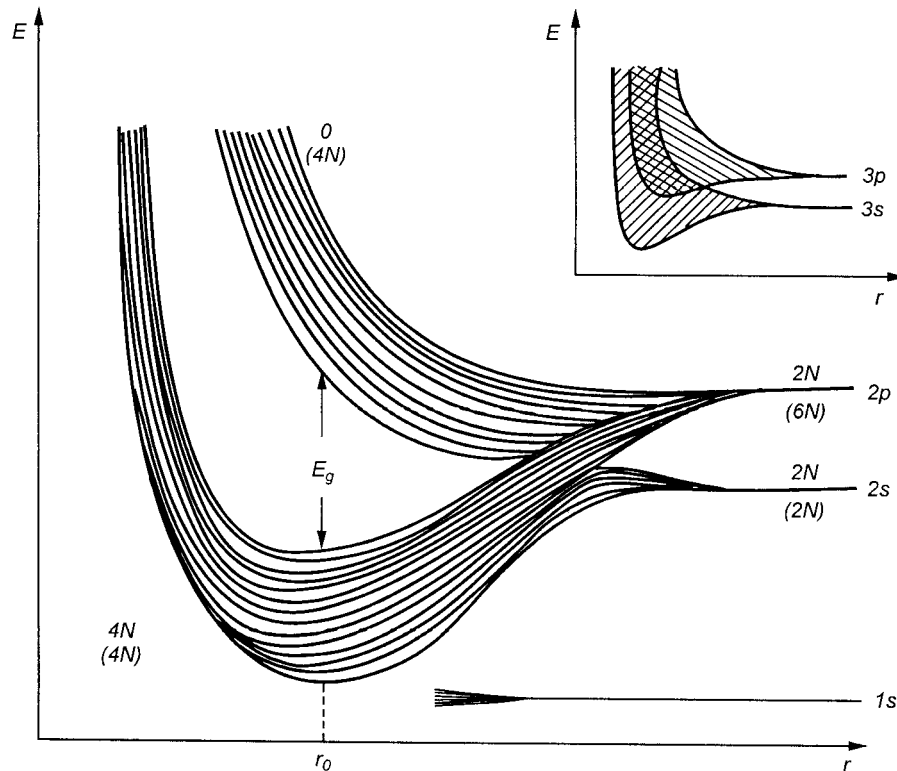


## Wykład 7

### Struktura pasmowa ciał stałych

W odróżnieniu od atomów i molekuł struktura poziomów energetycznych elektronów w ciałach stałych ma postać pasm. Istnienie w ciele stałym pasm energetycznych daje możliwość wytłumaczyć podział ciał stałych na metale, półprzewodniki i izolatory.



Rys.7.1 Schemat powstawania energetycznych pasm w ciele stałym

Mechanizm powstawania pasm energetycznych można zrozumieć na podstawie prostych rozumowań. Przy omawianiu wiązania kowalencyjnego w molekułe  $H_2$  złożonej z

dwóch atomów wodoru, widzieliśmy, że energetyczny stan podstawowy  $H_2$  składa się z dwóch poziomów energetycznych, które powstają z dwóch poziomów  $1s$  pojedynczych atomów wodoru w wyniku oddziaływania elektronów  $1s$  z jądrami atomów wodoru oraz między sobą.

Można udowodnić, że w przypadku układu złożonego z  $N$  atomów wodoru energetyczny stan podstawowy będzie składał się z  $N$  blisko siebie położonych dyskretnych poziomów. Ponieważ w ciele stałym  $N \approx 10^{23}$ , zbiór z  $N$  blisko siebie położonych dyskretnych poziomów tworzy prawie ciągły zbiór, który nazywamy pasmem. Ogólnie, zbliżenie do siebie  $N$  jednakowych atomów na odległość, przy której funkcje falowe ich elektronów zaczynają zachodzić na siebie, prowadzi do powstawania pasma złożonego z  $N$  blisko siebie położonych dyskretnych poziomów (rys.7.1).

Dla uwzględnienia oddziaływań elektronów między sobą i z jonami sieci krystalicznej stosują szereg różnych przybliżeń. 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. Zilustrujemy teraz jak w modelu silnego wiązania powstają pasma energetyczne.

### **Model silnego wiązania powstawania pasm energetycznych**

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)

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (7.1)$$

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

$$H_0 \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = E_i \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) . \quad (7.2)$$

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

$$H = H_0 + V(\vec{r} - \vec{R}_n) . \quad (7.3)$$

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 (7.3)

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} . \quad (7.4)$$

Obliczymy najpierw mianownik w (7.4)

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \varphi_{in} | \varphi_{im} \rangle \approx N . \quad (7.5)$$

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

W podobny sposób dla licznika w (7.4) mamy

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle &= \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \varphi_{in} | H | \varphi_{im} \rangle \\ &= NE_i + \sum_n \langle \varphi_{in} | V | \varphi_{in} \rangle + \sum_{n \neq m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \varphi_{in} | V | \varphi_{im} \rangle . \end{aligned} \quad (7.6)$$

Wskutek symetrii translacyjnej element macierzowy  $A_i = -\langle \varphi_{in} | V | \varphi_{in} \rangle$  nie zależy od  $n$ . Jeżeli w ostatnim członie w (7.6) rozważmy tylko najbliższe sąsiedzi i przypuśćmy, że dla najbliższych sąsiadów  $B_i = -\langle \varphi_{in} | V | \varphi_{im} \rangle$  ( $n \neq m$ ), to wzór (7.6) możemy zapisać w postaci

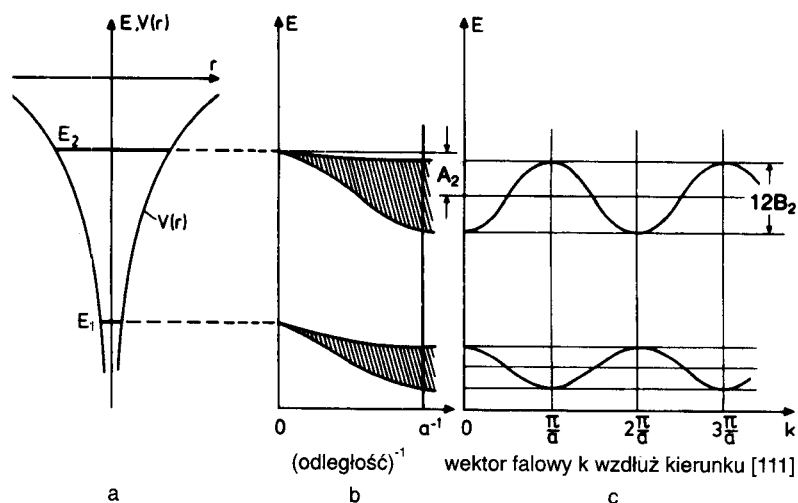
$$\begin{aligned} \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle &= \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \varphi_{in} | H | \varphi_{im} \rangle \\ &= N [E_i - A_i - B_i \sum_m e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}] \end{aligned} \quad (7.7)$$

Suma po  $m$  zawiera tylko te wartości, dla których  $\vec{R}_m$  opisuje najbliższych sąsiadów węzła określonego wektorem  $\vec{R}_n$ . We wzorze (7.7) wielkości  $A_i$  i  $B_i$  są dodatnie, ponieważ funkcja potencjalna  $V$  dla sił przyciągania jest funkcją ujemną. Po podstawieniu (7.5) i (7.7) do wzoru (7.4) otrzymujemy

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - B_i \sum_m e^{i\vec{k}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \quad (7.8)$$

Jeżeli rozważmy prostą sieć regularną dla której

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



Rys. 7.2.. Powstawanie pasm w modelu silnego wiązania

to ze wzoru (7.8) otrzymujemy

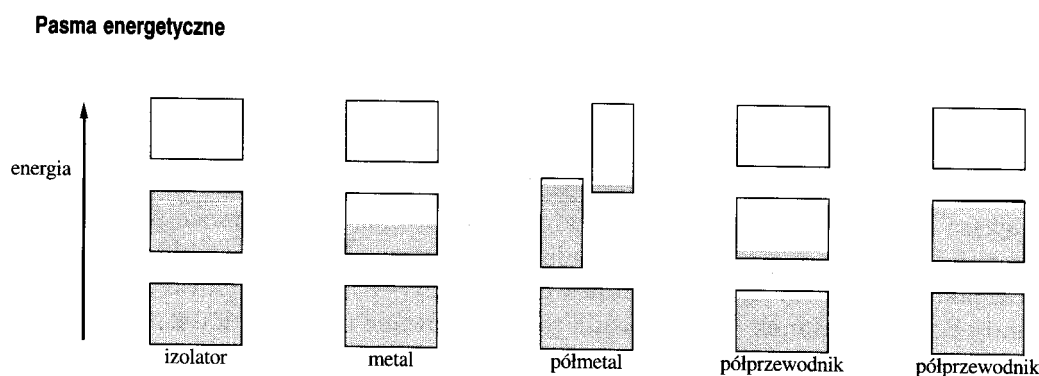
$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 2B_i(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) . \quad (7.9)$$

We wzorze (7.8) 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 (7.9) 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.7.2).

### Przewodniki, izolatory, półprzewodniki

Oddziaływania między  $N$  atomami jednego rodzaju w kryształach powodują, że poziom energetyczny  $E_i$  swobodnego atomu rozszczepi się na  $N$  stanów (rys.7.1). Stany te tworzą kwaziciągłe pasmo, które, zgodnie z zasadą Pauliego, mogą zostać obsadzone przez  $2N$  elektronów. W zależności od tego jak są obsadzone poziomy różnych pasm, wszystkie ciała stałe można podzielić na *przewodniki, izolatory i półprzewodniki*.

Rozważmy dwa pasma ciała stałego (rys.7.3). 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. 7.3. Przewodniki, izolatory, półprzewodniki

Oznaczmy górną wartość energii pasma walencyjnego przez  $E_V$ , a dolną wartość energii pasma przewodnictwa oznaczmy przez  $E_C$ . Jeżeli pasmo przewodnictwa jest częściowo obsadzone przez elektrony, to ciało stałe jest *przewodnikiem*. Zewnętrzne pole elektryczne wywołują przejścia elektronów na swobodne poziome energetyczne w paśmie przewodnictwa i w ciele będzie płynął prąd. Jeżeli pasmo walencyjne jest całkowicie wypełnione, a w paśmie przewodnictwa brak swobodnych elektronów, to mamy do czynienia z *izolatorem*. Bez wzbudzenia zewnętrznego (ogrzewanie próbki, napromieniowanie, wprowadzenie domieszek i td.) izolator nie będzie przewodził prądu elektrycznego.

Spośród 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  $3eV$ .

### Dynamika elektronów w kryształach. Masa efektywna elektronu

Jak wiemy z podstaw fizyki atomowej stan elektronu opisuje funkcja falowa. Ruch elektronu w kryształach jako cząstki określa prędkość grupowa  $\vec{v}$  fali elektronowej, która jest określona wzorem

$$\vec{v} = \frac{\partial \omega(\vec{k})}{\partial k_x} \vec{e}_x + \frac{\partial \omega(\vec{k})}{\partial k_y} \vec{e}_y + \frac{\partial \omega(\vec{k})}{\partial k_z} \vec{e}_z = \frac{1}{\hbar} \left[ \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_x} \vec{e}_x + \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_y} \vec{e}_y + \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_z} \vec{e}_z \right]. \quad (7.10)$$

Tu  $E(\vec{k})$  - zależność energii elektronu od wektora falowego  $\vec{k}$ .

Dla elektronu swobodnego  $E(k) = p^2 / 2m = \hbar^2 k^2 / 2m$  (tu skorzystaliśmy ze wzoru de Broglie'a:  $\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$ , gdzie  $|\vec{k}| = 2\pi / \lambda$ ), a zatem ze wzoru (7.10) otrzymujemy dobrze znany z mechaniki wzór

$$\vec{v} = \frac{\hbar}{m} (k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z) = \frac{\vec{p}}{m}. \quad (7.11)$$

W kryształach zależność  $E(\vec{k})$  ma bardziej skomplikowaną postać. Biorąc pod uwagę (7.10) zapiszmy

$$v_i \equiv \frac{\partial r_i}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_i} \quad (i = x, y, z). \quad (7.12)$$

Ze wzoru (7.12) otrzymujemy

$$\frac{\partial k_i}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial r_i} . \quad (7.13)$$

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.

$$dE = \vec{F} \cdot d\vec{r} . \quad (7.14)$$

Rozważając energię  $E$  jako funkcję  $\vec{r}$  zapiszmy wzór (7.14) w postaci

$$dE = \frac{\partial E}{\partial x} dx + \frac{\partial E}{\partial y} dy + \frac{\partial E}{\partial z} dz = F_x dx + F_y dy + F_z dz . \quad (7.15)$$

Skąd znajdujemy, że

$$F_i = \frac{\partial E}{\partial r_i} . \quad (7.16)$$

Porównując (7.13) i (7.16) widzimy, że

$$\frac{\partial k_i}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} F_i . \quad (7.17)$$

Korzystając ze wzorów (7.12) oraz (7.17) dla pochodnej po czasie od składowej  $v_i$  prędkości grupowej elektronu (czyli dla przyspieszenia  $\vec{a} \equiv \dot{\vec{v}}$ ) otrzymujemy

$$a_i = \dot{v}_i = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial k_j}{\partial t} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \equiv \sum_j \frac{1}{m_{ij}^*} F_j \quad (i = x, y, z) , \quad (7.18)$$

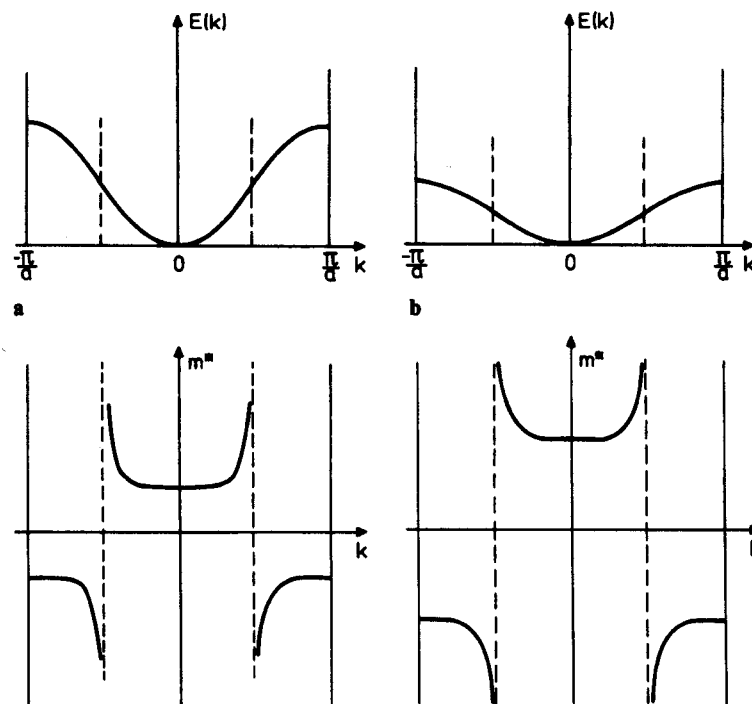
gdzie

$$m_{ij}^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E(\vec{k}) / \partial k_i \partial k_j} \quad (7.19)$$

nazywa się *tensorem masy efektywnej*. Tensor masy efektywnej jest symetrycznym tensorem ( $m_{ij}^* = m_{ji}^*$ ) drugiego rzędu, a zatem zawsze może być sprowadzony do tak zwanych osi

głównych tensora. Zwróćmy uwagę, że tensor masy efektywnej jest określony w przestrzeni wektorów  $\vec{k}$ , czyli w przestrzeni sieci odwrotnej. W układzie osi głównych pozostają niezerowymi tylko elementy  $m_{ij}^* = m_i^* \delta_{ij}$ , a zatem w układzie osi głównych tensora masy efektywnej ze wzoru (7.18) otrzymujemy

$$F_i = m_i^* a_i . \quad (7.20)$$



Rys.7.4. Zależność masy efektywnej elektronu od  $k$

Wzór (7.20) jest podobny do równania Newtona. Różnica polega na tym, że teraz dla każdej składowej wektora siły  $\vec{F}$  istnieje своя masa efektywna  $m_i^*$ . Wiemy że masa



(„zwykła”) zawsze musi być wielkością dodatnią. Natomiast masa efektywna może być jak dodatnia, tak i ujemna (rys.7.4). Gdy  $m^* < 0$  (górną część pasma energetycznego) elektron porusza się tak jakby miał ładunek dodatni. Wprowadzenie pojęcia masy efektywnej umożliwia korzystanie ze zwykłych wzorów, mechaniki określających ruch elektronu swobodnego, zamieniając w tych wzorach zwykłą masę na masę efektywną.

### Rezonans cyklotronowy

Znak i wartość masy efektywnej elektronu w kryształach 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  $\vec{B}$ . Rola 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

$$v_c = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{qB}{2\pi m^*} . \quad (7.21)$$

Jeżeli teraz na kryształ w kierunku prostopadłym do  $\vec{B}$  skierować kołowo spolaryzowaną falę elektromagnetyczną, to dla częstości  $\nu = \nu_c$  następuje 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 ( $q/m^*$ ).

#### Zadania do Wykładu 7

1. a) Udowodnić, że kryształ złożony z atomów litu jest przewodnikiem. b) Konfiguracja elektronowa amonu berylu jest  $1s^2 2s^2$ . Jak wytłumaczyć, że kryształ złożony z atomów berylu jest metalem.

2. Wykazać, że w przybliżeniu ciasnego wiązania w kryształach o sieci regularnej przestrzennie centrowanej

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i + 8B_i [\cos(k_x a/2) \cdot \cos(k_y a/2) \cdot \cos(k_z a/2)] .$$

3. Korzystając z wyników zadania (7.2) pokazać, że w pobliżu środka sieci Brillouina

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 8B_i + B_i a^2 k^2 .$$

4. Korzystając z wyników zadania (7.2) pokazać, że w pobliżu naroża sieci Brillouina

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 8B_i - B_i a^2 k^2 .$$

5. Wykazać, że w przybliżeniu ciasnego wiązania w kryształach o sieci regularnej powierzchniowo centrowanej

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 4B_i [\cos(k_x a/2) \cdot \cos(k_y a/2) + \cos(k_x a/2) \cdot \cos(k_z a/2) + \cos(k_y a/2) \cdot \cos(k_z a/2)] .$$

6. Korzystając z wyników zadania (7.5) pokazać, że w pobliżu środka sieci Brillouina

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 12B_i + B_i a^2 k^2 .$$

7. Korzystając z wyników zadania (7.5) pokazać, że w pobliżu naroża sieci Brillouina

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 12B_i - B_i a^2 k^2 .$$

8. Wykazać, że dla "jednowymiarowego" kryształu w przybliżeniu ciasnego wiązania

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 2B_i \cos(ka) .$$

9. Energia elektronu "jednowymiarowego" kryształu w przybliżeniu ciasnego wiązania jest określona wzorem (patrz zadanie 7.8)

$$E_i(k) = E_i - A_i - 2B_i \cos(ka) .$$

Znaleźć masę efektywną elektronu i prędkość elektronu w paśmie. Przedstawić wyniki graficznie.

10. W przybliżeniu ciasnego wiązania w kryształach o sieci regularnej przestrzennie centrowanej energia elektronu w pobliżu środka sieci Brillouina wynosi (patrz zadanie 7.3)

$$E_i(\vec{k}) = E_i - A_i - 8B_i + B_i a^2 k^2 .$$

Znaleźć masę efektywną elektronu i prędkość elektronu w paśmie. Przedstawić wyniki graficznie.

11. Wyprowadzić wzór (7.21) z równań mechaniki klasycznej.

12. Powierzchnię energetyczną elektronu określa wzór

$$E = \hbar^2 \left( \frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_{\perp}} + \frac{k_z^2}{2m_{\parallel}} \right) .$$

Wykazać, że w przypadku, gdy stałe pole magnetyczne o indukcji  $B$  jest skierowane wzdłuż kierunku  $[100]$  częstość rezonansu cyklotronowego wynosi

$$\omega_c = \frac{eB}{\sqrt{m_{\perp} m_{\parallel}}} .$$