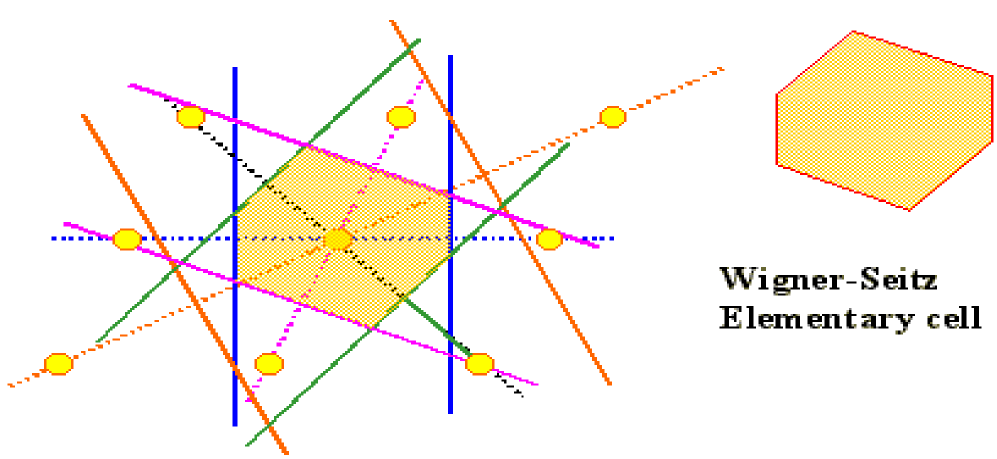
1. Wigner-Seitz-ova ćelija i Brillouin-ove zone

Wigner-Seitz-ova ćelija je jedinična ćelija kristala. To je geometrijska figura koja se sastoji od pljosni, ivica i rogljeva, npr. Wigner-Seitz-ova ćelija je primitivna kubna rešetka koja je kocka sa šest pljosni, dvanaest ivica i osam rogljeva. Naziv je dobila po Eugenu Wigneru i Fredericku Seitzu. Wigner-Seitz-ova ćelija je geometrijska konstrukcija koja se koristi u proučavanju kristalnih materijala u fizici čvrstog stanja. Jedinstvena osobina kristala je da su atomi raspoređeni u pravilnu trodimenzionalnu oblast nazvanu rešetka i karakteristično je da takve strukture pokazuju diskretnu translacionu simetriju. Dakle, sa ciljem da se izučava takav periodični sistem, potrebna je matematika da bi se opisala simetrija i izvukli zaključci o posledicama takve simetrije. Wigner-Seitz-ova ćelija to postiže.

Wigner-Seitz-ova ćelija oko tačaka rešetke se definiše kao skup tačaka u prostoru koje su bliže tačkama rešetke od bilo koje druge tačke rešetke. Matematički se može pokazati da je Wigner-Seitz-ova ćelija primitivna ćelija koja popunjava čitavu Braveovu rešetku ne ostavljajući šupljine. Dobija se povlačenjem površi normalnih na linije koje spajaju najbliže tačke rešetke sa posmatranom tačkom rešetke (detaljnije u nastavku).

1.1. Konstrukcija Wigner-Seitz-ove ćelije

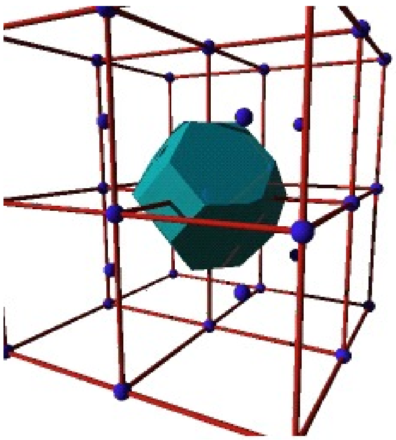
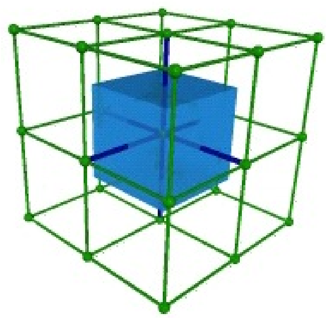
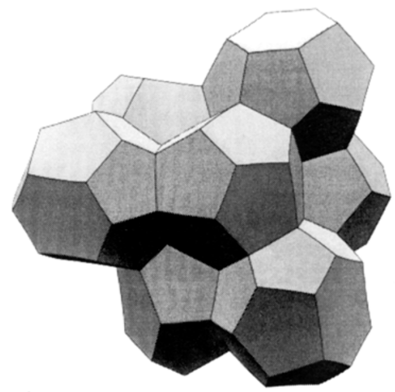
Ćelija se može birati odabirom jedne tačke rešetke. Kad se odabere jedna tačka povlače se linije do svih najbližih tačaka rešetke. Zatim se na sredini svake od linija povlači nova linija normalna na svaku od prethodno nacrtanih linija (*Slika 1.*), (u trodimenzionalnoj rešetki povlači se ravan u središnjoj tački linija). Koristeći ovaj metod, najmanja novonastala površina ili oblast se naziva Wigner-Seitz-ova primitivna ćelija i važi da će sva površina ili prostor unutar rešetke biti popunjen ovakvim tipom primitivne ćelije tj. neće biti šupljina.



Slika 1.

1.2. Karakteristike Wigner-Seitz-ove ćelije

- Wigner-Seitz-ove ćelije povezane sa svim tačkama rešetke su identične veličine, oblika i orijentacije, što potiče od translacione simetrije rešetke
- Kad se sastave Wigner-Seitz-ove ćelije popunjavaju čitav prostor
- Wigner-Seitz-ova ćelija je poliedar
- Wigner-Seitz-ova ćelija ima istu simetriju kao i cela rešetka.

Vigner-Zajc-ova ćelija u recipročnoj rešetki je poznata kao prva Briluenova zona. U nastavku ćemo vezu između Wigner-Seitz-ove ćelije i prve Brillouin-ove zone detaljnije prikazati na primeru zapreminski centrirane kubne, i njoj recipročne rešetke.

1.3. Recipročna rešetka za zapreminski centriranu kubnu (ZCK) rešetku

Primitivni vektori translacije ZCK rešetke su

$$\vec{a} = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}),$$

$$\vec{b} = \frac{a}{2}(-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}),$$

$$\vec{c} = \frac{a}{2}(\vec{x} - \vec{y} + \vec{z}),$$

gde je *a* dužina ivice kocke, a $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ su ortogonalni jedinični vektori paralelni sa ivicama kocke.

Zapremina primitivne ćelije je:

$$V = \vec{a'} \cdot \left(\vec{b'} \times \vec{c'} \right) = \frac{1}{2} a^3.$$

pa koristeći relacije:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \qquad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \qquad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}$$

dobijamo da su primitivni vektori translacije primitivne rešetke:

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}(\vec{x} + \vec{y}), \qquad \vec{B} = \frac{2\pi}{a}(\vec{y} + \vec{z}), \qquad \vec{C} = \frac{2\pi}{a}(\vec{x} + \vec{z}).$$

Može se primetiti da su ovi vektori upravo primitivni vektori površinski centrirane kubne (PCK) rešetke. Dakle, **PCK rešetka je recipročna rešetka za ZCK rešetku**. Sličnim postupkom se može pokazati da je ZCK rešetka je recipročna rešetka za PCK rešetku

Ako su *h*, *k* i *l* celi brojevi, tada je opšti oblik vektora recipročne rešetke:

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} = \frac{2\pi}{a}\big((h+l)\vec{x} + (h+k)\vec{y} + (k+l)\vec{z}\big).$$

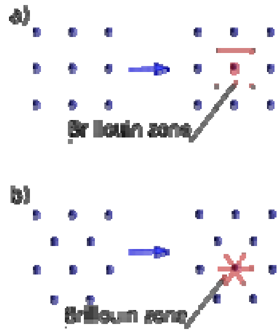
Najkraći vektori $\vec{G} \neq \vec{0}$, su sledećih dvanaest vektora

$$\frac{2\pi}{a}(\pm\vec{x} \pm \vec{y}), \frac{2\pi}{a}(\pm\vec{y} \pm \vec{z}), \frac{2\pi}{a}(\pm\vec{x} \pm \vec{z}).$$

Za primitivnu ćeliju recipročne rešetke se može uzeti paralelopiped određen vektorima $\vec{A}, \vec{B}$ i $\vec{C}$. Ovaj paralelopiped sadrži jedan čvor recipročne rešetke, jer svaki od osam čvorova u rogljevima je podeljen između osam paralelopipeda, tako da jedan paralelopiped sadrži jednu osminu od svakog od osam čvorova u rogljevima.

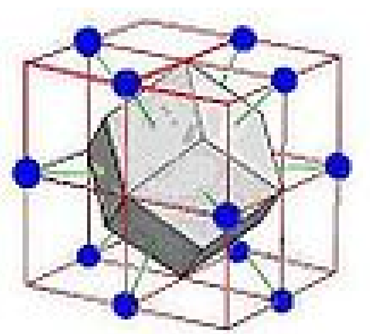
U fizici čvrstog stanja je uobičajeno da se za primitivnu ćeliju recipročne rešetke uzima najmanja zapremina ograničena ravnima normalnim na svaki od najkraćih vektora $\vec{G}$ i provučenim kroz njihove središnje tačke. Ovo je način da se prostor podeli na identične ćelije koje ga uniformno ispunjavaju. Svaka od ovih novih ćelija sadrži jedan čvor rešetke i taj čvor se nalazi u centru ćelije. Ova ćelija je u suštini Wigner-Seitz-ova ćelija, ali u recipročnoj rešetki.

Primitivna ćelija obrazovana na ovaj način (*Slika 2.*) u recipročnoj rešetki se naziva **prvom Brillouin-ovom zonom**.



Slika 2.

Prva Brillouin-ova zona ZCK rešetke je primitivna ćelija obrazovana uz pomoć već pomenutih dvanaest vektora. Zona obrazovana na ovaj način je pravilno telo sa dvanaest pljosni-rombični dodekaedar (*Slika 3.*).



Slika 3.

Vektori povučeni iz koordinatnog početka do centra svake pljosni su jednaki polovinama vektora

$$\frac{2\pi}{a}(\pm\vec{x}\pm\vec{y}), \frac{2\pi}{a}(\pm\vec{y}\pm\vec{z}), \frac{2\pi}{a}(\pm\vec{x}\pm\vec{z}),$$

tj.

$$\frac{\pi}{a}(\pm\vec{x}\pm\vec{y}), \frac{\pi}{a}(\pm\vec{y}\pm\vec{z}), \frac{\pi}{a}(\pm\vec{x}\pm\vec{z}).$$

Svi izbori predznaka su nezavisni a daju dvanaest vektora.

2. Brillouin-ove zone

Kao što je već rečeno, primitivna ćelija, obrazovana na gore opisan način, se naziva prvom Briluenovom zonom – iz istorijskih razloga. Međutim, Briluenove zone se ne koriste samo u rentgenostrukturnoj analizi; one imaju suštinsko značenje u teoriji energijskih zona elektrona u kristalima što će u daljem tekstu biti detaljnije obrazloženo.

Čvrsta tela sadrže velik broj čestica te nema osnova posmatrati pojedinačna stanja osnovnih konstituenata. Zato se u pristupima izgradnje odgovarajućih modela reflektuje na srednje energije konstituenata i definišu odgovarajuće zavisnosti.

Atomi na dovoljno velikoj udeljenosti nemaju značajniju međusobnu interakciju, odnosno imaju svoju energijsku konfiguraciju karakterističnu za određeni element i njegovo jonsko stanje. Međutim, u kristalu su rastojanja takva da postoji značajna međusobna interakcija svih atoma koji pripadaju tom jedinstvenom sistemu, što dovodi do cepanja kvantnih stanja. Pošto postoji realan mađusobni uticaj svih konstituenata, stanja slobodnih atoma se cepaju na N nivoa (gde N odgovara broju atoma koji čine kondenzovani sistem). Cepanja osnovnih energijskih nivoa sa N bliskih, u određenim energijskim opsezima, dovode do formiranja *energijskih* zona koje se ponekad preklapaju, a u nekim slučajevima nalaze na izvesnoj udaljenosti u energijskom dijagramu. U drugom slučaju se javljaju energijski procepi koji ukazuju na odsustvo mogućnosti da se tu nađu elektroni, te se ta područja nazivaju *zabranjene zone* (Wg).

Zone kod uređenih sistema su posledica prisustva periodičnosti što svaki atom dovodi u iste uslove od značaja za cepanje nivoa.

Sama gustina unutar dozvoljenih zona je veoma visoka (širina zone je reda 10eV, a realno je operisati sa sa 10^{28} konstituenata koji interaguju, odnosno generišu toliki broj podnivoa). Može se proceniti da je energijska razlika između podnivoa samo 10^{-27}eV, odnosno da su toliko bliski da se zona može smatrati praktično kontinuirano popunjena dozvoljenim stanjima. Polazeći od ovakve slike, često se energetski spektar unutar zone naziva *kontinualan*.

U mnogim slučajevima zonska struktura kristala se može objasniti modelom skoro slobodnih elektrona, kod koga se zonski elektroni tretiraju kao da su samo slabo perturbovani periodičnim potencijalom jona. Često ovim modelom mogu biti objašnjene opšte karakteristike zonske strukture i daje odgovor na skoro sva kvalitativna pitanja u vezi sa ponašanjem elektrona u metalima.

Energija slobodnih elektrona u prostoru k-vektora ima paraboličnu zavisnost, odnosno njegova energija odgovara relaciji

$$E_k = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{p^2}{2m_e} = \left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)k^2$$

gde je m_e masa elektrona, v i p njegova brzina i impuls kretanja, ħ je redukovana Plankova konstanta, a k je talasni vektor dat relacijom

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

U kristalnoj rešetki elektroni se ne mogu smatrati slobodnim odnosno od bitnog uticaja na ponašanje energije u k prostoru ima korespondirana talasna dužina elektrona.

S obzirom da je na osnovu de Broljeve relacije veza između impulsa i talasne dužine

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

odnosno

$$p = \frac{\hbar}{2\pi}\frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k$$

ovaj prostor se uslovno može nazvati i impulsni prostor.

U oblasti gde je korespondirana talasna dužina elektrona koga posmatramo znatno veća od prirode kristalne rešetke ($\lambda \gg a, k = 0$), elektroni se nazivaju *dugotalasni*. Moglo bi se reći da oni kristal vide kao kontinuum, odnosno ne dolazi do izražaja značaj periodičnosti potencijala. Njihova energija odgovara relaciji

$$E = E_{pot} + \left(\frac{\hbar^2}{2m_e g}\right)k^2$$

gde je $g = g(\varepsilon, \mu)$ faktor koji ukazuje da sredina utiče na energiju preko karakteristika dielektrične konstante i permeabiliteta.

Iz uslova periodičnosti trebalo bi očekivati zavisnost oblika

$$E(k) = E(k + 1)$$

gde je $1 = n\left(\frac{2\pi}{a}\right)$ gde je *a* parametar periodičnosti u direktnom, odnosno $\left(\frac{2\pi}{a}\right)$ u recipročnom prostoru a *n* bilo koji ceo broj.

U tri dimenzije će biti

$$E(\vec{k}) = (\vec{k} + \vec{l})$$

gde je $\vec{l}$ vektor recipročne rešetke koji ne mora biti kolinearan sa vektorom $\vec{k}$.

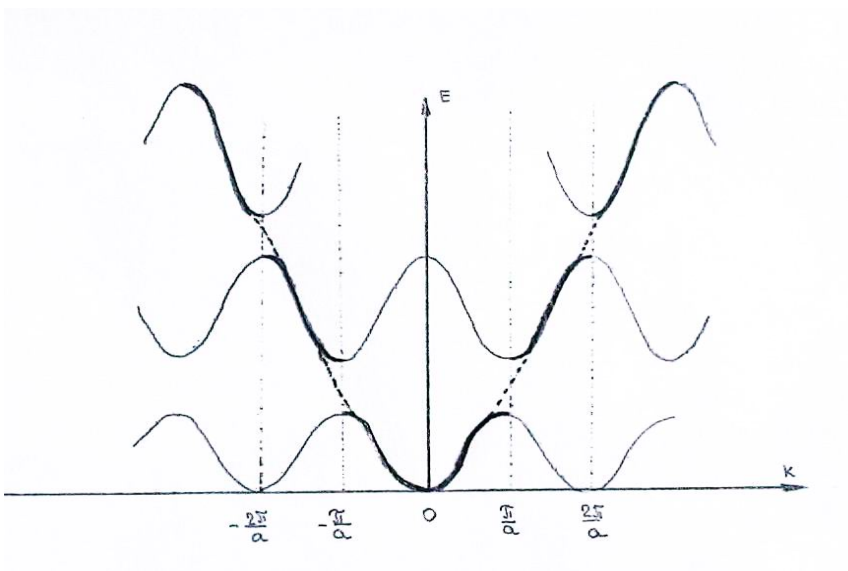
Prikazana zavisnost ukazuje da se karakteristike dugotalasnih elektrona savršeno ponavljaju u tačkama k prostora vezane za vrednosti $0, 2\pi/a, 4\pi/a$ itd., bez razloga za posebnu opreznost. Međutim, u tačkama k prostora vezane za vrednosti $\pi/a, 3\pi/a, 5\pi/a$ itd., očito nije ispunjen uslov za dugotalasni karakter elektrona, jer je korespondirana talasna dužina u blizini $1/2$ upravo

$$k = \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

odnosno

$$2a = \lambda$$

Poslednja relacija odgovara Bragovom analitičkom izrazu za refleksiju elektromagnetnog zračenja za vrednost ugla refleksije $\theta = \pi/2$. Drugačije rečeno, relacija $2a = \lambda$ odgovara relaciji $2a \sin\theta = \lambda$ za vrednost $\sin\theta = 1$.



Iz prethodnog sledi zaključak da u tačkama k prostora vezanim za vrednosti $\pi/a, 3\pi/a, 5\pi/a$ itd., postoji rasejanje kome bi prema Bragovom modelu odgovarao upadni ugao $\theta = 90°$, ili ukupno skretanje za ugao od $180°$, što odgovara totalnoj refleksiji.

Ovo ukazuje da se i ovim putem može zaključiti da u tim tačkama k prostora dolazi do čeonog sudara elektrona sa barijerom koja dovodi do totalnog reflektovanja, odnosno tek saopštavanjem dovoljne energije za preskok te barijere elektron može podići svoje energetsko stanje. To upravo odgovara zabranjenim zonama.

Nakon ostvarenog skoka preko zabranjene zone može se očekivati ista periodičnost kao u osnovnoj zoni, s tim što će se opet u nekim tačkama posle novih pomeranja za vrednost π/a reprodukovati situacija sa novom barijerom, odnosno novom energijski zabranjenom zonom.

Može se zaključiti da se elektron ponaša i ovde analogno slobodnom elektronu, što ilustruje paraboličan oblik sa prekidima koji se dobije povezivanjem energijske krive.

Uobičajeno je da se na osnovu demonstrirane slike kretanje elektrona u kristalu karakteriše kao *kvazislobodno*, a da se uvodi pojam Briluenovih zona koje opisuju realno energijsko stanje. Najčašće se sve predstavlja u jednoj takvoj zoni, gde se u tzv. *redukovanom* k prostoru u intervalu

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$

svodi ukupna energijska zavisnost i ona se naziva *prva Briluenova zona*.

Literatura

- Charles Kittel - „UVOD U FIZIKU ČVRSOG STANJA“, 1970. Savremena administracija izdavačko - štamparsko preduzeće Beograd
- Slobodan Carić, Dragoslav Petrović, Svetlana Lukić – „FIZIKA ČVRSTOG STANJA“, 1990. Naučna knjiga, Beograd

Sadržaj