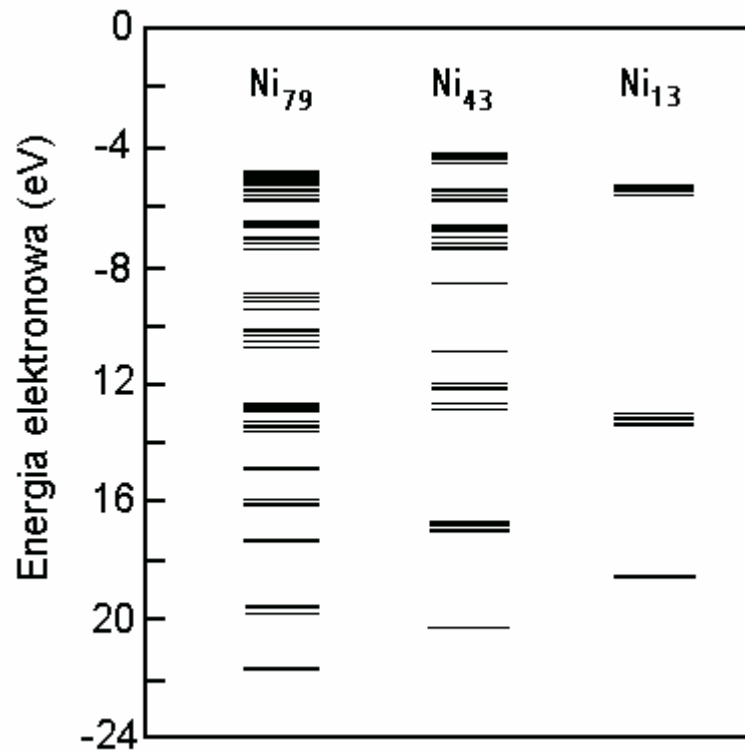
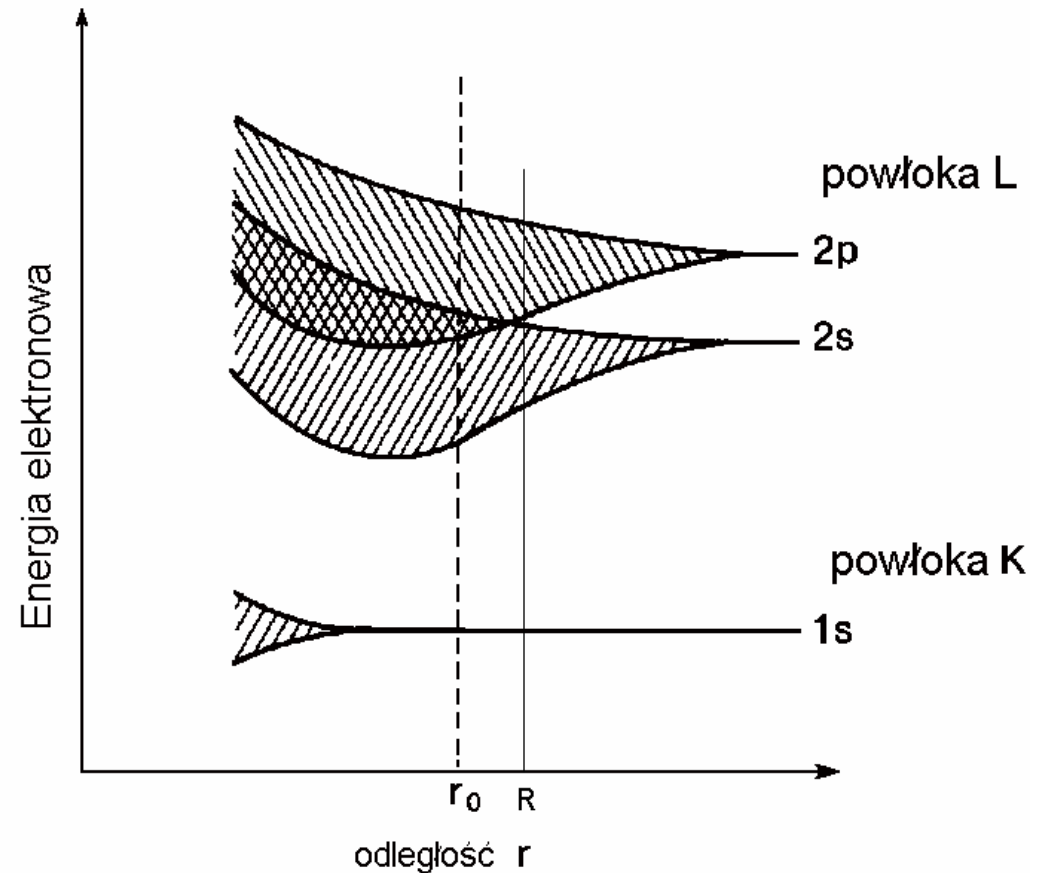


Pasma energetyczne

W kryształe około 10^{23} cm^{-3} atomów – dostępne energie dla elektronów układają się w pasma.



Poziomy energetyczne dla gron Ni o różnej ilości atomów



Schemat powstawania pasm energetycznych przy zbliżaniu do siebie dużej liczby atomów.

Możemy mieć przerwy energetyczne między pasmami.

Do opisu posługujemy się przybliżeniami.

- Elektrony traktujemy jako lekkie i dopasowujące się do chwilowego położenia rdzeni w węzłach sieci krystalicznej – przybliżenie adiabatyczne, jak dla cząsteczek.
- Ponadto traktujemy elektrony jako niezależne cząstki, poruszające się w potencjale periodycznym o okresie sieci krystalicznej – potencjał ten jest wypadkowym potencjałem rdzeni atomowych i pozostałych elektronów walencyjnych. Jest to tzw. przybliżenie jednoelektronowe.

Dla przypadku jednowymiarowego kryształu o stałej sieci a
Hamiltonian wygląda następująco:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = H\psi(x) = E\psi(x)$$

Periodyczny potencjał spełnia warunek: $V(x) = V(x + a)$

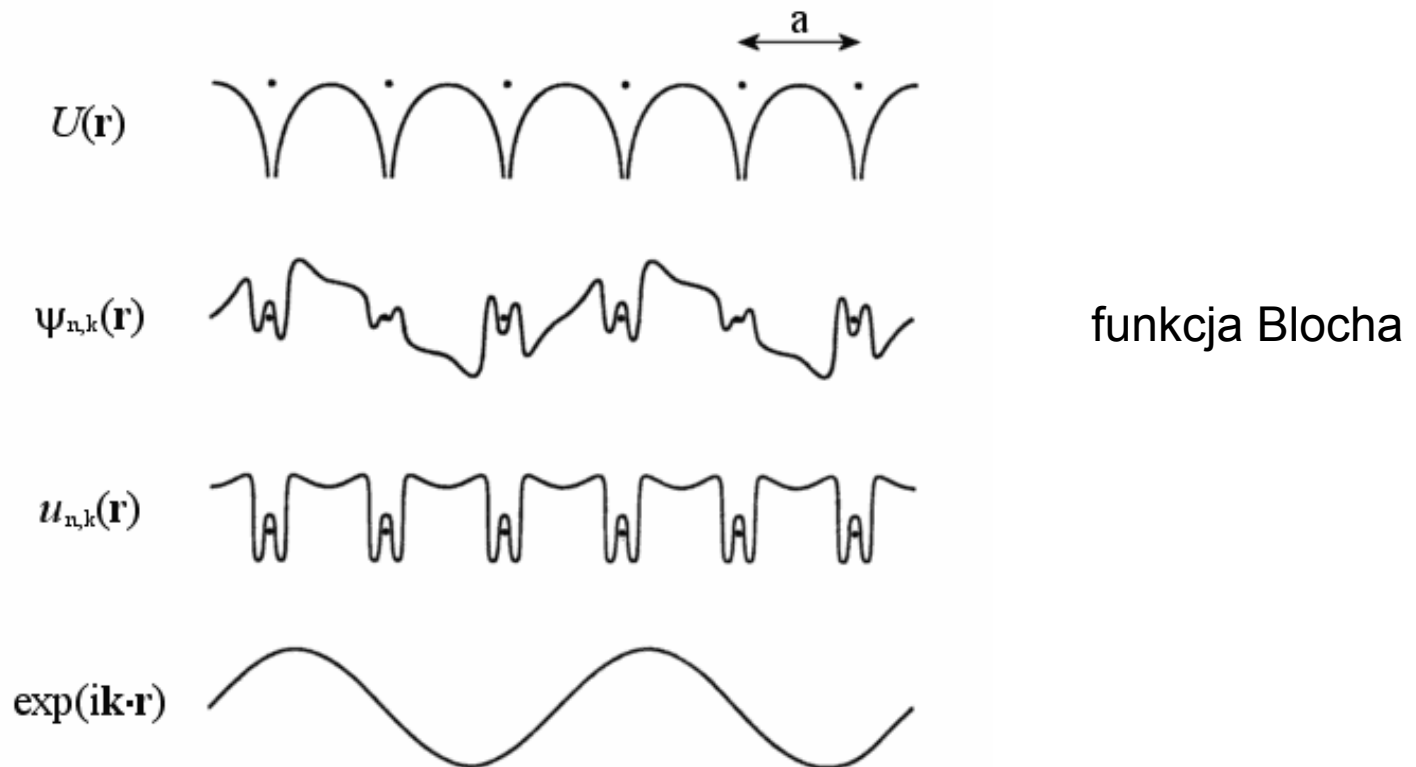
Rozwiązaniem Hamiltonianu są tzw. funkcje Blocha, $\psi(x) = e^{ikx} \cdot u_k(x)$
gdzie funkcja $u_k(x)$ jest periodyczna z okresem sieci

W przypadku trójwymiarowym $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{x}} \cdot u_k(\vec{r})$

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{x}} \cdot u_k(\vec{r})$$

funkcja Blocha

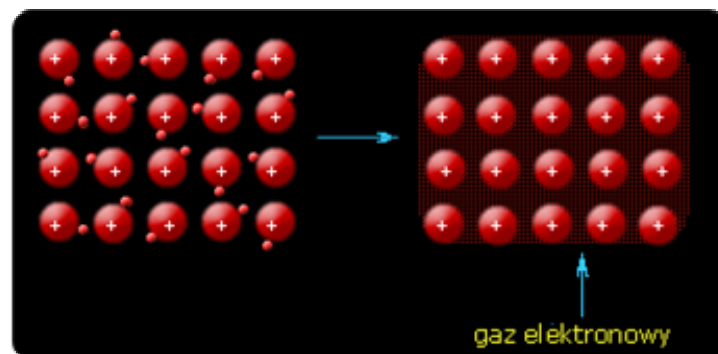
Zatem funkcje własne hamiltonianu są iloczynem fali płaskiej i funkcji o okresie sieci krystalicznej



Pasma energetyczne

Metale. Model elektronów prawie swobodnych.

- jądra + elektrony powłok zamkniętych → nierozdzielne jony – rdzenie atomowe
- elektrony walencyjne – stosunkowo słabo związane. W wyniku oddziaływań odrywają się od macierzystych rdzeni i poruszają się niemal swobodnie w całej objętości kryształu.



Kryształ związany dzięki elektrostatycznym oddziaływaniom pomiędzy ujemną chmurą elektronową a dodatnimi jonami.

Własności:

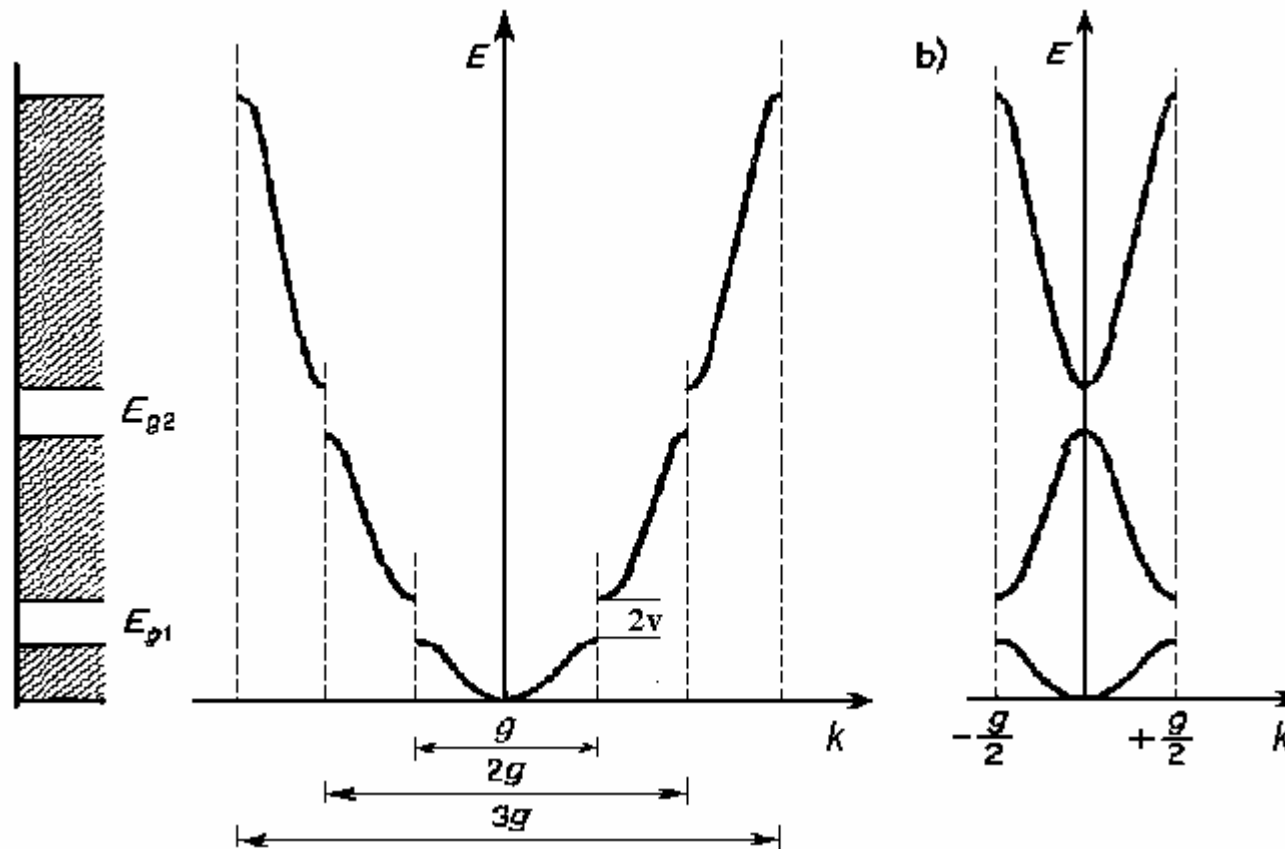
- duże przewodnictwo elektryczne
- kowalność. Ponieważ jony metalu nie są ze sobą ściśle związane i mogą się względem siebie stosunkowo łatwo przesuwać, niewielkimi siłami można zmienić kształt.

Model elektronów prawie swobodnych.

Założenie:

Potencjał periodyczny oddziałujący na elektrony walencyjne jest słabym zaburzeniem, czyli elektronowe funkcje falowe są w pierwszym przybliżeniu kombinacjami fal płaskich. Energia w pierwszym przybliżeniu jest kwadratową funkcją wektora \vec{k}

Poprawki do energii (od potencjału periodycznego) liczone w rachunku zaburzeń dają przerwy energetyczne.



Przerwy energetyczne występują dla wektora \vec{k} w pobliżu granicy tzw. strefy Brillouina. Strefa Brillouina jest komórką elementarną sieci odwrotnej. Wektory sieci odwrotnej zdefiniowane są następująco:

$$\vec{g}_j \vec{a}_i = 2\pi\delta_{ij}$$

czyli

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$$

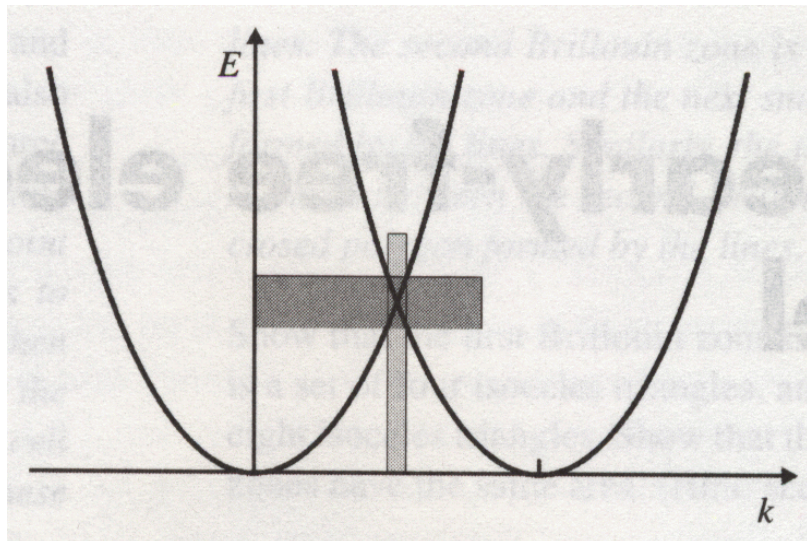
Dla sieci jednowymiarowej o stałej sieci a , wektor sieci odwrotnej

$$g = \frac{2\pi}{a}$$

i granice strefy Brillouina występują dla $\pm \frac{\pi}{a}$

Ważny wniosek!

- Z ogólnego warunku periodyczności wynika, że możliwe stany elektronowe nie są ograniczone do pojedynczej paraboli w przestrzeni k , lecz równie dobrze mogą być znalezione na parabolach przesuniętych o dowolny wektor sieci odwrotnej $\vec{G} = n_1 \vec{g}_1 + n_2 \vec{g}_2 + n_3 \vec{g}_3$
- W przypadku granicy strefy, tam gdzie przecinają się dwie parabole rachunek zaburzeń dla zdegenerowanych stanów własnych.



Dalsze uproszczenia

$$V(x) = -V(e^{igx} + e^{-igx}) = -2V \cos(gx)$$

- Rozważmy stan w pobliżu granicy strefy, $k = g/2 - \eta = \pi/a - \eta$
- Możemy wówczas pominąć przyczynki od bardziej odległych stanów energetycznych.
- Pamiętajmy, że

$$e^{i\left[\left(\frac{g}{2}\right) - g\right]x} = e^{-i\frac{g}{2}x}$$

$$\Psi(x) = c_1 e^{i\left(\frac{g}{2} - \eta\right)x} + c_2 e^{i\left(-\frac{g}{2} - \eta\right)x}$$

Po podstawieniu tej postaci funkcji falowej do hamiltonianu, pomnożeniu przez funkcję sprzężoną i wyciąkowaniu po obszarze komórki elementarnej otrzymujemy:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} - \eta \right)^2 - E \right] c_1 - Vc_2 = 0$$

$$-Vc_1 + \left[\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} + \eta \right)^2 - E \right] c_2 = 0$$

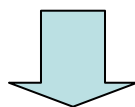
- Dwa rozwiązania

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} - \eta \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} + \eta \right)^2 \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} - \eta \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} + \eta \right)^2 \right)^2 + 4V^2} \right\}$$

Na granicy strefy pojawia się przerwa energetyczna,

$$\eta \rightarrow 0$$

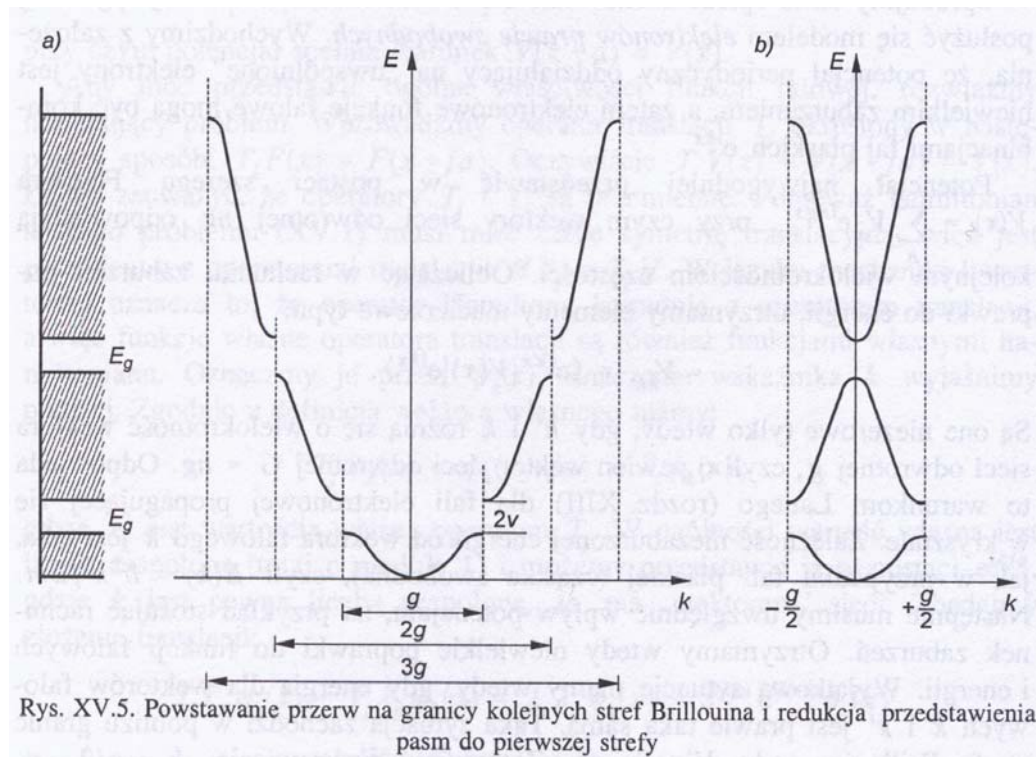
$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} \right)^2 \right] \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} \right)^2 \right)^2 + 4V^2}$$



$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{g}{2} \right)^2 \pm V$$

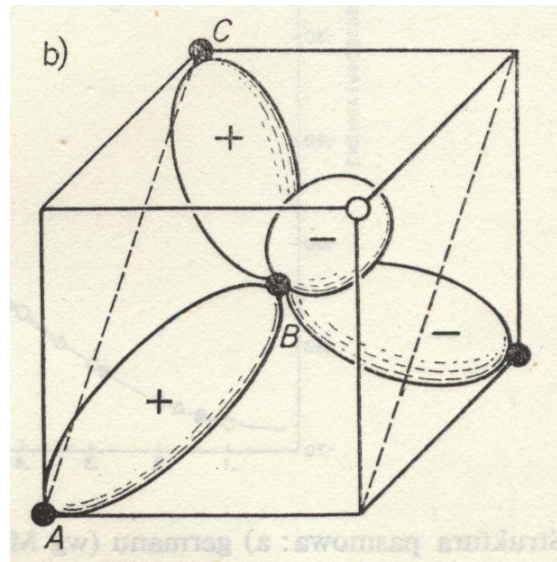
Na granicy strefy pojawia się przerwa energetyczna, $\eta \rightarrow 0$

- Ponieważ funkcja Blocha przesunięta o wektor sieci odwrotnej nie zmienia się to wygodnie jest przedstawiać wyniki tylko w I-szej strefie Brillouina. Trzeba wówczas numerować pasma energetyczne.
- Stan elektronu w ciele stałym zadany jest przez wektor falowy z I-szej strefy, numer pasma oraz rzut spinu.



Kryształy kowalencyjne

- Podobnie jak dla metali → rdzenie atomowe + elektrony walencyjne.
- Inaczej niż dla metali → elektrony walencyjne są zlokalizowane.



Metoda ciasnego wiązania

(Zmodyfikowana metoda orbitali molekularnych)

$$\hat{H} = \hat{H}_A + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A(\vec{r} - \vec{r}_n) + v(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

- V_A – potencjał swobodnego atomu

$$v(\vec{r} - \vec{r}_n) = \sum_{m \neq n} V_A(\vec{r} - \vec{r}_m)$$

$$E(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle}{\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle}$$

$$E(\vec{k}) \leq \frac{\langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_k \rangle}{\langle \Phi_k | \Phi_k \rangle}$$

Metoda ciasnego wiązania

- Stany energetyczne $E(k)$ elektronu w kryształach, wywodzące się z poziomu energetycznego E_i swobodnego atomu.
- Zakładamy, że funkcja falowa jest kombinacją liniową atomowych funkcji własnych

$$\Phi_k = \sum_n a_n \Phi_A(\vec{r} - \vec{r}_n) = \sum_n e^{i\vec{k}\vec{r}_n} \Phi_A(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

$$\langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \int \Phi_A^*(\vec{r} - \vec{r}_m) \Phi_A(\vec{r} - \vec{r}_n) d\vec{r}$$

Dla elektronu zlokalizowanego funkcja Φ_A ma znaczące wartości tylko w sąsiedztwie węzła sieci \vec{r}_m . Dlatego uwzględniamy tylko wyrażenia dla których $m=n$
 N – liczba atomów w kryształach.

$$\langle \Phi_k | \Phi_k \rangle \approx \sum_n \int \Phi_A^*(\vec{r} - \vec{r}_n) \Phi_A(\vec{r} - \vec{r}_n) d\vec{r} = N$$

Metoda ciasnego wiązania

$$E(\vec{k}) \approx \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \int \Phi_A^*(\vec{r} - \vec{r}_m) [E_i + v(\vec{r} - \vec{r}_n)] \Phi_A(\vec{r} - \vec{r}_n) d\vec{r}$$

- Dla wyrazów zawierających zaburzenie $v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n)$ uwzględniamy przekrywanie funkcji falowych zlokalizowanych na najbliższych sąsiadach.

$$A_i = - \int \Phi_i^*(\vec{r} - \vec{r}_n) v(\vec{r} - \vec{r}_n) \Phi_i(\vec{r} - \vec{r}_n) d\vec{r}$$

$$B_i = - \int \Phi_i^*(\vec{r} - \vec{r}_m) v(\vec{r} - \vec{r}_n) \Phi_i(\vec{r} - \vec{r}_n) d\vec{r}$$

$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - B_i \sum_m e^{i\vec{k}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)}$$

Suma po m zawiera tylko te wartości, dla których \mathbf{r}_m opisuje najbliższych sąsiadów \mathbf{r}_n . $A_i > 0$

Sieć regularna prosta

$$\vec{r}_n - \vec{r}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a)$$

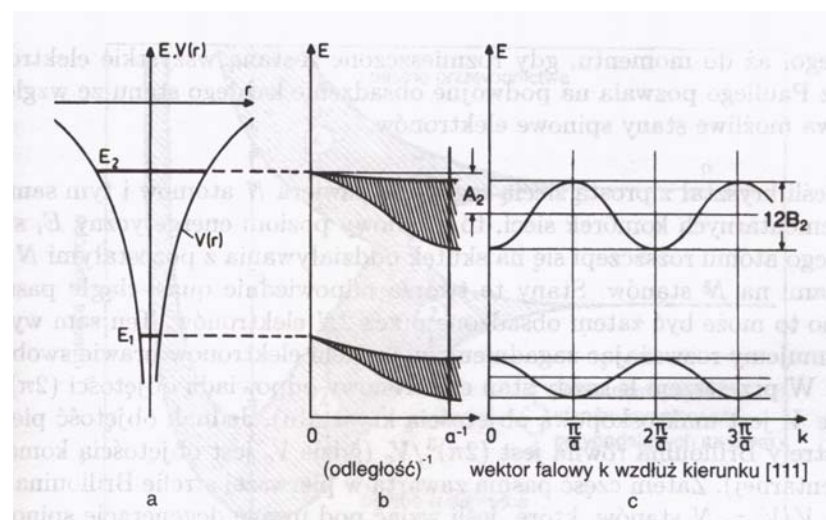
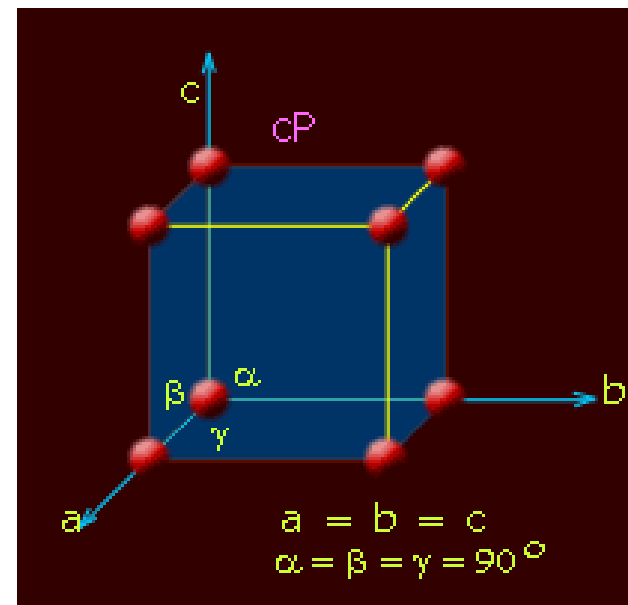
$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - 2B_i (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))$$

Uwagi!

- w pobliżu $k = 0$

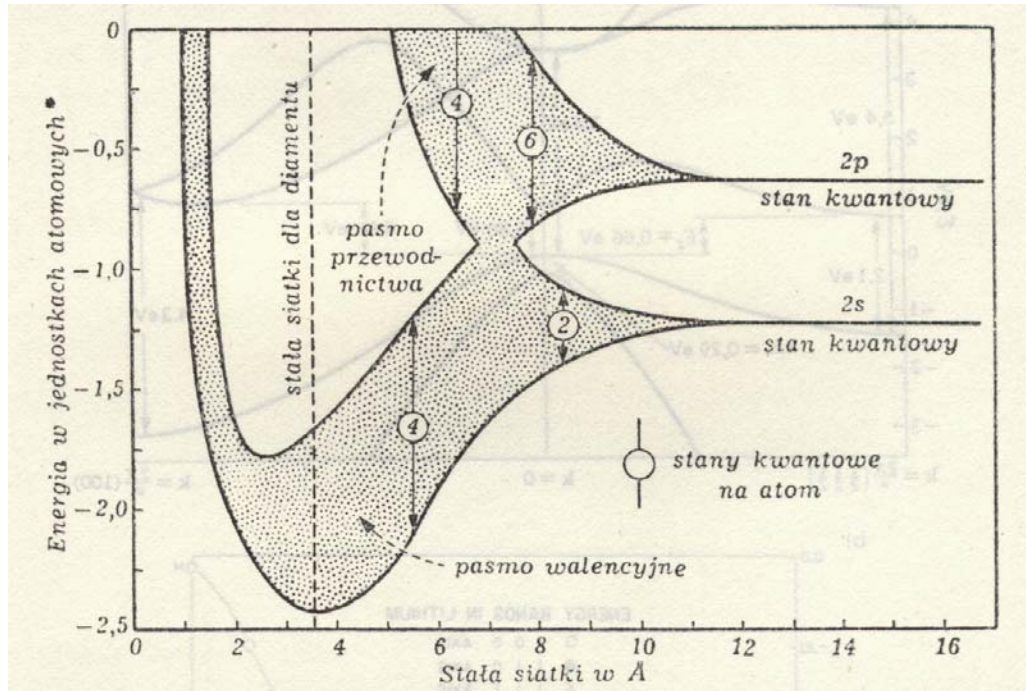
$$E(\vec{k}) \approx E_i - A_i - 6B_i + B_i a^2 k^2$$

Szerokość pasma tym większa im większe B_i
(przekrywanie się funkcji falowych sąsiadujących atomów).

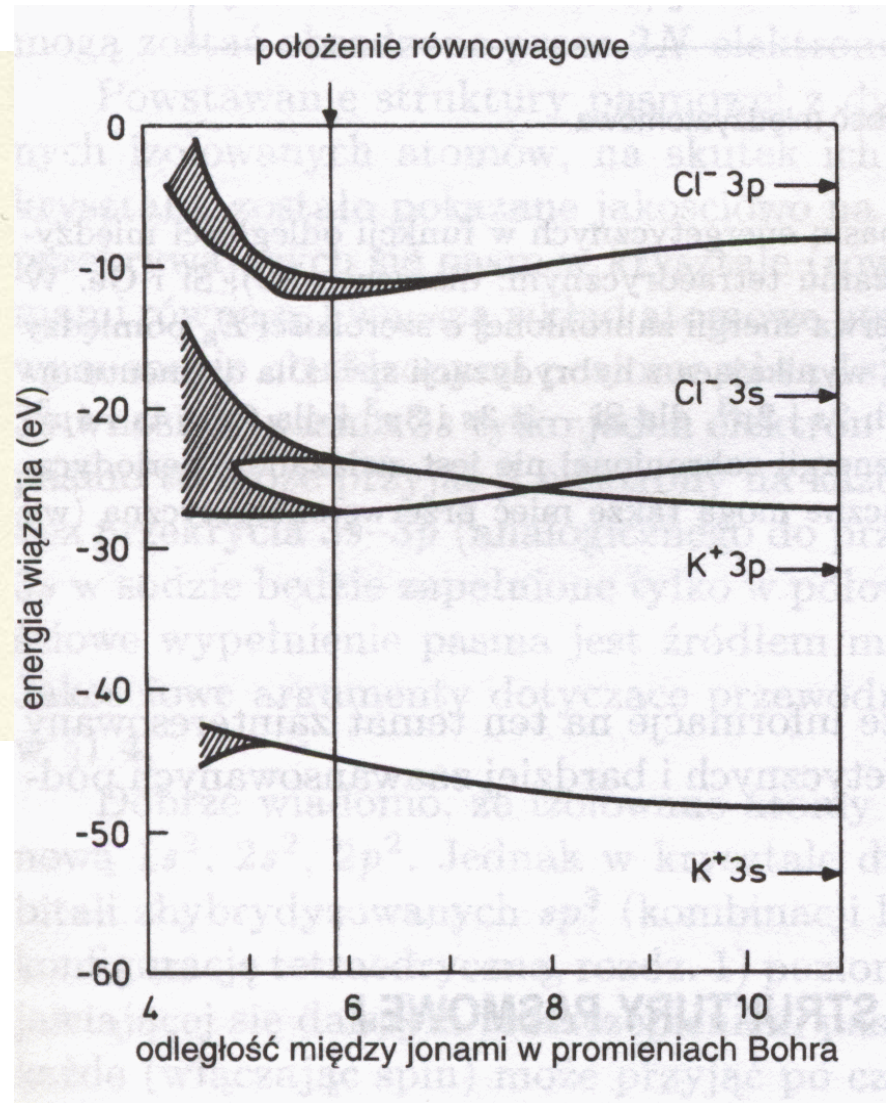


W. Ibach

Przykłady

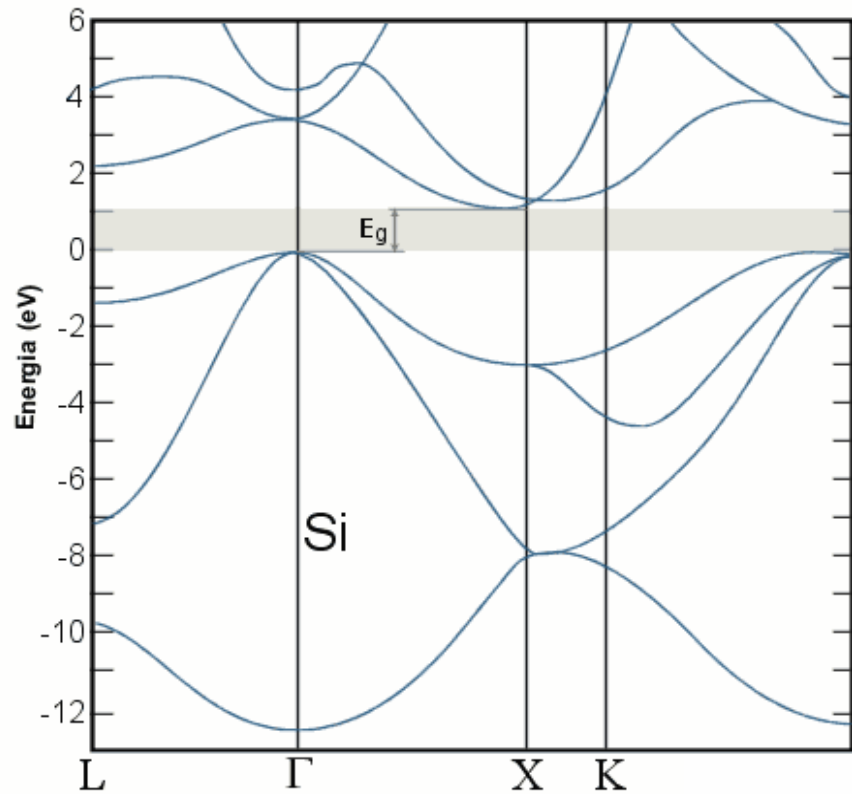


J. Ginter

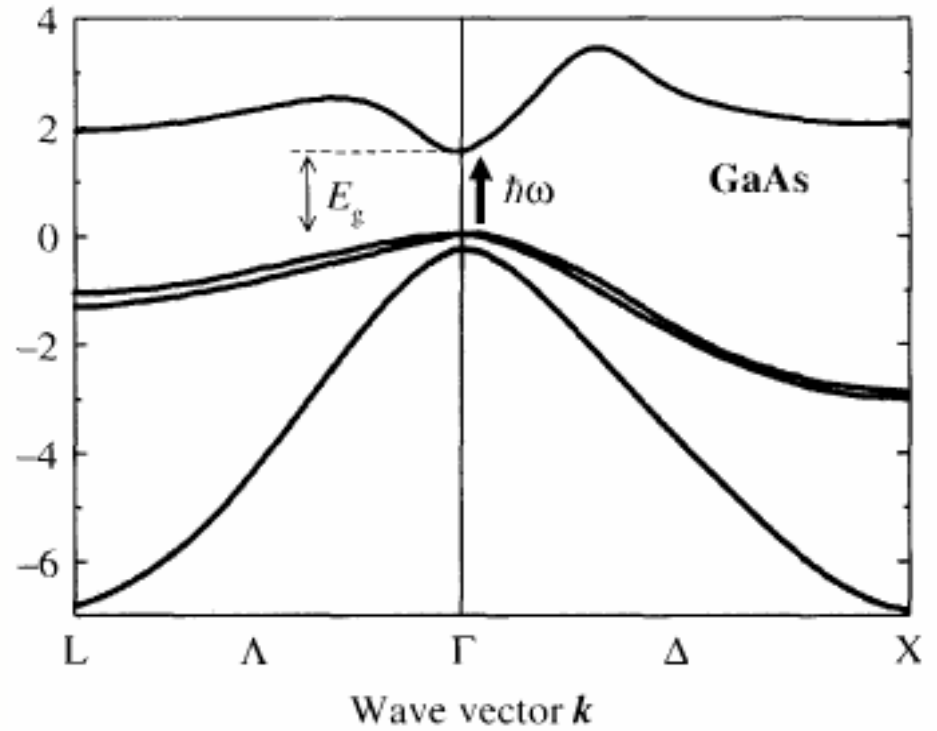
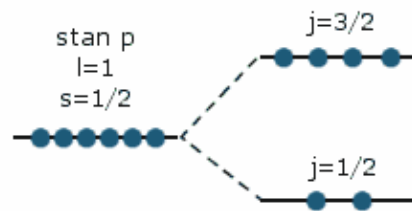


W. Ibach

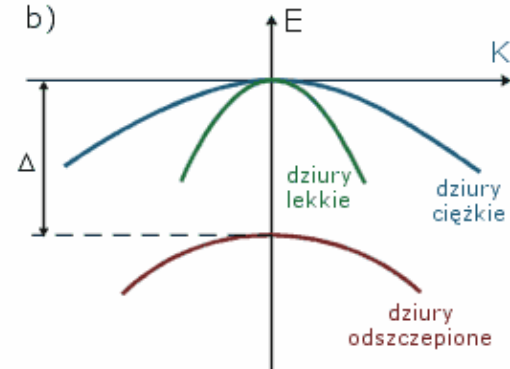
Przykłady



a)



b)



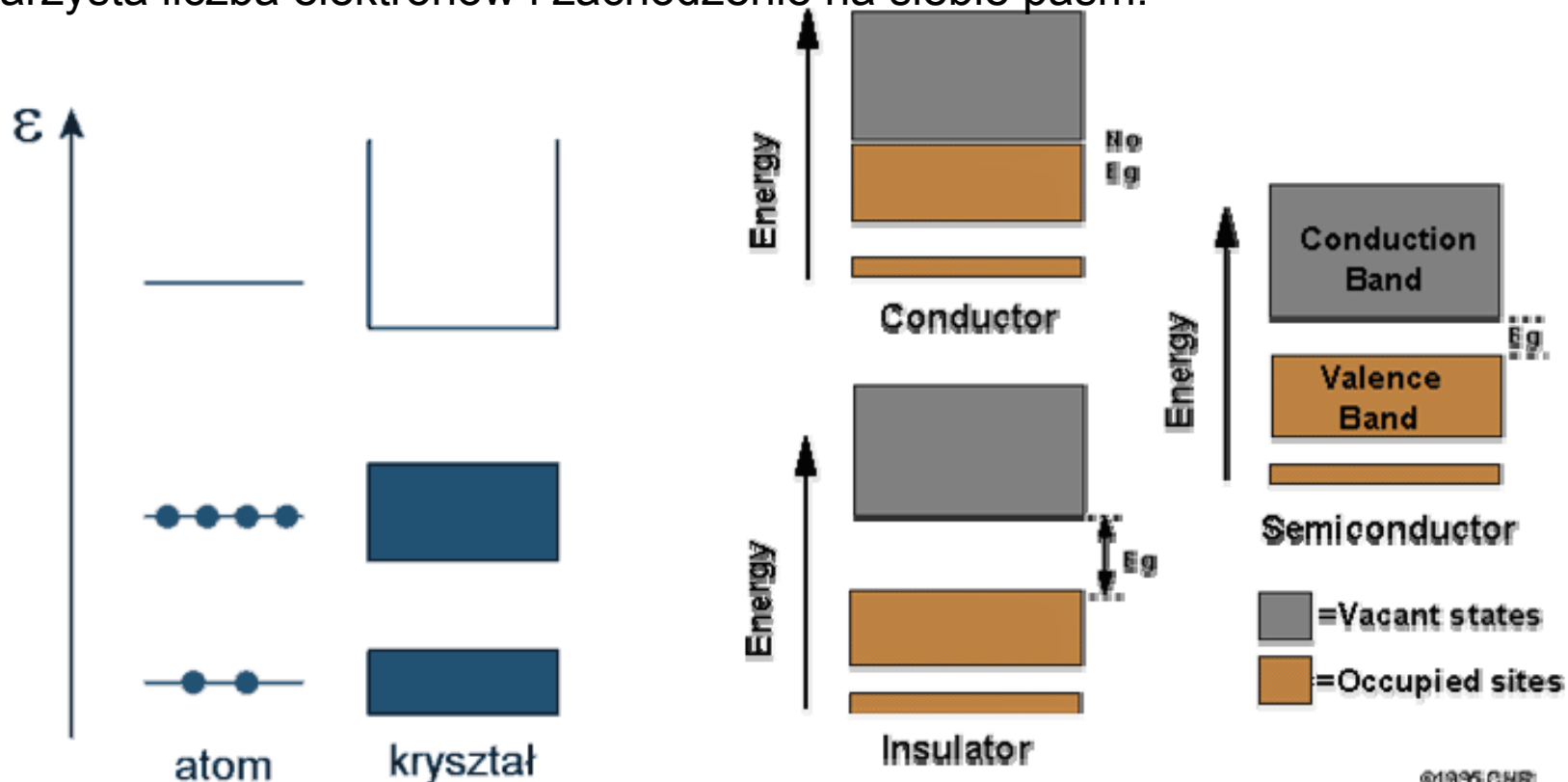
Przewodniki i izolatory

Izolator, półprzewodnik:

- elektrony walencyjne całkowicie wypełniają jedno lub więcej pasm,
- liczba elektronów walencyjnych w prostej komórce w kryształ jest parzysta

Metale:

- jeden elektron walencyjny przypadający na jedną prostą komórkę – pasmo zapełnione w połowie lub
- parzysta liczba elektronów i zachodzenie na siebie pasm.

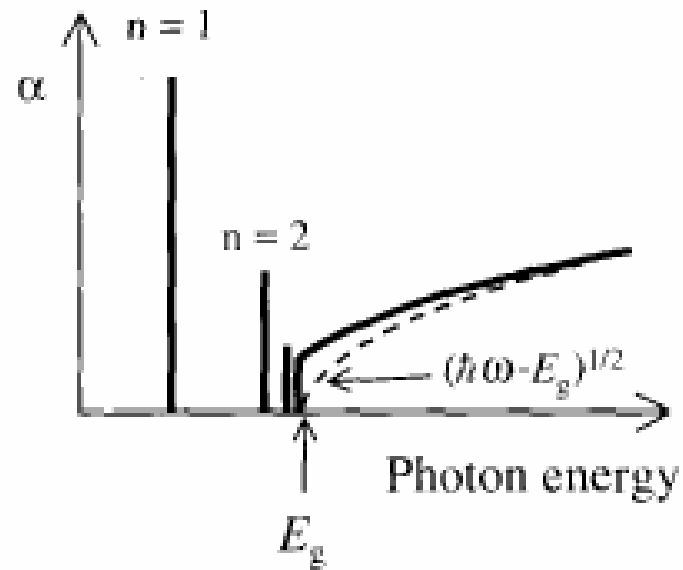


Ekscytony

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{R_y}{n^2} = -\frac{R_x}{n^2}$$

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \epsilon n^2 a_B = n^2 a_x$$

Crystal	E_g (eV)	R_x (meV)	a_x (nm)
GaN	3.5	23	3.1
ZnSe	2.8	20	4.5
CdS	2.6	28	2.7
ZnTe	2.4	13	5.5
CdSe	1.8	15	5.4
CdTe	1.6	12	6.7
GaAs	1.5	4.2	13
InP	1.4	4.8	12
GaSb	0.8	2.0	23
InSb	0.2	(0.4)	(100)

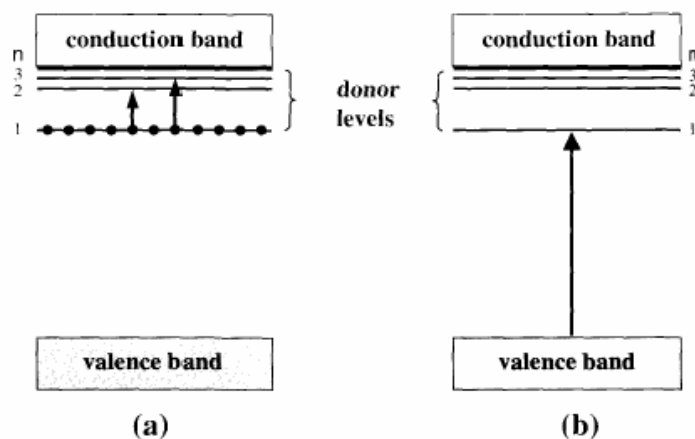


Para elektron-dziura związana kulombowsko.
Energia wiązania jest energią kulombowską,
znacznie mniejszą niż dla atomu wodoru.

$$E_n = E_g - \frac{R_x}{n^2}$$

Półprzewodniki domieszkowe

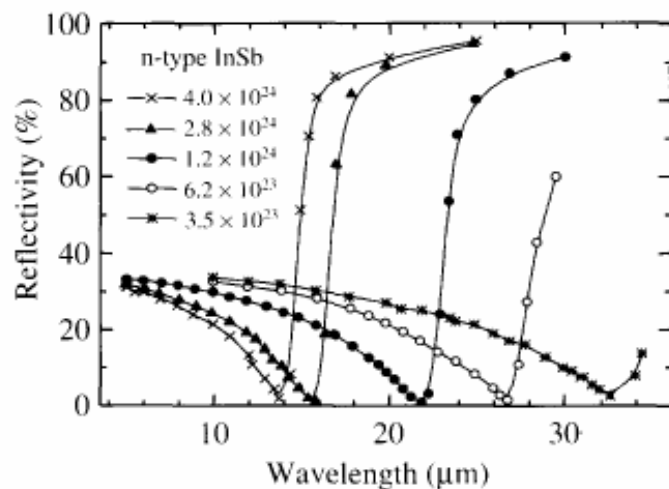
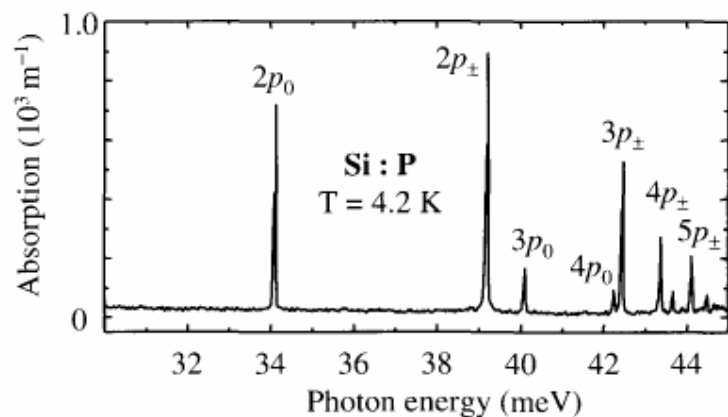
Płytkie domieszki



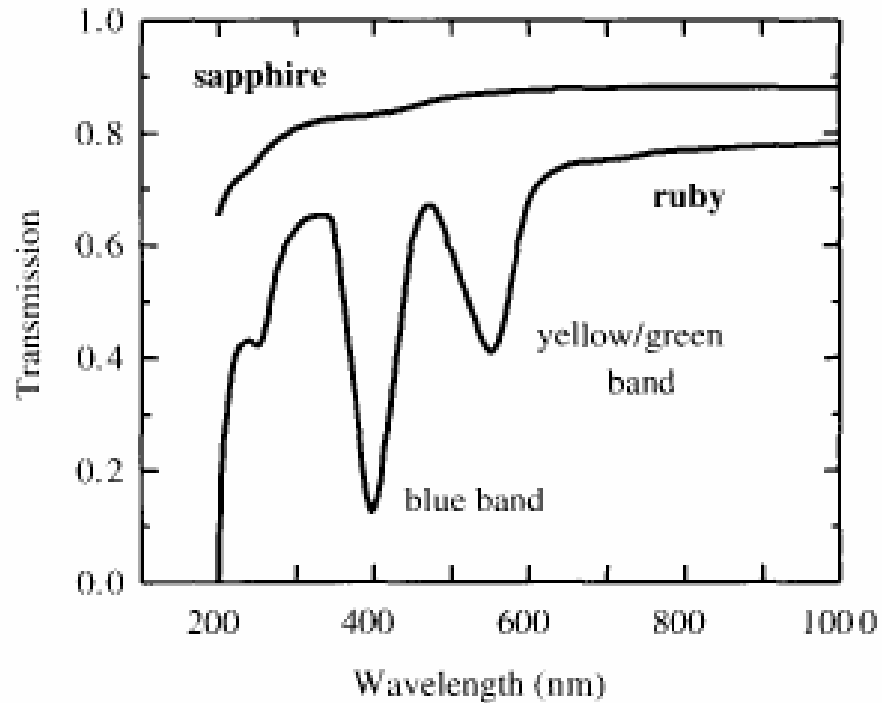
- Odbicie plazmowe



M. Fox

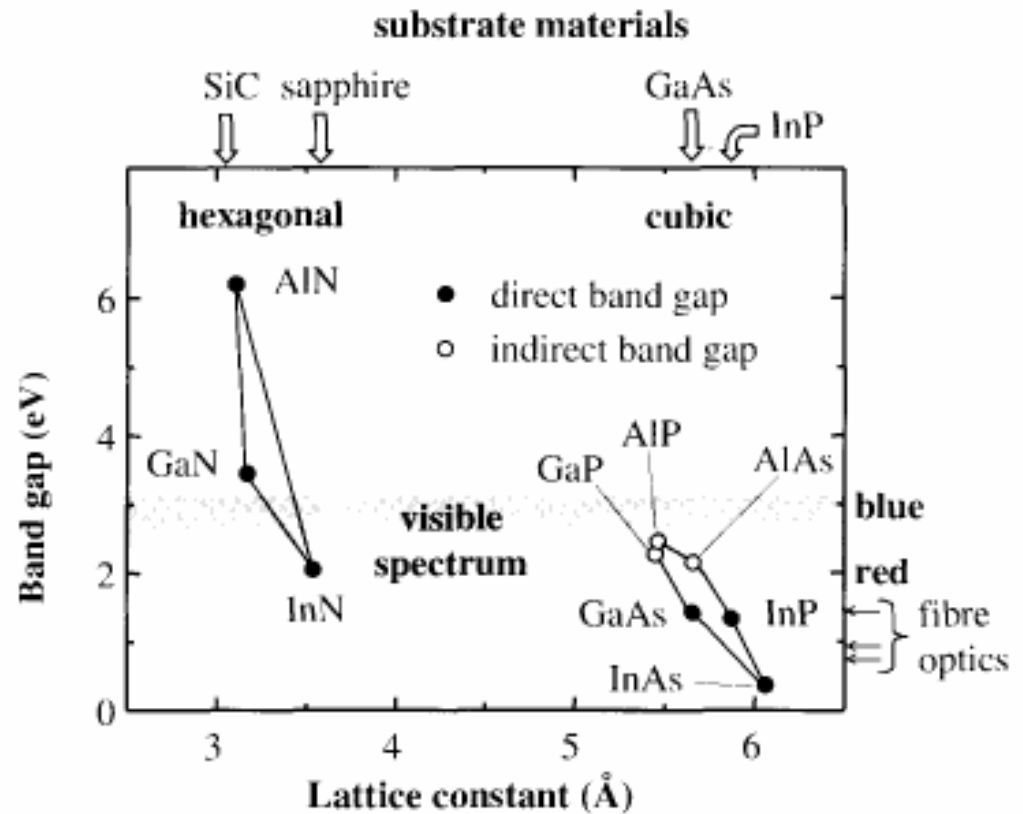
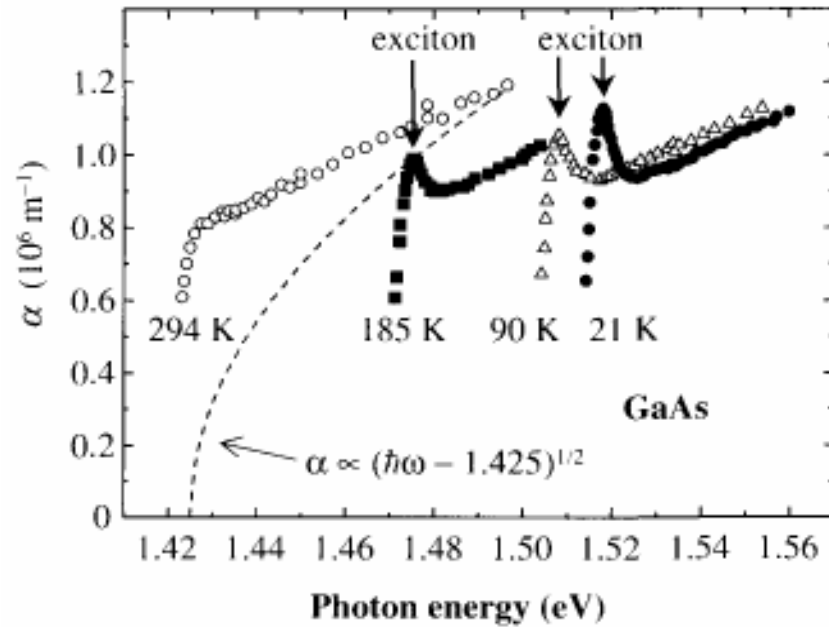


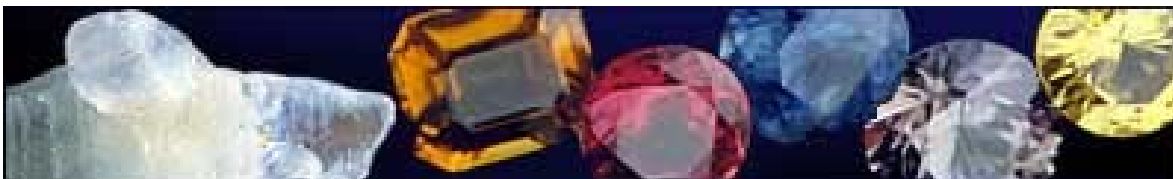
Głębokie domieszki – poziomy energetyczne w obszarze przerwy energetycznej



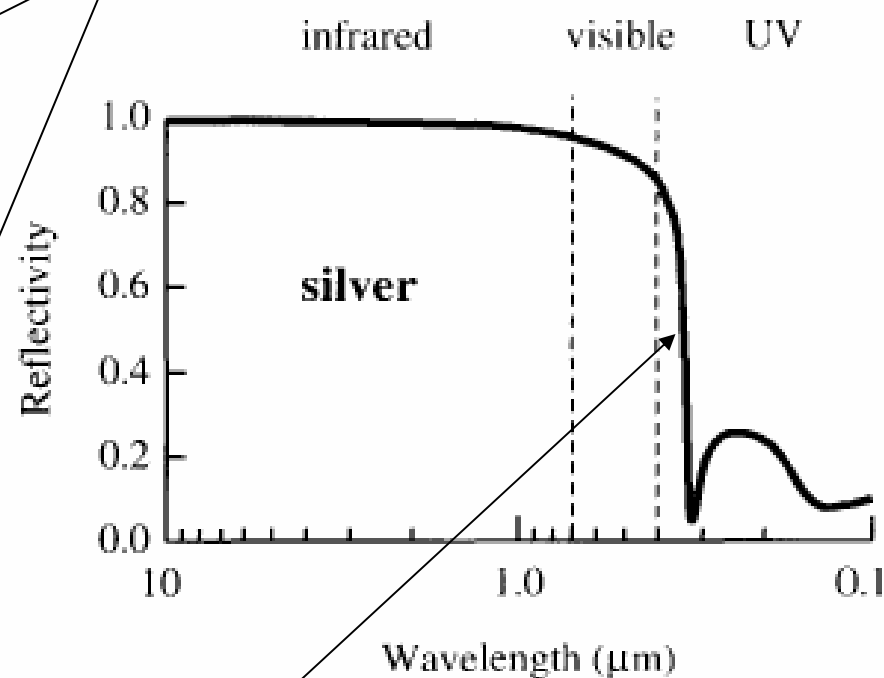
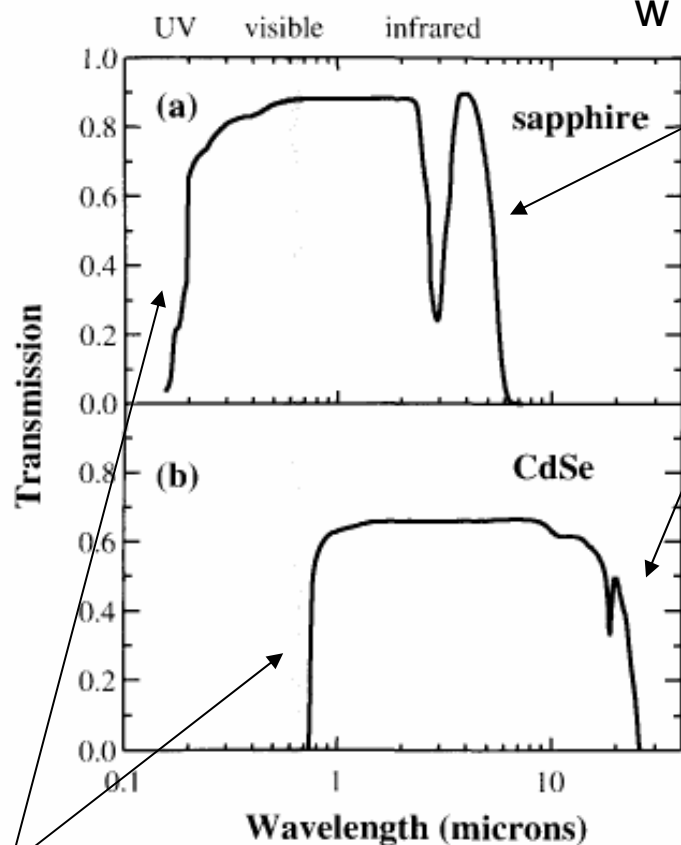
Al_2O_3 domieszkowany Cr – absorpcja związana ze wzbudzeniem Cr odpowiedzialna za czerwony kolor rubinu

Doświadczalne metody wyznaczania przerw energetycznych





Absorpcja domieszkowa i fononowa w obszarze podczerwieni



Odbicie od plazmy elektronowej

Absorpcja w obszarze przerwy energetycznej - malenie transmisji

Obsadzenie stanów

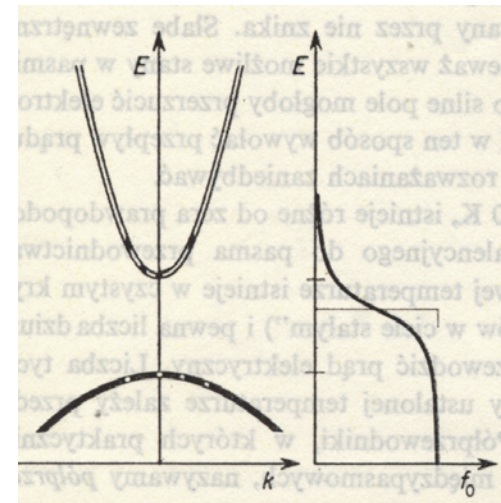
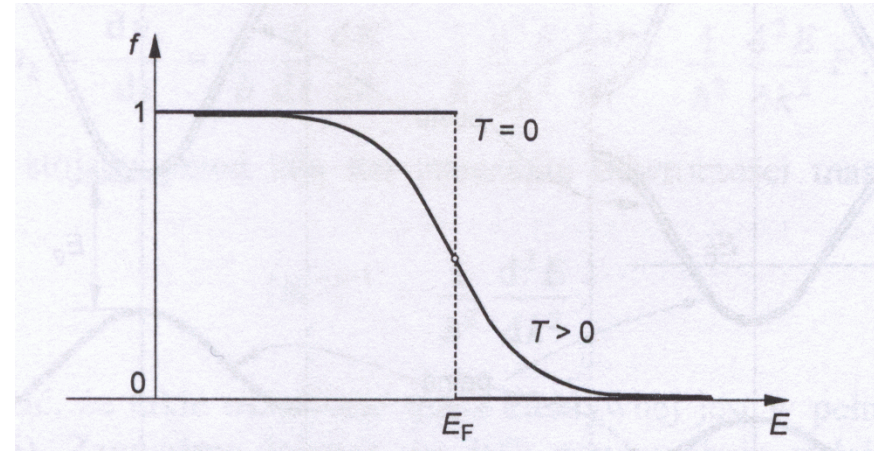
- Rozkład Fermiego-Diraca

$$f_0 = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_0 T}}}$$

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu kwantowego o energii E
 E_F – potencjał chemiczny

$$E_F = \frac{\partial F}{\partial n_i}$$

$$F = U - TS$$



Półprzewodnik samoistny

Koncentracja (gęstość) elektronów o energii z przedziału $(E, E + dE)$

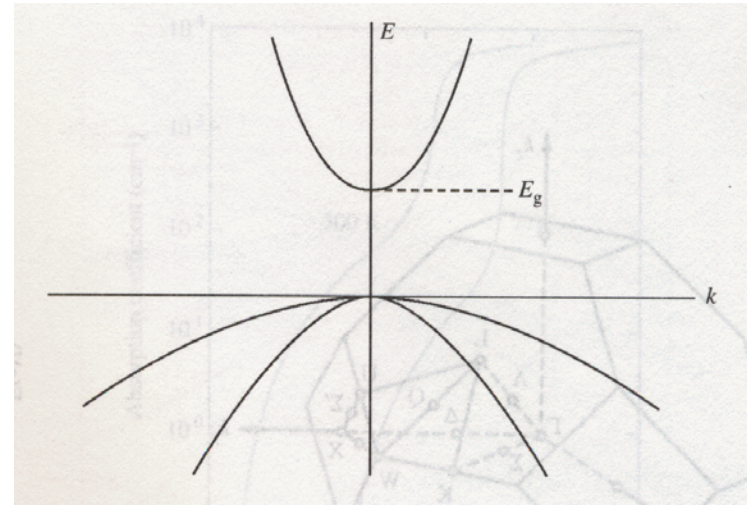
$$dn = f_0(E, T) g_e(E) dE$$

$$g_e = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c}$$

$$f_0 = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_0 T}}}$$

Zakładamy, że E_F jest w przerwie energetycznej, $(E - E_F) \gg k_0 T$

$$f_0 \approx e^{-\frac{(E - E_F)}{k_0 T}}$$



Material	E_g	m_c^*	m_{lh}^*	m_{hh}^*
GaAs	1.52	0.067	0.082	0.45
InAs	0.42	0.023	0.025	0.41
InSb	0.24	0.014	0.016	0.40

Półprzewodnik samoistny

- Prawdopodobieństwo znalezienia dziury w paśmie walencyjnym

$$f_h = 1 - f_0 = \frac{1}{1 + e^{\frac{-(E - E_F)}{k_0 T}}} \approx e^{\frac{(E - E_F)}{k_0 T}}$$

$$g_h(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_v - E}$$

Koncentracja elektronów i dziur

$$n = \int_{E_c}^{\infty} f_0 g_e dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_c}^{\infty} e^{-\frac{(E-E_F)}{k_0T}} \sqrt{E-E_c} dE$$

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_0 T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_F-E_c}{k_0T}} = N_c e^{-\frac{E_F-E_c}{k_0T}}$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} f_h g_h dE$$

$$p = 2 \left(\frac{m_h^* k_0 T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(E_F-E_v)}{k_0T}} = N_v e^{-\frac{(E_F-E_v)}{k_0T}}$$

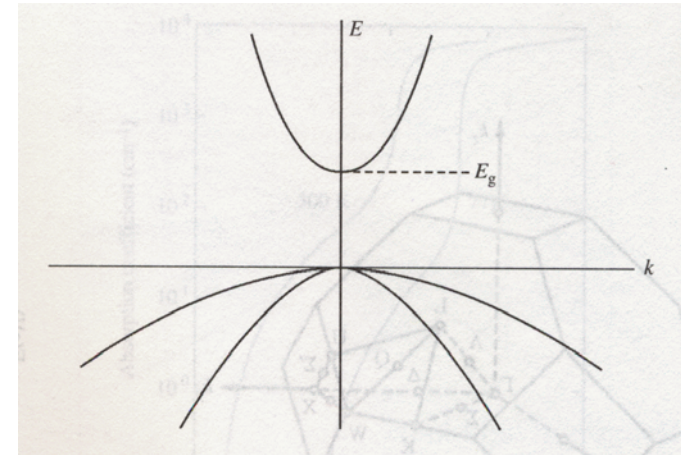
Półprzewodnik samoistny

- $n = p$
- $E_g = E_c - E_v$

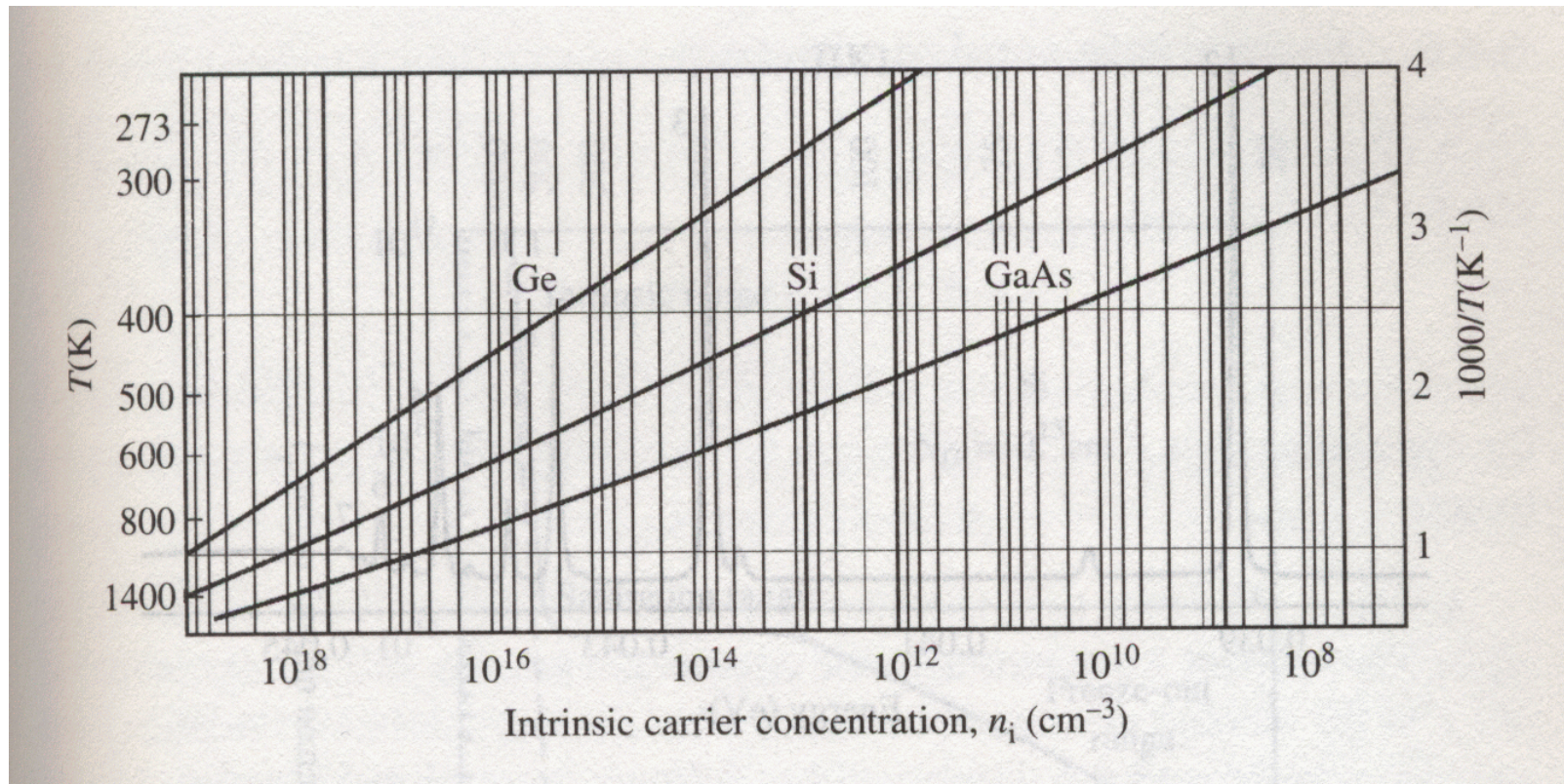
$$n \cdot p = n^2 = 4 \left(\frac{k_0 T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{k_0 T}}$$

$$n = p = 2 \left(\frac{k_0 T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_0 T}}$$

$$\frac{N_c}{N_v} = e^{\frac{(2E_F - E_g)}{k_0 T}} \Rightarrow E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_0 T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)$$



Półprzewodnik samoistny

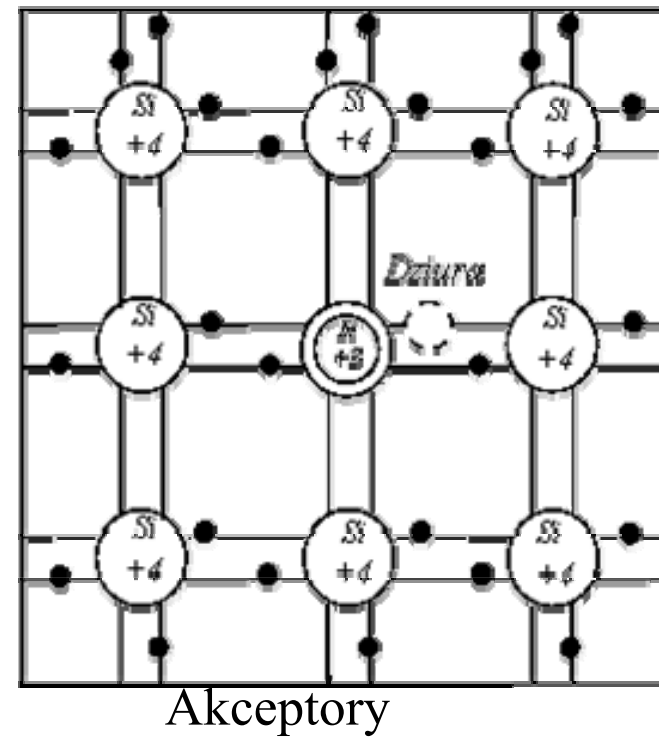
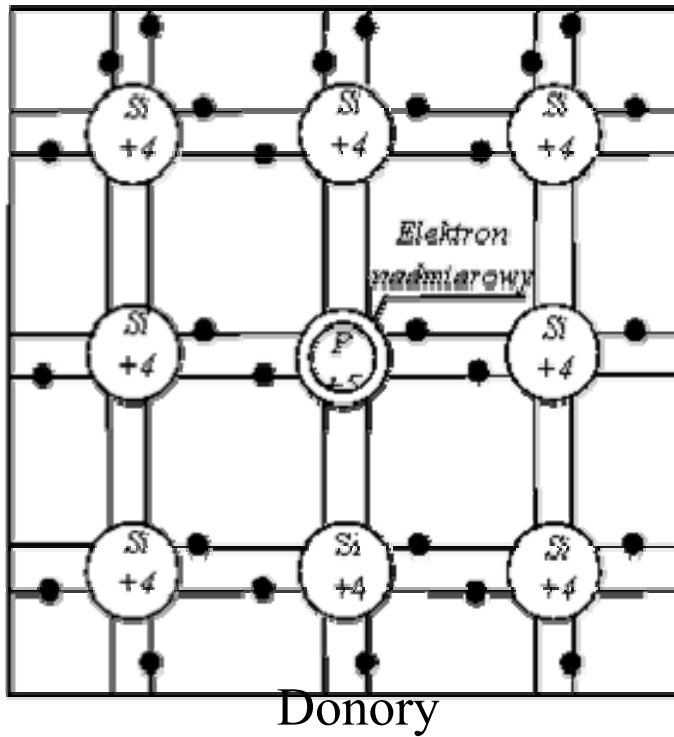


J. Singleton

Półprzewodniki domieszkowe

- Tzw. „płytkie domieszki”
- np. P w Si

np. In w Si



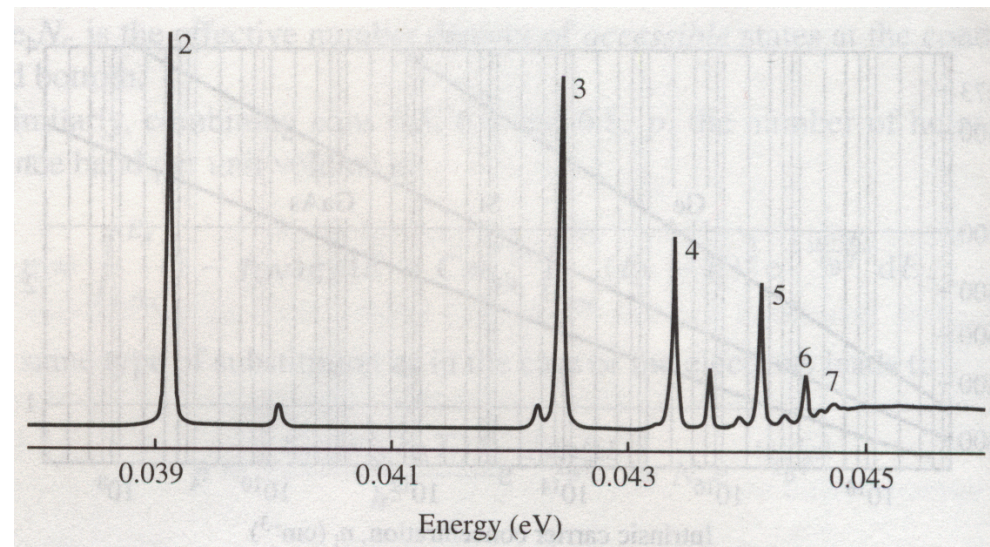
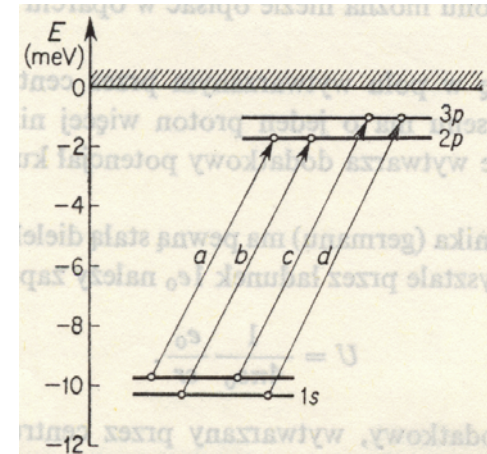
Model wodoropodobny

- Piąty elektron porusza się w polu wytworzonym przez centrum fosforu oraz pozostałe atomy. Centrum P ma ładunek $+1e$, wytwarza dodatkowy potencjał kulombowski.

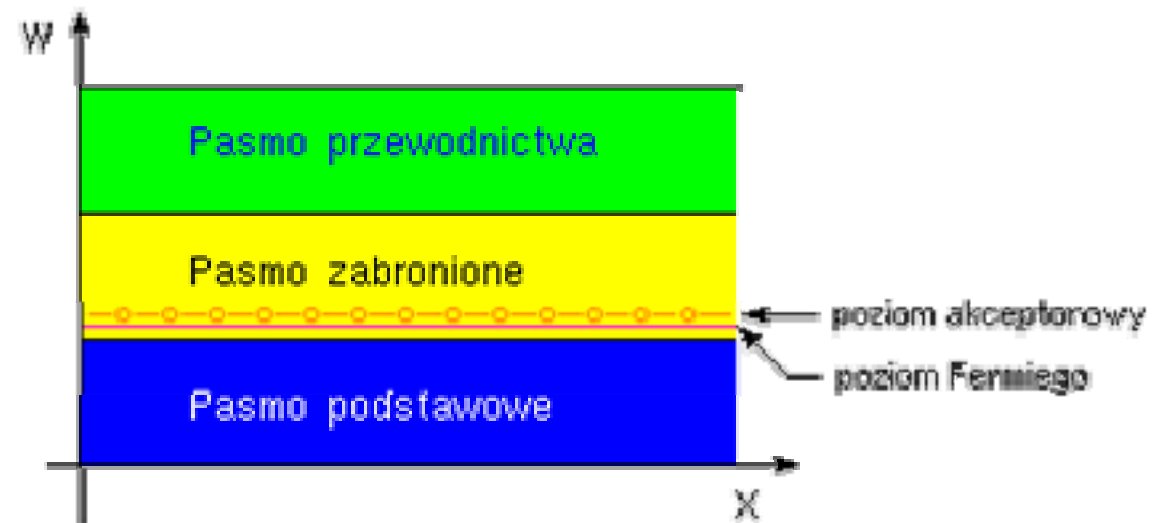
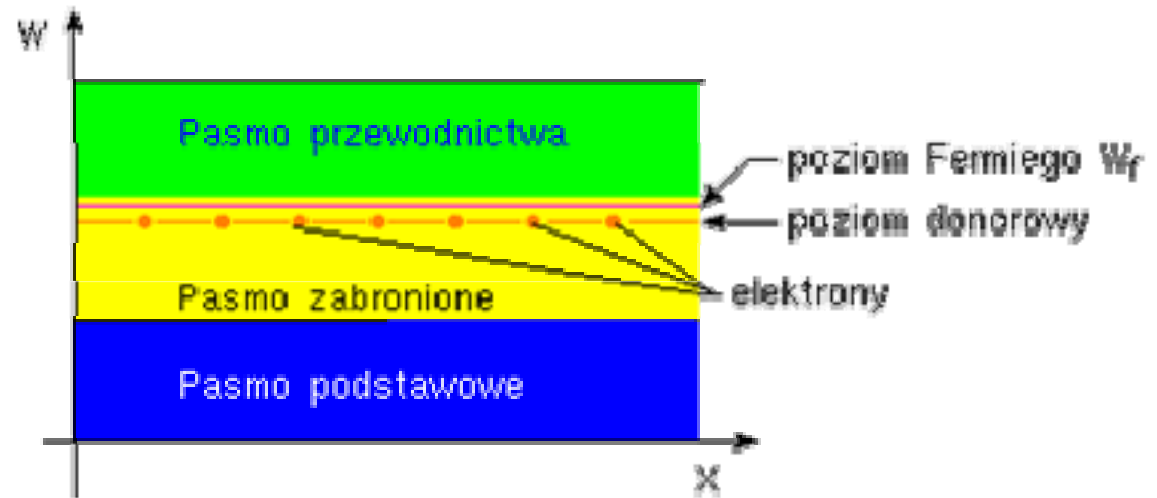
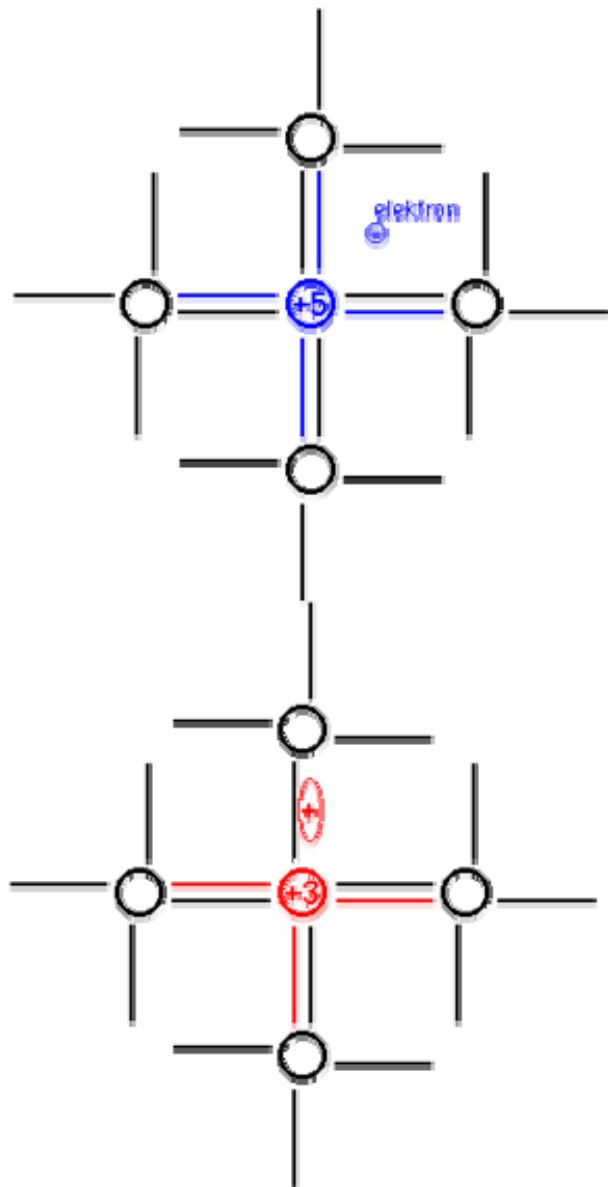
Model wodoropodobny

- Ostatecznie zagadnienie sprowadza się do problemu atomu wodoru z nośnikiem swobodnym o masie m^* , w ośrodku dielektrycznym ze stałą ϵ i małą „poprawką” do potencjału.

$$E_n = -\left(\frac{m^*}{m_0}\right) \frac{13.6eV}{\epsilon^2 n^2}$$



Donory i akceptory



Własności elektryczne

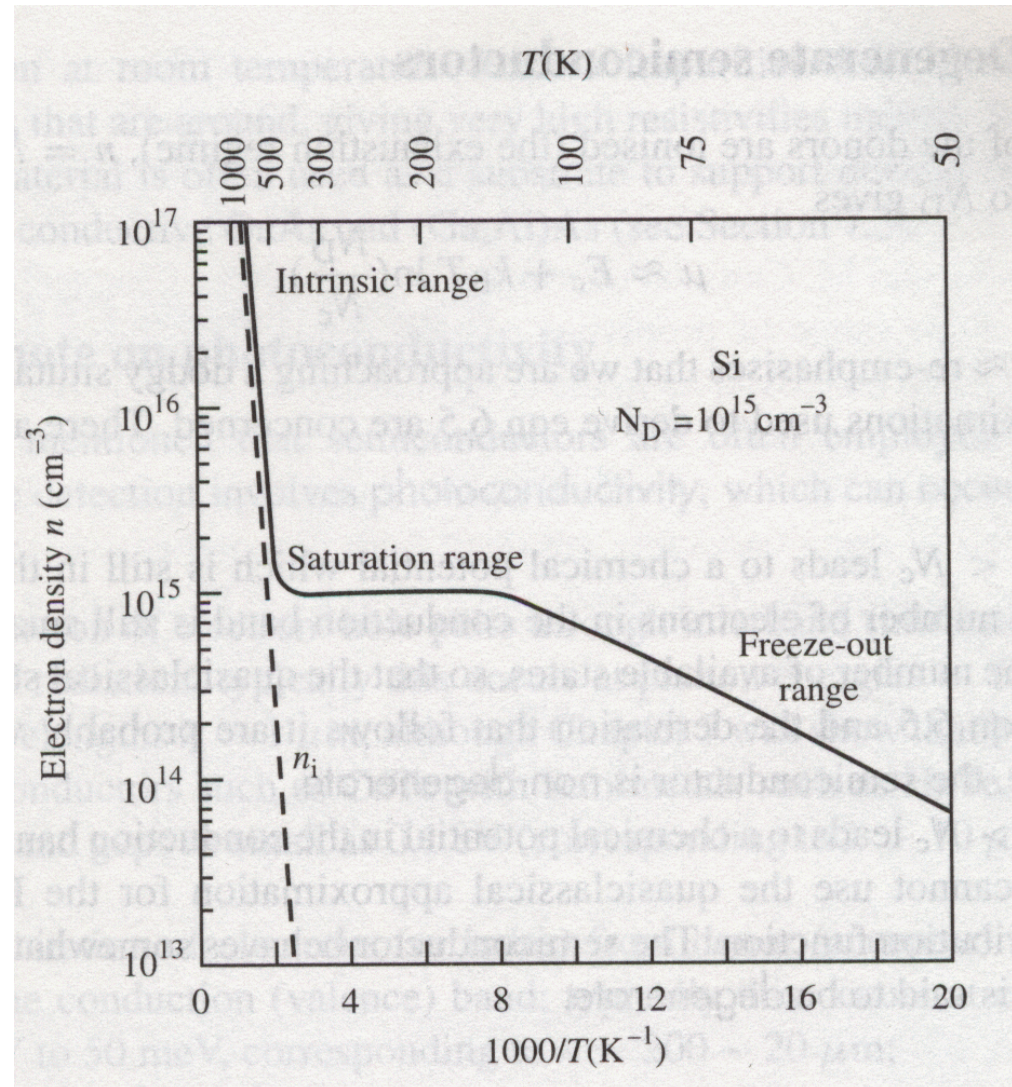
$$n + N_A^- = N_D^+ + p$$

- Wysoka temperatura: $n = N_D - N_A$
- Niskie temperatury

$$n \propto e^{-\frac{E_D}{2k_0T}}$$

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_D) + \frac{1}{2}k_0T \ln\left(\frac{N_D}{N_c}\right)$$

Własności elektryczne



J. Singleton

Przewodnictwo


Przewodnictwo

$$\vec{j} = -en v_D = ne\mu E = \sigma E$$

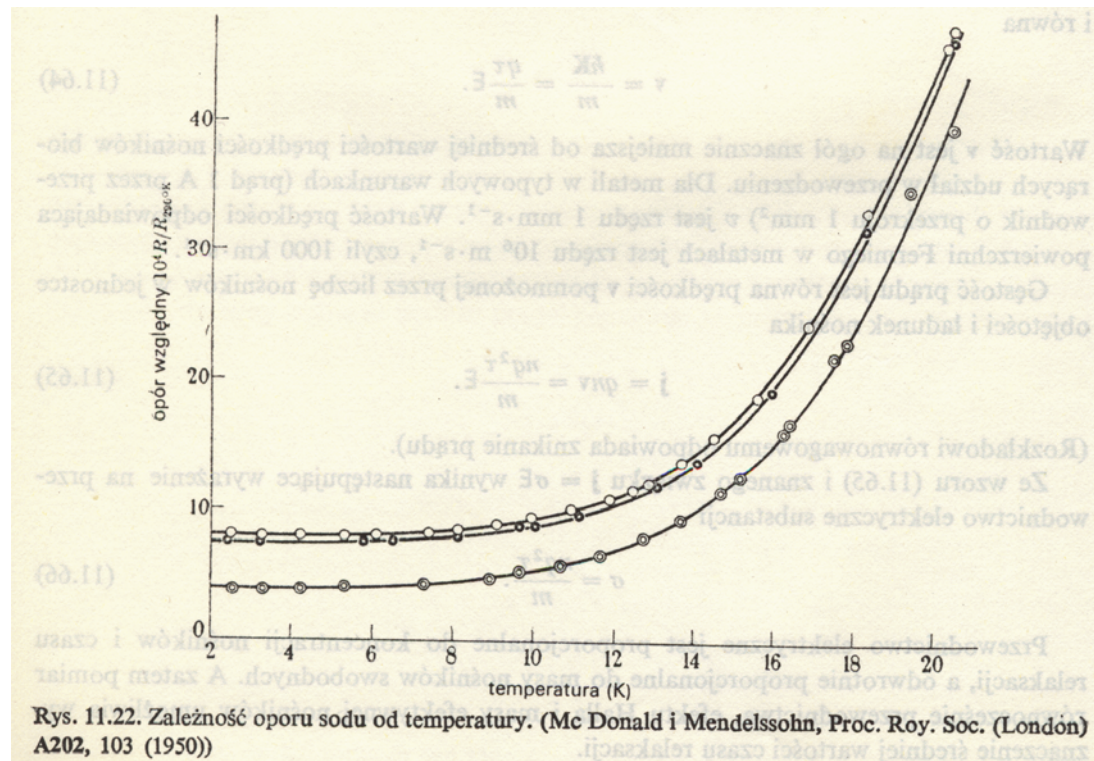
$$\sigma = ne\mu$$

Ruchliwość

$$\mu = \frac{e\tau}{m}$$

Dwa rodzaje nośników  $\sigma = ne\mu_e + pe\mu_p$

Zależność oporu od temperatury



Metal

Półprzewodnik

