

## 2. Translační symetrie, reciproká mříž, Brillouinovy zóny, hustota stavů

Invariance nekonečného krystalu vůči translacím

$$\vec{T}_{\vec{n}} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \text{ celé.} \quad (1.1)$$

14 možných mříží (Bravaisovy mříže). Podle bodové symetrie - syngonie s jedním nebo více možnými typy:

triklinická	(prostá),
monoklinická	(prostá, bazálně centrovaná),
ortorombická	(prostá; bazálně, plošně, prostorově centrovaná),
tetragonální	(prostá, bazálně centrovaná),
hexagonální	(prostá),
romboedrická	(prostá),
kubická	(prostá; plošně, prostorově centrovaná, SC, FCC, BCC).

Jednoelektronové stacionární stavy

$$H\psi(\vec{r}) = \left[ \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.2)$$

s periodickým potenciálem  $V$ :

$$V(\vec{r} + \vec{T}_{\vec{n}}) = V(\vec{r}) . \quad (1.3)$$

Translace nemění Hamiltonián, hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu v místech  $\vec{r}$  a  $\vec{r} + \vec{T}_{\vec{n}}$  je stejná,

$$\left| \psi(\vec{r} + \vec{T}_{\vec{n}}) \right|^2 = \left| \psi(\vec{r}) \right|^2 . \quad (1.4)$$

Vlnová funkce se tedy může lišit násobením komplexní jedničkou

$$C_{\vec{n}} = e^{i\varphi(\vec{T}_{\vec{n}})}, \quad (1.5)$$

kde  $\varphi$  je skalární reálná funkce vektorového argumentu. Provedení dvou translací  $\vec{T}_{\vec{n}}$  a  $\vec{T}_{\vec{m}}$  vede k násobení původní vlnové funkce faktorem  $C_{\vec{m}}C_{\vec{n}}$ , funkce  $\varphi$  v předchozí rovnici (1.5) tedy musí být lineární kombinací složek vektoru translace, neboli skalárním součinem:

$$\varphi(\vec{T}_{\vec{n}}) = \vec{k} \cdot \vec{T}_{\vec{n}}. \quad (1.6)$$

Vlastní funkce Hamiltoniánu je tedy indexována vektorem  $\vec{k}$ , který zaručuje požadované vlastnosti při translacích o mřížové vektory:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \text{ kde } u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}_{\vec{n}}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (1.7)$$

To je Blochova funkce, s rovinnou vlnou  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  a translačně invariantní částí  $u$ . Vektor  $\vec{k}$ , indexující Blochovu funkci, není určen jednoznačně. Přičteme-li k němu takový vektor  $\vec{K}$ , který ve skalárním součinu s translačními vektory mříže dá celočíselný násobek  $2\pi$ , hodnota fázového faktoru  $C_{\vec{n}}$  se nezmění. Hledejme takové vektory ve tvaru lineární kombinace trojice vektorů

$$\vec{K}_{\vec{q}} = q_1 \vec{b}_1 + q_2 \vec{b}_2 + q_3 \vec{b}_3, \quad q_1, q_2, q_3 \text{ celé.} \quad (1.8)$$

Splnění podmínky

$$\vec{K}_{\vec{q}} \cdot \vec{T}_{\vec{n}} = 2\pi m, \quad m \text{ celé,} \quad (1.9)$$

zajišťují vektory

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega_0} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega_0} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1, \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega_0} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2. \quad (1.10)$$

$\Omega_0 = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  je objem primitivní buňky mřížky vytvořené vektory  $\mathbf{a}$ . Průměty jednotlivých vektorů  $\mathbf{b}$  do vektorů  $\mathbf{a}$  se stejným indexem mají velikost  $2\pi$ , s různými indexy jsou nulové:

$$\vec{b}_q \cdot \vec{a}_n = 2\pi\delta_{qn}, \quad q, n = 1, 2, 3. \quad (1.11)$$

Vektory  $\vec{K}_q$  tvoří reciprokou mřížku (vzdálenosti v ní mají rozměr převrácené délky). Konstrukce reciproké mřížky zajišťuje, že patří do téže syngonie jako výchozí („přímá“) mříž. Prostý a bazálně centrovaný typ se také zachovává, plošně a prostorově centrované typy pro ortorombickou a kubickou syngonii se navzájem vymění.

Vektory indexující Blochovu funkci jsou ekvivalentní, pokud se liší o vektor reciproké mřížky – vybíráme je z první Brillouinovy zóny (Wignerova-Seitzova buňka reciproké mřížky): zvolíme některý mřížový bod reciproké mřížky za počátek a body v poloviční vzdálenosti k dalším mřížovým bodům vedeme roviny kolmé na příslušné spojnice. K nejbližším rovinám zvoleného počátku je první Brillouinovou zónou (1. BZ). Skalární součiny s primitivními vektory jsou omezeny na oblast velikosti  $2\pi$ ,

$$-\pi \leq \vec{k} \cdot \vec{a}_j \leq \pi, \quad j = 1, 2, 3. \quad (1.12)$$

Konečné rozměry - (cyklické) Bornovy-Kármánovy podmínky, s opakováním hodnot vlnových funkcí v dostatečně velkých vzdálenostech krystalu:

$$\psi(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) = \psi(\vec{r}), \quad j = 1, 2, 3, \quad (1.13)$$

$N_j$  jsou velká kladná. Očekáváme, že při dostatečně velkých  $N_j$  budou vlastnosti takového krystalu prakticky stejné jako vlastnosti

nekonečného nebo „dostatečně velkého“ (vzhledem k meziatomovým vzdálenostem) krystalu. Mluvíme o „objemových“ (nebo „bulkových“) vlastnostech. Zřejmě zde zanedbáváme vliv povrchu nebo rozhraní k jiným materiálům. Takové přiblížení nebývá použitelné pro malé rozměry krystalů (v „nanostrukturách“).

Periodické okrajové podmínky (1.13) vedou ke „kvazikontinuu“ možných hodnot vektoru  $k$  v první Brillouinově zóně. Jsou to lineární kombinace primitivních vektorů reciproké mříže,

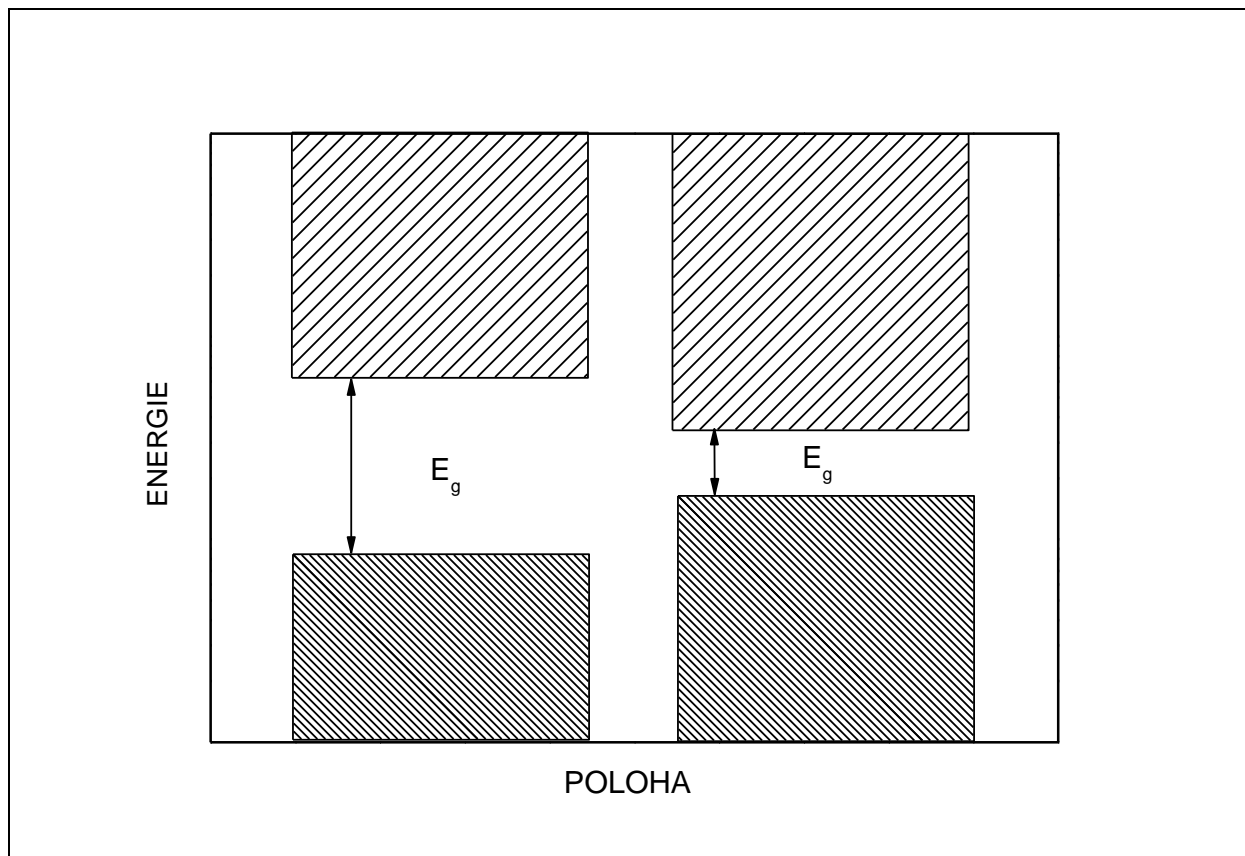
$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3, \quad (1.14)$$

s koeficienty  $k_j$  v rozsahu od  $-\frac{1}{2}$  do  $\frac{1}{2}$  s malým krokem  $1/N_j$ .

Klasifikace stacionárních stavů jednoelektronového Hamiltoniánu vektorem  $k$  (obvykle nahrazujeme kvazikontinuum možných hodnot kontinuem a používáme derivování podle jeho komponent a integrování přes ně) a dalším diskrétním indexem (kvantovým číslem) s označením  $n$ . Schroedingerova rovnice (1.2) s Blochovým tvarem vlnové funkce vyjde ve tvaru

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 - i \frac{\hbar^2}{m} \vec{k} \cdot \nabla + V(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k},n}(\vec{r}) = E_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k},n}(\vec{r}), \quad (1.15)$$

kde můžeme rovinnou vlnou  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  dělit a máme rovnici pro periodickou část  $u$ . Tu stačí řešit v primitivní buňce a okrajové podmínky jsou dány periodicitou  $u$ . (Kvazi)spojitá změna energie  $E$  při změně vektoru  $k$  uvnitř 1. BZ při pevném  $n$  vede k rozsahu, označovaném jako  $n$ -tý pás; závislost na velikosti  $k$  v určitém směru v 1. BZ se označuje jako disperze energie v tomto směru. Soustava pásů pro daný krystal se označuje jako pásová struktura. Může v ní být interval bez povolených hodnot energie, ten pak tvoří pás zakázaných energií (gap). V nejhrubším pohledu můžeme tedy vyznačit rozsahy možných energií elektronů způsobem znázorněným v obrázku:



Nejhrušší znázornění energiiových pásů v polovodiči nebo izolátoru s větším (vlevo) a menším (vpravo) gapem. Spodní pásy (hustě šrafované) jsou obsazené, horní (řídce šrafované) jsou neobsazené.

Přítomnost pásů zakázaných energií je pro polovodiče a izolátory podstatná, proto má i tento způsob svoje opodstatnění. Pro bulkový materiál je označení „polohy“ v krystalu nepodstatné. Situace se ale změní, sledujeme-li heterostrukturu, t.j. dva odlišné materiály napojené na sebe „s atomární přesností“. V našich idealizacích pak zacházíme s ostrým rozhraním mezi dvěma poloprostory, které jsou vyplněny materiály s různými pásovými strukturami jednoelektronových stavů. Chování elektronového systému je pak výrazně ovlivněno uspořádáním pásů na rozhraní; není jedno, je-li energie nejvyššího obsazeného stavu větší, rovná, nebo menší než tato energie v sousedním materiálu s jinou hodnotou gapu. V hořejším obrázku dostaneme jedno z možných uspořádání vodorovným posuvem pásů takovým, aby se nakreslené dva bloky energiiových pásů dotkly.

## Hustota stavů

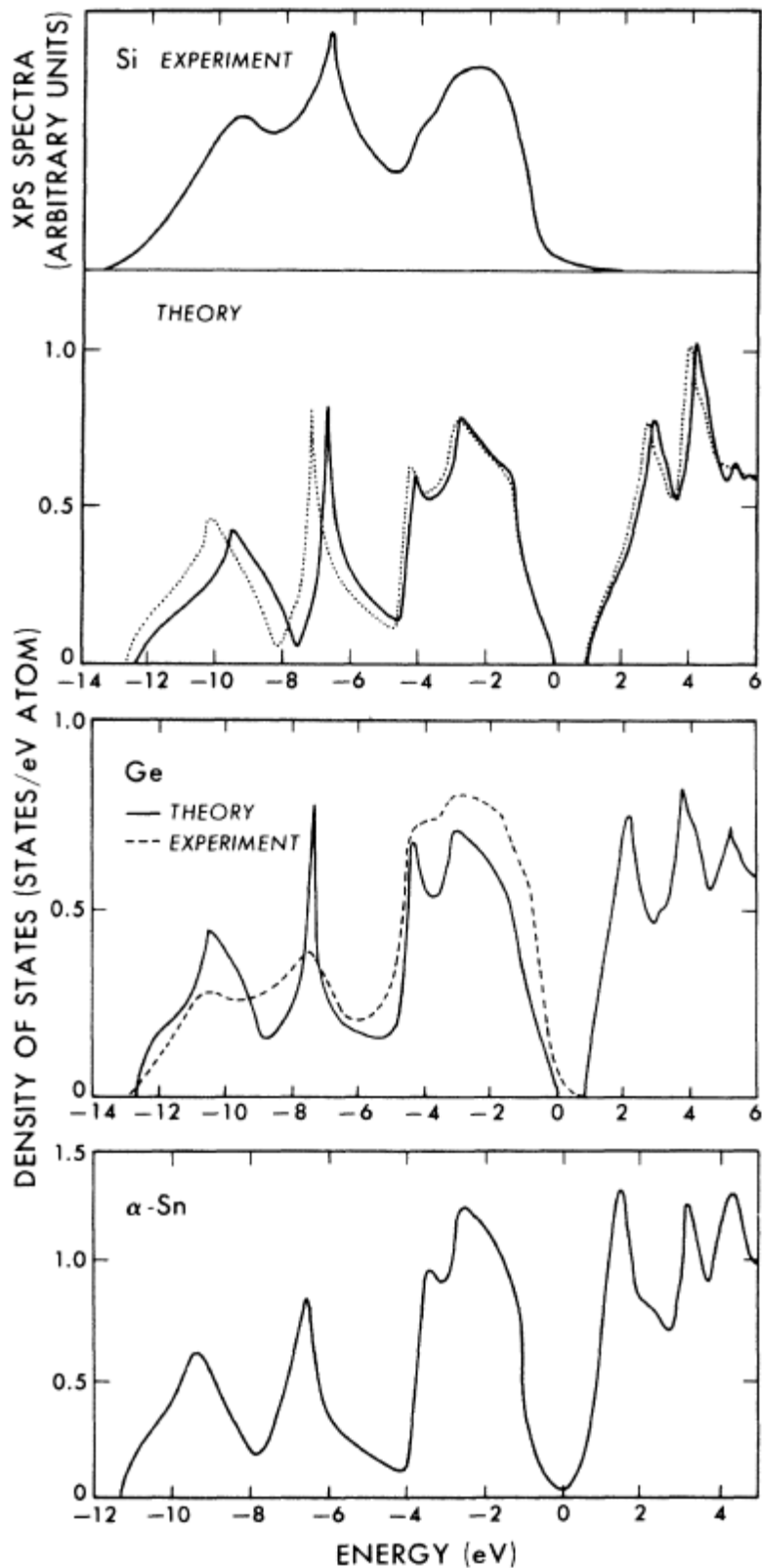
Podrobnější informace o pásové struktuře jsou v hustotě stavů  $D(E)$ . Rozumíme zde hustotu vůči hodnotám energie, neboli počet stavů  $P(E, E+dE)$  v intervalu mezi  $E$  a  $E+dE$ , vydělený šířkou tohoto intervalu  $dE$ :

$$D(E) = \frac{P(E, E + dE)}{dE} . \quad (1.16)$$

Označíme-li jako  $N_n(E)$  počet stavů od nejmenší možné hodnoty energie  $n$ -tého pásu (bezpečná volba je  $-\infty$ ) po argument  $E$ , můžeme s použitím předchozích úvah o kvazispojitých intervalech vektorů  $\mathbf{k}$  a energií  $E$  použít derivaci této funkce, a hustotu stavů dostaneme jako součet přes všechna  $n$ :

$$D(E) = \sum_n D_n(E) = \sum_n \frac{dN_n(E)}{dE} . \quad (1.17)$$

Ukázka hustoty stavů pro Si, Ge a  $\alpha$ -Sn je v následujícím obrázku. Do předchozího nejjednoduššího schématu ji zredukujeme tak, že vyznačíme pás energií od zhruba -13 eV do nuly pro všechny tři materiály (to jsou energie obsazených stavů), pak je pás zakázaných energií šířky zhruba 1.2 eV (Si), 0.7 eV (Ge) a nulové šířky pro  $\alpha$ -Sn. Navazující vyšší energie mají v naší idealizaci neobsazené jednoelektronové stavy.



Hustota stavů Si, Ge a  $\alpha$ -Sn. Výpočet s nelokálním pseudopotenciálem, Chelikowsky and Cohen, PRB (1976). Expt. data z R.Pollak et al., PRL (1973) pro Si, Grobman et al., PRL (1972) pro Ge.

Pro praktický výpočet hustoty stavů je velmi vhodná formule (1.16). Vzhledem ke kvazikontinuu možných hodnot vektoru  $\mathbf{k}$  s ekvidistantními odstupy můžeme spočítat  $N_n(E)$  jako objem reciprokého prostoru, který je ohraničený plochou  $E_n(\mathbf{k}) = E$ , vydělený objemem připadajícím v reciprokém prostoru na jeden stav. Příspěvek  $n$ -tého pásu do hustoty stavů pak dostaneme zderivováním tohoto podílu podle energie  $E$ :

$$D_n(E) = \frac{d}{dE} \frac{\iiint_{E_n(\vec{k}) < E} d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} = \frac{N_1 N_2 N_3 \Omega_0}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \iiint_{E_n(\vec{k}) < E} d^3\vec{k} . \quad (1.18)$$

Objem ohraničený ekvienergiovou plochou v hořejším vztahu můžeme snadno pro některé disperzní závislosti snadno spočítat. Provedeme tento výpočet pro kvadratickou disperzi energie kolem minima pásu,

$$E_n(k_x, k_y, k_z) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_x^*} + \frac{k_y^2}{m_y^*} + \frac{k_z^2}{m_z^*} \right), \quad m_x^*, m_y^*, m_z^* > 0 . \quad (1.19)$$

Toto by byla disperze volného elektronu, kdyby tzv. efektivní hmotnosti  $m_x^*, m_y^*, m_z^*$  byly stejné a rovné hmotnosti elektronu ve vakuu. Krystalový potenciál ale situaci mění, setrvačnost elektronů může být různá v různých směrech a typicky se liší od setrvačnosti volného elektronu. Ekvienergiové plochy s disperzí (1.19) jsou elipsoidy, jejichž objem snadno najdeme. S použitím transformace

$$k'_j = \frac{k_j}{\sqrt{m_j^*}}, \quad j = x, y, z, \quad d^3\vec{k} = \sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*} d^3\vec{k}' \quad (1.20)$$



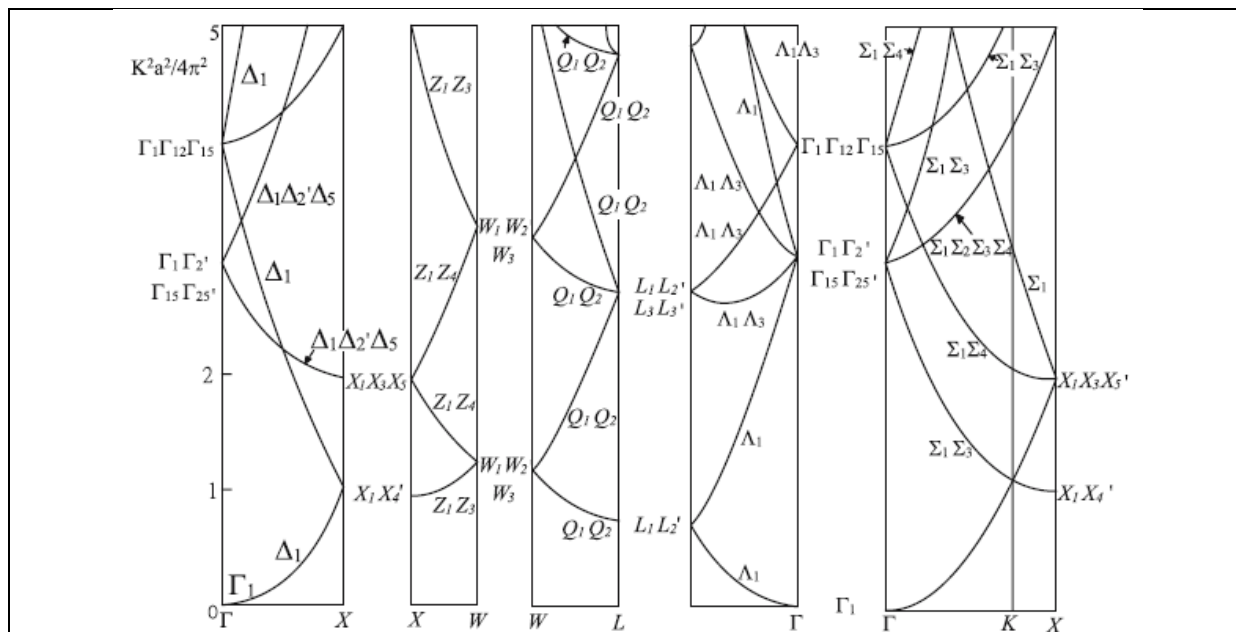
je objemový integrál ve vztahu (1.18) objemem třírozměrné v koule s kvadrátem poloměru  $2(E-E_0)/\hbar^2$ , tedy  $(4/3)\pi[2(E-E_0)/\hbar^2]^{3/2}$ . Derivováním podle  $E$  tedy dostaneme příspěvek pásu (1.19) do hustoty stavů ve tvaru

$$D_n(E) = \frac{4\pi\sqrt{2}N_1N_2N_3\Omega_0}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{m_x^*m_y^*m_z^*} \sqrt{E-E_0} \text{ pro } E > E_0. \quad (1.18)$$

Pro energie menší než  $E_0$  je hustota stavů nulová (žádné takové stavy v tomto pásu nejsou).

Parabolickou disperzní relaci mají volné elektrony, pro které jsou navíc všechny tři efektivní hmotnosti stejné a rovné klidové hmotnosti elektronu ve vakuu,  $m_0$ . Systém volných (neinteragujících) elektronů můžeme vložit do nekonečně slabého periodického potenciálu, ve kterém se disperzní relace nezmění, ale symetrie potenciálu se uplatní; to je koncept „prázdné mřížky“ („empty lattice“).

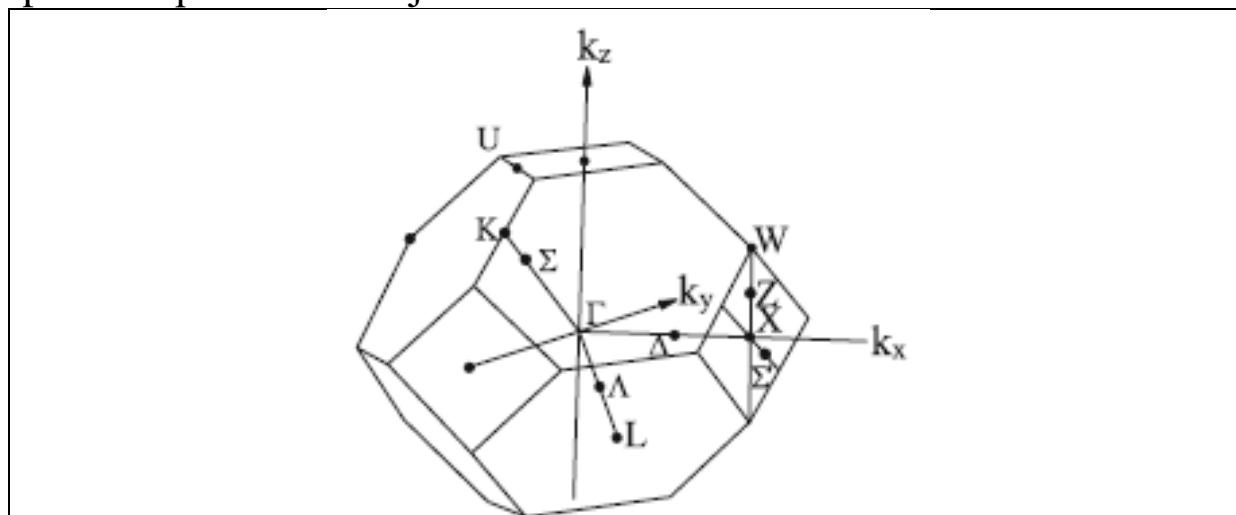
Prázdna mřížka FCC, se zachovanou symetrií potenciálu, má pásovou strukturu z následujícího obrázku:



**Fig. 12.1.** Free-electron bands of the empty lattice in a face centered cubic structure. The labels of the high symmetry points in the FCC structure are given in Fig. C.5(a) of Appendix C. The band degeneracies can be obtained from the dimensions of the irreducible representations indicated on this diagram, and the energy is given in units of  $(\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2$

Pásová struktura prázdne mřížky FCC, podle Dresselhaus, Dresselhaus & Jorio, Group Theory, Application to the Physics of Condensed Matter.

Jsou zde použity standardní symboly pro označení bodů a směrů vysoké symetrie, přiřazené kartézským souřadnicím v recipročném prostoru podle následujícího obrázku:



Symboly pro body a směry vysoké symetrie v 1. BZ struktury FCC.

Jaká je energiová závislost hustoty stavů?