

## 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,

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

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  $\mathbf{k}$ , 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  $\mathbf{k}$ , indexující Blochovu funkci, není určen jednoznačně. Přičteme-li k němu takový vektor  $\mathbf{K}$ , 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

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

$\Omega_0 = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  je objem primitivní buňky mříže 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 mříže 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 mříže – vybíráme je z první Brillouinovy zóny (Wignerova-Seitzova buňka reciproké mříže): zvolíme některý mřížový bod reciproké mříže 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,

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

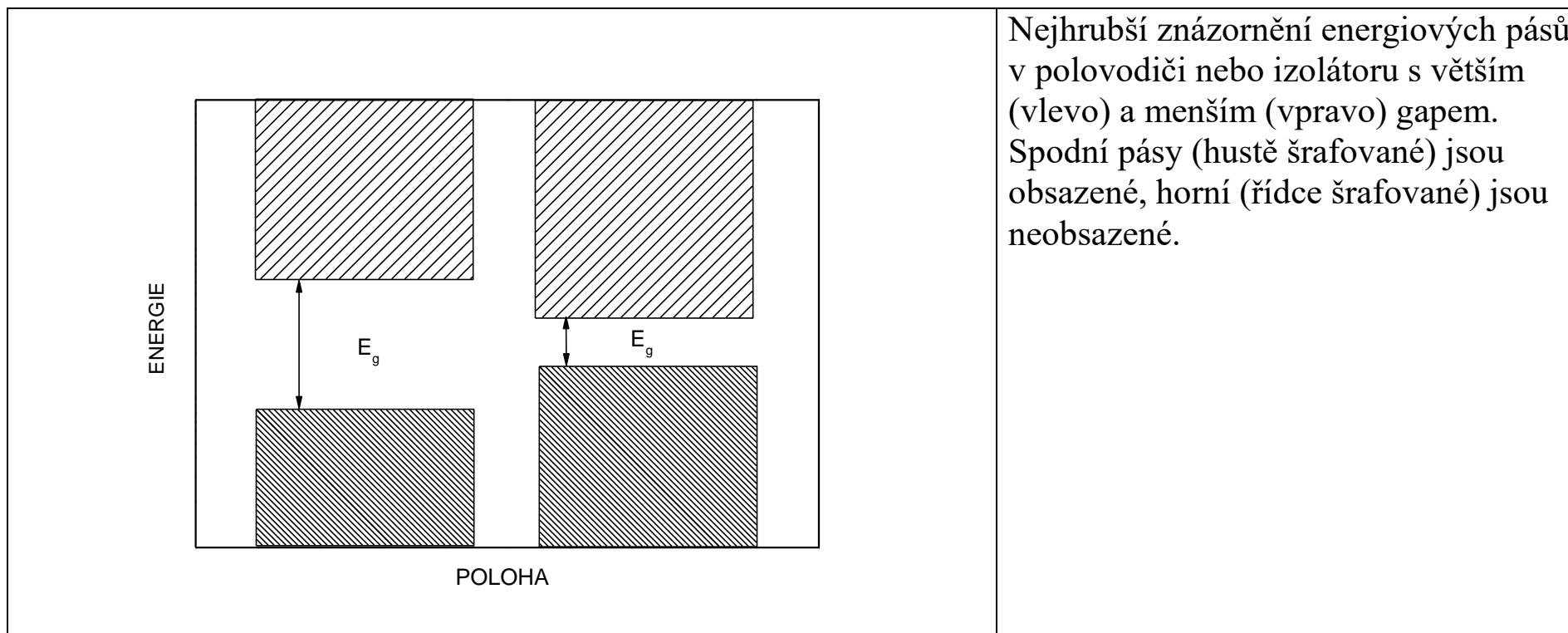
s koeficienty  $k_j$  v rozsahu od  $-1/2$  do  $1/2$  s malým krokem  $1/N_j$ .

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) 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  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  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:



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

Přítomnost pásu 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 energiových 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  $dE$ :

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

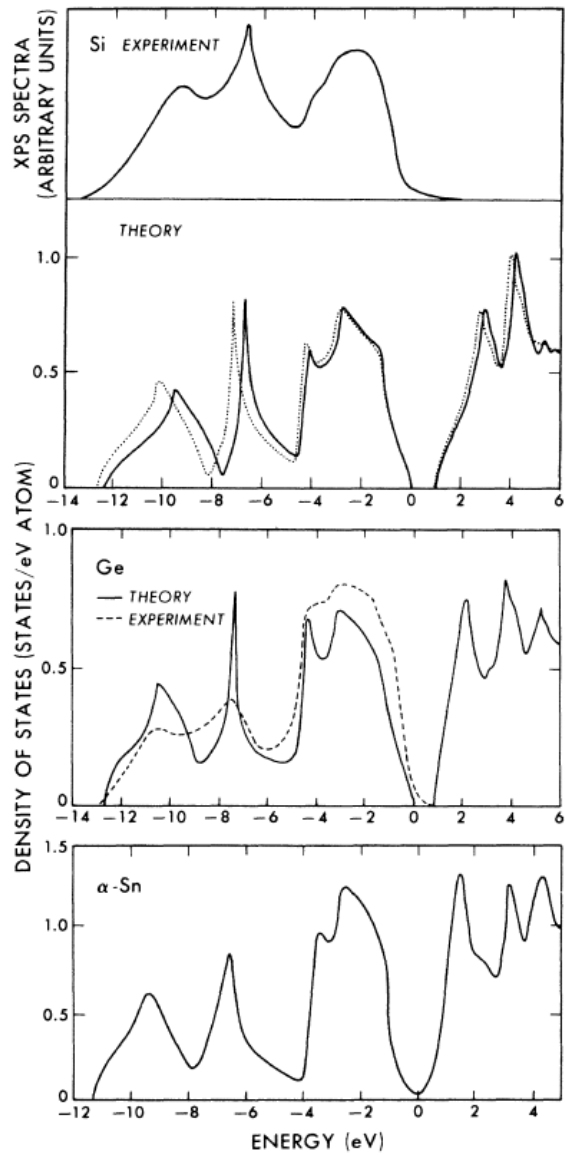
Označíme-li jako  $N_n(E)$  počet stavů od nejmenší možné hodnoty energie  $n$ -tého pásu (bezpečná volba je  $-\infty$ ) po argument  $E$ , můžeme s použitím předchozích úvah o kvazispojitých intervalech vektorů  $\mathbf{k}$  a energií  $E$  použít derivaci této funkce, a hustotu stavů dostaneme jako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

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

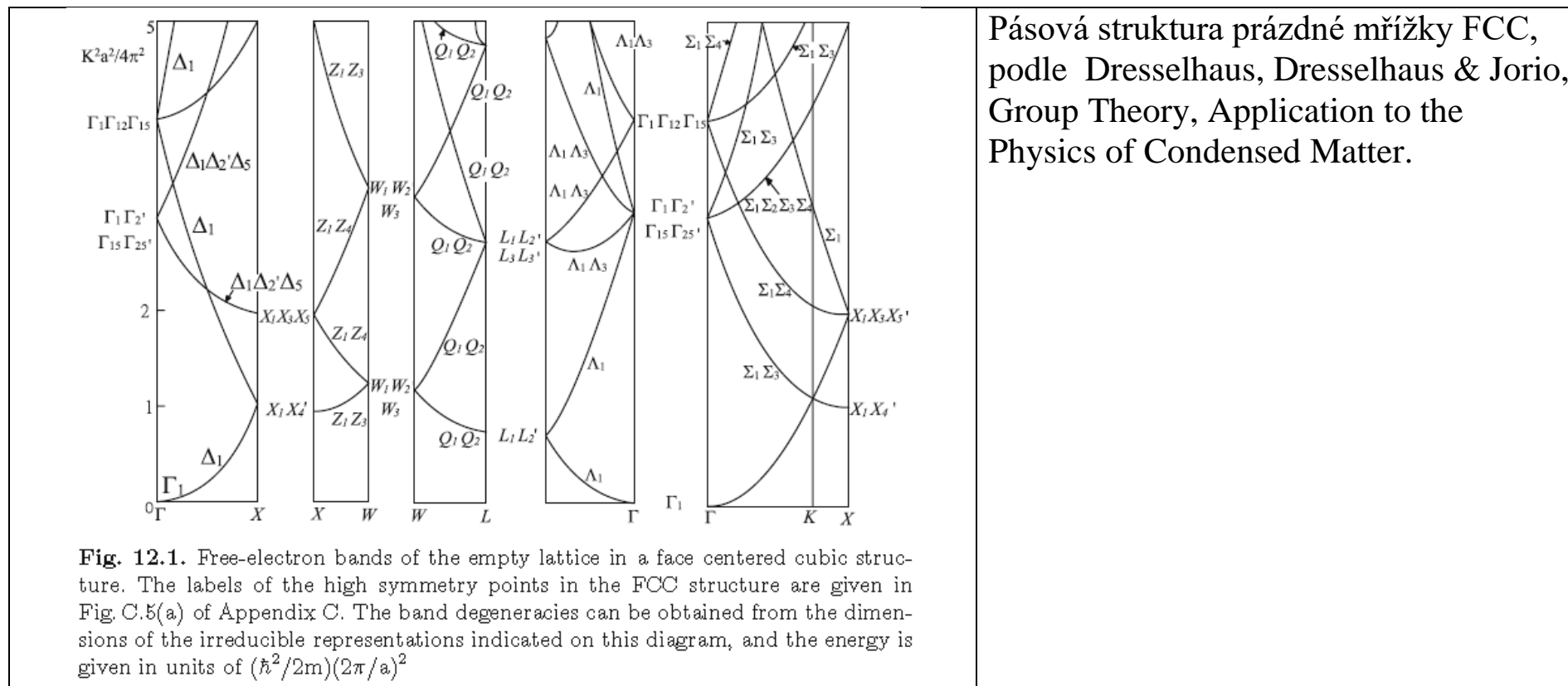
je objemový integrál ve vztahu (1.18) objemem třírozměrné koule s kvadrátem poloměru  $2(E-E_0)/\hbar^2$ , tedy  $(4/3)\pi[2(E-E_0)/\hbar^2]^{3/2}$ . Derivováním podle  $E$  tedy dostaneme příspěvek pásu (1.19) do hustoty stavů ve tvaru

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

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

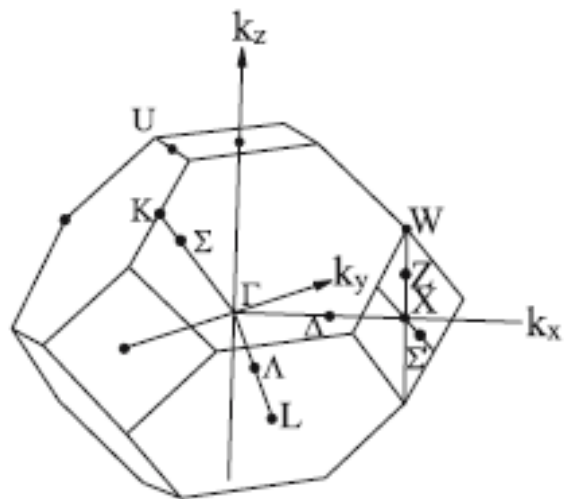
Parabolickou disperzní relaci mají volné elektrony, pro které jsou navíc všechny tři efektivní hmotnosti stejné a rovné klidové hmotnosti elektronu ve vakuu,  $m_0$ . Systém volných (neinteragujících) elektronů můžeme vložit do nekonečně slabého periodického potenciálu, ve kterém se disperzní relace 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:



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?

Podobný rozbor hustoty vibračních stavů, příklad fononových spekter hexagonálních krystalů SiC:

13 404

M. HOFMANN, A. ZYWIEZ, K. KARCH, AND F. BECHSTEDT

50

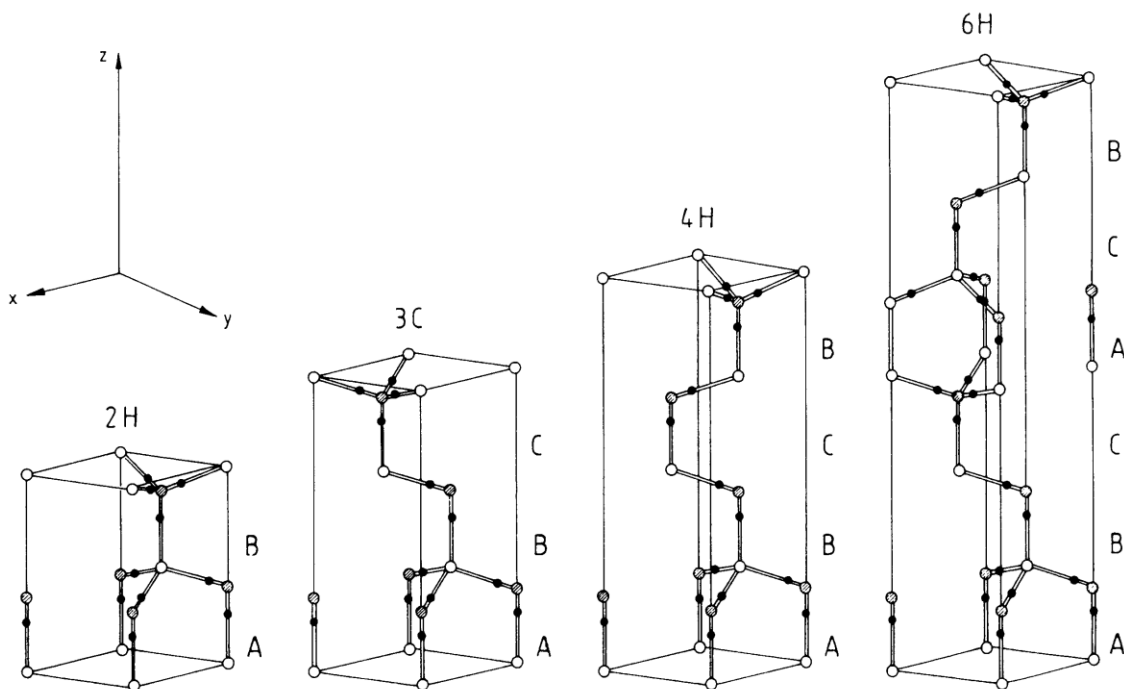


FIG. 2. Unit cells of the hexagonal SiC polytypes  $2H$ ,  $4H$ , and  $6H$ . For completeness the  $3C$  structure is also drawn in a hexagonal cell. Furthermore, the stacking sequences  $AB$ ,  $ABC$ ,  $ABCB$ , and  $ABCACB$  are indicated. Si atoms are denoted by open circles, C atoms by hatched circles, and bond charges by dots.

Hoffmann et al., 1994.

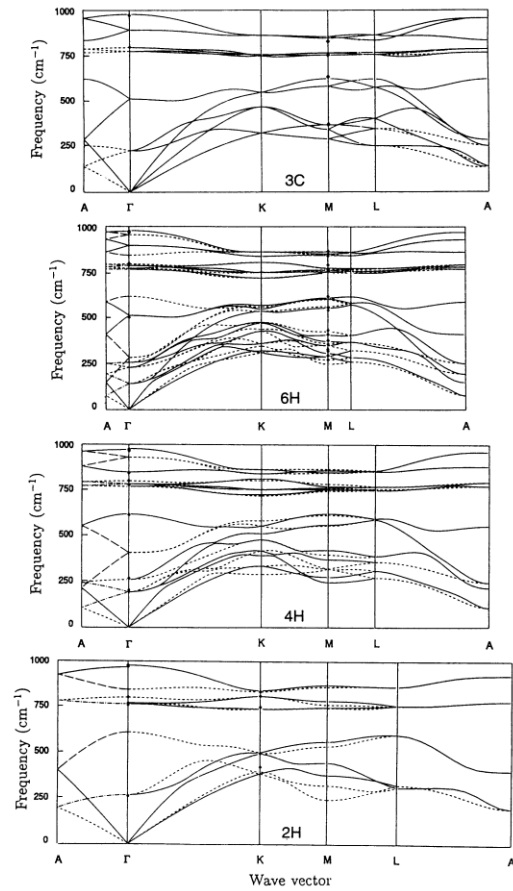


FIG. 4. Phonon dispersion curves for the  $2H$ -,  $3C$ -,  $4H$ -, and  $6H$ -SiC polytypes along high-symmetry lines in the hexagonal Brillouin zone. The experimental data from Tables I and II are represented by circles, triangles, and crosses. At the  $M$  point of the  $6H$  structure additional experimental frequencies from Ref. 38 are also indicated. Solid, short-dashed, long-dashed, and dot-dashed lines indicate different polarization states. Their classification follows the transformation behavior of the phonon eigenvectors with the point-group operations.

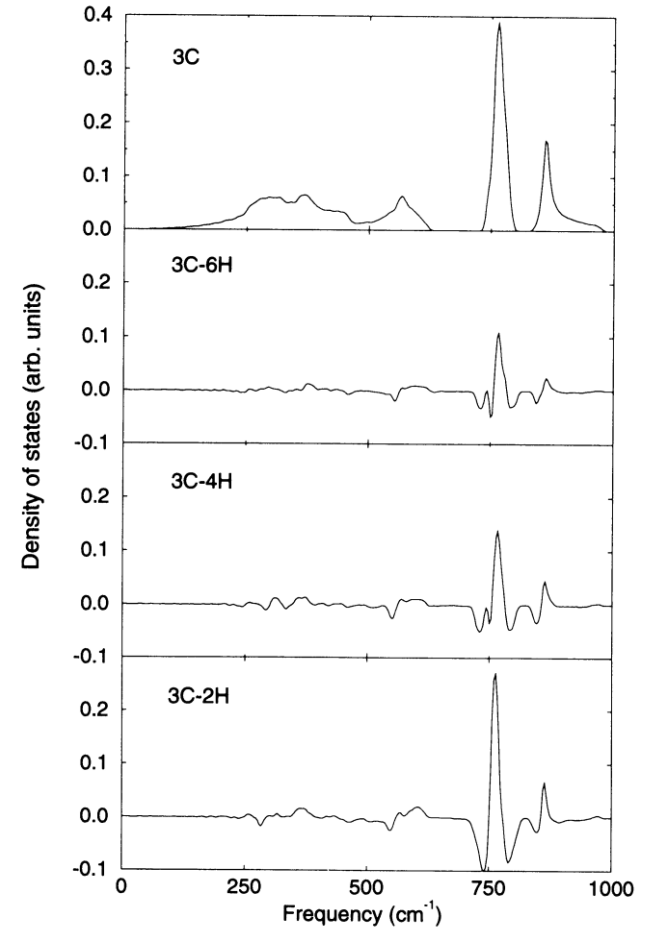


FIG. 5. Density of states of the four polytypes under consideration. Whereas the total one is plotted for  $3C$ -SiC (uppermost panel), only the deviations from this one are shown for the hexagonal structures  $6H$ ,  $4H$ , and  $2H$  (lower panels).