 3$, makroskopická susceptibilita α_s diverguje a hovoríme o polarizačnej katastrofe. V III.9 preskúmame dve možné realizácie polarizačnej katastrofy:

- Ak sa systém spontánne spolarizuje aj v nulovom externom poli, potom hovoríme o **feroelektrickom usporiadaní**.
- Ak v bode prechodu zaniknú viazané stavy kladných a záporných nábojov, potom za bodom prechodu z izolantu vznikne kov.

Cvičenia

1. Okamžitú výchylku x(t) klasického tlmeného harmonického budeného externou silou F(t) možno zapísať v tvare $x(t) = \int_0^\infty d\tau a(\tau)F(t-\tau)$ analogickom s (34). Vypočítajte funkciu odozvy $a(\tau)$. Čím je daný typický čas τ_0 ? Návod: najprv vypočítajte odozvu na harmonickú silu.

2. Dá sa ukázať, že charakteristická dĺžka R_0 v kove je min $(\frac{v_F}{\omega}, \ell)$, kde v_F je Fermiho rýchlosť a $\ell = v_F \tau$ je stredná voľná dráha elektrónov. Odhadnite minimálnu frekvenciu, pri ktorej v skinovom jave začnú hrať rolu nelokálne efekty. V tejto oblasti frekvencií hovoríme o anomálnom skinovom jave. Návod: porovnajte R_0 a skinovú hĺbku vniku, pozri I.22. 3. a) Dokážte, že v *P*-invariantných izotrópnych systémoch môžeme dielektrický tenzor popísať dvomi funkciami $\epsilon_{\parallel}(q^2, \omega)$ a $\epsilon_{\perp}(q^2, \omega)$:

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q},\omega) = \epsilon_{\parallel}(q^2,\omega)\frac{q_iq_j}{q^2} + \epsilon_{\perp}(q^2,\omega)\left(\delta_{ij} - \frac{q_iq_j}{q^2}\right).$$

Návod: dokážte, že uvedená formula je konzistentná s definíciou tenzora $\widetilde{\epsilon_{ij}}(\mathbf{\tilde{q}},\omega) = S_{ik}S_{jl}\epsilon_{kl}(\mathbf{q},\omega)$. Dá sa ukázať, že v *P*-invariantných izotrópnych systémoch máme k dispozícii jediný význačný smer: smer vektora **q**. Preto máme k dispozícii iba dva tenzory, δ_{ij} a q_iq_j .

b) Ukážte, že členy úmerné ϵ_{\parallel} a ϵ_{\perp} popisujú pozdĺžnu a priečnu odozvu. Ďalej ukážte, že v dlhovlnnej limite $q \to 0$ musí platiť $\epsilon_{ij} \propto \delta_{ij}$, a preto dielektrické vlastnosti sú popísané jedinou dielektrickou funkciou $\epsilon_{\parallel}(0,\omega) = \epsilon_{\perp}(0,\omega) = \epsilon_{R}(0,\omega)$. 4. Pomocou Neumannovho princípu dokážte výsledky z tabuľky 2 pre hexagonálne kryštály.

5. Ukážte, že rovnica det $(M_{ij}) = 0$ s maticou M_{ij} danou vzťahom (40) je (pre zadaný smer šírenia vĺn) kvadratickou rovnicou pre q^2 .

10 Medzipásové prechody, excitóny

Táto prednáška je pokračovaním výkladu o mechanizmoch polarizovateľnosti v I.22. Obmedzíme sa pritom iba na štúdium príspevku od elektrónových stupňov voľnosti. Na rozdiel od I.22, látku interagujúcu so svetlom nebudeme popisovať klasickou, ale kvantovou mechanikou. Z pásovej teórie vieme, že v kryštáli sa atómové hladiny rozštiepia na kvázispojité pásy dovolených energií. Preto očakávame, že namiesto absorpcie diskrétneho počtu frekvencií v systéme izolovaných atómov dôjde v tuhej látke k absorpcii v spojitom intervale frekvencií. Pre jednoduchosť sa obmedzíme na štúdium izolantov a sústredíme sa na absorpciu svetla s energiou blízkou k šírke zakázaného pásu. V takomto prípade je vlnová dĺžka žiarenia obvykle oveľa väčšia než medziatómové vzdialenosti a preto budeme predpokladať, že elektromagnetické pole vlny je priestorovo homogénne.

V tejto prednáške sa obmedzíme na štúdium opticky izotrópnych izolantov. V prvej časti prednášky budeme okrem toho pracovať v jednoelektrónovom priblížení a budeme skúmať iba dokonalé kryštály.

⁵⁵To sa týka napríklad plynov, kde hustota n je malá.

Na konci prednášky spomenieme, k akým novým javom vedie zahrnutie coulombovských interakcií medzi elektrónmi alebo prítomnosť defektov v kryštáli.

Kubova formula pre optickú vodivosť

V I.21 sa ukazuje, že namiesto relatívnej permitivity $\epsilon_R(\omega)$ možno optické vlastnosti materiálov charakterizovať pomocou tzv. optickej vodivosti $\sigma(\omega)$, pretože medzi obidvomi veličinami existuje vzťah

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega\epsilon_0}$$

Podľa I.21 sa pritom môžeme obmedziť na štúdium reálnej časti optickej vodivosti $\sigma'(\omega)$, pretože imaginárnu časť $\sigma''(\omega)$ možno zo známej reálnej časti vypočítať pomocou Kramersových-Kronigových vzťahov.

Keďže skúmame optické vlastnosti izolantov, potrebujeme študovať $\sigma'(\omega)$ pri konečných frekvenciách ω . V III.10,11 ukazujeme, že pre opticky izotrópne systémy v priblížení nezávislých elektrónov v takom prípade platí nasledovná tzv. **Kubova formula**:

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega} \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{m \neq n} |\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn}|^2 (f_{n\mathbf{k}} - f_{m\mathbf{k}}) \delta(\varepsilon_{m\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega), \qquad (44)$$

kde symbol $n\mathbf{k}$ označuje jednočasticové Blochove stavy (pričom n je pásový index Blochovho stavu a \mathbf{k} je jeho kvázihybnosť), $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ je energia Blochovho stavu a $f_{n\mathbf{k}}$ je pravdepodobnosť jeho obsadenia (t.j. v rovnovážnom prípade Fermiho-Diracovo rozdelenie). Zaviedli sme tiež maticový element $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} = \langle m\mathbf{k} | \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle$ operátora mechanickej hybnosti elektrónu $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ medzi stavmi $m\mathbf{k}$ a $n\mathbf{k}$.

Kubova formula (44) má nasledovnú fyzikálnu interpretáciu: Reálna časť optickej vodivosti meria straty v systéme, pozri napríklad I.21. Straty pri frekvencii ω podľa (44) vznikajú ako dôsledok absorpcie fotónov s energiou $\hbar\omega$, pričom jeden z elektrónov prejde z "hladiny" $n\mathbf{k}$ na "hladinu" $m\mathbf{k}$. Kubovu formulu (44) preto možno chápať ako Fermiho zlaté pravidlo na výpočet pravdepodobnosti takýchto prechodov pod vplyvom interakcie elektrónov s klasickým časovo závislým elektromagnetickým poľom.

Všimnime si, že podľa (44) sa prechody elektrónov realizujú iba medzi Blochovými stavmi s tou istou kvázihybnosťou **k**. Ide o prejav zachovania celkovej kvázihybnosti pri fotónmi vyvolaných prechodoch elektrónov medzi jednočasticovými stavmi. Naozaj, hybnosť fotónu je $q \ll \frac{\pi}{a}$ a oproti kvázihybnostiam elektrónov ju možno zanedbať.

Priame a nepriame prechody

Skúmajme teraz prechody medzi posledným obsadeným (valenčným) pásom a najnižším neobsadeným (vodivostným) pásom izolantov a polovodičov.⁵⁶ Treba rozlišovať dva prípady: (i) maximum energie valenčného pásu je v tom istom **k**-bode ako minimum energie vodivostného pásu; (ii) maximá a minimá sú v rôznych bodoch. V prípade (i) sú optické prechody možné už pri energiách $\hbar\omega$ infinitezimálne väčších ako šírka zakázaného pásu Δ . Takéto prechody nazývame **priame**. V prípade (ii) je minimálna energia fotónov potrebná na vykonanie čisto optických prechodov väčšia než Δ . Ak však pripustíme procesy, pri ktorých elektrón zmení hybnosť (napr. v dôsledku vyžiarenia alebo absorpcie inej častice-fonónu a pod.), optické prechody budú možné už pri energiách blízkych Δ . Takéto prechody nazývame **nepriame**. V našom výklade sa obmedzíme na štúdium priamych prechodov.

Dovolené a zakázané prechody

Skúmajme priame prechody v okolí bodu $\mathbf{k} = 0$ medzi valenčným pásom s disperzným zákonom elektrónov $\varepsilon_v(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_v^*}$ a vodivostným pásom s disperziou $\varepsilon_c(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_c^*} + \Delta$. Bude nás zaujímať tvar funkcie $\sigma'(\omega)$ pri frekvenciách blízkych k tzv. **absorpčnej hrane** $\hbar\omega = \Delta$.

Študujme najprv maticový element $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn}$ pre \mathbf{k} v blízkosti bodu $\mathbf{k} = 0$, ktorý je relevantný pre procesy pri energii $\hbar \omega \gtrsim \Delta$. V kryštáli s \mathcal{N} primitívnymi bunkami možno \mathcal{N} Blochových vlnových funkcií *n*-tého pásu $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ reprezentovať pomocou \mathcal{N} Wannierových orbitálov $w_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, t.j. orbitálov

⁵⁶Prechody medzi inými dvojicami pásov sa obvykle dejú pri frekvenciách vyšších ako frekvencia viditeľného svetla.



Obr. 19: Absorpcia svetla v izolantoch so šírkou zakázaného pásu Δ pri teplote $T \ll \Delta$. Vľavo: pásová štruktúra $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$ priameho izolantu. Optické prechody sú kinematicky dovolené pre frekvencie $\hbar \omega \gtrsim \Delta$. Vpravo: pásová štruktúra nepriameho izolantu. Absorpcia pri $\hbar \omega \gtrsim \Delta$ je možná napr. pri súčasnej emisii alebo absorpcii fonónu.

lokalizovaných okolo mriežkových bodov \mathbf{R} , pozri I.16 a III.2:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}).$$

Pomocou Wannierových orbitálov možno maticový element $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn}$ vyjadriť v tvare

$$\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{R}',\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R}'')} \int d^3\mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}'') \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}') = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int d^3\mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}),$$

kde v druhom kroku sme sumáciu cez súradnicu \mathbf{R}'' nahradili sumáciou cez relatívnu súradnicu $\mathbf{R} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}''$ a využili sme translačnú invariantnosť. Vykonali sme tiež triviálnu sumáciu cez \mathbf{R}' .

V našom výklade budeme predpokladať, že Wannierove funkcie $w_n(\mathbf{r})$ sú silno lokalizované. Maticové elementy $\int d^3 \mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r})$ medzi Wannierovými orbitálmi vo veľkej vzdialenosti \mathbf{R} sú potom malé. Preto sa pri sumácii cez mriežkové vektory \mathbf{R} obmedzíme iba na príspevky od vzdialenosti $\mathbf{R} = 0$ a od najkratších nenulových vektorov \mathbf{R} , ktoré spájajú najbližších susedov na mriežke:

$$\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} \approx \int d^3 \mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}) + \sum_{\text{najbl.susedia}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int d^3 \mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}).$$
(45)

V ďalšom výklade opäť rozlíšime dva prípady:

1. ak $\int d^3 \mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}) \neq 0$, potom maticový element $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn}$ možno aproximovať prvým členom rozvoja (45). Tento prípad nazývame **dovoleným prechodom**. Keďže $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, optické prechody sú dovolené iba medzi Wannierovými orbitálmi s opačnou paritou: napríklad medzi párnymi orbitálmi typu s a nepárnymi orbitálmi typu p, podobne ako v atómovej fyzike.

2. ak $\int d^3 \mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}) = 0$, potom v atómovej fyzike by bol takýto prechod nemožný a hovoríme o **zakázanom prechode**. Avšak pretože pravidlá atómovej fyziky nehovoria nič o maticových elementoch $\int d^3 \mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r})$ pre $\mathbf{R} \neq 0$, v tuhej látke sa takýto prechod môže realizovať s konečnou pravdepodobnosťou. Napríklad v atomárne zakázanom prípade, kedy sú Wannierove funkcie oboch pásov párne, musí platiť $\int d^3 \mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}) = -\int d^3 \mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}).^{57}$ Ak ďalej uvážime, že Bravaisova mriežka obsahuje páry bodov \mathbf{R} a $-\mathbf{R}$, pre konečné vlnové vektory \mathbf{k} dostaneme nenulový maticový element

$$\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} = i \sum_{\text{najbl.susedia}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \int d^3 \mathbf{r} w_m^* (\mathbf{r} + \mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}).$$

⁵⁷Po substitúcii integračnej premennej **r** na -**r** totiž dostaneme $\int d^3 \mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}) = -\int d^3 \mathbf{r} w_m^*(-\mathbf{r}-\mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(-\mathbf{r})$, kde sme uvážili, že hybnosť $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ sa zmení na $i\hbar\nabla$. Ak ďalej využijeme predpoklad o párnosti Wannierových funkcií $w_n(\mathbf{r}) = w_n(-\mathbf{r})$ a $w_m(\mathbf{r}) = w_m(-\mathbf{r})$, dostaneme $-\int d^3 \mathbf{r} w_m^*(-\mathbf{r}-\mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(-\mathbf{r}) = -\int d^3 \mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r})$, č.b.t.d.

Inými slovami, atomárne zakázaný prechod môže byť v kryštáli povolený! Vďaka faktoru $\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ však pritom pre malé k platí $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} \propto k$, teda presne v bode $\mathbf{k} = 0$ je prechod zakázaný.

Medzipásové prechody v priblížení nezávislých elektrónov

Ak do Kubovej formuly (44) dosadíme disperzné zákony elektrónov vo valenčnom a vodivostnom páse a ak ďalej nahradíme sumu cez k integrálom, dostaneme

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\mathbf{p}(\mathbf{k})_{vc}|^2 (f_{v\mathbf{k}} - f_{c\mathbf{k}}) \delta\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} + \Delta - \hbar\omega\right),$$

kde $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}$ je tzv. redukovaná hmotnosť páru elektrón+diera. V našej analýze sa obmedzíme na skúmanie (realistického) prípadu, kedy teplota $T \ll \Delta$. V takom

prípade môžeme písať $f_{v\mathbf{k}} - f_{c\mathbf{k}} = 1$.

Trojrozmernú integráciu cez **k** teraz vykonajme vo sférických súradniciach, pričom namiesto radiálnej súradnice k zaveď me energiu $\varepsilon = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$. Štandardným postupom (pozri napr. I.11,19) dostaneme

$$\int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int_0^\infty d\varepsilon N(\varepsilon) \int \frac{d\Omega}{4\pi}$$

kde $d\Omega$ je element priestorového uhla (v **k**-priestore) a $N(\varepsilon) = \frac{m^*}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m^*\varepsilon}$ je tzv. združená hustota stavov pre páry elektrón+diera. Tak dostávame zjednodušenú formulu pre reálnu časť optickej vodivosti

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega} \int d\varepsilon N(\varepsilon) \overline{|\mathbf{p}(\varepsilon)_{vc}|^2} \delta\left(\varepsilon + \Delta - \hbar\omega\right).$$

Symbol $\overline{|\mathbf{p}(\varepsilon)_{vc}|^2}$ označuje maticový element pri fixovanej energii ε stredovaný cez uhly.

Dovolené prechody

V tomto prípade použijeme aproximáciu $\overline{|\mathbf{p}(\varepsilon)_{vc}|^2} \approx |\mathbf{p}(0)_{vc}|^2$, preto $\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega} |\mathbf{p}(0)_{vc}|^2 N(\hbar\omega - \Delta)$ a v blízkosti absorpčnej hrany dostávame nasledovnú závislosť optickej vodivosti od frekvencie:

$$\sigma'(\omega) \propto (\hbar \omega - \Delta)^{1/2}$$
, dovolené prechody.

Zakázané prechody

V tomto prípade platí $\overline{|\mathbf{p}(\varepsilon)_{vc}|^2} \propto \varepsilon$, preto $\sigma'(\omega) \propto \int d\varepsilon N(\varepsilon)\varepsilon \delta(\varepsilon + \Delta - \hbar\omega)$ a v blízkosti absorpčnej hrany dostávame nasledovnú závislosť optickej vodivosti od frekvencie:

$$\sigma'(\omega) \propto (\hbar \omega - \Delta)^{3/2}$$
, zakázané prechody.



Obr. 20: Predpovede jednoelektrónovej teórie pre závislosť od frekvencie (v blízkosti absorpčnej hrany Δ) reálnej časti optickej vodivosti v priamych izolantoch (v priblížení nezávislých elektrónov). Vľavo: izolant s dovolenými prechodmi. Do tejto skupiny patria polovodiče typu III-V s valenčnými Wannierovými orbitálmi typu p a vodivostnými Wannierovými orbitálmi typu s, napríklad GaAs. Vpravo: izolant so zakázanými prechodmi. Do tejto skupiny patrí napríklad Cu₂O, ktorého valenčné aj vodivostné Wannierove orbitály sú párne.

Excitóny

Výsledkom absorpčného procesu je vznik elektrónu vo vodivostnom páse a diery vo valenčnom páse. Tieto dva objekty majú opačný náboj a preto sa priťahujú coulombovskou silou. Môže teda nastať situácia, kedy elektrón a diera vytvoria viazaný stav. Takýto stav je neutrálnou časticou a nazýva sa **excitón**.

Skúmajme väzobnú energiu a vlnovú funkciu excitónu. Nech súradnica elektrónu je \mathbf{r}_c a súradnica diery, ktorú budeme popisovať v dierovom jazyku,⁵⁸ je \mathbf{r}_v . V kváziklasickom priblížení možno hamiltonián systému elektrón+diera písať v tvare

$$H_{\rm exc} = -\frac{\hbar^2}{2m_v^*} \nabla_v^2 - \frac{\hbar^2}{2m_c^*} \nabla_c^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} + \Delta,$$

kde sme zaviedli relatívnu súradnicu $\mathbf{r} = \mathbf{r}_v - \mathbf{r}_c$.

Máme teda riešiť Schrödingerovu rovnicu $H_{\text{exc}}\psi(\mathbf{r}_v,\mathbf{r}_c) = E\psi(\mathbf{r}_v,\mathbf{r}_c)$. Túto rovnicu budeme riešiť prechodom od súradníc $\mathbf{r}_v,\mathbf{r}_c$ k dvojici nových súradníc: k relatívnej súradnici \mathbf{r} a k súradnici ťažiska

$$\mathbf{R} = \frac{m_v^* \mathbf{r}_v + m_c^* \mathbf{r}_c}{m_v^* + m_c^*}.$$

Ak teraz zavedieme ťažiskovú hybnosť $\mathbf{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}$ a relatívnu hybnosť $\mathbf{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$, potom hamiltonián systému elektrón+diera možno písať v tvare

$$H_{\rm exc} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} + \Delta,$$

kde $M = m_v^* + m_c^*$ je celková hmotnosť a m^* je redukovaná hmotnosť páru elektrón+diera.

Všimnime si, že hamiltonián H_{exc} nezávisí explicitne od polohy ťažiska **R**. Preto celková hybnosť excitónu je zachovávajúcou sa veličinou a Schrödingerovu rovnicu $H_{\text{exc}}\psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$ možno riešiť ansatzom $\psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\nu}}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}\varphi(\mathbf{r})$, kde $\hbar\mathbf{K}$ je hybnosť excitónu ako celku. Interná vlnová funkcia excitónu $\varphi(\mathbf{r})$ pritom musí spĺňať nasledovnú vodíku podobnú Schrödingerovu rovnicu

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r}\right]\varphi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\varphi_n(\mathbf{r}).$$

s vlastnými energiami $\varepsilon_n = -\frac{\varepsilon_B^*}{(n+1)^2}$ pre n = 0, 1, 2, ..., kde $\varepsilon_B^* = \frac{m^*}{m\epsilon_s^2} \times 13.6$ eV.⁵⁹ Celková energia excitónu $\varepsilon_{n\mathbf{K}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} + \Delta + \varepsilon_n$ je súčtom kinetickej energie pohybu ťažiska excitónu a energie vnútorného stavu excitónu. V základnom stave je energia excitónu $\Delta - \varepsilon_B^*$ a polomer excitónu $a_B^* = \frac{m\epsilon_s}{m^*} a_B$, kde a_B je Bohrov polomer.

Napríklad v priamom polovodiči GaAs majú hmotnosti elektrónov a dier hodnoty $m_c^* \approx 0.067m$ a $m_v^* \approx 0.2m$, takže redukovaná hmotnosť páru elektrón+diera je $m^* \approx 0.05m$. Keďže statická permitivita GaAs je $\epsilon_s \approx 12.8$, pre väzobnú energiu excitónu dostávame $\varepsilon_B^* \approx 4$ meV, čo je omnoho menej ako šírka zakázaného pásu $\Delta \approx 1.5$ eV. Pre polomer excitónu dostaneme odhad $a_B^* \approx 13$ nm, čo je omnoho viac ako mriežková konštanta 0.56 nm.

Ak je polomer excitónu a_B^* veľký v porovnaní s mriežkovou konštantou, kváziklasické priblíženie je oprávnené. Takýto excitón nazývame **Wannierov**. V opačnej limite možno malé (tzv. **Frenkeľove**) excitóny popísať ako vzbudený stav jediného atómu. V takom prípade náš odhad väzbovej energie excitónu samozrejme neplatí a väzbová energia je oveľa väčšia.

Vďaka prítomnosti excitónov bude pri $\hbar\omega < \Delta$ existovať konečný príspevok k optickej vodivosti od viazaných excitónových stavov. Interakčné efekty však môžu v princípe zmeniť aj absorpčné kontinuum pri $\hbar\omega \gtrsim \Delta$. Optickú vodivosť priamych polovodičov s dovoleným medzipásovým prechodom s uvážením mnohočasticových javov študujeme v III.12. Analýza ukazuje, že rozdiely oproti teórii s neinteragujúcimi elektrónmi sú veľké iba blízko absorpčnej hrany, t.j. pre $|\hbar\omega - \Delta| \sim \varepsilon_B^*$, pozri obrázok 21. Excitóny sú preto opticky pozorovateľné iba pri nízkych teplotách, kedy tepelná neurčitosť energie $T < \varepsilon_B^*$.

⁵⁸Absenciu elektrónu s hybnosťou $\hbar \mathbf{k}_e$ v dierovom jazyku popisujeme ako prítomnosť diery s hybnosťou $\hbar \mathbf{k}_h = -\hbar \mathbf{k}_e$ a nábojom +e, pozri napr. I.19. Energia takejto diery je $\varepsilon_{vh}(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_v(\mathbf{k}_e) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_h^2}{2m_v^*}$. Poloha a aj rýchlosť častice sú v elektrónovom aj dierovom jazyku rovnaké.

⁵⁹Interné vlnové funkcie excitónu závisia aj od orbitálneho a magnetického kvantového čísla l, m a od spinu excitónu, ale energia excitónu v našom modeli závisí iba od n, preto tieto kvantové čísla explicitne neuvádzame.



Obr. 21: Vľavo: jednočasticové disperzné zákony $\varepsilon_{c,v} = \varepsilon_{c,v}(k)$ pre valenčný a vodivostný pás priameho izolantu; maximum valenčného pásu má energiu $\varepsilon_v(0) = 0$. V tom istom obrázku sú znázornené aj energie Wannierových excitónov, t.j. viazaných stavov častica+diera. Vpravo: Reálna časť optickej vodivosti priameho polovodiča s dovoleným prechodom v blízkosti absorpčnej hrany (po uvážení interakčných efektov medzi elektrónom a dierou).

Absorpcia na defektoch

V prípade, že zakázaný pás Δ medzi valenčným a vodivostným pásom je široký a leží v UV oblasti, bude materiál bez defektov priehľadný a bezfarebný. V okolí defektov však môže vzniknúť sada lokalizovaných stavov a prechody medzi nimi sa môžu nachádzať vo viditeľnej oblasti, čo povedie na sfarbenie kryštálu.

Typickým príkladom sú tzv. F-centrá (farebné centrá) v iónových kryštáloch, ktoré sú obvykle tvorené vakanciami v podmriežke záporných iónov. Napríklad v NaCl vznikajú vakancie po atómoch Cl. Keďže chlór opúšťa kryštál ako neutrálny atóm, po jeho odchode ostáva v kryštáli jeden nadby-točný elektrón, ktorý mal patriť iónu Cl⁻. Tento elektrón bude dominantne lokalizovaný v (prázdnych) orbitáloch 3s na šiestich atómoch z podmriežky Na susediacich s vakanciou. Tunelovaním elektrónu medzi týmito šiestimi orbitálmi vznikne sada lokalizovaných hladín pre nadbytočný elektrón.⁶⁰ Prechody medzi základnou hladinou so symetriou s a tromi excitovanými hladinami so symetriou p v F-centre kryštálu NaCl ležia pri $\hbar\omega \approx 2.7$ eV, t.j. vo viditeľnej oblasti.

Iným príkladom sú prímesné atómy s čiastočne zaplnenou šupkou 3d. V tomto prípade sa (vďaka rozštiepeniu kryštálovým poľom, pozri prednášku 7) vo viditeľnej oblasti môžu nachádzať prechody medzi rôznymi elektrónovými konfiguráciami čiastočne zaplnenej 3d šupky.⁶¹ Napríklad čistý korund Al₂O₃ je bezfarebný izolant. Al₂O₃ s prímesou chrómu sa nazýva rubín a je červený, pretože prechody v rámci 3d šupky iónu Cr³⁺ sa nachádzajú pri frekvenciách $\hbar\omega \approx 2.3$ eV a $\hbar\omega \approx 3.1$ eV.

Cvičenia

1. Susceptibilitu tesne viazaných elektrónov sme v I.22 charakterizovali pomocou fenomenologických parametrov Ω_j^2 a ω_i^2 . Z výsledku pre susceptibilitu v limite nulového tlmenia $\gamma \to 0$ nájdite výraz pre reálnu časť optickej vodivosti.

2. Výsledok cvičenia 1 porovnajte s Kubovou formulou (44). Ukážte, že pre prechody medzi extrémne tesne viazanými elektrónmi v Kubovej formule možno zanedbať všetky závislosti od vlnového vektora k. Vypočítajte váhu Ω_j^2 pre prechod $\hbar\omega_j = \varepsilon_m - \varepsilon_n$ medzi obsadeným pásom n a neobsadeným pásom m.

3. Pomocou Kubovej formuly (44) odhadnite príspevok k reálnej časti optickej vodivosti $\sigma'(\omega)$ kubického izolantu od prechodov medzi valenčným pásom s disperzným zákonom $\varepsilon_v(\mathbf{k}) = -e_v - 2t_v(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$ a vodivostným pásom s disperzným zákonom $\varepsilon_c(\mathbf{k}) = e_c + 2t_c(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$. Predpokladajte, že $e_v, e_c, t_v, t_c > 0$ a že šírka zakázaného pásu je omnoho väčšia než teplota. Zanedbajte závislosť maticového elementu $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{vc}$ od \mathbf{k} .

4. Skúmajme jednorozmerný izolant s dvomi orbitálmi v a c na bod mriežky, delokalizáciou ktorých vzniknú pásy s disperznými zákonmi $\varepsilon_v(k) = -e_v - 2t_v \cos ka$ a $\varepsilon_c(k) = e_c + 2t_c \cos ka$. Spinový stupeň voľnosti elektrónov neuvažujme. Coulombovské odpudzovanie zohľadnime iba ak sa dva elektróny nachádzajú v tom istom bode mriežky - v takom prípade nech energia systému narastie o U. Vlnovú funkciu základného stavu označme $|GS\rangle$. Pod Frenkeľovým excitónom s hybnosťou k rozumieme stav $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} c_n^{\dagger} v_n |GS\rangle$. V limite $U \gg t_v, t_c$ nájdite energiu stavu $|k\rangle$.

5. V akej frekvenčnej oblasti ležia prechody medzi rôznymi viazanými stavmi elektrónov v prímesných atómoch v polovodičoch, napr. v systéme Si:P?

⁶⁰Pozri seminárnu prácu M. Reháka.

⁶¹Tieto prechody sa stanú dovolenými, ak kryštálové pole nemá centrum inverzie, pretože vtedy 3d orbitály nebudú popísané dokonale párnymi vlnovými funkciami.

11 Luminiscencia

V tejto prednáške preskúmame procesy inverzné k absorpcii svetla: budeme sa zaoberať emisiou svetla materiálmi. Pri konečnej teplote sa každé teleso stáva zdrojom tepelného elektromagnetického žiarenia. O luminiscencii však hovoríme iba v prípade, ak žiari vzorka vzbudená do nerovnovážneho stavu. Zdrojom vybudenia môže byť napr. chemická reakcia (vtedy hovoríme o chemoluminiscencii), mechanické namáhanie (piezoluminiscencia), ožiarenie vzorky (fotoluminiscencia), aplikované elektrické pole (elektroluminiscencia), atď.

Spontánna a stimulovaná emisia

Najprv skúmajme modelový systém pozostávajúci z elektrónového podsystému a z fotónového podsystému, v ktorom elektróny môžu obsadzovať dve hladiny $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, kým fotóny majú fixovanú hybnosť a polarizáciu a nesú energiu $\hbar \omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Predpokladajme naviac, že fotón môžu byť absorbovaný za súčasnej excitácie elektrónov zo stavu 1 do stavu 2, t.j. že príslušný maticový element je nenulový.

Predpokladajme, že modelový systém je v stave termodynamickej rovnováhy. To znamená, že počet fotónov sa nemôže meniť v čase. Rovnováhu treba chápať ako dynamickú, t.j. procesy emisie a absorpcie bežia, ale tak, že sa navzájom kompenzujú.

Pravdepodobnosť absorpcie P_{12} fotónu bude úmerná počtu fotónov, počtu elektrónov na dolnej hladine a počtu voľných horných hladín:

$$P_{12} = B_{12}n(\omega)f_1(1 - f_2),$$

kde $n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/T}-1}$ je Boseho-Einsteinova distribučná funkcia pre fotóny a $f_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T}+1}$ sú Fermiho distribučné funkcie pre elektróny s chemickým potenciálom μ . Koeficient absorpcie B_{12} je úmerný sile väzby medzi elektrónmi a fotónmi a nezávisí od teploty.

Pravdepodobnosť emisie bude podľa Einsteina pozostávať z dvoch členov:

$$P_{21} = Af_2(1 - f_1) + B_{21}n(\omega)f_2(1 - f_1).$$

Prvý člen je úmerný počtu elektrónov na hornej hladine a počtu voľných hladín. Tento člen popisuje tzv. **spontánnu emisiu**. Príslušný koeficient A je opäť nezávislý od teploty. Druhý člen, úmerný počtu fotónov, popisuje Einsteinom zavedený proces **stimulovanej emisie**. Ako uvidíme, existencia termodynamickej rovnováhy si vyžaduje prítomnosť tohto netriviálneho člena. Opäť pritom predpokladáme, že koeficient B_{21} je nezávislý od teploty.

V termodynamickej rovnováhe musia byť procesy emisie a absorpcie v rovnováhe, t.j. musí platiť $P_{12} = P_{21}$. Ak využijeme identitu

$$\frac{f_2(1-f_1)}{f_1(1-f_2)} = e^{-\hbar\omega/T},$$

ktorá vyplýva z explicitného tvaru funkcií f_1, f_2 a z podmienky $\hbar \omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, po úprave môžeme podmienku rovnováhy $P_{12} = P_{21}$ zapísať v tvare

$$A = \frac{e^{\hbar\omega/T} B_{12} - B_{21}}{e^{\hbar\omega/T} - 1}.$$

Teraz vidno, že ak koeficient A má byť nezávislý od teploty, potom musí byť $B_{12} = B_{21} = B$, t.j. musí existovať stimulovaná emisia. Potom naviac platí A = B a pravdepodobnosti absorpcie a emisie možno zapísať v tvare

$$P_{12} = Bn(\omega)f_1(1 - f_2);$$
 $P_{21} = B[n(\omega) + 1]f_2(1 - f_1).$

Naučili sme sa teda, že nenulová absorpcia implikuje konečnú emisiu. Absorpcia je úmerná $n(\omega)$ a emisia je úmerná $n(\omega) + 1$. Tento výsledok platí pre emisiu a absorpciu akejkoľvek bozónovej častice (okrem fotónov napríklad pre fonóny, magnóny, atď.) a pre systém elektrónov a fonónov sme ho v III.8 odvodili bez odvolávok na termodynamiku metódou druhého kvantovania.

Doba života excitovaného stavu

Zamyslime sa na chvíľu nad skutočnosťou, že (pre dovolené prechody) existuje nenulová pravdepodobnosť emisie fotónov excitovanými stavmi. Tento fakt je v zdanlivom rozpore s predstavou skutočne stacionárnych stavov, ako ich poznáme z kvantovej mechaniky. Dôvod však nespočíva v rozpornosti kvantovej mechaniky, ale v tom, že obvykle sa napr. pri štúdiu spektra atómu vodíka uvažuje iba s coulombovskou interakciou medzi elektrónom a protónom a neberie sa do úvahy väzba nabitých častíc s priečnymi elektromagnetickými vlnami, ktorých kvantami sú fotóny. Ak zoberieme do úvahy túto malú, ale nenulovú väzbu, potom excitované stavy prestanú byť skutočne stacionárnymi. Takýto postup by vyžadoval kvantový popis elektromagnetického poľa pomocou fotónov. V tomto odstavci odvodíme výraz pre dobu života excitovaného stavu τ menej priamočiarym postupom, ktorý však nebude vyžadovať zavedenie ďalšieho formalizmu.

Podľa Einsteinovho postulátu rovnakej mikroskopickej pravdepodobnosti emisie a absorpcie môžeme pravdepodobnosť emisie za jednotku času $\frac{1}{\tau_{\mathbf{q}\lambda}}$ fotónu s vlnovým vektorom **q** a polarizáciou λ počítať ako dobu života tohto fotónu pri teplote T = 0 v systéme s jednou dvojhladinovou sústavou. Nech $\tilde{n} = n + i\kappa$ je "komplexný index lomu" takéhoto systému. Pre konkrétnosť skúmajme šírenie svetla s frekvenciou ω v smere osi z. Vlnový vektor svetla je $q = \frac{\omega}{c}(n + i\kappa)$ a rovinná vlna je tlmená v priestore: $|e^{iqz}|^2 = e^{-\frac{2\kappa\omega}{c}z}$. Keďže svetlo sa šíri rýchlosťou c/n, útlm na vzdialenosti z môžeme interpretovať aj ako útlm v čase $t = \frac{nz}{c}$. Preto tlmenie môžeme zapísať v tvare $e^{-\frac{2\kappa\omega}{c}z} = e^{-\frac{2\kappa\omega}{n}t}$, čo možno interpretovať ako $e^{-\frac{t}{\tau_{\mathbf{q}\lambda}}}$, kde

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{q}\lambda}} = \frac{2\kappa\omega}{n}.\tag{46}$$

Na druhej strane, medzi komplexným indexom lomu, relatívnou permitivitou a optickou vodivosťou platia vzťahy $(n + i\kappa)^2 = \epsilon_R(\omega) = 1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega}$, pozri napr. I.21. Porovnaním imaginárnych častí prvého a posledného výrazu môžeme komplexnú časť indexu lomu κ vyjadriť pomocou reálnej časti vodivosti, $\kappa = \frac{\sigma'}{2n\epsilon_0\omega}$. Ak tento vzťah využijeme vo výraze (46) pre dobu života fotónu, dostaneme

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{q}\lambda}} = \frac{\sigma'_{\mathbf{q}\lambda}}{n^2\epsilon_0}$$

Na druhej strane, podľa Kubovej formuly (44) je "vodivosť" nášho dvojhladinového systému pri teplote T = 0 pre svetlo polarizované v smere $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\lambda}$ daná vzťahom⁶²

$$\sigma_{\mathbf{q}\lambda}' = \frac{\pi e^2}{m^2 \mathcal{V}\omega} |\langle 2|\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}\lambda} |1\rangle|^2 \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}).$$

Ak tento výsledok použijeme vo výraze pre dobu života fotónu a ak uvážime, že pravdepodobnosť emisie akéhokoľvek fotónu je súčtom pravdepodobností emisie rôznych fotónových módov, dostaneme výsledný vzťah pre dobu života elektrónu v excitovanej hladine

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{\mathbf{q}\lambda} \frac{1}{\tau_{\mathbf{q}\lambda}} = \frac{\pi e^2}{m^2 n^2 \epsilon_0 \omega} \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q}\lambda} |\langle 2|\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}\lambda} |1\rangle|^2 \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}).$$

Explicitným výpočtom sa dá ukázať (pozri cvičenia), že doba života elektrónu v stave $2p_x$ atómu vodíka v materiáli sn = 1 (t.j. pravdepodobnosť prechodu do stavu 1s) je $\frac{1}{\tau} \approx 6 \times 10^8$ s⁻¹. Vo všeobecnosti je typická doba života v excitovanej hladine (tzv. **rekombinačný čas**) rádovo $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ s. Z Heisenbergovho princípu neurčitosti potom dostávame pre šírku emitovanej čiary $\delta \varepsilon \sim \frac{h}{\tau} \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ eV, teda hoci τ vyzerá na makroskopickej škále ako veľmi krátky čas, v skutočnosti ide o čas zhruba o 6-7 rádov dlhší než typický atómový čas (ktorého typická energia je 1 eV).

Luminiscencia v systémoch s lokalizovanými elektrónmi

Fluorescencia a fosforescencia

Pri štúdiu konkrétnych systémov sa budeme najprv venovať luminiscencii v systémoch s lokalizovanými elektrónmi s diskrétnym spektrom, napríklad molekulám alebo prímesným stavom v kryštáloch. V

⁶²Oproti formule (44) tu chýba sumácia cez k a spinový faktor 2, keďže sa obmedzujeme na prechody medzi jedinou dvojicou stavov $|1\rangle$ a $|2\rangle$. Namiesto faktora $\frac{1}{3}$ naviac explicitne píšeme polarizačný vektor $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\lambda}$ skúmaného fotónového módu.



Obr. 22: Dve možné realizácie fotolumiscencie v systémoch s lokalizovanými elektrónmi: po pumpovaní elektrónu fotónom zo stavu 1 do stavu 2 môže elektrón vyžiariť fotón rýchlym prechodom medzi stavmi 2 a 1 (fluorescencia, vľavo), alebo pomalým prechodom medzi stavmi 3 a 1 (fosforescencia, vpravo).

našom výklade sa obmedzíme na fotoluminiscenciu (pozri obrázok 22).⁶³ Predpokladajme, že budiacim žiarením vytvoríme nerovnovážne obsadenie hladín 1 a 2 s energiami $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$. Proces, pri ktorom po vybudení nerovnovážneho obsadenia stavov 1 a 2 sa rovnováha nastoľuje spätným vyžarovaním fotónov s energiou $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, sa nazýva **fluorescencia**.

Existuje však iná možnosť: z nejakých dôvodov sa systém z excitovaného stavu 2 nežiarivým prechodom dostane rýchlejšie do iného stavu 3 než do základného stavu 1 (t.j. proces premeny z 2 na 3 je rýchlejší než fluorescencia z 2 do 1). Ak je naviac prechod zo stavu 3 do stavu 1 zakázaný,⁶⁴ hovoríme o **fosforescencii**. Pri fosforescencii dochádza k pomalému vyžarovaniu s typickými časmi, ktoré môžu ležať v intervale $\tau \sim 10^{-4}$ s až 10 s.

Franckov-Condonov jav

Pri luminiscencii v systémoch s lokalizovanými elektrónmi môže dochádzať k posuvu frekvencie medzi absorbovaným a emitovaným žiarením, pričom frekvencia emitovaného žiarenia ω_E je systematicky menšia než frekvencia absorbovaného žiarenia ω_A . Pre F-centrá v iónových kryštáloch môže byť tento posuv dramatický, pozri tabuľku 3.

	NaF	NaCl	KCl
$\hbar\omega_A \ (eV)$	3.72	2.77	2.31
$\hbar\omega_E \ (eV)$	1.67	0.98	1.22

Tabuľka 3: Absorpčné a emisné maximá pre F-centrá v kryštáloch alkalických halogenidov.

Tento jav možno kvalitatívne vysvetliť nasledovne. Hoci optický prechod sa odohráva v elektrónovom systéme, iónový systém pri ňom nie je úplne inertný. Rovnovážna konfigurácia iónov pre elektróny v základnom stave 1 totiž vo všeobecnosti nie je totožná s rovnovážnou konfiguráciou iónov pre elektróny v excitovanom stave 2. Na druhej strane, *proces emisie alebo absorpcie fotónov je rýchly*, takže konfigurácie iónov tesne pred a tesne po emisných alebo absorpčných procesoch sú totožné.

Pri výklade sa pre jednoduchosť obmedzíme na prípad nulovej teploty. Predpokladajme, že energie stavov 1 a 2 v elektrónovom sektore sú ε_1 a ε_2 . Podobne nech energia *n*-tého fonónového stavu pre elektróny v stave 1 je U_{1n} a pre elektróny v stave 2 je to U_{2n} . Podľa obrázku 23 potom absorpcia prebieha medzi počiatočným stavom s energiou $\varepsilon_1 + U_{10}$ a (vo fonóvom sektore excitovaným) konečným

⁶³Aby sme predišli nedorozumeniam, pripomeňme, že pri fotoluminiscencii nie je fáza emitovaného žiarenia v žiadnom kauzálnom vzťahu s fázou dopadajúceho žiarenia. Ide o tzv. nekoherentný proces.

⁶⁴"Zakázanosť" prechodu obvykle znamená nulovosť maticového elementu iba v najnižšom ráde poruchovej teórie zvyčajne v tzv. priblížení elektrického dipólu, kedy zanedbávame konečnosť vlnovej dĺžky svetla. Po zohľadnení členov rádu (mriežková konštanta/vlnová dĺžka svetla)² sú obvykle možné aj zakázané prechody. V molekulových systémoch sú stavy 1 a 2, medzi ktorými sú možné priame prechody, obvykle singletné, t.j. ich spin je S = 0. Stav 3 je pritom často tripletným stavom, t.j. jeho spin je S = 1, a prechod $3 \rightarrow 1$ je "zakázaný".



Obr. 23: Závislosť energie Franckovho-Condonovho systému od zovšeobecnenej fonónovej súradnice popisujúcej deformáciu mriežky v okolí lokalizovaného elektrónu. Zobrazené sú energie pre dva stavy (1 a 2) lokalizovaného elektrónu. Hrubá šípka orientovaná nahor popisuje absorpciu svetla pri energii $\hbar\omega_A$. Šípka začína v minime krivky pre elektrónový stav 1 (pretože skúmame prípad T = 0) a je zvislá, t.j. pri absorpcii sa nemení konfigurácia mriežky. Hrubá šípka orientovaná nadol popisuje emisiu svetla pri energii $\hbar\omega_E$. Šípka začína v minime krivky pre elektrónový stav 2, t.j. emisia prebieha zo zrelaxovanej mriežky.

stavom s energiou $\varepsilon_2 + U_{2n}$, teda⁶⁵

$$\hbar\omega_A = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (U_{2n} - U_{10}) > (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (U_{20} - U_{10}).$$

Predpokladajme ďalej, že fluorescencia je pomalá voči relaxačným procesom v iónovom systéme. Potom prv, než dôjde k emisii, zrelaxuje iónová konfigurácia do optimálnej konfigurácie zodpovedajúcej elektrónu v stave 2. Teda počiatočný stav pred emisiou má energiu $\varepsilon_2 + U_{20}$, kým konečný stav po emisii má energiu $\varepsilon_1 + U_{1n}$, keď že podľa obrázku 23 ide o excitovaný stav vo fonónovom sektore. Potom však energia emitovaného žiarenia bude

$$\hbar\omega_E = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (U_{20} - U_{1n}) < (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (U_{20} - U_{10})$$

Porovnaním výrazov pre $\hbar \omega_A$ a $\hbar \omega_E$ ľahko nahliadneme, že $\omega_A > \omega_E$. Všimnime si, že kľúčovým predpokladom bola pomalosť fluorescencie voči relaxačným procesom v iónovom systéme. Ak táto podmienka nebude splnená, nebude existovať prakticky žiaden rozdiel medzi ω_A a ω_E , pretože fonónový podsystém nebude meniť svoju vlnovú funkciu.

Stojí za zmienku, že úlohu iónového systému môže hrať akýkoľvek iný stupeň voľnosti naviazaný na elektróny, ktorý je pomalý voči elektrónom a v procese emisie/absorpcie sa nestihne prispôsobiť zmene elektrónového stavu. Relaxačné procesy týchto stupňov voľnosti však musia byť dostatočne rýchle oproti času fluorescencie.

Luminiscencia v polovodičoch a izolantoch

Vo zvyšku prednášky preskúmame luminiscenciu v systémoch s delokalizovanými elektrónmi. Obmedzíme sa pritom na skúmanie medzipásovej luminiscencie v polovodičoch a izolantoch. Pri štúdiu luminiscencie v systémoch s lokalizovanými elektrónmi sme videli, že o charaktere emisného žiarenia rozhoduje porovnanie rýchlosti rekombinácie s rýchlosťou alternatívnych procesov. Skúmajme pre konkrétnosť fotoluminiscenciu s budiacou frekvenciou $\hbar \omega > \Delta$, kde Δ je šírka zakázaného pásu polovodiča. Po absorbovaní fotónu v polovodiči vznikne voľný elektrón a voľná diera,⁶⁶ pozri obrázok 24. Excitačná energia elektrónu, t.j. rozdiel medzi energiou elektrónu a energiou dna vodivostného pásu, je pritom obvykle omnoho väčšia než teplota. Vďaka interakcii s fonónmi sa však elektrón termalizuje, t.j. jeho excitačná energia sa stane porovnateľnou s teplotou. Podobné úvahy platia aj pre diery. Keďže **termalizačný čas** (obvykle ~ 10^{-13} s) je omnoho kratší než rekombinačný čas (obvykle $10^{-9} - 10^{-8}$ s), najprv elektróny klesnú k minimám vodivostného pásu a diery vystúpajú k maximám valenčného pásu, a až potom môže začať rekombinácia.

 $^{^{65}}$ V skutočnosti konečným stavom môžu byť všetky excitované stavy s energiami $\varepsilon_2 + U_{2n}$, každý s pravdepodobnosťou P_n , pričom $\sum_n P_n = 1$. Rozdelenie P_n vykazuje maximum okolo n_{\max} , pričom hodnota n_{\max} aj tvar rozdelenia závisia od sily väzby medzi elektrónmi a iónmi, pozri III.12. Náš výklad teda zodpovedá priblíženiu, v ktorom $P_{n_{\max}} = 1$ a všetky ostatné pravdepodobnosti sú nulové.

⁶⁶Luminiscenciu z excitónového stavu v tomto odstavci neanalyzujeme, pretože sa podobá na luminiscenciu v systémoch s lokalizovanými elektrónmi.



Obr. 24: Fotoluminiscencia v polovodičoch. Vľavo: priamy polovodič. Zobrazené sú všetky tri štádiá procesu, t.j. budenie, termalizácia elektrónov a dier a rekombinácia. V strede: budenie a termalizácia elektrónov a dier v nepriamom polovodiči. Vpravo: dvojkroková rekombinácia v nepriamom polovodiči prebiehajúca prostredníctvom pôvodne prázdnych prímesných stavov.

V priamych polovodičoch sa realizuje analóg fluorescencie: termalizované elektróny a diery rekombinujú, pričom vyžarujú fotóny s energiou zhruba Δ . V nepriamych polovodičoch nemôžu elektróny a diery rekombinovať kvôli Pauliho vylučovaciemu princípu a realizuje sa analóg fosforescencie: Podobne ako pri absorpcii, rekombinácia môže nastať iba s prispením fonónov, prímesných stavov (pozri obrázok 24), alebo viacelektrónových procesov.⁶⁷ Preto je lumiscencia v nepriamych polovodičoch pomalšia. Naviac, značná časť energie sa môže vyžiariť na frekvenciách podstatne odlišných ako šírka zakázaného pásu.⁶⁸



Obr. 25: Využitie p-n spoja. Vľavo: princíp fungovania LED diódy, t.j. generácie svetla z elektrickej energie. Vpravo: princíp fungovania fotočlánku, t.j. generácie elektrickej energie zo svetla.

LED diódy (light emitting diodes)

Ak priložíme na p-n spoj napätie v priepustnom smere, transport náboja cez spoj sa bude realizovať ako rekombinačný prúd dier a elektrónov, pozri I.20 a obrázok 25. Teda napríklad diery potečú z p-oblasti, kde sú majoritnými nosičmi náboja, do n-oblasti, kde sú majoritnými nosičmi náboja elektróny. Keď že ďaleko od spoja je prúd v n-oblasti nesený takmer výhradne elektrónmi, musia diery po prechode cez spoj v n-oblasti rekombinovať s elektrónmi. V priamych polovodičoch je dominantným rekombinačným mechanizmom fluorescentný prechod; polovodič sa stáva zdrojom žiarenia s frekvenciou približne rovnakou, ako šírka zakázaného pásu.⁶⁹

Účinnosť LED diód ako zdrojov svetla, t.j. podiel svetelného výkonu vo viditeľnej oblasti k elektrickému príkonu, je vyššia než účinnosť obyčajných žiaroviek. Bežné žiarovky totiž pracujú tak, že

 $^{^{67}}$ Pri luminiscencii cez neobsadené prímesné stavy vodivostný elektrón v prvom kroku obsadí prímesný stav a v druhom kroku nastane rekombinácia elektrónu z prímesného stavu s dierou vo valenčnom páse. Keďže v systémoch s prímesami nemáme do činenia s translačne invariantným systémom, kvázihybnosť elektrónu k sa nemusí v týchto procesoch zachovať. Dvojelektrónové procesy sú naopak možné aj v dokonalom kryštáli: napríklad v kremíku elektrón z minima vodivostného pásu v blízkosti \mathbf{k}_0 spolu s iným elektrónom z minima vodivostného pásu v blízkosti $-\mathbf{k}_0$ môžu zrekombinovať s dvomi dierami s hybnosťami ≈ 0 a kvázihybnosť bude v takomto procese zachovaň.

⁶⁸Napríklad pri luminiscencii cez tzv. hlboké prímesné hladiny, t.j. hladiny ďaleko od extrémov pásov.

⁶⁹Na generáciu červeného svetla 630-870 nm sa používajú p-n spoje na báze priameho polovodiča $Al_xGa_{1-x}As$. Zvyšnú spektrálnu oblasť pokrývajú diódy na báze priameho polovodiča $Ga_xIn_{1-x}N$. Obidve zliatiny patria medzi tzv. III-V polovodiče, t.j. polovodiče pozostávajúce z troj- a päťmocných prvkov. Materské materiály zliatin majú pri 300 K zakázané pásy $\Delta_{GaAs} = 1.42$ eV, $\Delta_{GaN} = 3.4$ eV a $\Delta_{InN} = 1.9$ eV. Zakázané pásy zliatin interpolujú medzi týmito hodnotami. Bohužiaľ, AlAs je nepriamy polovodiče, preto zliatina $Al_xGa_{1-x}As$ je priamym polovodičom iba pre x < 0.45.

ohmovské teplo generované tečúcim prúdom zahrieva vlákno. Vlákno potom vyžaruje svetlo vďaka svojej vysokej teplote a vyžarované spektrum možno aproximovať spektrom žiarenia čierneho telesa. Preto veľká časť žiarivého výkonu je emitovaná v neviditeľnej oblasti. Na druhej strane, LED dióda môže vyžarovať prednostne pri energii zakázaného pásu, ktorú možno zvoliť vo viditeľnej oblasti. Na podobnom princípe ako LED diódy pracujú aj polovodičové lasery.

V čase obrátený proces k procesu generácie svetla LED diódou možno použiť na generáciu napätia (pozri obrázok 25): fotón pohltený v p-n spoji kreuje časticovo-dierový pár, pričom vďaka intrizickému poľu v p-n spoji diery driftujú do oblasti p a elektróny driftujú do oblasti n. Takto fungujú polovodičové fotočlánky.

Cvičenia

1. Vypočítajte dobu života elektrónu v stave $2\mathbf{p}_x$ atómu vodíka pri teploteT=0.

2. a) Ako možno optickými metódami určiť rozdiel medzi hladinami 1
s a2satómu vodíka?

b) Aký typ budenia by ste použili, ak chcete pozorovať prechod z hladiny 3s na hladinu 2p atómu vodíka?

3. Skúmajte fotoluminiscenciu v GaAs s budiacim žiarením s frekvenciou $\hbar\omega_0 > \Delta$, kde Δ je šírka zakázaného pásu.

a) Odhadnite počet fonónov, ktoré pri termalizácii vyžiari elektrón-dierový pár.

b) Ukážte, že po termalizácii (a pred začiatkom luminiscencie) je chemický potenciál μ_v pre elektróny vo valenčnom páse rôzny od chemického potenciálu μ_c pre elektróny vo vodivostnom páse.

c) Zdôvodnite, prečo luminiscenčné spektrum $I(\omega)$ pri teplote T má tvar $I(\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - \Delta} \exp(\frac{\mu_c - \mu_v - \hbar\omega}{T})$. Návod: použite Fermiho zlaté pravidlo pre spontánnu emisiu a využite, že GaAs je priamy polovodič s dovoleným prechodom.

4. Odhadnite rekombinačný čas pre elektrón na dne vodivostného pásu nepriameho polovodiča. Predpokladajte, že rýchlosť rekombinácie je kontrolovaná žiarivým prechodom do prázdnych prímesných stavov s koncentráciou c_{imp} .

12 Rozptyl svetla a fotoemisia

Doteraz sme študovali javy, pri ktorých fotóny buď vstupovali do vzorky (absorpcia) alebo z nej vystupovali (emisia). V tejto prednáške stručne opíšeme komplikovanejšie javy, pri ktorých žiarenie vstupuje do vzorky a vzorku opúšťa modifikované žiarenie. Začneme diskusiou o elastickom (Rayleighovom) rozptyle a potom sa budeme venovať neelastickýmu rozptylom, pri ktorých sa mení frekvencia svetla. Napokon krátko popíšeme fotoemisnú spektroskopiu.

Rayleighov rozptyl

Skúmajme šírenie elektromagnetickej vlny $\mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{x}-i\omega t}$ cez nehomogénne prostredie, ktorého permitivita je modulovaná v priestore okolo strednej hodnoty ϵ , t.j. v mieste \mathbf{x} je permitivita $\epsilon + \delta\epsilon(\mathbf{x})$, pričom $\delta\epsilon(\mathbf{x}) \ll \epsilon$. O **Rayleighovom rozptyle** hovoríme, ak je dĺžka vlny λ omnoho väčšia než typický priestorový rozmer fluktuácií $\delta\epsilon(\mathbf{x})$, t.j. ak je na škále λ médium homogénne.⁷⁰

Vyčleňme v médiu objemový element $\mathcal{V}_0(\mathbf{x})$ okolo bodu \mathbf{x} , ktorý je malý oproti λ , ale dosť veľký na to, aby sme médium v jeho vnútri mohli popísať makroskopickou permitivitou. Oproti priemernému dipólovému momentu indukuje v tomto elemente dopadajúca vlna dodatkový dipólový moment

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \gamma(\mathcal{V}_0) \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x} - i\omega t}$$

kde $\gamma(\mathcal{V}_0) = \int_{\mathcal{V}_0(\mathbf{x})} d^3 \mathbf{x} \delta \epsilon_R(\mathbf{x})$ je odchýlka od priemernej polarizovateľnosti elementu $\mathcal{V}_0(\mathbf{x})$. Tento dipólový moment kmitá na frekvencii ω a vyžaruje energiu, preto sa naň možno pozrieť ako na roztyľovač žiarenia. Dá sa ukázať, že účinný prierez pre rozptyl na takomto dipóle je

$$\sigma(\mathcal{V}_0) = \frac{\omega^4}{6\pi c^4} |\gamma(\mathcal{V}_0)|^2,$$

 $^{^{70}}$ Opačným extrémom je prípad, kedy sa nehomogenita média realizuje striedaním opticky rôznych oblastí, pričom rozmery týchto oblastí sú veľké oproti λ . V takom prípade si vystačíme s geometrickou optikou: svetlo sa odráža a láme na rozhraniach medzi oblasťami. S takouto situáciou sa stretávame v polykryštáloch (kde dochádza k odrazom na hraniciach zín) alebo v heterogénnych zmesiach. Hoci tieto príklady sú prakticky dôležité, obvykle nenesú informáciu o atomárnej štruktúre a preto sa im v tomto kurze nevenujeme. Na záver pripomeňme, že najzložitejším prípadom je situácia (častá v koloidných roztokoch - napr. v mlieku), kedy rozmer nehomogenít je porovnateľný s vlnovou dĺžkou svetla. V tomto prípade hovoríme o Mieho rozptyle.

kde c je rýchlosť svetla vo vákuu. Ak budeme predpokladať, že celkový roztyl svetla je (nekoherentným) súčtom rozptylov od jednotlivých objemových elementov, ľahko môžeme odhadnúť koeficient útlmu žiarenia v médiu.

Skúmajme pre jednoduchosť šírenie žiarenia v tenkom vlákne s prierezom S. Smer šírenia nech je totožný s osou x. Nech celkový prúd fotónov v priereze x je I(x) = jS, kde j je hustota prúdu fotónov. Z tohto prúdu na intervale dĺžky dx ubudne roztýlený prúd $dI = jd\sigma$, kde $d\sigma$ je účinný prierez pre rozptyl na fluktuáciách v objeme Sdx. Účinný prierez $d\sigma$ je súčtom $\frac{Sdx}{\mathcal{V}_0}$ fluktuujúcich príspevkov $\sigma(\mathcal{V}_0)$, preto ho možno písať ako súčin $\frac{Sdx}{\mathcal{V}_0}$ a strednej hodnoty $\langle \sigma(\mathcal{V}_0) \rangle$, t.j. $d\sigma = \frac{\langle \sigma(\mathcal{V}_0) \rangle}{\mathcal{V}_0} Sdx$. Preto I(x) spĺňa diferenciálnu rovnicu $\frac{dI}{I} = -\frac{dx}{\ell}$, kde sme zaviedli tzv. **extinkčnú dĺžku**

$$\frac{1}{\ell} = \frac{\langle \sigma(\mathcal{V}_0) \rangle}{\mathcal{V}_0} = \frac{\omega^4}{6\pi c^4} \frac{\langle |\gamma(\mathcal{V}_0)|^2 \rangle}{\mathcal{V}_0}$$

Integráciou rovnice pre I(x) dostaneme $I(x) = I_0 e^{-\frac{x}{\ell}}$, teda extinkčná dĺžka ℓ meria, ako ďaleko sa šíri žiarenie tenkým vláknom.⁷¹ Všimnime si, že rozptyl žiarenia narastá so štvrtou mocninou frekvencie a s rastom fluktuácií vo vzorke.

Nakoniec ukážme, že extinkčná dĺžka ℓ je určovaná iba intenzívnymi veličinami, t.j. že nezávisí od voľ by objemu \mathcal{V}_0 . Pre jednoduchosť predpokladajme, že permitivita je iba funkciou lokálnej hustoty $\rho(\mathbf{x})$. Potom $\delta\epsilon_R(\mathbf{x}) = \frac{\partial\epsilon_R}{\partial\rho}\delta\rho(\mathbf{x})$, a preto pre odchýlku polarizovateľnosti od priemernej hodnoty platí $\gamma(\mathcal{V}) = \frac{\partial\epsilon_R}{\partial\rho} \int_V d^3 \mathbf{x} \delta\rho(\mathbf{x}) = \frac{\partial\epsilon_R}{\partial\rho} \delta N$, kde δN je fluktuácia počtu častíc v objeme \mathcal{V}_0 . V dodatku ukazujeme, že fluktuácie počtu častíc $\langle \delta N^2 \rangle$ súvisia so stlačiteľnosťou systému prostredníctvom vzťahu $\frac{\langle \delta N^2 \rangle}{\mathcal{V}_0} = T \rho \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T$. Preto

$$\frac{1}{\ell} = \frac{\omega^4 T \rho}{6\pi c^4} \left(\frac{\partial \epsilon_R}{\partial \rho}\right)^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T.$$

V blízkosti kritického bodu (t.j. konca čiary koexistencie) kvapalina-plyn stlačiteľ nosť tekutiny $\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T$ diverguje. Prejavuje sa to nárastom Rayleighovho rozptylu a hovoríme o tzv. kritickej opalescencii. Treba však poznamenať, že vo veľmi tesnej blízkosti kritického bodu bude typický priestorový rozmer fluktuácií hustoty porovnateľ ný s vlnovou dĺžkou a Rayleighovu teóriu preto nemožno použiť.



Obr. 26: Reálna časť n a imaginárna časť κ indexu lomu skla na báze SiO₂ ako funkcie frekvencie ν . Rezonančné píky v infračervenej oblasti zodpovedajú optickým fonónom (pozri napr. III.9), kým rezonačný pík v ultrafialovej oblasti zodpovedá medzipásovému prechodu. Vo viditeľnej oblasti je $n \approx 1.46$ a $\kappa \ll 1$.

Optické vlákna

Na prenos informácie sa používajú optické vlákna, ktoré obvykle pozostávajú z jadra zo skla na báze

⁷¹Popis šírenia žiarenia cez masívny nehomogénny materiál je zložitejší, pretože rozptýlené svetlo sa zo vzorky nestráca, iba mení smer šírenia. Dá sa očakávať, že na dostatočne dlhých škálach sa v takomto médiu svetlo šíri difúziou.

SiO₂ s priemerom $\approx 10\mu$ m a z plášťa s nižším indexom lomu, ako má jadro. Svetlo je potom uväznené v jadre totálnym odrazom. To, že v optike sa používa amorfný materiál (sklo), nie je náhoda. V bežných polykryštalických materiáloch s rozmerom zrna aspoň porovnateľným s vlnovou dĺžkou svetla λ totiž dochádza k odrazom na rozhraniach zŕn, čo zhoršuje ich prenosové vlastnosti. Prenos svetla teda možno zlepšiť dvomi spôsobmi: buď používaním monokryštálov, alebo naopak zmenšením rozmerov priestorových nehomogenít pod škálu λ , t.j. používaním nanokryštalických alebo amorfných materiálov.

Pracovná frekvencia v optických vláknach sa volí v oblasti s minimálnymi stratami skla, t.j. v infračervenej oblasti s frekvenciou blízkou k 1.94×10^{14} Hz, pozri obrázok 26. Pre menšie frekvencie straty v skle rastú kvôli absorpcii na fonónoch. Pre väčšie frekvencie zas straty rastú kvôli Rayleighovmu rozptylu spôsobenému nehomogenitami polarizovateľnosti skla. Všimnime si, že nebyť Rayleighovho rozptylu, na frekvencii 1.94×10^{14} Hz (t.j. na vlnovej dĺžke 1.55μ m vo vákuu) by sklo nemalo vykazovať žiaden útlm svetla. Útlm svetla v bežne používaných optických vláknach je iba 0.2 db/km, t.j. svetelný výkon klesne na 1 km dĺžky vlákna faktorom $10^{-0.2/10} \approx 0.955$.

Ramanov rozptyl

Skúmajme šírenie elektromagnetickej vlny v médiu, ktoré má vnútorné kmitavé stupne voľnosti, napr. mechanické. Vo všeobecnosti možno očakávať, že polarizovateľnosť takéhoto média závisí od zovšeobecnenej súradnice u kmitavého módu. V našej diskusii sa obmedzíme na jediný harmonický interný mód s frekvenciou ω_0 a budeme predpokladať, že elektrická susceptibilita je úmerná prvej mocnine súradnice u (tzv. rozptyl prvého rádu):

$$\alpha(u) = \alpha_0 + gu,$$

kde g je väzbová konštanta medzi elektrickým poľom a interným kmitavým módom. Pre konkrétnosť si môžeme predstaviť médium ako sadu dielektrických gúľ a interný mód ako kmitavý mód deformujúci guľu na rotačný elipsoid oscilujúci medzi pretiahnutým a splošteným tvarom (pri konštantnom objeme). Keď že polarizovateľnosť elipsoidu závisí od jeho tvaru, α bude funkciou u.

Vo všeobecnosti je nutné u považovať za kvantovomechanický operátor výchylky. V našom výklade sa však najprv obmedzíme na skúmanie teplôt $T \gg \hbar\omega_0$, kedy interné kmity môžeme popísať klasicky. Pre harmonické interné kmity $u(t) = u_0 \cos \omega_0 t$ teda môžeme predpokladať, že susceptibilita závisí od času podľa

$$\alpha(t) = \alpha_0 + gu_0 \cos \omega_0 t.$$

Keďže amplitúda kmitov je typicky malá oproti rozmerom polarizovateľných entít, aj modulácia susceptibility gu_0 je typicky malá, obvykle $gu_0 \sim 10^{-3}$. Ak dopadajúca vlna má tvar $E_0 \cos \omega t$, potom polarizácia vzorky bude $P(t) = \epsilon_0 \alpha(t) E_0 \cos \omega t$, čiže

$$P(t) = \epsilon_0 E_0 \left[\alpha_0 \cos \omega t + \frac{g u_0}{2} \cos(\omega + \omega_0) t + \frac{g u_0}{2} \cos(\omega - \omega_0) t \right].$$

Teda vo vzorke sa okrem pôvodnej frekvencie objaví aj žiarenie pri tzv. Stokesovej frekvencii $\omega - \omega_0$ a anti-Stokesovej frekvencii $\omega + \omega_0$.

V kvantovomechanickej teórii zodpovedá anti-Stokesov proces absorpcii fonónu a preto pravdepodobnosť takéhoto procesu bude úmerná $n(\omega_0)$. Podobne Stokesov proces zodpovedá emisii fonónu a jeho pravdepodobnosť je úmerná $n(\omega_0) + 1$. Preto podiel amplitúd oboch signálov bude

$$\frac{I(\omega+\omega_0)}{I(\omega-\omega_0)} = \frac{n(\omega_0)}{n(\omega_0)+1} = e^{-\frac{\hbar\omega_0}{T}}.$$

Pri vysokých teplotách $T \gg \hbar\omega_0$ tento výsledok reprodukuje náš klasický výsledok, podľa ktorého obidva procesy sú rovnako pravdepodobné. Pri nízkych teplotách $T \ll \hbar\omega_0$ sú však pozorovateľné iba Stokesove procesy.

V translačne invariantnom systéme sa v procese emisie alebo absorpcie fonónu musí okrem energie zachovávať aj hybnosť.⁷² Pri optických frekvenciách je však hybnosť fotónov omnoho menšia než typické hybnosti v Brillouinovej zóne, teda aj emitovaný alebo absorbovaný fonón musí mať porovnateľne malú hybnosť. Preto meraním Ramanovho rozptylu možno študovať iba fonónové módy v strede



Obr. 27: Normálne vibračné módy *P*-invariantnej molekuly SF₆. Pri inverzii sa bod **R** zobrazí do bodu $-\mathbf{R}$. Ak výchylku atómu v bode **R** označíme ako $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$, potom za párne označíme módy, pre ktoré platí $\mathbf{u}_{-\mathbf{R}} = -\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$, kým za nepárne označíme módy, pre ktoré platí $\mathbf{u}_{-\mathbf{R}} = \mathbf{u}_{\mathbf{R}}$. Vľavo: príklad párneho (ramanovsky aktívneho módu). Šípky znázorňujú výchylky atómov v danom móde. Zovšeobecnená súradnica *u* tohto módu je povedzme kladná, ak sa molekula nafúkne, a záporná, ak sa molekula zmrští. Všimnime si, že zovšeobecnená súradnica párneho módu sa pri invertovaní nemení, pretože nafúknutie sa pri inverzii transformuje na nafúknutie. Vpravo: príklad nepárneho (IR aktívneho) módu. Zovšeobecnená súradnica tohto módu je kladná povedzme pre pohyb centrálneho atómu S nahor. Pre nepárne módy zovšeobecnená súradnica pri invertovaní zmení znamienko.

Brillouinovej zóny.

Výberové pravidlá pre Ramanov rozptyl

Nech zovšeobecnená súradnica fonónového módu je u. Z predchádzajúceho výkladu je zrejmé, že Ramanov rozptyl môže nastať iba na takých fonónových módoch, pre ktoré je derivácia tenzora elektrickej susceptibility α_{ij} podľa u nenulová:

$$g_{ij} = \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u} \neq 0.$$

Iba na základe symetrie kryštálu a symetrie fonónového módu však možno často ukázať, že daný mód nie je ramanovsky aktívny. Ako príklad študujme *P*-invariantné kryštály alebo molekuly. V takýchto systémoch možno fonónové módy rozdeliť do dvoch skupín: na párne a nepárne módy, pozri obrázok 27.

Podľa Neumannovho princípu sa pri inverzii susceptibilita P-invariantného systému nesmie zmeniť, čiže v invertovanej sústave musí platiť $\widetilde{\alpha_{ij}} = \alpha_{ij}$. Pre *nepárne* módy sa zovšeobecnená súradnica fonónov pri inverzii transformuje z u na $\widetilde{u} = -u$. Preto $\widetilde{g_{ij}} = \frac{\partial \widetilde{\alpha_{ij}}}{\partial u} = -\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u} = -g_{ij}$. Na druhej strane však podľa Neumannovho princípu má platiť $\widetilde{g_{ij}} = g_{ij}$. Porovnaním oboch výrazov pre $\widetilde{g_{ij}}$ dostaneme výsledok $g_{ij} = 0$, čiže *nepárne fonónové módy v P-invariantných systémoch nie sú ramanovsky aktívne*. Naopak, pre párne módy sa zovšeobecnená súradnica fonónov pri inverzii transformuje z u na u a koeficient g_{ij} sa nemení. Symetria voči inverzii teda nekladie obmedzenia pre Ramanov rozptyl na párnych módoch.

Absorpcia svetla fonónmi v *P*-invariantných systémoch je komplementárna k Ramanovmu rozptylu. V tomto prípade totiž platí $\alpha_{ij} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial P_i}{\partial E_j}$, kde **P** je hustota dipólov vyvolaná fonónovým módom. Ale pre *párne* fonónové módy je dipólový moment od každej štrukúrnej jednotky nulový, pretože k sume $\sum_{\mathbf{R}} q_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ prispievajú inverziou združené dvojice bodov **R** a $-\mathbf{R}$ s nábojmi $q_{-\mathbf{R}} = q_{\mathbf{R}}$ a výchylkami $\mathbf{u}_{-\mathbf{R}} = -\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$, pozri obrázok 27. Čiže *párne fonónové módy v P-invariantných systémoch neprispievajú k absorpcii*, zatiaľ čo symetria voči inverzii nijako neobmedzuje absorpciu na nepárnych módoch, ktoré teda môžu prispievať k absorpcii svetla v IR oblasti.

Brillouinov rozptyl

V prípade, ak k neelastickému rozptylu dochádza za súčasnej emisie akustických fonónov, hovoríme o Brillouinovom rozptyle. Ide tu o historizujúce názvoslovie, pretože medzi Brillouinovým a Ramanovým rozptylom niet principiálnych rozdielov. Pri analýze Brillouinovho rozptylu však nemôžeme zanedbať zmenu hybnosti fotónu, pretože nulovej hybnosti fonónu zodpovedá nulová energia fonónu.

Do rozptylového procesu nech vstupuje fotón s energiou $\hbar\omega$. Hybnosť tohto fotónu vo vákuu je $\hbar \mathbf{k}$, pričom $\omega = ck$ a c je rýchlosť svetla vo vákuu. Ak index lomu materiálu je n, potom hybnosť toho istého fotónu v materáli je $\hbar n \mathbf{k}$. Podobne, nech energia rozptýleného fotónu je $\hbar\omega'$ a jeho hybnosť je $\hbar \mathbf{k}'$ vo vákuu a $\hbar n \mathbf{k}'$ v materiáli, pričom $\omega' = ck'$. Potom zákony zachovania hybnosti a energie v

⁷²V kryštáloch sa namiesto hybnosti zachováva kvázihybnosť.

rozptylovom procese (ktorý sa realizuje vnútri materiálu) nadobudnú tvar

$$\hbar n \mathbf{k}' = \hbar n \mathbf{k} \pm \hbar \mathbf{q}, \qquad \hbar \omega' = \hbar \omega \pm \hbar v q, \tag{47}$$

kde znamienko plus zodpovedá absorpcii a znamienko mínus emisii fonónu s hybnosťou $\hbar \mathbf{q}$ a grupovou rýchlosťou $v.^{73}$ Keď že $v \ll c$, zo zákona zachovania energie (47b) zapísaného v tvare $k' = k \pm \frac{v}{c}q$ vidno, že $k' \approx k$, t.j. veľkosť hybnosti fotónu v zrážke sa takmer nezmení.

Preto v zákone zachovania hybnosti (47a) zanedbáme rozdiel medzi veľkosťami k a k'. Ak rozptylový uhol, t.j. uhol medzi k' a k označíme θ , potom zo zákona zachovania hybnosti pre veľkosť hybnosti fonónu dostaneme $q = 2nk \sin \frac{\theta}{2} = \frac{2n\omega}{c} \sin \frac{\theta}{2}$.

Po dosadení výrazu pre q do zákona zachovania energie (47b) dostaneme konečný výsledok pre zmenu frekvencie fotónov v rozptylovom procese:

$$\Delta \omega = \omega' - \omega = \pm \frac{2nv\omega}{c} \sin \frac{\theta}{2}.$$

Meraním frekvenčného posuvu $\Delta \omega$ fotónov rozptýlených o uhol θ voči primárnemu zväzku tak možno určiť grupovú rýchlosť fonónov. Meranie Brillouinovho rozptylu je komplikovanejšie než meranie bežného Ramanovho rozptylu na optických fonónoch, pretože frekvenčný posuv $\Delta \omega$ je obvykle menší.

Záverečné poznámky

1. Ako pri fotoluminiscencii, tak aj pri Ramanovom rozptyle do vzorky vstupuje fotón a opúšťa ju iný fotón. O fotoluminiscencii hovoríme, ak pohltenie a vyžiarenie fotónu sú *dva nezávislé* mikroskopické procesy. Na druhej strane, o Ramanovom rozptyle hovoríme, ak rozptylový proces možno popísať *jediným* mikroskopickým procesom. Inými slovami, pri fotoluminiscencii existuje medzi absorpciou a emisiou *reálny* elektrónovo-dierový pár, kým pri Ramanovom rozptyle existujú iba tzv. *virtuálne* elektrónovo-dierové páry.

2. Ramanovské posuvy energie sú charakteristické pre jednotlivé molekuly. Ramanov rozptyl preto možno použiť ako spektroskopickú metódu na určovanie prítomnosti tej-ktorej molekuly v študovanej vzorke.⁷⁴

3. O elektrónovom Ramanovom rozptyle hovoríme, ak zmena energie fotónu nie je spôsobená emisiou alebo absorbciou fonónu, ale deexcitáciou elektrónovo-dierového páru do iného elektrónového stavu, než bol počiatočný stav.

4. Formálne veľmi podobné javy k Ramanovmu rozptylu sa študujú v nelineárnej optike. V tomto prípade však nie je polarizovateľnosť modulovaná mechanickými kmitmi, ale ich úlohu preberá elektrické pole svetelnej vlny.

Fotoemisia

Pri fotoemisnom experimente sa skúmaná vzorka ožaruje monochromatickým žiarením s energiou $\hbar\omega$ a skúma sa energetické spektrum vyletujúcich elektrónov. Ak predpokladáme, že elektrón v procese emisie zo vzorky neexcituje iné častice, potom energia vyletujúceho elektrónu $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ bude súčtom energie elektrónu vo vzorke ε a energie fotónu: $\frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \varepsilon + \hbar\omega$. Klasickým výsledkom je, že fotoelektróny sú emitované iba žiarením s frekvenciou $\hbar\omega > A$, kde A je tzv. výstupná práca, t.j. minimálna energia, akú treba elektrónu dodať, aby mohol opustiť vzorku. Pri teplotách $T \ll \varepsilon_F$ je v prípade kovu výstupná práca A daná rozdielom medzi minimálnou energiou elektrónu vo vákuu (t.j. nulou) a Fermiho energiou ε_F v kove, $A = 0 - \varepsilon_F$, pozri obrázok 28. Všimnime si, že Fermiho energia musí byť záporná, $\varepsilon_F < 0$, inak by elektróny spontánne opúšťali vzorku. Preto musí byť A > 0. Z merania početnosti fotoelektrónov s energiou $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ možno rekonštruovať počet elektrónov vo vzorke s energiou ε , t.j. hustotu stavov vo vzorke.

V tzv. **uhlovo rozlíšených fotoemisných experimentoch** (ARPES) sa okrem energie fotoelektrónov meria aj smer ich šírenia, teda vektor ich hybnosti. Ak opäť predpokladáme, že fotoelektrón neexcituje iné častice, a ak naviac uvažujeme, že povrch študovanej vzorky je dokonale hladký, potom

 $^{^{73}}$ Namiesto o zachovaní hybnosti by sme mali hovoriť o zachovaní kvázihybnosti, t.j. zmenu hybnosti fotónu poznáme iba modulo $\hbar \mathbf{G}$, kde **G** je vektor recipročnej mriežky. Ale kvôli zákonu zachovania energie musíme voliť $\mathbf{G} = 0$.

⁷⁴Máme tu na mysli kvapalné a plynné vzorky, ako aj molekulové kryštály.



Obr. 28: Vľavo: energetické spektrum elektrónov ako funkcia súradnice orientovanej kolmo na rovinný povrch kovu. Vnútri kovu sú (pri teplotách $T \ll \varepsilon_F$) obsadené stavy s energiou $\varepsilon \leq \varepsilon_F$. Vonku kovu (vo vákuu) sú prípustné iba stavy s energiou $\varepsilon \geq 0$. Vpravo: kinematika fotoemisného experimentu. Počiatočným stavom je fotón a elektrón vo vzorke, konečným stavom je elektrón mimo vzorky. Počiatočný a konečný stav majú rovnakú energiu a kvázihybnosť rovnobežnú s povrchom vzorky.

okrem zákona zachovania energie bude platiť aj zákon zachovania pre zložku kvázihybnosti rovnobežnú s povrchom.⁷⁵ Pre nie príliš veľké frekvencie žiarenia možno hybnosť fotónov zanedbať, preto zložka hybnosti \mathbf{p}_{\parallel} vyletujúceho elektrónu sa musí rovnať hybnosti elektrónu vo vzorke $\hbar \mathbf{k}_{\parallel}$:

$$\mathbf{p}_{\parallel} = \hbar \mathbf{k}_{\parallel} + \hbar \mathbf{K}_{\parallel}$$

Zmeraním hybnosti vyletujúceho elektrónu teda možno jednoznačne určiť hodnotu \mathbf{k}_{\parallel} . V prípade vrstevnatých materiálov, v ktorých energia je iba funkciou zložky hybnosti rovnobežnej s povrchom, potom pomocou ARPES spektroskopie možno zmerať disperzný zákon $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k}_{\parallel})$ pre obsadené elektrónové stavy, t.j. pre stavy s energiou $\varepsilon \lesssim \mu$, kde μ je chemický potenciál.

Medzi najväčšie úspechy fotoemisnej spektroskopie patrí jej príspevok k štúdiu vysokoteplotných supravodičov, ktoré majú vrstevnatú štruktúru, a teda v nich možno ARPES spektroskopiu jednoducho interpretovať. Napríklad pri použití fotónov s energiou 21.2 eV možno dosiahnuť energetické rozlíšenie 1-2 meV a rozlíšenie vlnového vektora ~ 10^{-2} vektora inverznej mriežky (t.j. možno rozlíšiť ~ 10^4 bodov v 1. Brillouinovej zóne). Toto rozlíšenie umožňuje s veľkou presnosťou študovať zmeny spektra elektrónov medzi supravodivým a normálnym stavom vysokoteplotných supravodičov.

Cvičenia

1. Dá sa ukázať, že v čase oscilujúci dipól $\mathbf{p} \cos \omega t$ vyžaruje na veľkých vzdialenostiach $\mathbf{r} = r\mathbf{n}$ (kde \mathbf{n} je jednotkový vektor v smere \mathbf{r}) elektromagnetické pole s magnetickou zložkou $\mathbf{B} = \frac{\mu_0 \omega^2}{4\pi c r} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \cos(kr - \omega t)$, kde $k = \omega/c$. Pomocou Maxwellových rovníc ukážte, že pre elektrickú zložku poľa platí $\mathbf{E} = c\mathbf{B} \times \mathbf{n}$. Ďalej využite vzťah $\mathbf{B} \perp \mathbf{n}$ a ukážte, že pre Poyntingov vektor platí $\mathbf{S} = \frac{cB^2}{\mu_0} \mathbf{n}$ a pre (v čase ustrednený) žiarivý výkon dipólu platí $P = \frac{\mu_0 \omega^4 p^2}{12\pi c}$. Napokon predpokladajte, že dipól je budený elektromagnetickou vlnou s elektrickou zložkou s amplitúdou \mathbf{E}_0 , t.j. že platí $\mathbf{p} = \epsilon_0 \gamma \mathbf{E}_0$ a vypočítajte účinný prierez dipólu definovaný ako podiel $\sigma = P/\overline{j}$, kde $\overline{j} = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2$ je (v čase ustrednená) hustota toku energie v budiacej vlne.

2. Vypočítajte účinný prierez σ pre rozptyl svetla s vlnovým vektorom k na kovovej guľôčke s polomerom a.

a) V limite $ka \ll 1$ použite výsledok predošlej úlohy. Pomocou výsledkov v III.9 ukážte, že $\gamma = 3V$ (kde V je objem kovovej guľočky) a ukážte, že $\frac{\sigma}{\pi a^2} = \frac{8}{3} (ka)^4$.

b) V limite $ka \gg 1$ použite geometrickú optiku a ukážte, že $\frac{\sigma}{\pi a^2} = 1$.

3. Ukážte, že formulu pre extinkčnú dĺžku ℓ ideálneho plynu polarizovateľných častíc s hustotou n možno interpretovať ako strednú voľnú dráhu svetla $\ell = \frac{1}{n\sigma}$ v médiu s koncentráciou defektov n a účinným prierezom jedného defektu σ .

4. Skúmajme prechod svetla cez masívne nehomogénne materiály s lineárnym rozmerom L a so strednou voľnou dráhou svetla ℓ . Aký je charakter šírenia svetla v prípade $L \ll \ell$ a v prípade $L \gg \ell$? Odhadnite ℓ pre prechod viditeľného svetla cez atmosféru.

5. K Ramanovmu javu: presvedčte sa, že rotačné elipsoidy z rovnakého materiálu a s rovnakým objemom (ale rôznym tvarom) nesú v externom poli \mathbf{E}_0 rôzne dipólové momenty \mathbf{p} . Podstatu javu vidno už pri porovnaní troch ľahko analyzovateľných tvarov: (i) tenkej ihly v smere \mathbf{E}_0 , (ii) gule a (iii) tenkej platne kolmej na \mathbf{E}_0 .

6. Čím sa líši fotoemisia od absorpcie svetla?

⁷⁵V tomto smere je totiž skúmaný systém invariantný voči mriežkovým posunutiam rovnobežným s povrchom kryštálu.

13 Dodatok

Priestorová Fourierova transformácia

Obvykle skúmame systémy v tvare (veľkého) rovnobežnostenu s objemom \mathcal{V} a s periodickými okrajovými podmienkami. Dovolené hodnoty vlnových vektorov q sú potom diskrétne a Fourierove transformácie pre ľubovoľnú veličinu $F(\mathbf{r})$ definujeme vzťahmi

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

Fourierovsky transformovanú funkci
u $F_{\mathbf{q}}$ teda obvykle označujeme tým istým písmenom ako pôvodnú funkciu $F(\mathbf{r})$. Aby sme tieto dve rôzne funkcie rozlíšili, závislosť od vlnových vektorov \mathbf{q} píšeme ako index. Inverzná Fourierova transformácia má tvar:

$$F_{\mathbf{q}} = \int d^3 \mathbf{r} F(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

Časová Fourierova transformácia

K ľubovoľnej časovo závislej veličin
eF(t)definujeme jej Fourierovu transformáci
u F_ω vzťahom

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} F_{\omega} e^{-i\omega t}$$

Inverzná Fourierova transformácia má tvar:

$$F_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} dt F(t) e^{i\omega t}.$$

Atómové jednotky dĺžka: $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529$ Å energia: $\varepsilon_B = \frac{1}{2}\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0a_B} = 13.6$ eV

Štatistická fyzika a termodynamika

Fluktuácie počtu častíc

Pre systém pri teplote T s objemom \mathcal{V} a chemickým potenciálom μ , ktorého stavy sme označili n, definujme veľkú štatistickú sumu

$$\mathcal{Z}(T, \mathcal{V}, \mu) = \sum_{n} e^{\frac{\mu N_n - E_n}{T}}.$$

Potom stredná hodnota počtu častíc je $\langle N \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n} N_{n} e^{\frac{\mu N_{n} - E_{n}}{T}}$. Explicitným derivovaním podľa μ dostaneme $T\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_T = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle \delta N^2 \rangle$, kde sme uvážili, že \mathcal{Z} je tiež funkciou μ . Ak zavedieme hustotu $\rho = \frac{\langle N \rangle}{\mathcal{V}},$ tento výsledok možno zapísať v tvare

$$\frac{\langle \delta N^2 \rangle}{\mathcal{V}} = T \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T.$$

Termodynamická identita

Voľná energia systému je extenzívna veličina. Preto pri konštantnej teplote môžeme písať

$$F(N, \mathcal{V}, T) = \mathcal{V}f\left(\frac{N}{\mathcal{V}}, T\right)$$

kde $f(\rho, T)$ je hustota voľnej energie v systéme s hustotou ρ pri teplote T. Odtiaľto vyplýva: (i) Chemický potenciál je definovaný vzťahom $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\mathcal{V},T} = f'_{\rho}(\rho,T)$, preto platí $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T = f''_{\rho\rho}(\rho,T)$. (ii) Tlak je daný vzťahom $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} = -f(\rho,T) + \rho f'_{\rho}(\rho,T)$, preto platí $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{T} = \rho f''_{\rho\rho}(\rho,T)$. Porovnaním (i) a (ii) dostávame termodynamickú identitu

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial\mu}\right)_T = \frac{1}{f_{\rho\rho}''(\rho,T)} = \rho \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T$$

14 Literatúra

- 1. Ashcroft N. W., N. D. Mermin, Solid State Physics, Thomson, 1976
- 2. Celý J., Kvazičástice v pevných látkách, VUT Brno, 2004
- 3. Fox M., Optical Properties of Solids, Oxford, 2001
- 4. Hrivnák Ľ., V. Bezák, J. Foltin, M. Ožvold, Teória tuhých látok, Veda, 1985
- 5. Ibach H., H. Lüth, Solid-State Physics, Springer, 2003
- 6. Kittel C., Úvod do fyziky pevných látek, Academia, 1985
- 7. Kittel C., Kvantová teória tuhých látok, Alfa, 1977
- Landau L. D., E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon, 1984
- 9. Marder M. P., Condensed Matter Physics, Wiley, 2000
- 10. Singleton J., Band Theory and Electronic Properties of Solids, Oxford, 2001
- 11. Sólyom J., Fundamentals of the Physics of Solids, Vols. 1-3, Springer 2007 2010
- 12. Sze S. M. and K. H. Ng, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, 2007
- 13. Yu P. Y. and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Springer, 2010
- 14. "Zelená kniha": J. Pišút, L. Gomolčák a V. Černý, Úvod do kvantovej mechaniky, Alfa, 1983
- 15. Ziman J. M., Principles of the Theory of Solids, Cambridge, 1965
- 16. Množstvo ďalších kníh s heslom "condensed matter physics" alebo "solid state physics" v názve.