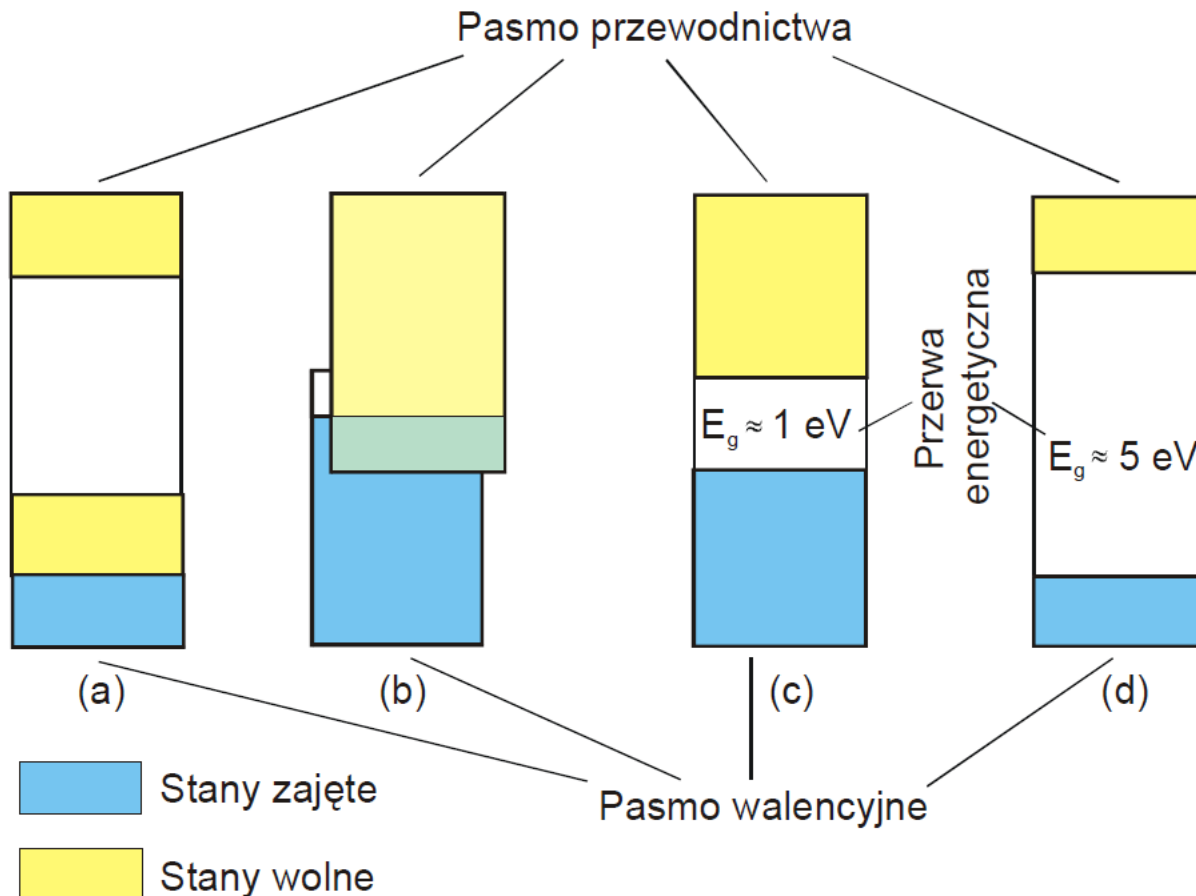


WYKŁAD 3

Periodyczność sieci krystalicznej. Relacja dyspersji – tj. zależność $E(k)$. Półprzewodnik z prostą i skośną przerwą energetyczną. Koncepcja dziury.

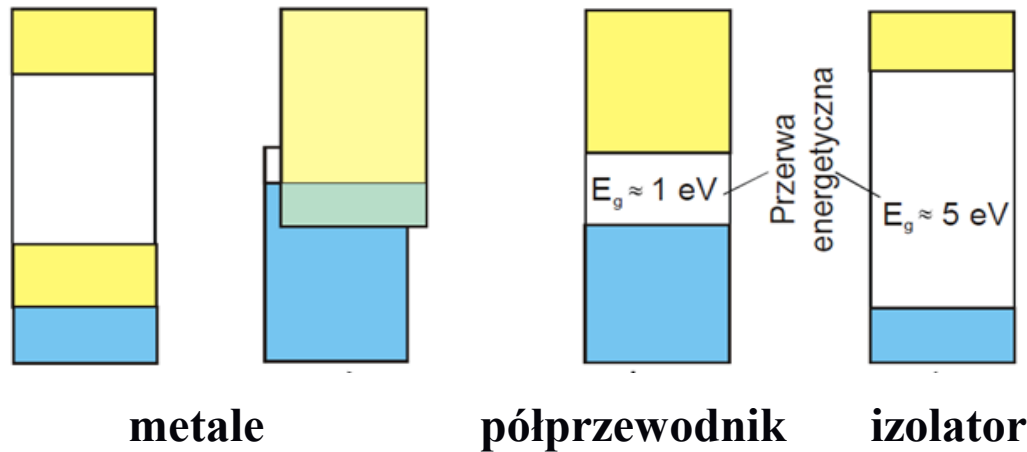
Metale, izolatory, półprzewodniki

- Zbliżenie atomów w kryształ prowadzi do rozszczepienia poziomów energetycznych. Istotnemu rozszczepieniu ulegają poziomy elektronów walencyjnych.
- Rozszczepione poziomy grupują się w pasma



(a) i (b) - metale
(c) półprzewodnik
(d) izolator

Metale, izolatory, półprzewodniki



To podejście tłumaczy:

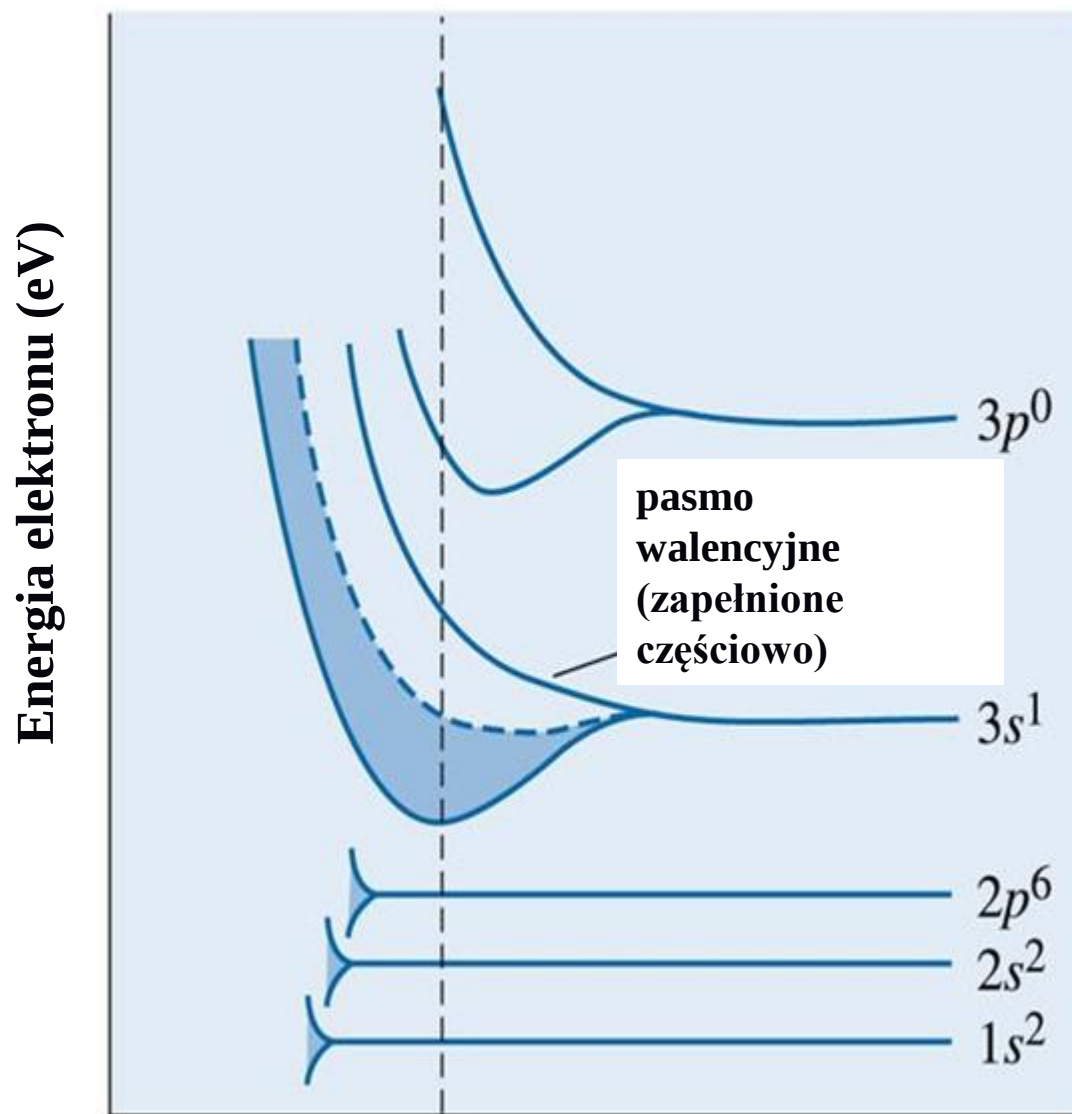
- małą oporność metali w niskiej T (brak przerwy wzbronionej: stany wolne znajdują się w sąsiedztwie stanów zajętych elektronami);
- większą oporność półprzewodników i największą - izolatorów (im większa E_g , tym mniejsze prawdopodobieństwo, że elektron znajdzie się w pasmie przewodnictwa);

$$p \sim e^{\frac{-E_g}{kT}}$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

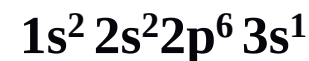
- wykładniczy spadek oporności półprzewodników ze wzrostem temperatury (im wyższa temperatura, tym większe prawdopodobieństwo, że elektron znajdzie się w pasmie przewodnictwa).

Powstawanie pasm w kryształcie sodu



Metal

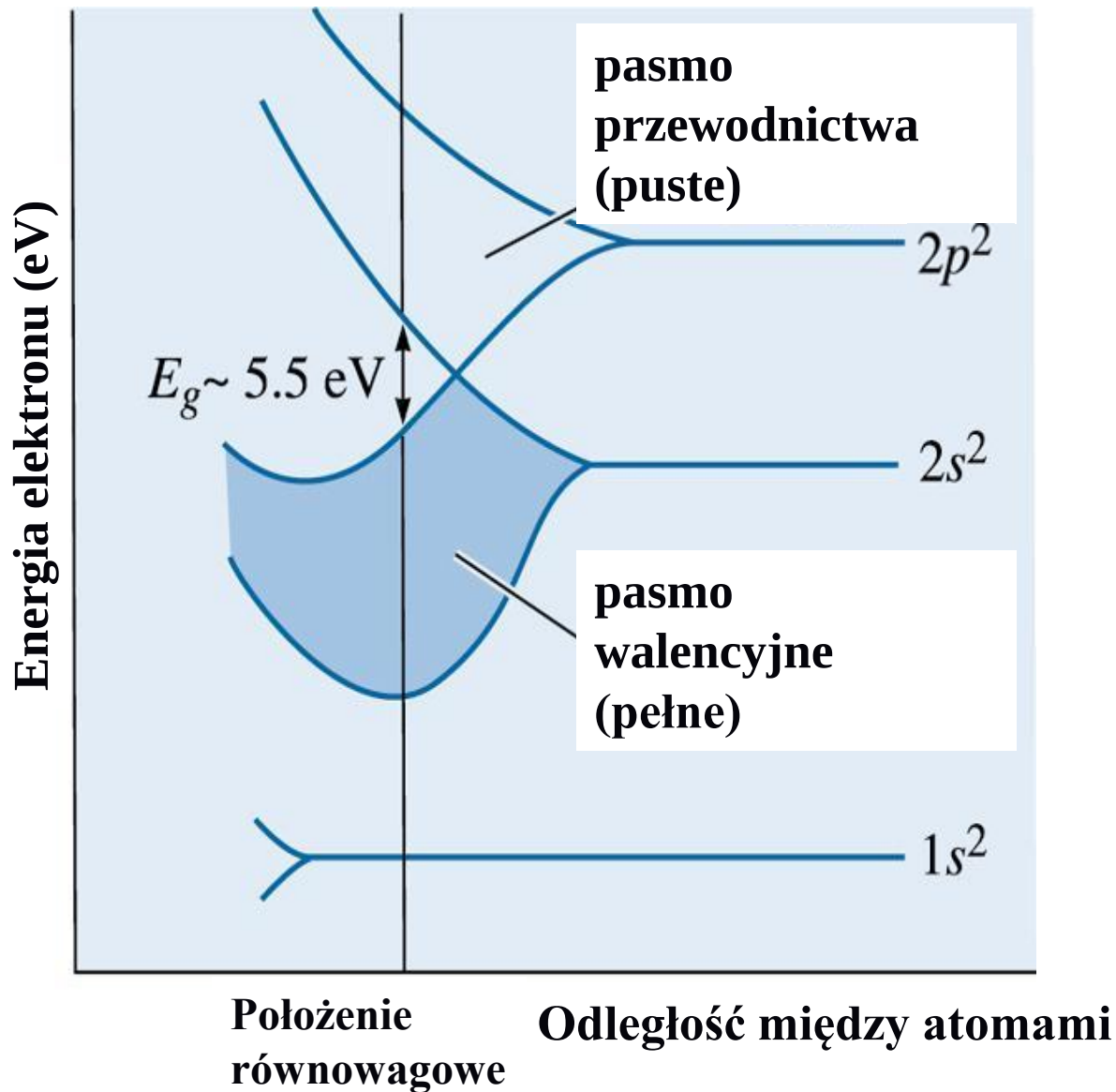
**Konfiguracja w
izolowanym atomie
Na:**



Położenie
równowagowe

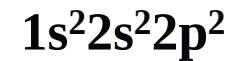
Odległość między atomami

Powstawanie pasm w kryształach diamentu



Izolator

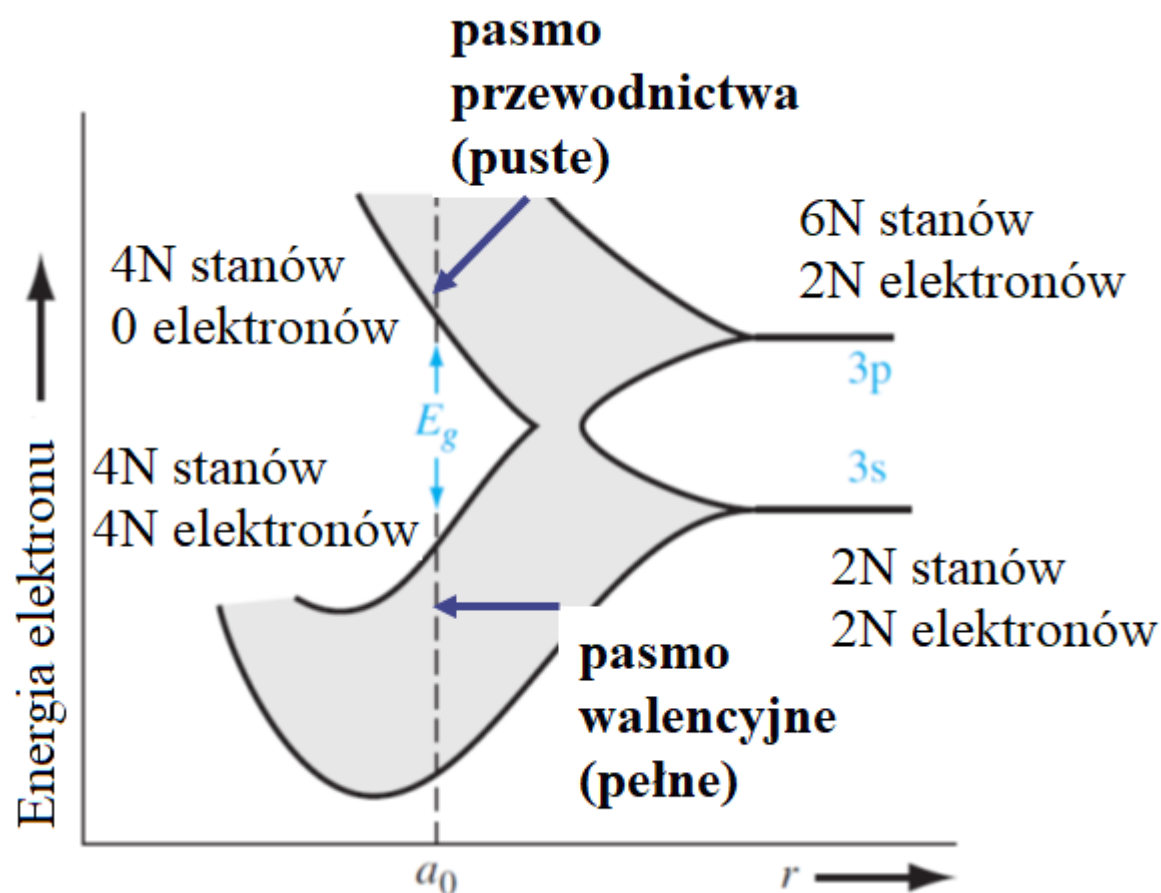
Konfiguracja w izolowanym atomie C:



Powstawanie pasm w krystalu krzemu

Półprzewodnik

Konfiguracja w izolowanym
atomie Si:

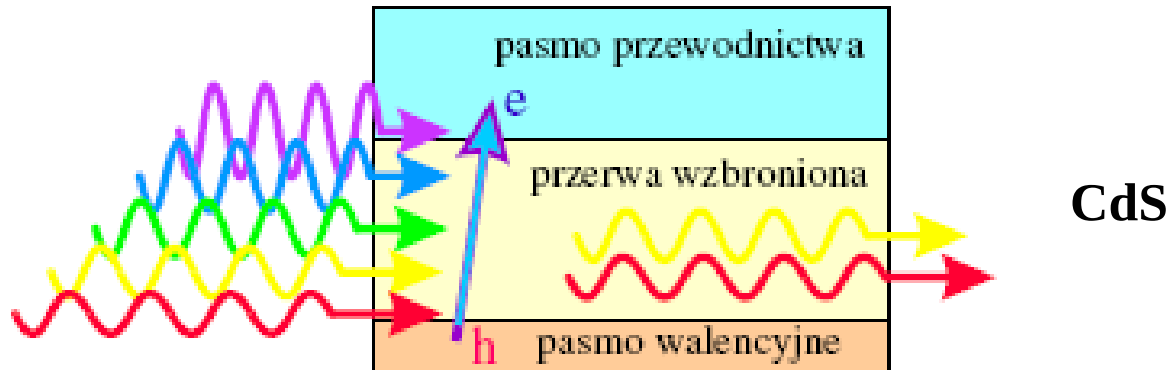


Krawędź absorpcji

Obecność przerwy energetycznej determinuje występowanie tzw. **krawędzi absorpcji** w półprzewodnikach i izolatorach (tylko fotony o energii większej od E_g zostaną zaabsorbowane):

$$E_F = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \geq E_g$$

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{Js}$$
$$c = 3 \cdot 10^8 \text{m/s}$$



$$\lambda(nm) = \frac{1240}{E(eV)}$$

$$1eV = 1.6 \cdot 10^{-19} C \cdot V = 1.6 \cdot 10^{-19} J$$

Kłopoty

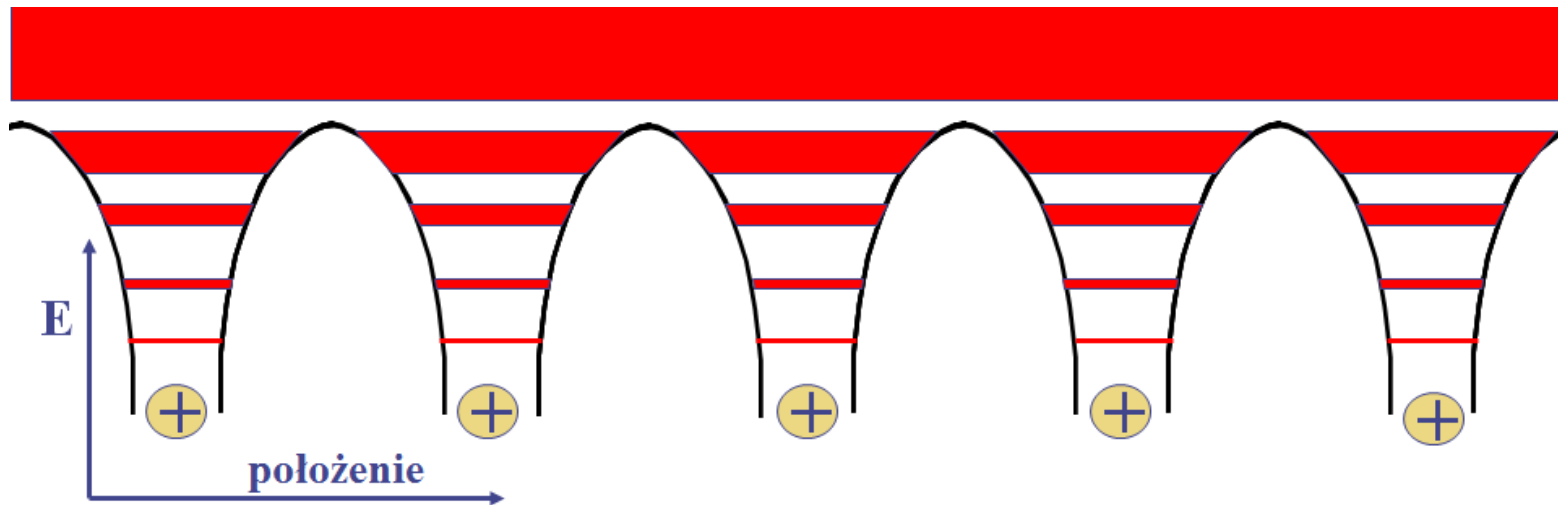
To podejście nie jest wystarczające aby wyjaśnić, dlaczego trudno jest wykonać diodę świecącą z krzemu....

Problem rozwiązuje uwzględnienie periodyczności sieci krystalicznej.

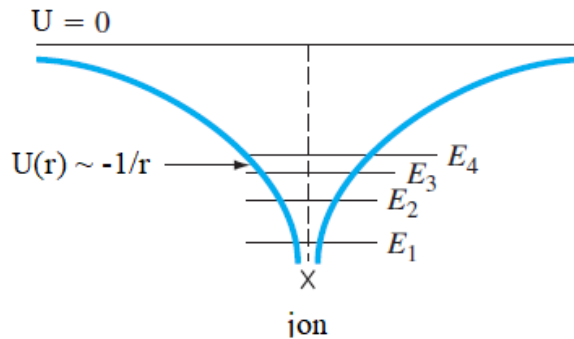
Periodyczność sieci i dozwolone pasma energii

Teoria pasmowa ciał stałych: teoria tłumacząca właściwości elektronowe ciał stałych; opiera się na założeniu, że podczas powstawania struktury krystalicznej ciała stałego dozwolone dla elektronów poziomy energetyczne swobodnych atomów rozszczepiają się tworząc pasma poziomów energetycznych blisko leżących od siebie.

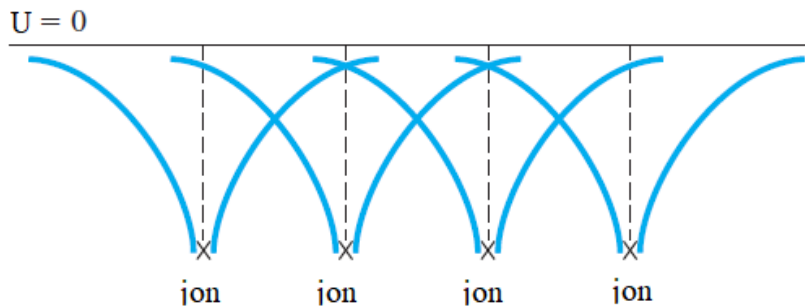
- Izolowane atomy mają dyskretne dozwolone poziomy energetyczne
- Stany energetyczne elektronów w ciele stałym tworzą pasma energetyczne; tj. zespół mało różniących się od siebie poziomów energetycznych elektronów
- Periodyczność sieci w ciele stałym prowadzi również do pojawienia się pasm energetycznych oddzielonych obszarami wzbronionymi



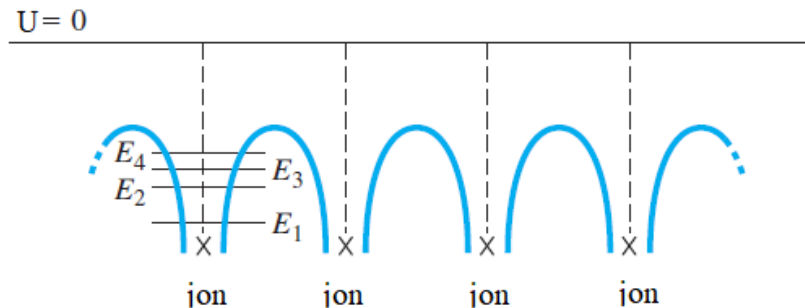
Energia potencjalna łańcucha monoatomowego



**Energia potencjalna elektronu
w izolowanym atomie**



**Przekrycie energii
potencjalnej elektronu
w kryształ
jednowymiarowym**



**Wypadkowa energia
potencjalna elektronu
w kryształ
jednowymiarowym**

Twierdzenie Blocha – własności elektronu w kryształach

- W kryształach funkcje falowe $\psi(\mathbf{r})$ będące rozwiązaniem równania Schrödingera z potencjałem periodycznym $U(\mathbf{r})$ są tzw. **funkcjami Blocha** – tj. iloczynem zespolonej fali płaskiej $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ (odpowiadającej swobodnemu elektronowi) i funkcji periodycznej $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (n – liczba całkowita).

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Funkcja Blocha reprezentuje elektron
biegnący przez kryształ →
Twierdzenie Blocha stanowi podstawę
teorii pasmowej ciał stałych

$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ – jest czynnikiem fazowym fali płaskiej

$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – jest amplitudą fali płaskiej

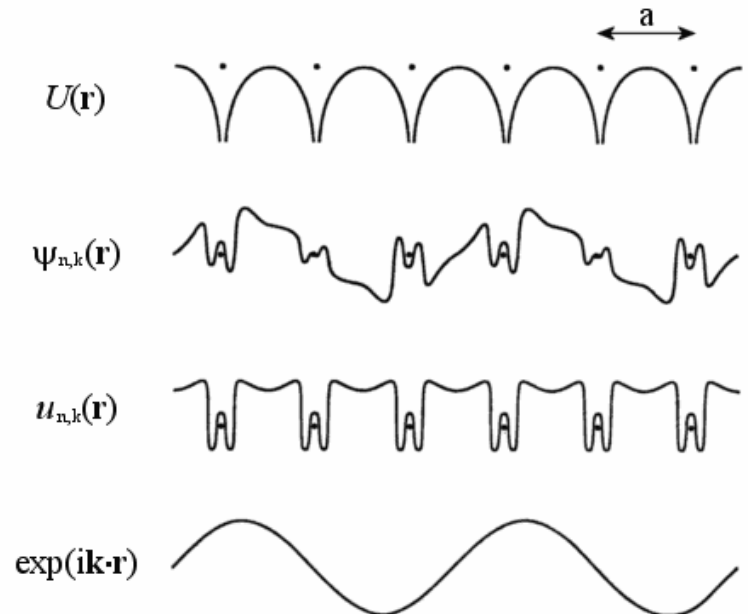
Twierdzenie Blocha mówi, że skoro potencjał $U(\mathbf{r})$ jest periodyczny, to:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n),$$

oraz funkcja falowa spełnia również warunek periodyczności:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n).$$

To oznacza, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w sieci punkcie $\mathbf{r}$ jest takie samo jak w punkcie $(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n)$.



Twierdzenie Blocha – własności elektronu w kryształach

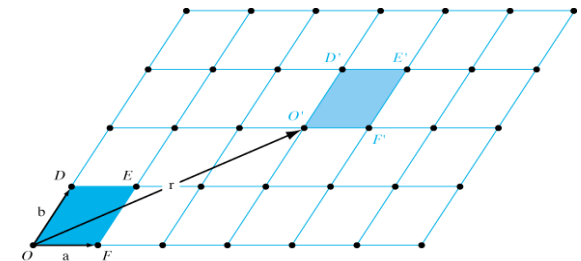
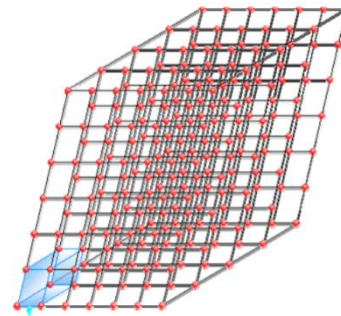
- Funkcje Blocha posiadają specyficzną własność: zarówno same funkcje Ψ jak i odpowiadające im wartości własne energii E obliczone dla $\mathbf{k}$ oraz $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ są identyczne:

$$\begin{aligned}\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \Psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \\ E_n(\mathbf{k}) &= E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})\end{aligned}$$

Stąd wynika, że energie własne są również funkcjami periodycznymi wektora falowego $\mathbf{k}$.

gdzie $\mathbf{G}$ jest wektorem sieci odwrotnej:

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$$



$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

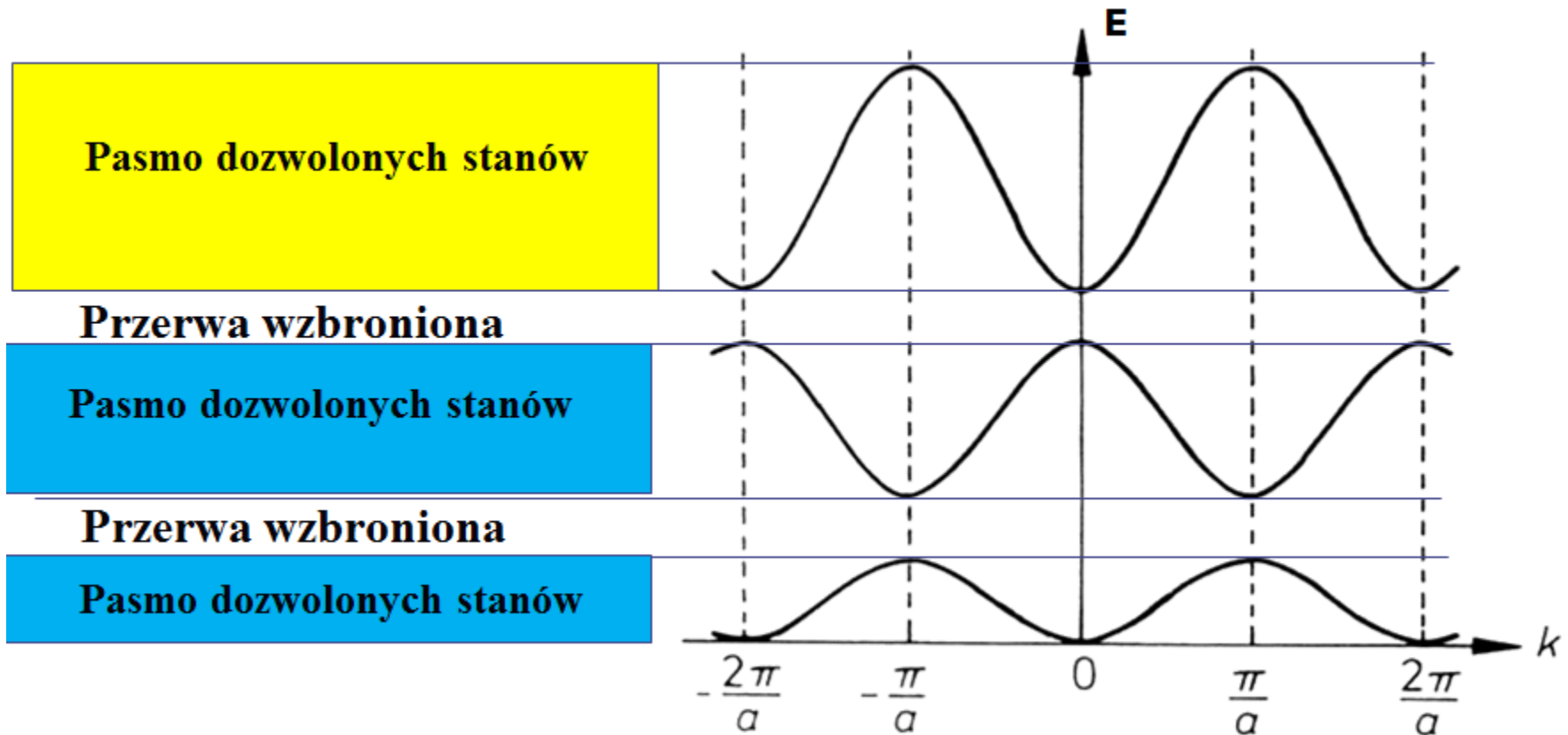
$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

n_1, n_2 i n_3 – liczby całkowite, $\mathbf{a}_i$ są wektorami podstawowymi sieci krystalicznej, $\mathbf{b}_i$ są wektorami podstawowymi sieci odwrotnej. Sieć odwrotna to zbiór wektorów falowych dla których odpowiednie fale płaskie mają okresowość sieci krystalicznej.

Periodyczność $E(\mathbf{k})$

1D

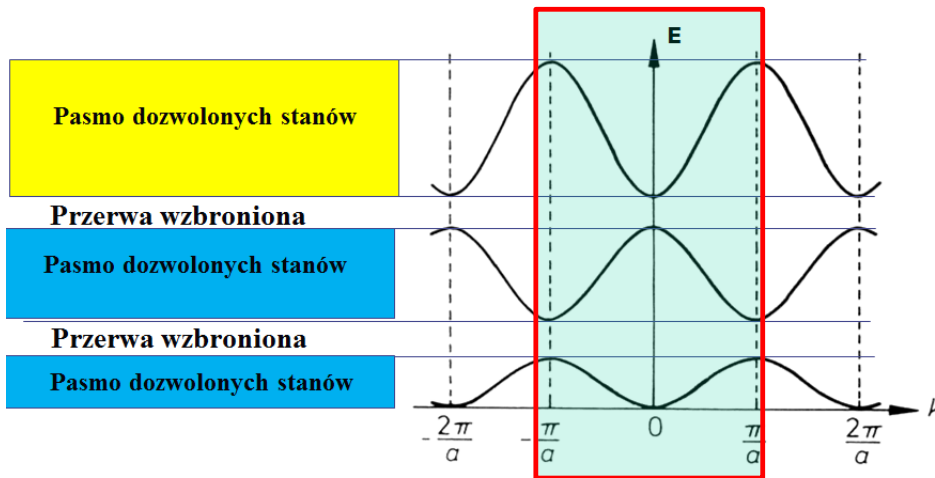
$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$$



Twierdzenie Blocha ułatwia wyznaczanie funkcji falowych i energii własnych elektronu w kryształach – ze względu na ich periodyczność („powtarzalność własności”), wystarczy ograniczyć się do obszaru tzw. I-szej strefy Brillouina, czyli do obszaru kryształu zdefiniowanego na brzegach tej strefy, tj. od $-\pi/a$ do $+\pi/a$.

Zależność $E(k)$ - relacja dyspersji

charakterystyczne ułożenie pasm względem siebie

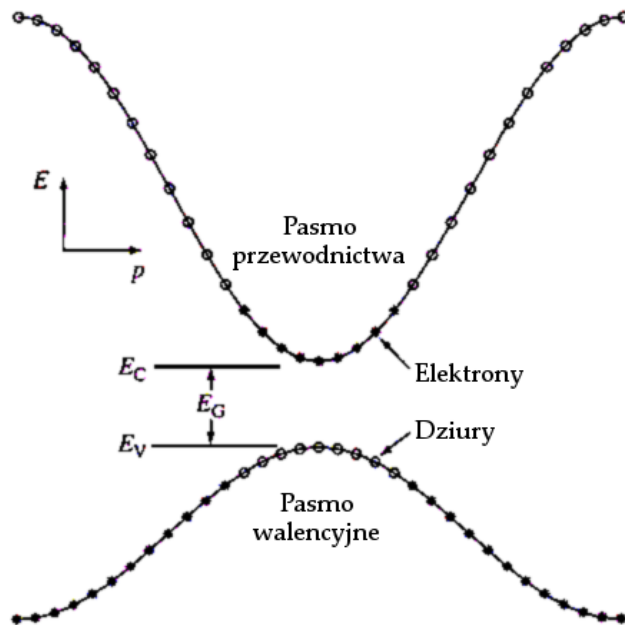


- Ze względu na periodyczność $E(\mathbf{k})$, wystarczy ograniczyć się do obszaru tzw. **I-szej strefy Brillouina** (zaznaczonej czerwonym prostokątem). Wektory falowe należące do tej strefy, tzn. spełniające warunek:

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

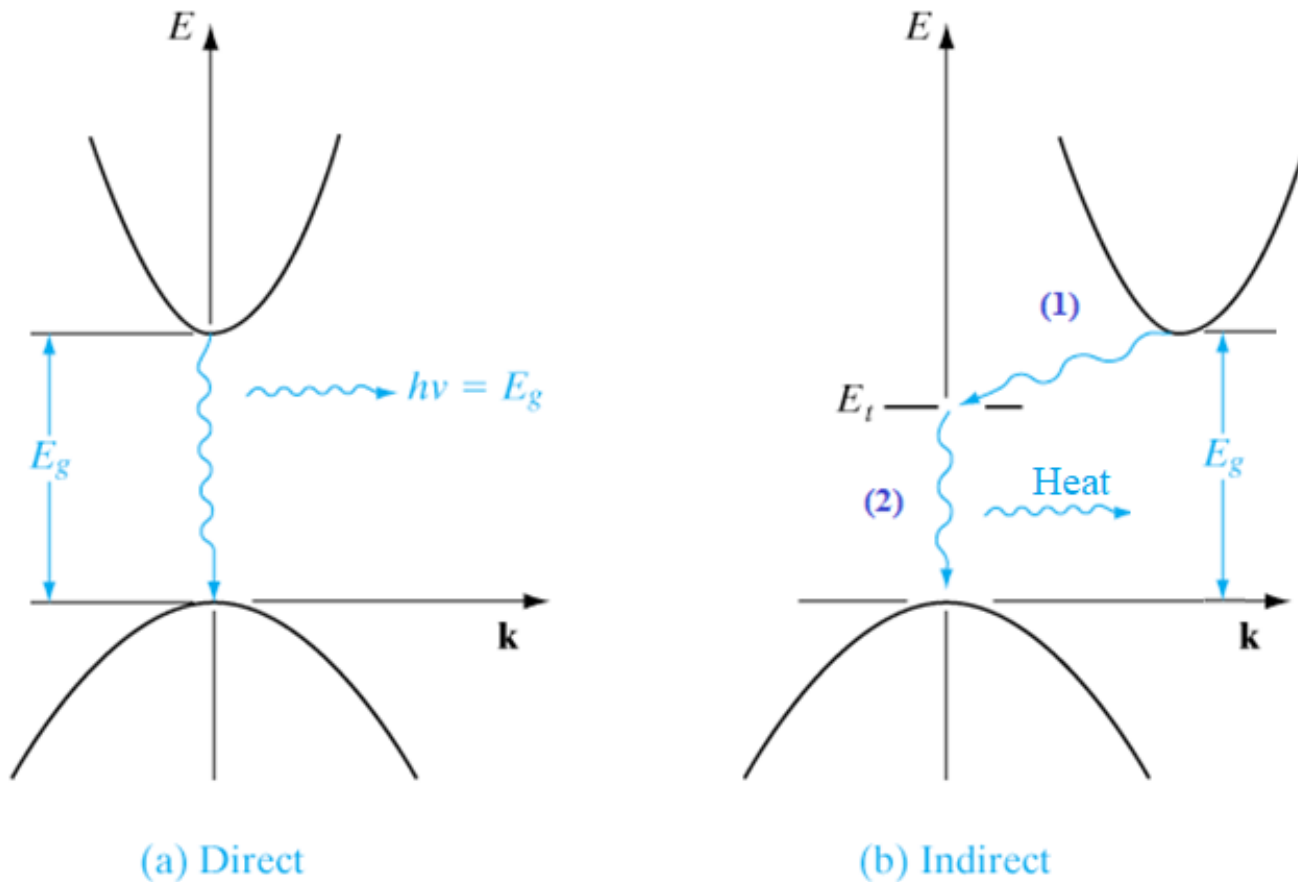
nazywamy **zredukowanymi wektorami falowymi**.

- W większości półprzewodników pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne w pobliżu swoich krawędzi mają postać jak na rysunku obok.



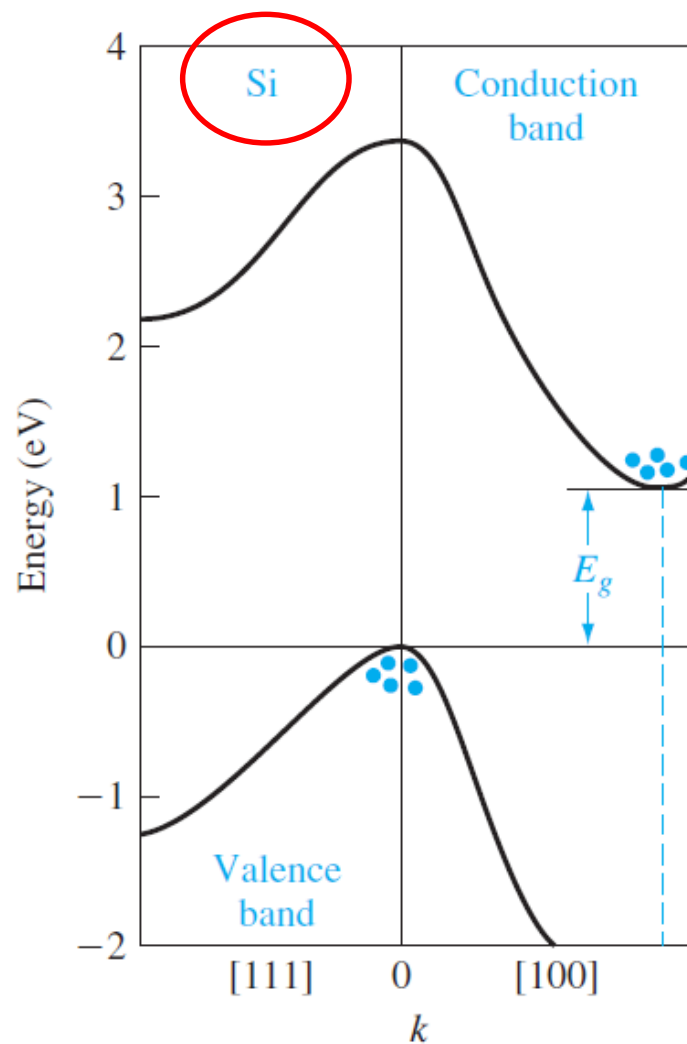
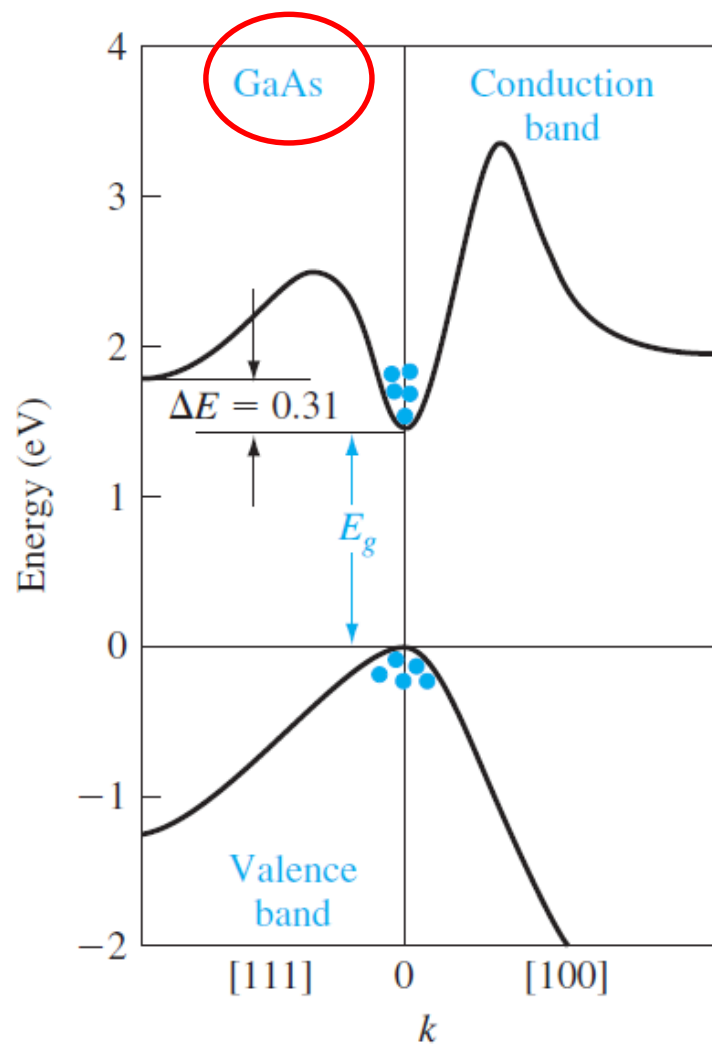
Rys. Fragment wykresu zależności $E(\mathbf{k})$ ograniczony do pierwszej strefy Brillouina.

Półprzewodniki z prostą i skośną przerwą wzbronioną



- (a) **Rekombinacja promienista** – zachodzi w półprzewodnikach z prostą przerwą energetyczną. Podczas tego procesu dochodzi do bezpośredniego wypromieniowania fotonu na drodze przejścia elektronu z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego.
- (b) **Rekombinacja niepromienista** – zachodzi w półprzewodnikach ze skośną przerwą energetyczną. W tym przypadku elektron w wyniku oddziaływania z fononem z pasma przewodnictwa przechodzi na pewien poziom energetyczny o energii E_t (proces (1)), dopiero w procesie (2) elektron powraca do stanu podstawowego (pasma walencyjnego), ale na drodze tego przejścia nie powstaje foton a elektron oddaje swoją energię i wydziela się ciepło.

Półprzewodniki z prostą i skośną przerwą wzbronioną

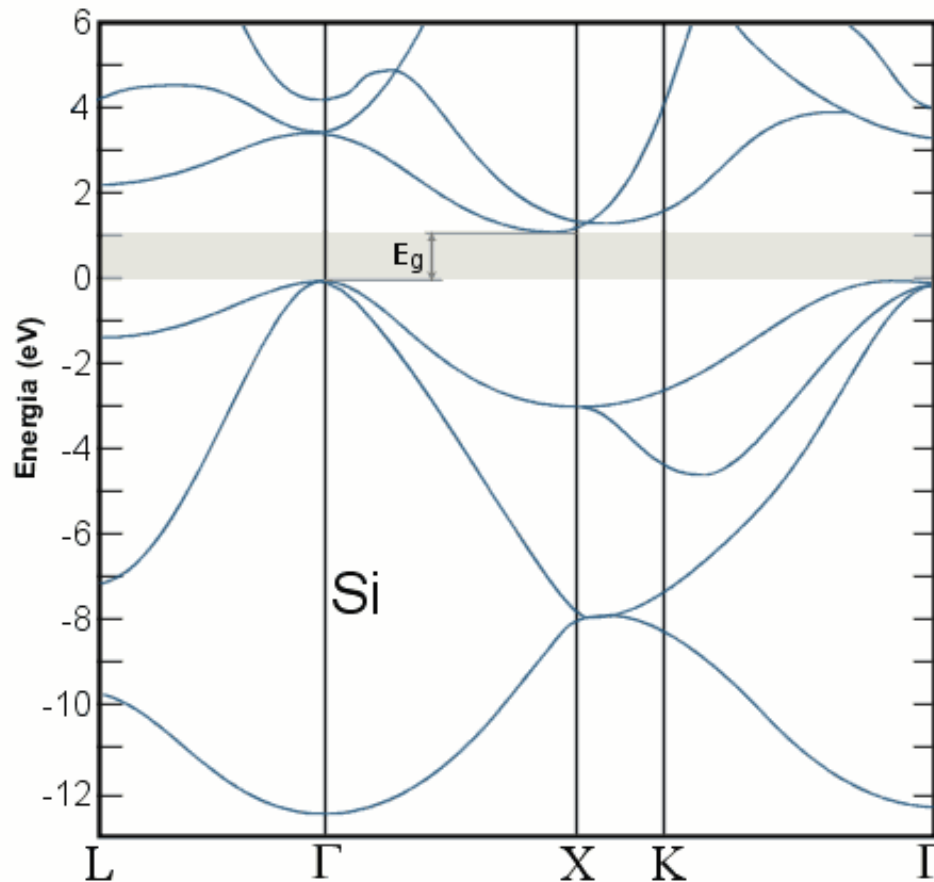


Rys. Zależność $E(k)$ dla GaAs (**prosta** przerwa) i Si (**skośna** przerwa).

Zależność $E(k)$ dla krzemu

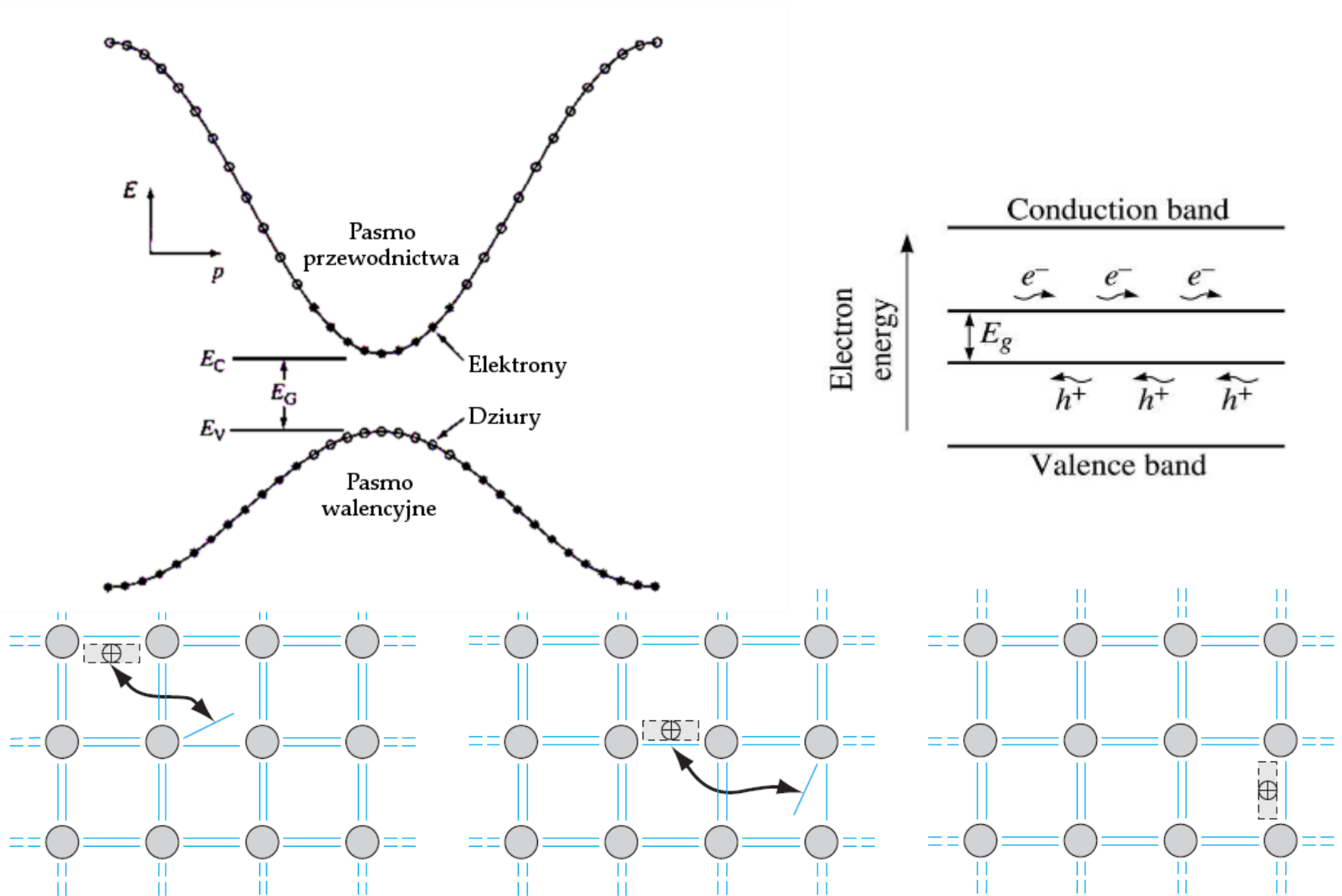
→ Relacja dyspersji $E(\mathbf{k})$, czyli zależność energii od $\mathbf{k}$, zawiera pełną informację o widmie energii danego pierwiastka czy związku.

→ Poniższy rysunek przedstawia przykład realnej struktury pasmowej: krzywe $E(k)$ dla krzemu.



Punkt Γ odnosi się do $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, tj. środka I-szej strefy Brillouina

Koncepcja dziury



Elektron w sieci porusza się w prawo a dziura w lewo

Koncepcja dziury

Elektron opisany funkcją Blocha jest naładowaną cząstką biegnącą przez kryształ. W obrazie klasycznym reprezentuje prąd elektryczny. W paśmie całkowicie zapelnionym każdemu elektronowi o wektorze falowym k (i prędkości V_i) towarzyszy elektron z $-k$ (i prędkością $-V$) i odpowiednie przyczynki do prądu znoszą się.

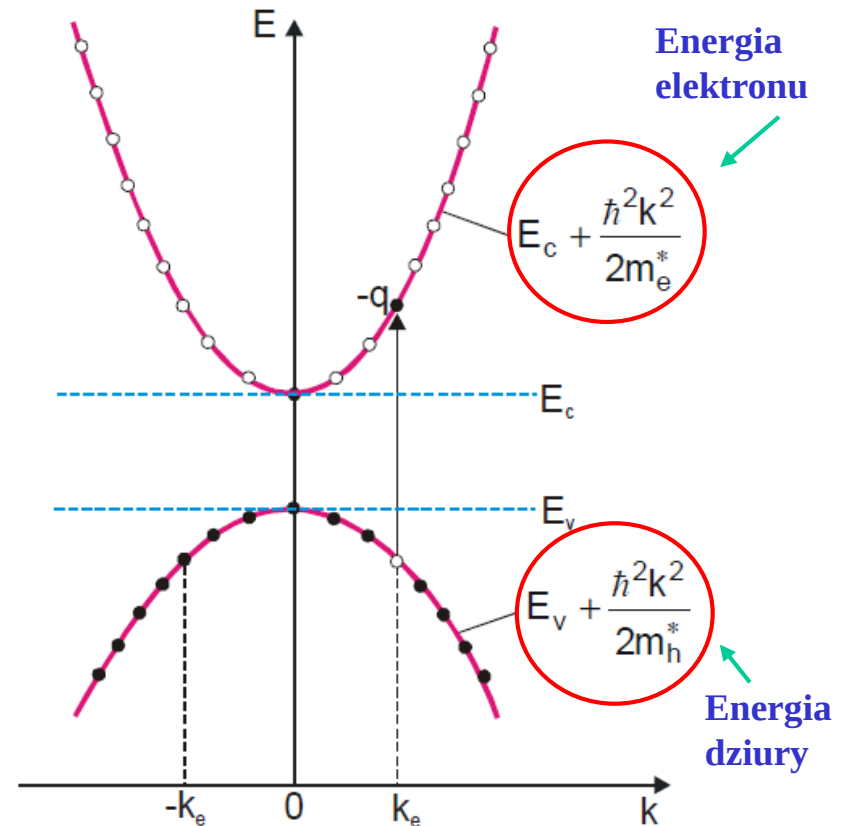
$$J = (-e) \sum_i^N \mathbf{V}_i = 0$$

Jeśli zabierzemy jeden elektron, to utworzymy dziurę, a prąd będzie wówczas różny od zera:

$$J = (-e) \underbrace{\sum_i \mathbf{V}_i}_{=0} - (-e) \mathbf{V}_e = e \mathbf{V}_e$$

Taki sam prąd utworzymy jeśli do całkowicie zapelnionego pasma wprowadzimy dziurę o nieznanym ładunku q_h i nieznannej prędkości v_h

$$J = (-e) \underbrace{\sum_i \mathbf{V}_i}_{=0} + q_h \mathbf{V}_h = q_h \mathbf{V}_h$$



Rys. Wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.

Masa efektywna

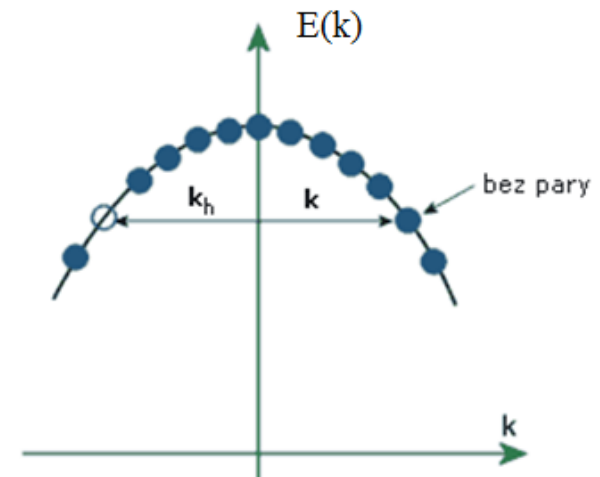
Energia kinetyczna dla elektronu swobodnego:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} \quad \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m} \quad m = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$$

Masa efektywna dla elektronu w sieci krystalicznej:

Czynnik ten określa tzw.
krzywiznę pasma – w tym
przypadku - przewodnictwa

$$m_e^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$$



**Dla dziury w sieci krystalicznej
(w pasmie walencyjnym):**

$$E_h = -E_e$$

$$m_h^* = -m_e^*$$

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$$

Krzywizna pasma decyduje o masie efektywnej

- Masa efektywna elektronów w punkcie Γ w GaAs w pasmie przewodnictwa jest mała (duża krzywizna, pochodna $\frac{d^2 E}{dk^2}$ duża i m_e^* mała) w porównaniu do masy efektywnej dziur w punkcie Γ (mała krzywizna, pochodna $\frac{d^2 E}{dk^2}$ mała i m_h^* duża)

$$m_e^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$$

- Elektrony przy wierzchołku pasma walencyjnego mają masę efektywną ujemną.
Dziury – dodatnią.

