

## Wykład 12

---

### Struktura pasmowa ciał stałych

Mimo powodzenia modelu gazu elektronów swobodnych w opisie zachowania elektronów w metalach, należy uznać, że ten model jest bardzo uproszczonym modelem do rzeczywistości. Model swobodnych elektronów nie jest w stanie wytłumaczyć podziału ciał na metale, półprzewodniki i izolatory, ponieważ nie uwzględnia oddziaływania elektronów z jonami sieci i między sobą. Dla uwzględnienia oddziaływań elektronów między sobą i z jonami sieci krystalicznej stosują szereg różnych przybliżeń.

#### Przybliżenia silnego i słabego wiązania

W *przybliżeniu silnego (albo ciasnego) wiązania* zakłada się, że energia wiązania elektronów w atomie jest znacznie większa od energii wiązania międzyatomowego. Wskutek tego elektrony są silnie zlokalizowane w sieci i w dużym stopniu zachowują własności, które miały w atomach swobodnych. Przybliżenie silnego wiązania dobrze opisuje zachowanie w ciałach stałych elektronów powłok wewnętrznych atomów. Elektrony powłok zewnętrznych są słabo związane z jądrami atomów i dla tych elektronów walencyjnych dobrym przybliżeniem jest *przybliżenie słabego wiązania*. W przybliżeniu słabego wiązania elektron jest traktowany jak prawie swobodny elektron poruszający się w słabym okresowym polu elektrycznym sieci krystalicznej.

#### Przybliżenie słabego wiązania

Z twierdzenia Blocha wiemy, że równanie Schrödingera z potencjałem periodycznym ma rozwiązanie w postaci funkcji Blocha

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (12.1)$$

Ponieważ

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (u_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}) &= \frac{\partial}{\partial x} \left( e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_{\vec{k}}}{\partial x} + ik_x e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}} \right) = \\ &= ik_x e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_{\vec{k}}}{\partial x} + e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial^2 u_{\vec{k}}}{\partial x^2} - k_x^2 e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}} + ik_x e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_{\vec{k}}}{\partial x} = , \\ &= \left( \frac{\partial^2 u_{\vec{k}}}{\partial x^2} + 2ik_x \frac{\partial u_{\vec{k}}}{\partial x} - k_x^2 u_{\vec{k}} \right) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \end{aligned}$$

po podstawieniu (12.1) do równania Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U(\vec{r})\psi = E\psi \quad (12.2)$$

otrzymujemy

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \hat{\vec{p}} + U(\vec{r}) \right) \cdot u_{\vec{k}} = \left( E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (12.3)$$

Równanie (12.3) na periodyczną część funkcji Blocha nosi w fizyce ciała stałego nazwę *równania  $\mathbf{k}p$* .

Łatwo sprawdzić, że funkcje Blocha (6.1) nie są funkcjami własnymi operatora pędu elektronu ( $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$ ). Istotnie

$$\hat{\vec{p}}(u_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}) = -i\hbar\vec{\nabla}(u_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}) = \hbar\vec{k}(u_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}) - i\hbar(\vec{\nabla} u_{\vec{k}}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \neq \vec{p}(u_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}) . \quad (12.4)$$

A zatem dla elektronu w stanie stacjonarnym pęd elektronu  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  nie jest dobrze określony. Wielkość  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  nazywa się *kwazipędem* (pędem krystalicznym). Przypomnimy, że w kryształach wektor falowy  $\vec{k}$  jest określony tylko z dokładnością do dowolnego wektora translacji sieci odwrotnej  $\vec{q}$  (z tego powodu właśnie powstała nazwa tej wielkości - kwazipęd).

Ponieważ funkcje  $u_{\vec{k}}$  i  $U(\vec{r})$  są funkcjami okresowymi możemy zapisać te funkcje w postaci szeregów Fouriera

$$u_{\vec{k}} = \sum_{\vec{h}} b_{\vec{h}} e^{i\vec{h}\vec{r}} , \quad (12.5)$$

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} e^{i\vec{g}\vec{r}} . \quad (12.6)$$

Tu wektory  $\vec{h}$  i  $\vec{g}$  są wektorami sieci odwrotnej kryształu.

Po podstawieniu tych szeregów do równania  $\mathbf{k}p$  (12.3) otrzymujemy

$$\sum_{\vec{h}} b_{\vec{h}} \left( \frac{\hbar^2}{2m} h^2 + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{h} \right) \cdot e^{i\vec{h}\vec{r}} + \sum_{\vec{h}', \vec{g}} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}'} e^{i(\vec{h}' + \vec{g})\vec{r}} = \sum_{\vec{h}} b_{\vec{h}} \left( E_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \cdot e^{i\vec{h}\vec{r}} . \quad (12.7)$$

Podstawmy w drugiej sumie  $\vec{h} = \vec{h}' + \vec{g}$ , zatem

$$\sum_{\vec{h}} b_{\vec{h}} \left( \frac{\hbar^2}{2m} h^2 + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{h} \right) \cdot e^{i\vec{h}\vec{r}} + \sum_{\vec{h}, \vec{g}} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}} e^{i\vec{h}\vec{r}} = \sum_{\vec{h}} b_{\vec{h}} \left( E_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \cdot e^{i\vec{h}\vec{r}} . \quad (12.8)$$

Porównując czynniki odpowiadające tym samym składowym fourierowskim mamy

$$b_{\vec{h}} \left( \frac{\hbar^2}{2m} h^2 + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{h} \right) + \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}} = b_{\vec{h}} \left( E_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right), \quad (12.9)$$

albo

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{h} + \vec{k})^2 b_{\vec{h}} + \sum_{\vec{g}} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}} = E_{\vec{k}} b_{\vec{h}}. \quad (12.10)$$

Oznaczając

$$E_{\vec{k}+\vec{h}}^S = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{h} + \vec{k})^2, \quad (12.11)$$

zapiszmy wzór (12.10) w postaci

$$(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S - U_0) b_{\vec{h}} - \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}} = 0. \quad (12.12)$$

Rozwiązanie równania (12.12) będziemy szukać korzystając z rachunku zaburzeń

$$E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} + E_{\vec{k}}^{(2)} + \dots, \quad (12.13a)$$

$$b_{\vec{h}} = b_{\vec{h}}^{(0)} + b_{\vec{h}}^{(1)} + b_{\vec{h}}^{(2)} + \dots. \quad (12.13b)$$

W przybliżeniu zerowym ( $U_{\vec{g}} = 0$ ) mamy do czynienia z elektronem swobodnym i wtedy z równania (12.12) otrzymujemy

$$(E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S) \cdot b_{\vec{h}}^{(0)} = 0. \quad (12.14)$$

Skąd

$$E_{\vec{k}}^{(0)} = E_{\vec{k}}^S = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (12.15)$$

$$b_0^{(0)} = 1, \quad b_{\vec{h}}^{(0)} = 0, \quad \vec{h} \neq 0, \quad (12.16)$$

albo

$$b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(0)} = \delta_{\vec{h}\vec{g}}. \quad (12.17)$$

W pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń równanie (12.12) przyjmuje postać

$$(E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S - U_0) (b_{\vec{h}}^{(0)} + b_{\vec{h}}^{(1)}) - \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(0)} = 0. \quad (12.18)$$

Biorąc pod uwagę (12.17) możemy zapisać

$$\sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(0)} = \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} \delta_{\vec{h}\vec{g}} = U_{\vec{h}} . \quad (12.19)$$

A zatem

$$\left( E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S - U_0 \right) \left( b_{\vec{h}}^{(0)} + b_{\vec{h}}^{(1)} \right) - U_{\vec{h} \neq 0} = 0 . \quad (12.20)$$

Dla  $\vec{h} = 0$  ze wzoru (12.20) mamy

$$\left( E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} - E_{\vec{k}}^S - U_0 \right) \left( b_0^{(0)} + b_0^{(1)} \right) = 0 . \quad (12.21)$$

Skąd

$$E_{\vec{k}}^{(1)} = E_{\vec{k}}^S + U_0 - E_{\vec{k}}^{(0)} \equiv U_0 . \quad (12.22)$$

Dla  $\vec{h} \neq 0$ , z uwzględnieniem wzorów (12.16) i (12.22), ze wzoru (12.19) otrzymujemy

$$\left( E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S \right) \cdot b_{\vec{h}}^{(1)} - U_{\vec{h}} = 0 . \quad (12.23)$$

Skąd

$$b_{\vec{h}}^{(1)} = \frac{U_{\vec{h}}}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S} . \quad (12.24)$$

W drugim rzędzie rachunku zaburzeń zostawiamy w równaniu (12.12) wyrazy co najwyżej drugiego rzędu względem zaburzenia

$$\left( E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} + E_{\vec{k}}^{(2)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S - U_0 \right) \left( b_{\vec{h}}^{(0)} + b_{\vec{h}}^{(1)} + b_{\vec{h}}^{(2)} \right) - \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} \left( b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(0)} + b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(1)} \right) = 0 . \quad (12.25)$$

Po pominięciu czynników wyższego rzędu względem zaburzenia niż 2 otrzymujemy

$$\left( E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} - E_{\vec{k}+\vec{h}}^S - U_0 \right) \left( b_{\vec{h}}^{(0)} + b_{\vec{h}}^{(1)} \right) + E_{\vec{k}}^{(2)} b_{\vec{h}}^{(0)} - \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} \left( b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(0)} + b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(1)} \right) = 0 . \quad (12.26)$$

Biorąc pod uwagę wzór (12.18) ze wzoru (12.26) znajdujemy

$$E_{\vec{k}}^{(2)} b_{\vec{h}}^{(0)} - \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(1)} = 0 . \quad (12.27)$$

Uwzględniając (12.16) i (12.24) otrzymujemy

$$E_{\vec{k}}^{(2)} = \sum_{\vec{g} \neq 0} U_{\vec{g}} b_{\vec{h}-\vec{g}}^{(1)} = \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{U_{\vec{g}} U_{-\vec{g}}}{E_{\vec{k}}^{(0)} - E_{\vec{k}-\vec{g}}^{(0)}} . \quad (12.28)$$

Korzystając z wyrażenia  $E_{\vec{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  mamy

$$E_{\vec{k}}^{(2)} = -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{U_{\vec{g}} U_{-\vec{g}}}{g^2 - 2\vec{g}\vec{k}} . \quad (12.29)$$

A zatem w drugim rzędzie rachunku zaburzeń otrzymaliśmy następujący wzór na widmo energetyczne elektronu poruszającego w potencjale okresowym

$$E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(1)} + E_{\vec{k}}^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_0 - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{U_{\vec{g}} U_{-\vec{g}}}{g^2 + 2\vec{g}\vec{k}} . \quad (12.30)$$

Tu w ostatnim wyrażeniu dokonaliśmy zamiany wskaźnika  $-\vec{g}$  na  $\vec{g}$ .

Otrzymany wzór (12.30) jest słuszny, jeżeli wektory falowe  $\vec{k}$  nie są zbyt bliskie granicom strefy Brillouina. Gdy wektor  $\vec{k}$  zbliża się do granicy strefy Brillouina wówczas  $E_{\vec{k}}^{(0)}$  zbliża się do  $E_{\vec{k}-\vec{g}}^{(0)}$  i mianownik we wzorze (12.28) dąży do zera. Ze wzoru (12.30) wynika, że mianownik w tym wzorze jest równy zero jeżeli

$$\vec{g} \cdot \vec{k} = -\frac{1}{2} g^2 . \quad (12.31a)$$

Warunek (12.31a) nosi nazwę *warunku Bragga*. Warunek Bragga możemy również zapisać w postaci

$$k^2 = (\vec{k} + \vec{g})^2 . \quad (12.31b)$$

W przypadku spełnienia warunku Bragga  $E_{\vec{k}}^{(0)} = E_{\vec{k}-\vec{g}}^{(0)}$ , a więc mamy do czynienia ze zjawiskiem zwyrodnienia (zdegenerowania) poziomów energetycznych. W tym przypadku nie możemy stosować wzoru (12.30), a musimy korzystać z rachunku zaburzeń dla stanów zdegenerowanych. Zachowując w równaniu (12.12) tylko wyrazy z  $\vec{h} = 0$  i  $\vec{h} = \vec{g}'$ , gdzie wektor falowy  $\vec{g}'$  spełnia warunek Bragga (12.31) otrzymujemy następujący układ równań

$$\left( E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}}^S - U_0 \right) b_0 - U_{\vec{g}'} b_{\vec{g}'} = 0 , \quad (12.32a)$$

$$- U_{\vec{g}'} b_0 + \left( E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{g}'}^S - U_0 \right) b_{\vec{g}'} = 0 . \quad (12.32b)$$

Układ równań (12.32) ma niezerowe rozwiązanie jeżeli

$$\begin{vmatrix} E_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - U_0 & -U_{\vec{g}'} \\ -U_{\vec{g}'} & E_{\vec{k}} - \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{g}')^2}{2m} - U_0 \end{vmatrix} = 0,$$

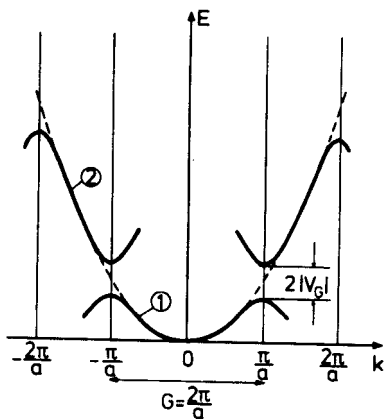
a stąd

$$\begin{aligned} & \left( (E_{\vec{k}} - U_0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \left( (E_{\vec{k}} - U_0) - \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{g}')^2}{2m} \right) - U_{\vec{g}'}^2 = \\ & = (E_{\vec{k}} - U_0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m})^2 - U_{\vec{g}'}^2 = 0 \end{aligned} \quad (12.33)$$

Tu uwzględniliśmy, że wektor  $\vec{g}'$  spełnia warunek Bragga (12.31b).

Rozwiązanie równania (12.33) ma postać

$$E_{\vec{k}} = U_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm U_{\vec{g}'} . \quad (12.34)$$



Rys.12.1. Rozszczepienie parabol energii elektronów na granice strefy Brillouina

Otrzymaliśmy dwa rozwiązania na granice strefy Brillouina. A zatem w odróżnieniu od elektronów swobodnych na granice strefy Brillouina dla elektronu poruszającego się w polu krystalicznym pojawia się *przerwa energetyczna*  $2U_{\vec{g}'}$  (rys.12.1). Stosunek współczynników  $b_0$  i  $b_{\vec{g}'}$  znajdziemy z równań (12.12)

$$\frac{b_{\vec{g}'}}{b_0} = \frac{E_{\vec{k}} - U_0 - (\hbar^2 k^2 / 2m)}{U_{\vec{g}'}} = \pm 1, \quad (12.35)$$

W przypadku sieci jednowymiarowej punktom granicznym pierwszej strefy Brillouina odpowiadają liczby falowe  $\pm \pi / a$ . A zatem na drancie strefy Brillouina mamy dwa rozwiązania

$$\psi_{\pm}(\vec{r}) = \exp(i\pi \cdot x/a) \pm \exp(-i\pi \cdot x/a) \propto \begin{cases} \cos(\pi \cdot x/a) \\ \sin(\pi \cdot x/a) \end{cases}, \quad (12.36)$$

Są to, jak widać ze wzoru (12.36), fale stojące.

## Model silnego wiązania powstawania pasm energetycznych

Zilustrujemy teraz jak w modelu silnego wiązania powstają pasma energetyczne. W przypadku silnego wiązania, gdy energia kinetyczna elektronów jest znacznie mniejsza niż energia potencjalna oddziaływania elektronów z polem jąder, elektrony w dużym stopniu zachowują własności, które miały w atomach swobodnych. W tym przypadku jest oczywistym spróbować poszukać własnych funkcji elektronów  $\psi_i(\vec{r})$  w postaci liniowej kombinacji atomowych funkcji elektronów (metod LCAO)

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) . \quad (12.37)$$

Tu  $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$  jest funkcja własna Hamiltonianu  $H_0$  atomu swobodnego, znajdującego się w węźle sieci, określonym wektorem  $\vec{R}_n$

$$H_0 \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = E_i \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) . \quad (12.38)$$

Przypuśćmy teraz, że Hamiltonian elektronu w kryształach możemy zapisać w postaci (przybliżenie jednoelektronowe)

$$H = H_0 + V(\vec{r} - \vec{R}_n) . \quad (12.39)$$

Tu wyraz  $V(\vec{r} - \vec{R}_n)$  opisuje zaburzenie, które powstaje wskutek oddziaływania elektronu z pozostałymi atomami sieci krystalicznej. Energię elektronu w kryształach znajdziemy jako średnią wartość Hamiltonianu (12.39)

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} . \quad (12.40)$$

Obliczymy najpierw mianownik w (12.40)

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_{n,m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \phi_{in} | \phi_{im} \rangle \approx N . \quad (12.41)$$

Tu zakładaliśmy, że  $\langle \phi_{in} | \phi_{im} \rangle \approx \delta_{nm}$ .

W podobny sposób dla licznika w (12.40) mamy

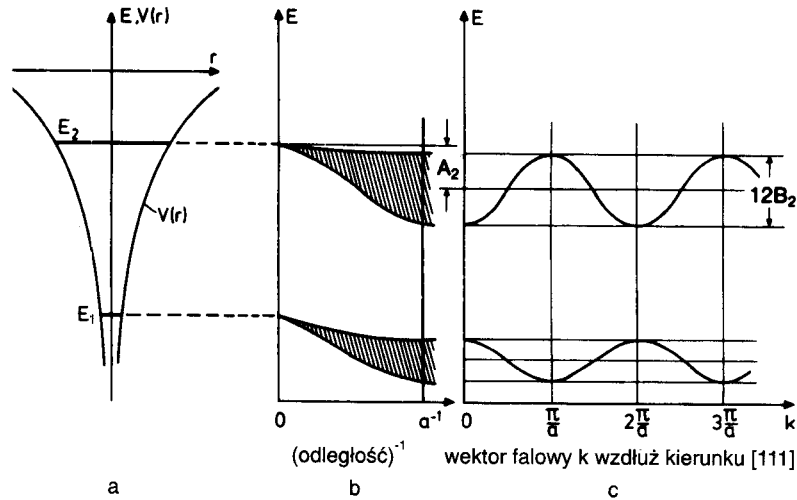
$$\begin{aligned} \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle &= \sum_{n,m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \phi_{in} | H | \phi_{im} \rangle \\ &= NE_i + \sum_n \langle \phi_{in} | V | \phi_{in} \rangle + \sum_{n \neq m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \langle \phi_{in} | V | \phi_{im} \rangle . \end{aligned} \quad (12.42)$$

Wskutek symetrii translacyjnej element macierzowy  $A_i = -\langle \phi_{in} | V | \phi_{in} \rangle$  nie zależy od  $n$ . Jeżeli w ostatnim członie w (12.42) rozważmy tylko najbliższe sąsiedzi i przypuścimy, że dla najbliższych sąsiadów  $B_i = -\langle \phi_{in} | V | \phi_{im} \rangle$  ( $n \neq m$ ), to wzór (12.42) możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle &= \sum_{n,m} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \phi_{in} | H | \phi_{im} \rangle \\ &= N[E_i - A_i - B_i \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}] \end{aligned} \quad (12.43)$$

Suma po  $m$  zawiera tylko te wartości, dla których  $\vec{R}_m$  opisuje najbliższych sąsiadów węzła określonego wektorem  $\vec{R}_n$ . We wzorze (12.43) wielkości  $A_i$  i  $B_i$  są dodatnie, ponieważ funkcja potencjalna  $V$  dla sił przyciągania jest funkcją ujemną. Po podstawieniu (12.41) i (12.43) do wzoru (12.40) otrzymujemy

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - B_i \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \quad (12.44)$$



Rys. 12.2. Powstawanie pasm w modelu silnego wiązania

Jeżeli rozważmy prostą sieć regularną dla której

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

to ze wzoru (12.44) otrzymujemy

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 2B_i(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (12.45)$$

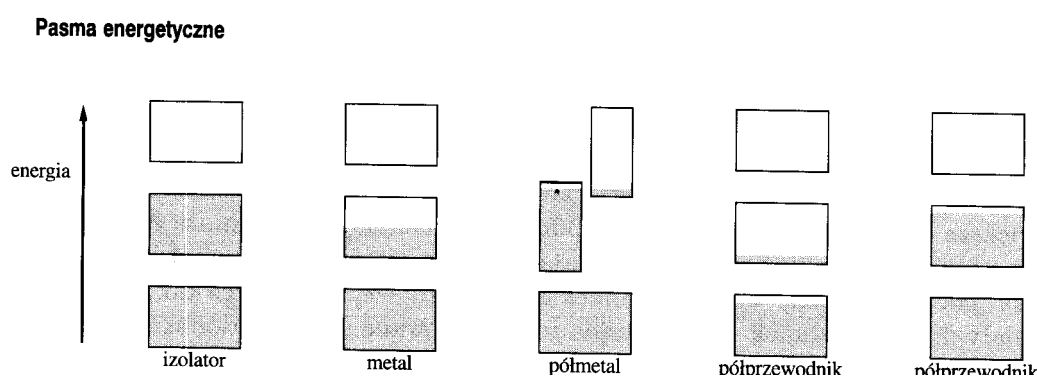


We wzorze (12.44) wielkości  $A_i$  i  $B_i$  zależą wprost proporcjonalnie od przekrywania pomiędzy funkcjami falowymi sąsiadujących atomów. A zatem, szerokość pasma energetycznego rośnie ze wzrostem przekrywania pomiędzy odpowiednimi funkcjami falowymi sąsiadujących atomów. Ze wzoru (12.45) widzimy, że w trakcie tworzenia kryształu, kiedy atomy zbliżają się do siebie, poziom atomowy  $E_i$  staje się pasmem energetycznym. Środek pasma jest obniżony o  $A_i$  w stosunku do  $E_i$ , a szerokość pasma energetycznego wynosi  $12B_i$  (rys.12.2).

### Przewodniki, izolatory, półprzewodniki

Oddziaływania między  $N$  atomami jednego rodzaju w kryształach powodują, że poziom energetyczny  $E_i$  swobodnego atomu rozszczepi się na  $N$  stanów. Stany te tworzą kwaziciągłe pasmo, które, jeśli wziąć pod uwagę degenerację spinową, mogą zostać obsadzone przez  $2N$  elektronów. Prawdopodobieństwo obsadzenia poszczególnych stanów jest określone rozkładem Fermiego –Diraca. W zależności od tego, gdzie znajduje się poziom Fermiego, wszystkie ciała stałe można podzielić na *przewodniki, izolatory i półprzewodniki*.

Rozważmy dwa pasma ciała stałego (rys.12.3). Pasma dolne jest zbudowane z elektronów znajdujących się na zewnętrznych – walencyjnych powłokach atomów. To pasmo nazywa się *pasmem walencyjnym*. Pasma leżące powyżej pasma walencyjnego nazywamy *pasmem przewodnictwa*.



Rys. 12.3. Przewodniki, izolatory, półprzewodniki

Oznaczmy górną wartość energii pasma walencyjnego przez  $E_V$ , a dolną wartość energii pasma przewodnictwa oznaczmy przez  $E_C$ . Jeżeli poziom Fermiego leży w paśmie

walencyjnym ( $E_V > E_F$ ), to ciało stałe jest *przewodnikiem*. Zewnętrzne pole elektryczne wywołuje przejścia elektronów na swobodne poziome energetyczne powyżej energii Fermiego i w ciele będzie płynął prąd. Jeżeli poziom Fermiego leży w paśmie wzbronionym ( $E_C > E_F > E_V$ ), a pasmo walencyjne jest zapełnione, to mamy do czynienia z *izolatorem*. Bez wzbudzenia zewnętrznego (ogrzewanie próbki, napromieniowanie, wprowadzenie domieszek itd.) izolator nie będzie przewodził prądu elektrycznego.

Pośród przewodników i izolatorów szczególne miejsce zajmują półprzewodniki. Umownie przyjęto uważać za *półprzewodniki* substancję w których szerokość pasma wzbronionego jest mniejsza niż  $\Delta E = E_C - E_V < 3eV$ . Za izolatory uważa się substancję w których szerokość pasma wzbronionego jest większa od  $3eV$ .

### Masa efektywna elektronu

Już mówiliśmy, że w kryształach stan elektronu opisuje funkcja falowa. Ruch elektronu w kryształach jako cząstki określa prędkość grupowa  $\vec{v}$  fali elektronowej, która jest określona wzorem

$$\vec{v} = \frac{\partial \omega(\vec{k})}{\partial k_x} \vec{e}_x + \frac{\partial \omega(\vec{k})}{\partial k_y} \vec{e}_y + \frac{\partial \omega(\vec{k})}{\partial k_z} \vec{e}_z = \frac{1}{\hbar} \left[ \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_x} \vec{e}_x + \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_y} \vec{e}_y + \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_z} \vec{e}_z \right]. \quad (12.46)$$

Tu  $E(\vec{k})$  - zależność energii elektronu od wektora falowego  $\vec{k}$ . Ze wzoru (6.46) wynika, że

$$v_i \equiv \frac{\partial r_i}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_i} \quad (i = x, y, z). \quad (12.47)$$

Ze wzoru (12.47) otrzymujemy

$$\frac{\partial k_i}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial r_i}. \quad (12.48)$$

Przypuśćmy teraz, że na elektron działa siła zewnętrzna  $\vec{F}$  (to może być na przykład pole elektryczne), która powoduje przesunięcie elektronu o  $d\vec{r}$ . Zmiana energii elektronu jest równa pracy wykonanej przez siłę, tj.

$$dE = \vec{F} \cdot d\vec{r}. \quad (12.49)$$

Rozważając energię  $E$  jako funkcję  $\vec{r}$  łatwo znaleźć ze wzoru (12.49), że

$$F_i = \frac{\partial E}{\partial r_i}. \quad (12.50)$$

Porównując (12.48) i (12.50) widzimy, że

$$\frac{\partial k_i}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} F_i . \quad (12.51)$$

Korzystając ze wzoru (12.47) znajdziemy teraz pochodną po czasie składowej  $v_i$  prędkości grupowej elektronu

$$v_i = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial k_j}{\partial t} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \equiv \sum_j \frac{1}{m_{ij}^*} F_j \quad (i = x, y, z) , \quad (12.52)$$

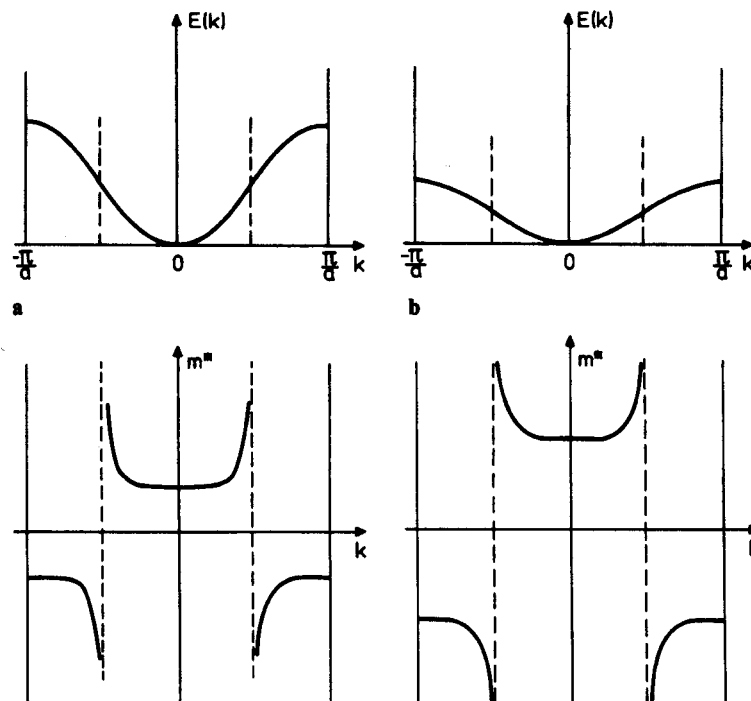
gdzie

$$m_{ij}^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E(\vec{k}) / \partial k_i \partial k_j} \quad (12.53)$$

nazywa się *tensorem masy efektywnej*. Tensor masy efektywnej jest symetrycznym tensorem, a zatem może być sprowadzony do osi głównych tensora. W układzie osi głównych

$m_{ij}^* = m_i^* \delta_{ij}$ , a zatem ze wzoru (12.52) otrzymujemy

$$v_i = \frac{F_i}{m_i^*} . \quad (12.54)$$



Rys.12.4. Zależność masy efektywnej elektronu od  $k$

Wzór (12.54), jak widać, pokrywa się z równaniem Newtona, a zatem wprowadzenie pojęcia masy efektywnej umożliwia korzystanie ze zwykłych wzorów, określających ruch elektronu swobodnego, zamieniając w tych wzorach masę na masę efektywną. Masa efektywna może być jak dodatnia, tak i ujemna (rys.12.4). Gdy  $m^* < 0$  (górną część pasma energetycznego) elektron porusza się tak jakby miał ładunek dodatni.

Znak i wartość masy efektywnej elektronu można zmierzyć, wykorzystując w tym celu zjawisko *rezonansu cyklotronowego*. W polu magnetycznym o indukcji  $\vec{B}$  ładunki elektryczne poruszają się po linii śrubowej, której oś jest równoległa do wektora  $\vec{B}$ . Role siły dośrodkowej odgrywa tutaj siła Lorentza  $|\vec{F}| = qBv = qB\omega \cdot r$  (gdzie  $r$  - promień zwoju linii śrubowej,  $v$  - wartość składowej prędkości ładunku  $q$ , prostopadłej do wektora  $\vec{B}$ ). Przyrównując siłę Lorentza do siły dośrodkowej ( $m^* \omega^2 r$ ) otrzymujemy na *częstotliwość cyklotronową* wzór

$$v_c = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{qB}{2\pi m^*} . \quad (12.55)$$

Jeżeli teraz na kryształ w kierunku prostopadłym do  $\vec{B}$  skierować kołowo spolaryzowaną falę elektromagnetyczną, to dla częstotliwości  $\nu = \nu_c$  następuję rezonansowe pochłanianie energii fali – *rezonans cyklotronowy*. Różnica w zachowaniu ujemnych i dodatnich ładunków polega na tym, że będą one wirować w przeciwnych kierunkach. Znając  $\nu_c$  i  $B$  łatwo obliczyć ( $q/m^*$ ).