

# STRUKTURA PASMOWA CIAŁ STAŁYCH

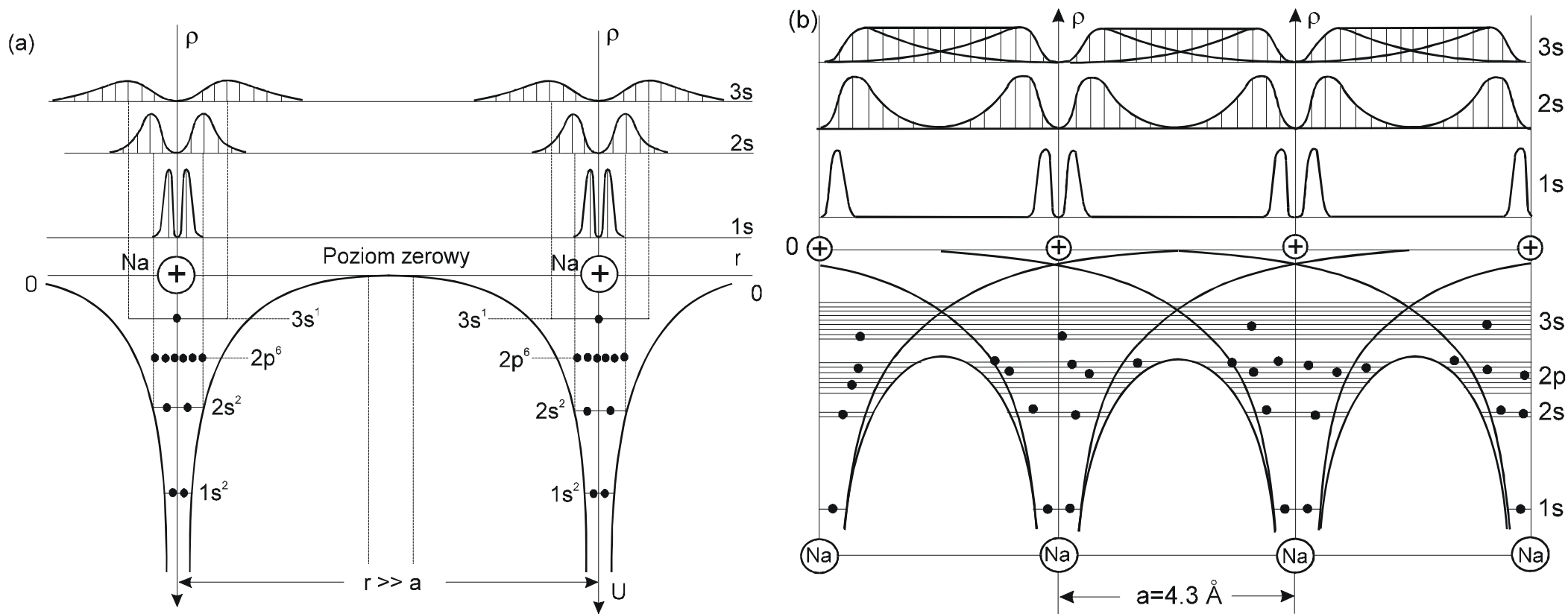
Właściwości elektronów w ciałach stałych wynikają z ich oddziaływania między sobą i oddziaływania z atomami (jonami) sieci. W  $1 \text{ cm}^3$  ciała znajduje się około  $10^{23}$  elektronów i jonów.

## Przykład kryształu sodu

W izolowanym atomie sodu poziomy energetyczne  $1s$ ,  $2s$  i  $2p$  są wypełnione całkowicie, a poziomy rozmieszczone powyżej  $3s$  są wolne. Bariera potencjału nie pozwala elektronom poruszać się swobodnie między poszczególnymi atomami.

W miarę zbliżania się atomów do siebie (jednorodne ściskanie):

- wzrasta ich oddziaływanie i w odległościach równych parametrowi sieci ( $a = 0.43 \text{ nm}$ ) energia oddziaływania osiąga wartość minimalną,
- krzywe potencjalne oddzielające sąsiednie atomy częściowo zachodzą na siebie dając wypadkową krzywą potencjalną przebiegającą poniżej poziomu zerowego,
- wewnętrzna bariera jest poniżej początkowego położenia poziomu elektronów walencyjnych  $3s$  co powoduje, że elektrony walencyjne uzyskują możliwość przechodzenia z jednego atomu do drugiego. Elektrony takie nazywamy **swobodnymi**.



**Rys. 16.1. Zmiana stanu elektronów przy zbliżeniu się atomów: (a) schemat energetyczny dla atomów sodu znajdujących się w odległościach znacznie większych od parametru sieci; (b) ten sam schemat dla atomów sodu znajdujących się w odległościach rzędu parametru sieci.**

- **Funkcje falowe elektronów swobodnych zachodzą na siebie tworząc chmurę o prawie równomiernej gęstości, a to oznacza stan pełnego uwspólnienia elektronów walencyjnych.**
- **Chmury elektronowe wewnętrznych powłok elektronowych atomów nie pokrywają się i stany elektronów wewnętrznych atomów kryształu pozostają w zasadzie takie same jak w atomach izolowanych.**
- **Pojedyncze poziomy atomowe uległy rozszczepieniu na zespoły poziomów zwanych dozwolonymi pasmami energetycznymi.**

Ponieważ prędkość ruchu elektronu jest rzędu  $10^5$  m/s, a rozmiary atomu wynoszą  $10^{-10}$  m, to elektron walencyjny znajduje się w danym węźle w czasie  $\Delta t = 10^{-15}$  s co powoduje, że szerokość poziomu energetycznego elektronu walencyjnego  $\Delta E$  jest w przybliżeniu równa  $\Delta E = h/\Delta t \approx 1$  eV.

Poziomy energetyczne atomu są  $(2l+1)$ -krotnie zdegenerowane (bez uwzględnienia spinu), więc odpowiadające im pasma energetyczne mają  $N(2l+1)$  podpoziomów ( $N$  – ilość atomów); np. z poziomu  $p$  wytworzy się pasmo składające się z  $3N$  podpoziomów mogących zmieścić  $6N$  elektronów.

Jeżeli uwzględnimy, że 1 g ciała zawiera  $N = 10^{22}$  atomów i że każdy pojedynczy poziom energetyczny rozpada się na  $N$  poziomów, to przy szerokości pasma rzędu 1 eV odległości między poziomami wynoszą około  $10^{-22}$  eV, co wskazuje, że nie ma możliwości doświadczalnego ich rozróżnienia. O takiej grupie poziomów mówimy jako o **paśmie dozwolonym** uważając, że elektrony w tym paśmie mają ciągły rozkład energii. Pasma te są rozdzielone **paszami wzbronionymi**.

Wyniki poglądowo przedstawione powyżej uzyskuje się również rozwiązując kwantowomechaniczne zagadnienia ruchu wielu elektronów w polu ruchu jonów. Analizując zachowanie elektronów w sieci stosujemy wiele przybliżeń. Dwoma skrajnymi przeciwstawnymi przybliżeniami są:

- **przybliżenie elektronów prawie swobodnych** i
- **przybliżenie elektronów silnie związanych**.

Kształt pasm energetycznych i ich zapełnienie przez elektrony jest jednym z najważniejszych zagadnień fizyki ciała stałego.

## 16.1. Funkcja Blocha

Cechą charakterystyczną kryształu jest okresowość energii potencjalnej związana ze stałą sieci  $a$ . Dla przypadku jednowymiarowego możemy napisać

$$U(x) = U(x + a) \quad (16.1)$$

Z okresowości potencjału wynika, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w punkcie  $x$  jest takie samo jak w punkcie  $(x+a)$ , tzn.

$$|\Psi(x)|^2 = |\Psi(x + a)|^2$$

Z powyższego wynika, że  $\Psi(x+a)$  może się różnić od  $\Psi(x)$  tylko czynnikiem o module równym 1. Czynnikiem ten zapiszemy w postaci  $e^{ika}$ , gdzie  $k$  jest wektorem falowym. Tak więc

$$\Psi(x + a) = \Psi(x)e^{ika}$$

Funkcję  $\Psi(x)$  możemy zapisać też w postaci

$$\Psi(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad (16.2)$$

gdzie  $u_k(x)$  jest funkcją okresową o okresie  $a$ , tzn.  $u_k(x) = u_k(x+a)$ . Istotnie, zgodnie ze wzorem (16.2) możemy zapisać

$$\Psi(x + a) = u_k(x + a)e^{ik(x+a)}$$

z drugiej strony

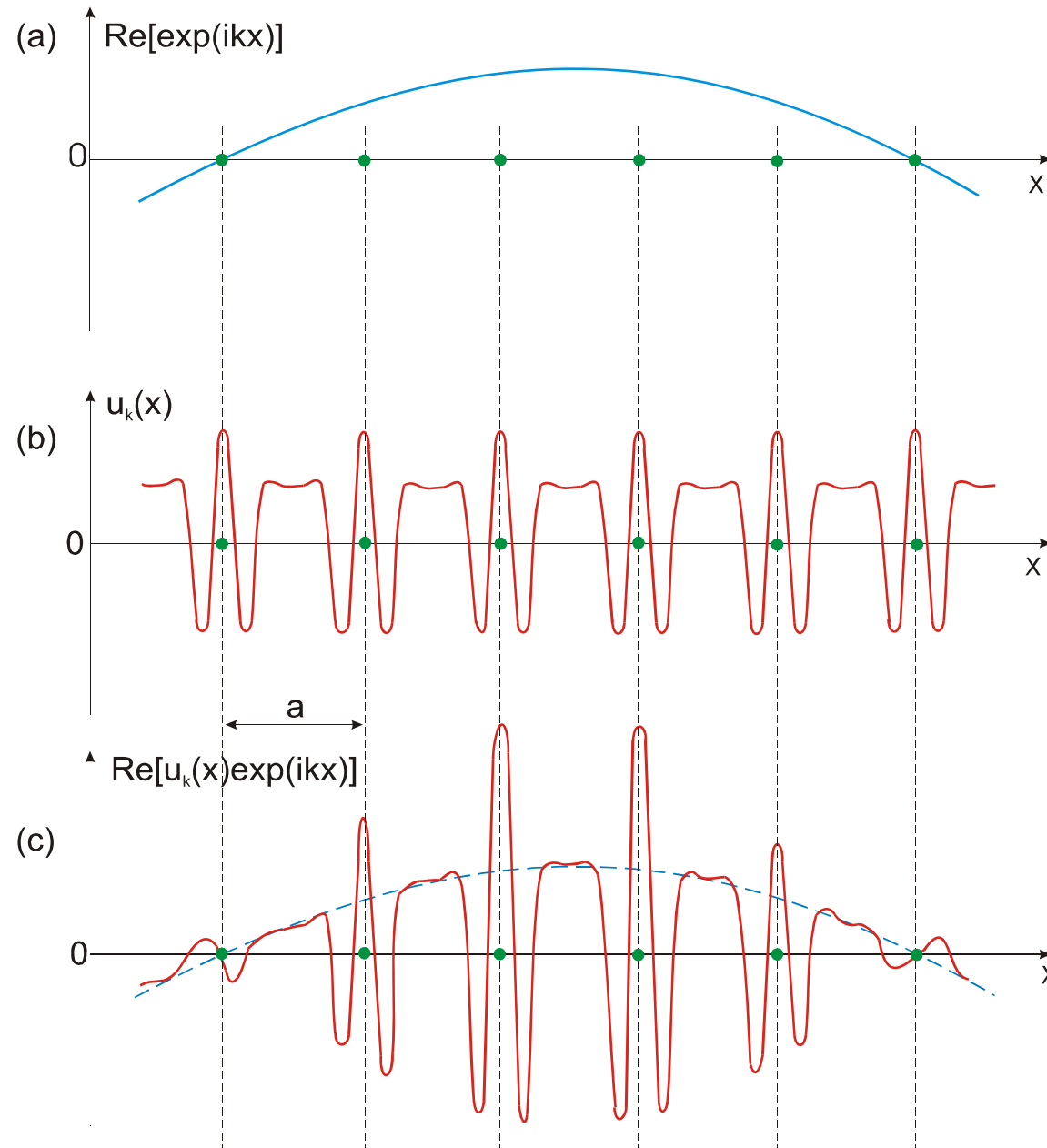
$$\Psi(x + a) = \Psi(x)e^{ika} = u_k(x)e^{ik(x+a)}$$

Prawe strony ostatnich dwóch równań są identyczne, jeżeli tylko  $u_k(x+a) = u_k(x)$ .

Konkretna postać funkcji  $u_k(x)$  zależy od funkcji  $U(x)$ . Dla każdej wartości wektora  $\vec{k}$  ma ona inny kształt, dlatego też oznaczamy ją symbolem  $u_k(x)$ . Funkcje (16.2) nazywamy **funkcjami Blocha**. Wynika z nich, że **funkcja falowa elektronu jest iloczynem funkcji  $e^{ikx}$  reprezentującej falę płaską oraz funkcji charakteryzującej się okresowością sieci krystalicznej**.

**Fala płaska odzwierciedla pewną swobodę poruszania się elektronu w kryształach, a czynnik okresowy spowodowany jest oddziaływaniem elektronu z atomami sieci**. Np., dla elektronów swobodnych  $u(x)$  ma wartość stałą, a dla elektronów silnie związanych z atomem  $u_k(x)$  jest zbliżone do funkcji falowej opisującej stan elektronu w atomie odosobnionym.

**Funkcja falowa elektronu w polu periodycznym ma postać fali płaskiej zmodulowanej czynnikiem  $u_k(x)$  o okresowości sieci**.

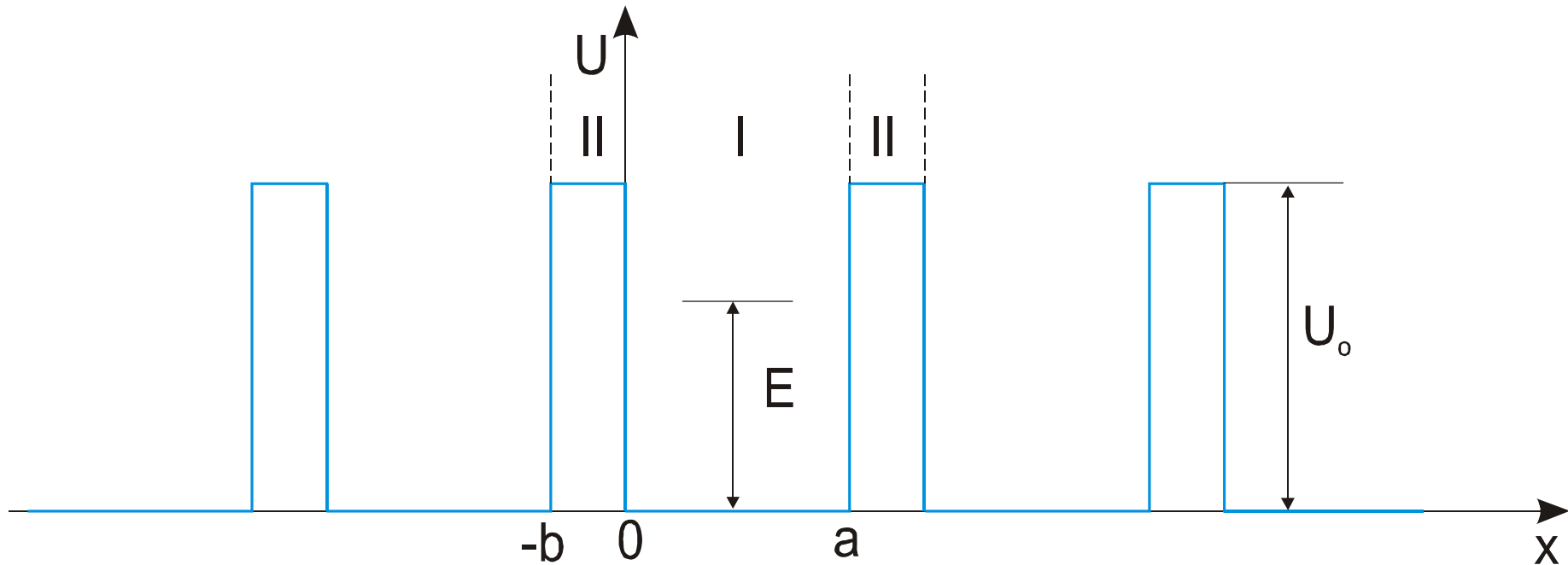


**Rys. 16.2. Przykładowy przebieg jednowymiarowej funkcji Blocha: (a) funkcja modulowana, (b) funkcja modulująca, (c) wypadkowa funkcja falowa**

## 16.2. Model Kroniga-Penney'a

W przybliżeniu elektronów słabo związanych zakładamy, że:

- energia oddziaływania elektronu z siecią jest znacznie mniejsza od energii kinetycznej, co ma miejsce dla elektronów słabo związanych, np. elektronów przewodnictwa w metalach,
- pole elektryczne wytworzone przez jony jest kompensowane przez pole pozostałych elektronów oprócz pola jonu rozpatrywanego; niewielkie, nieskompensowane pole ma charakter okresowy o okresie równym stałej sieci.
- z okresowości wynika, że funkcja falowa opisująca stan elektronu jest funkcją Blocha.



**Rys. 16.3. Rozkład energii potencjalnej w modelu Kroniga-Penney'a.**

W modelu Kroniga-Penney'a potencjał rzeczywisty w kryształach zastępujemy przez nieskończoną liczbę prostokątnych barier potencjalnych o szerokości  $b$  i wysokości  $U_0$ . Studnia potencjału

oddzielająca bariery ma szerokość  $a$  i energię  $U_0$  (rys. 16.3). Potencjał jest więc okresowy o okresie  $d = a + b$ .

**Potencjał ten odtwarza wprawdzie w niewielkim stopniu warunki występujące w kryształach, jednak uzyskane rozwiązanie umożliwia sformułowanie pewnych ogólnych wniosków dotyczących zależności dyspersyjnej dla elektronu w ośrodku periodycznym.**

Zakładamy, że energia całkowita elektronu  $E < U_0$ . Równanie Schrödingera ma postać

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi = 0 \quad \text{dla } 0 < x < a \quad (16.3)$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E)\Psi = 0 \quad \text{dla } -b < x < 0 \quad (16.4)$$

Rozwiązaniem powyższych równań są funkcje

$$\Psi_1 = A_1 e^{i\alpha x} + B_1 e^{-i\alpha x} \quad \text{dla } 0 < x < a \quad (16.5)$$

$$\Psi_2 = A_2 e^{\beta x} + B_2 e^{-\beta x} \quad \text{dla } -b < x < 0 \quad (16.6)$$

gdzie

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \quad \beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E)}$$

Funkcja  $\Psi(x)$  spełnia warunek

$$\Psi(x) = u(x) e^{ikx}$$



skąd

$$u(x) = \Psi(x)e^{-ikx}$$

Podstawiając do powyższego równania  $\Psi(x)$  wyrażone wzorami (16.5) i (16.6), otrzymujemy

$$u_1(x) = A_1 e^{i(\alpha-kx)} + B_1 e^{-i(\alpha+kx)} \quad (16.7)$$

$$u_2(x) = A_2 e^{(\beta-ik)x} + B_2 e^{-(\beta+ik)x} \quad (16.8)$$

Warunek ciągłości funkcji  $u(x)$  i ich pierwszych pochodnych prowadzi do związków

$$u_1(0) = u_2(0) \qquad u_1(a) = u_2(-b)$$

$$\left(\frac{du_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{du_2}{dx}\right)_{x=0} \qquad \left(\frac{du_1}{dx}\right)_{x=a} = \left(\frac{du_2}{dx}\right)_{x=-b}$$

W ostatnich równaniach skorzystaliśmy z warunku, że funkcja  $u(x)$  jest okresowa o okresie  $a + b$ . Podstawiając wzory (16.7) i (16.8) do ostatnich równań, otrzymujemy układ czterech równań, w których niewiadome stanowią  $A_1, A_2, B_1, B_2$

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2$$

$$i(\alpha - k)A_1 - i(\alpha + k)B_1 = (\beta - ik)A_2 - (\beta + ik)B_2$$

$$A_1 e^{i(\alpha-k)a} + B_1 e^{i(\alpha+k)a} = A_2 e^{-(\beta-ik)b} + B_2 e^{(\beta+ik)b}$$

$$i(\alpha - k)A_1 e^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha + k)B_1 e^{-i(\alpha+k)a} = (\beta - ik)A_2 e^{-(\beta-ik)b} - (\beta + ik)B_2 e^{-(\beta+ik)b}$$

Układ ten posiada niezerowe rozwiązanie tylko wtedy, gdy wyznacznik macierzy współczynników przy  $A_1, A_2, B_1, B_2$  równa się zero. Można sprawdzić, że warunek ten prowadzi do równania

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh \beta b \sin \alpha a + \cosh \beta b \cos \alpha a = \cos k(a + b) \quad (16.9)$$

Równanie to nakłada warunki na  $\alpha$  i  $\beta$ , a co z tym się wiąże i na dopuszczalne wartości energii.

Analiza równania (16.9) jest dość uciążliwa. Dlatego zastosujemy **uproszczenie Kröniga i Penneya** polegające na założeniu, że  **$U_0$  dąży do nieskończoności, natomiast  $b$  dąży do zera w taki sposób, że iloczyn  $U_0 b$  pozostaje skończony**. Oznacza to, że  $\beta^2 b$  jest skończone, ale  $\beta b \rightarrow 0$ .

Po uproszczeniu równanie (16.9) ma postać

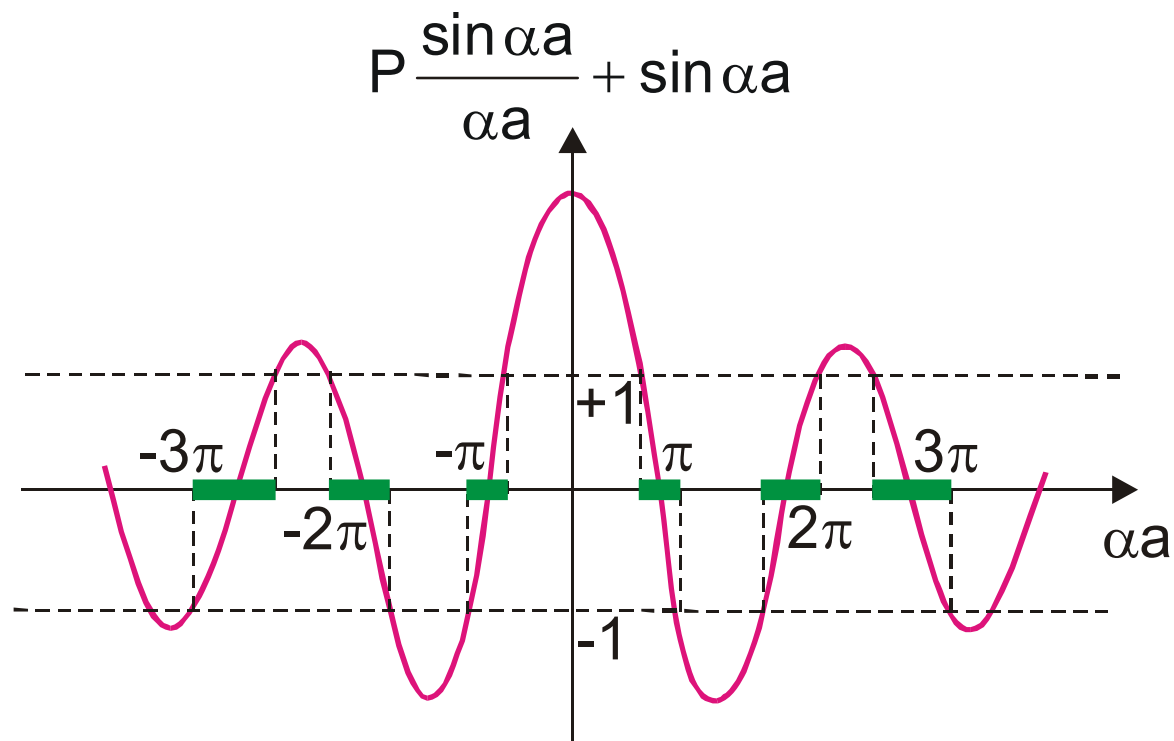
$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka, \quad (16.10)$$

gdzie  $P = U_0 m a b / \hbar^2$ ; przyjęto też, że  $\sinh \beta b = \beta b$  i  $\cosh \beta b = 1$ . Wielkość  $P$  można traktować jako miarę trudności pokonywania bariery przez elektron.

Równanie (16.10) wyraża zależność energii elektronu (poprzez  $\alpha$ ) od liczby falowej  $k$ . Na rys. 16.4 przedstawiono rozwiązanie powyższego równania metodą graficzną.

Ponieważ  $\cos ka$  znajdujący się po prawej stronie równania jest zawarty w przedziale  $[-1, 1]$ , a więc dopuszczalne mogą być tylko te wartości  $\alpha a$ , dla których wartości lewej strony równania (16.10) mieszczą się w przedziale  $[-1, 1]$ . Wartości  $\alpha a$  spełniające ten warunek zaznaczono grubą linią.

Widać, że dopuszczalne wartości energii tworzą pewne przedziały, tzw. **pasma energetyczne**. Poszczególne pasma energetyczne oddzielone są przez obszary o wzbronionych wartościach energii. W miarę wzrostu  $\alpha a$  (a więc wartości energii, gdyż  $a$  jest ustalone) dozwolone pasma energetyczne stają się coraz szersze. Szerokość pasm zależy także od parametru  $P$ .



**Rys. 16.4 Wielkość  $P \sin \alpha a / \alpha a + \cos \alpha a$  w funkcji  $\alpha a$  [patrz równanie (16.10)].**

Ze wzrostem  $P$  pasma dozwolone zwężają się; w szczególności gdy  $P \rightarrow \infty$ , równanie (16.9) ma rozwiązanie tylko wtedy gdy

$$\sin \alpha a = 0,$$

czyli  $\alpha a = n\pi$ , a  $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Stąd

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$$

otrzymujemy więc poziomy dyskretny jak w odosobnionej studni potencjału.

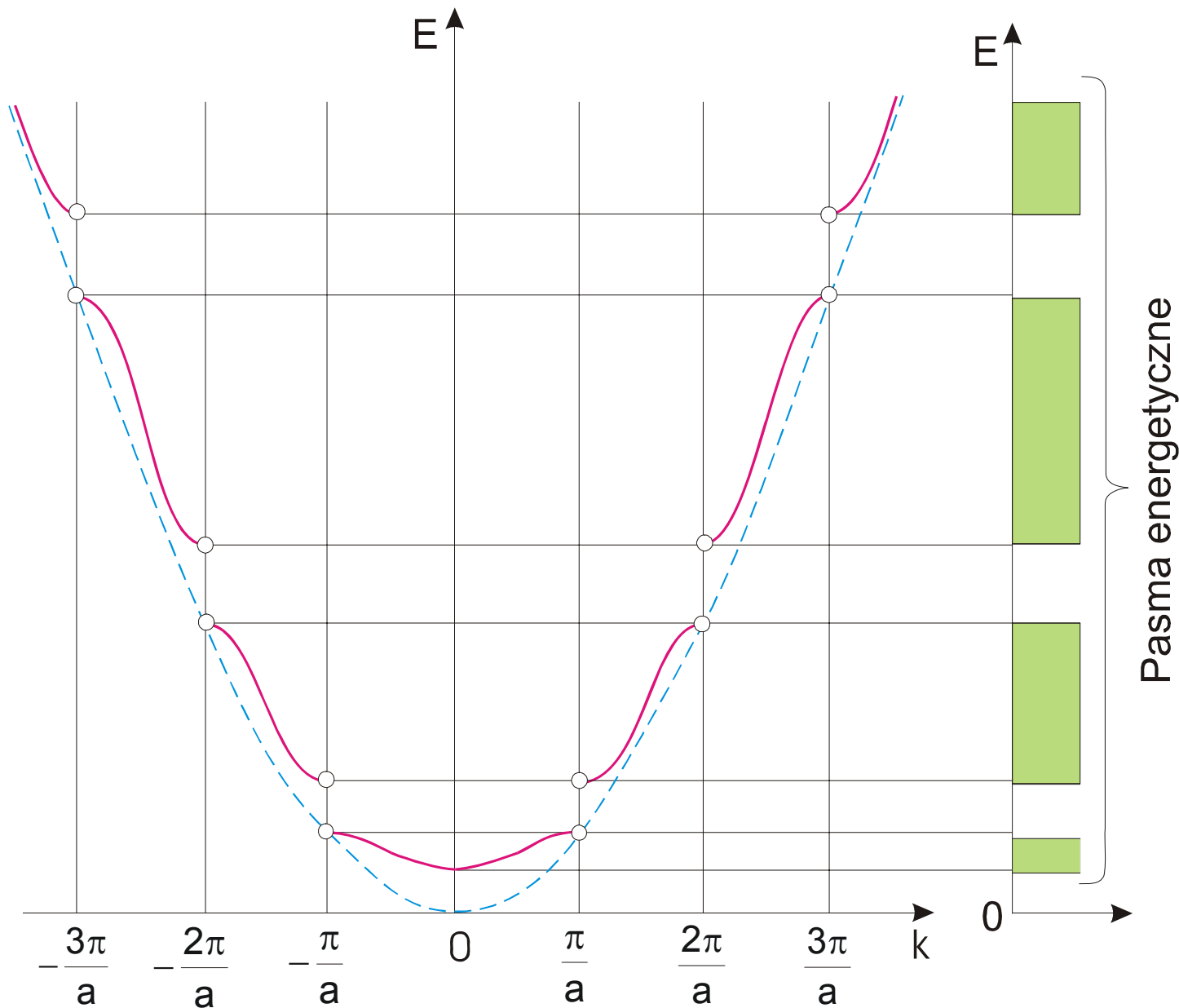
Powróćmy do równania (16.9). Na krańcach pasm energetycznych spełniony jest warunek:

$$\cos ka = \pm 1, \quad \text{czyli} \quad k = n \frac{\pi}{a} \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Wyrażając  $k$  przez długość fali  $k = 2\pi/\lambda$  otrzymujemy

$$n\lambda = 2a. \tag{16.11}$$

Jest to **wzór Wulfa-Bragga**, wyrażający warunek odbicia od płaszczyzn sieciowych w przypadku kiedy kąt poślizgu wynosi  $90^\circ$ . Wynika stąd, że przerwy energetyczne dla elektronu w kryształach występują wówczas, gdy jest spełniony warunek braggowskiego odbicia fal elektronowych od płaszczyzn sieciowych kryształu. Fale o długości wyrażonej wzorem (16.11) ulegają całkowitemu wewnętrznemu odbiciu i nie mogą rozchodzić się w kryształach.



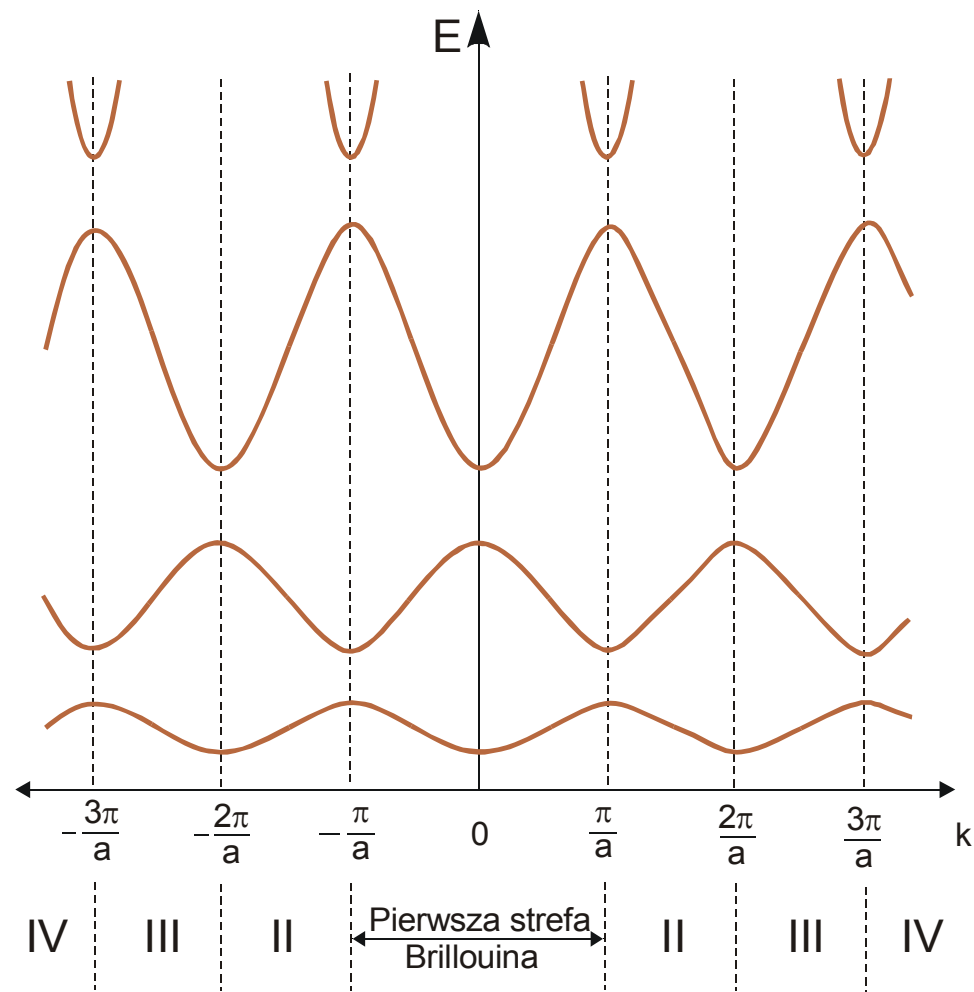
**Rys.16.5. Zależność dyspersyjna energii  $E$  od liczby falowej  $k$  dla elektronu w modelu Kroniga-Penney'a. Linia przerywana przedstawia zależność  $E(k)$  dla elektronu swobodnego.**

Zależność  $E(k)$  pokazana jest na rys.16.5. Linia przerywaną zaznaczono zależność dyspersyjną dla elektronu swobodnego. Jak widać, wewnątrz każdego pasma energetycznego funkcja  $E(k)$  wzrasta monotonicznie, a na brzegach występują ekstrema i nieciągłości tej funkcji. Zauważmy, że na brzegach pasm  $dE/dk = 0$ , a zatem zgodnie ze wzorem

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (16.12)$$

prędkość grupowa jest równa zero. Fala elektronowa jest w tym przypadku falą stojącą, której nie towarzyszy transport energii. Fala ta powstaje w wyniku interferencji fali padającej i odbitej od płaszczyzn sieciowych kryształu.

**Przerwy energetyczne występują wówczas, gdy jest spełniony warunek odbicia fal elektronowych od płaszczyzn sieciowych.**



**Rys. 16.6. Pełny wykres zależności  $E(k)$  dla modelu Kroniga-Penney'a.**

**Każdej wartości energii elektronu odpowiada nieskończenie wiele wartości wektora falowego.** Na rys.16.5 uwzględniono tylko po jednej parze różniące się znakami; tzn. odpowiadającej przeciwnym kierunkom ruchu elektronu. Pełny wykres uwzględniający wszystkie wartości  $k$  (w obranym przedziale) przedstawiono na rys. 16.6.

Dowolnej wartości energii elektronu należy przyporządkować następujący zbiór wartości wektora falowego

$$k_n = k + \frac{2\pi}{a} n \quad (16.13)$$

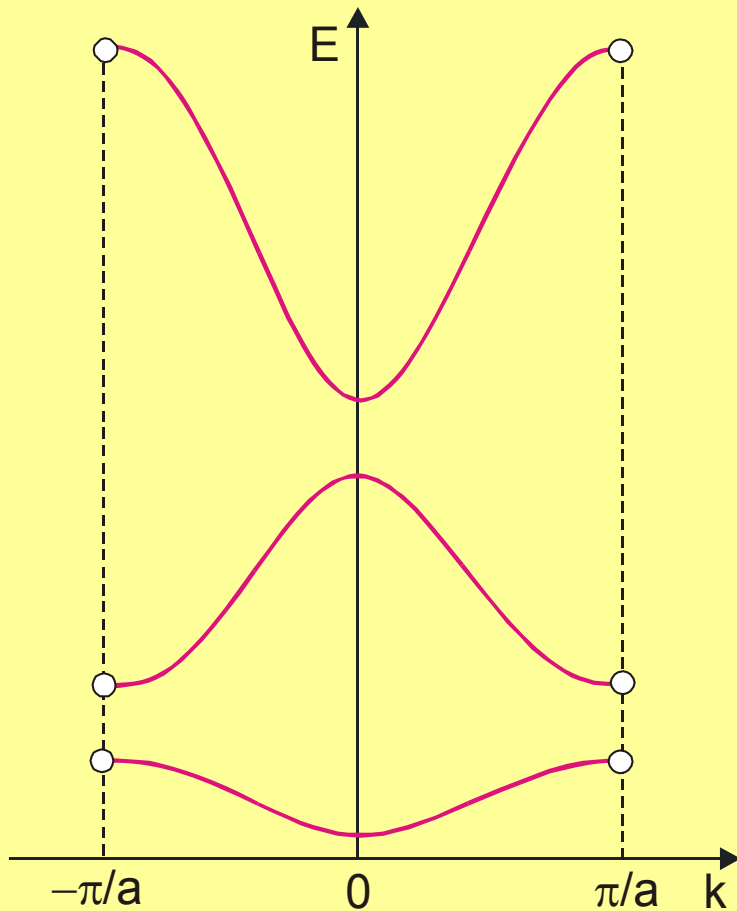
gdzie  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

**Danej wartości wektora falowego odpowiada wiele wartości energii – po jednej w każdym paśmie. Energia jest więc wieloznaczną funkcją wektora falowego  $k$ .**

**Periodyczność zależności dyspersyjnej  $E(k)$  jest bezpośrednią konsekwencją symetrii translacyjnej kryształu. Wynika to z faktu, że stany elektronowe o wektorach falowych związanych zależnością (16.13) są sobie równoważne.**



Periodyczność  $E(k)$  umożliwia ograniczenie przedziału zmienności wektora  $k$  do pewnego obszaru, który dla sieci jednowymiarowej jest odcinkiem o długości  $2\pi/a$ . Środek tego odcinka dogodnie jest obrać w punkcie  $k = 0$ . Tak zdefiniowany obszar nosi nazwę **pierwszej strefy Brillouina**. Numeracje dalszych stref pokazano na rys. 16.6.



**Rys. 16.7** Fragment wykresu zależności  $E(k)$  ograniczony do pierwszej strefy Brillouina.

Wykres  $E(k)$  ograniczony do pierwszej strefy Brillouina pokazano na rys. 16.7. Wektory falowe należące do tej strefy, tzn. spełniające warunki

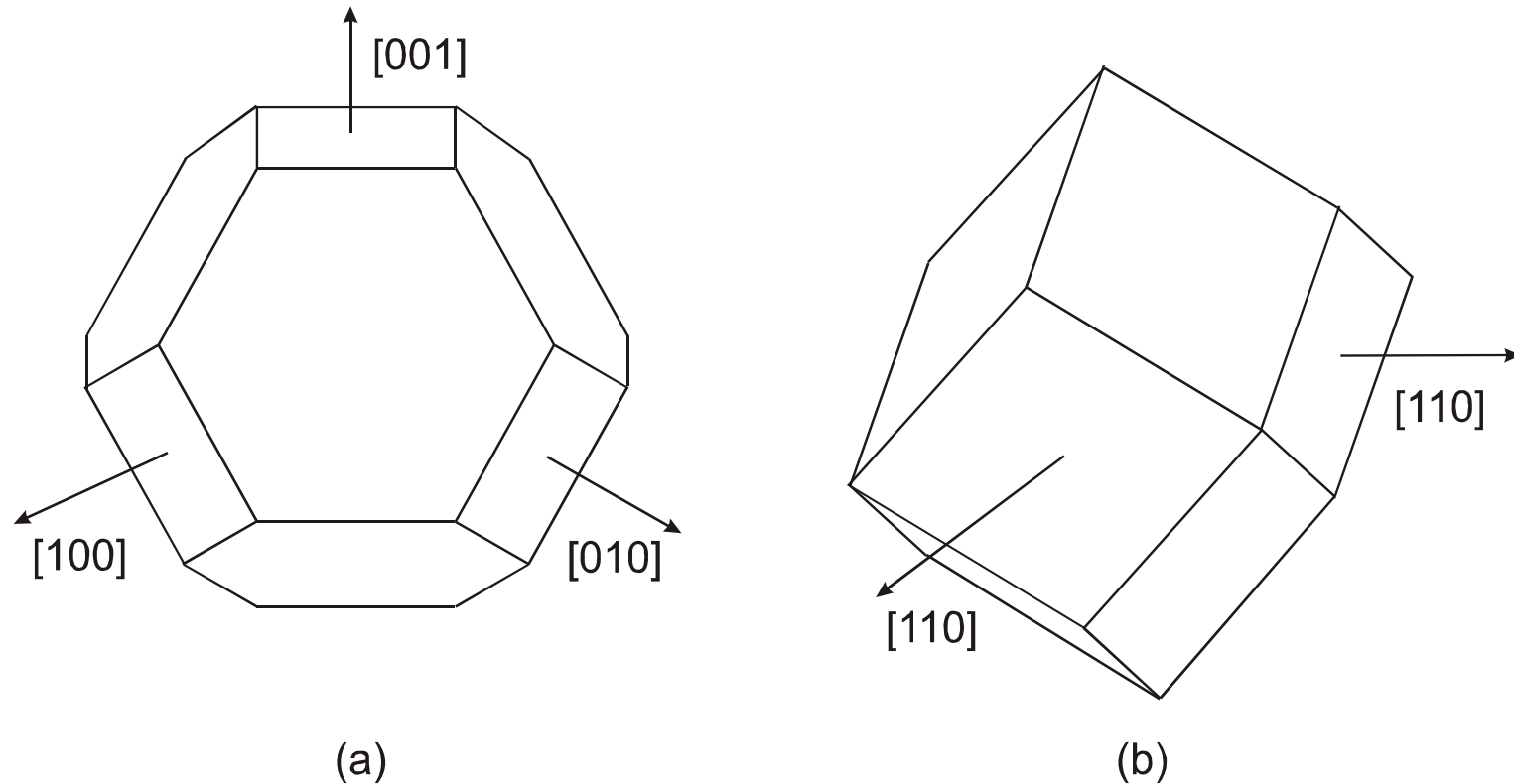
$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \quad (16.16)$$

nazywamy **zredukowanymi wektorami falowymi**.

W dalszych rozważaniach będziemy się posługiwać tylko takimi wektorami.

**Jeżeli wektor falowy zmienia się w sposób ciągły, np. wzrasta pod wpływem siły zewnętrznej, to możemy się ograniczyć do rozważań w pierwszej strefie Brillouina.**

Wnioski wynikające z modelu jednowymiarowego zastosowanie również do stanów elektronowych związanych z wybranym kierunkiem w sieci trójwymiarowej.



**Rys. 16.8. Kształt pierwszej strefy Brillouina dla sieci regularnej powierzchniowo (a) i przestrzennie (b) centrowanej.**

W przypadku sieci trójwymiarowej, strefy Brillouina są zamkniętymi powierzchniami których kształt zależy od struktury kryształu. Na rys. 16.8 pokazano kształt pierwszej strefy Brillouina dla sieci regularnej powierzchniowo i przestrzennie centrowanej.

## 16.4. Przewodniki, półprzewodniki, izolatory

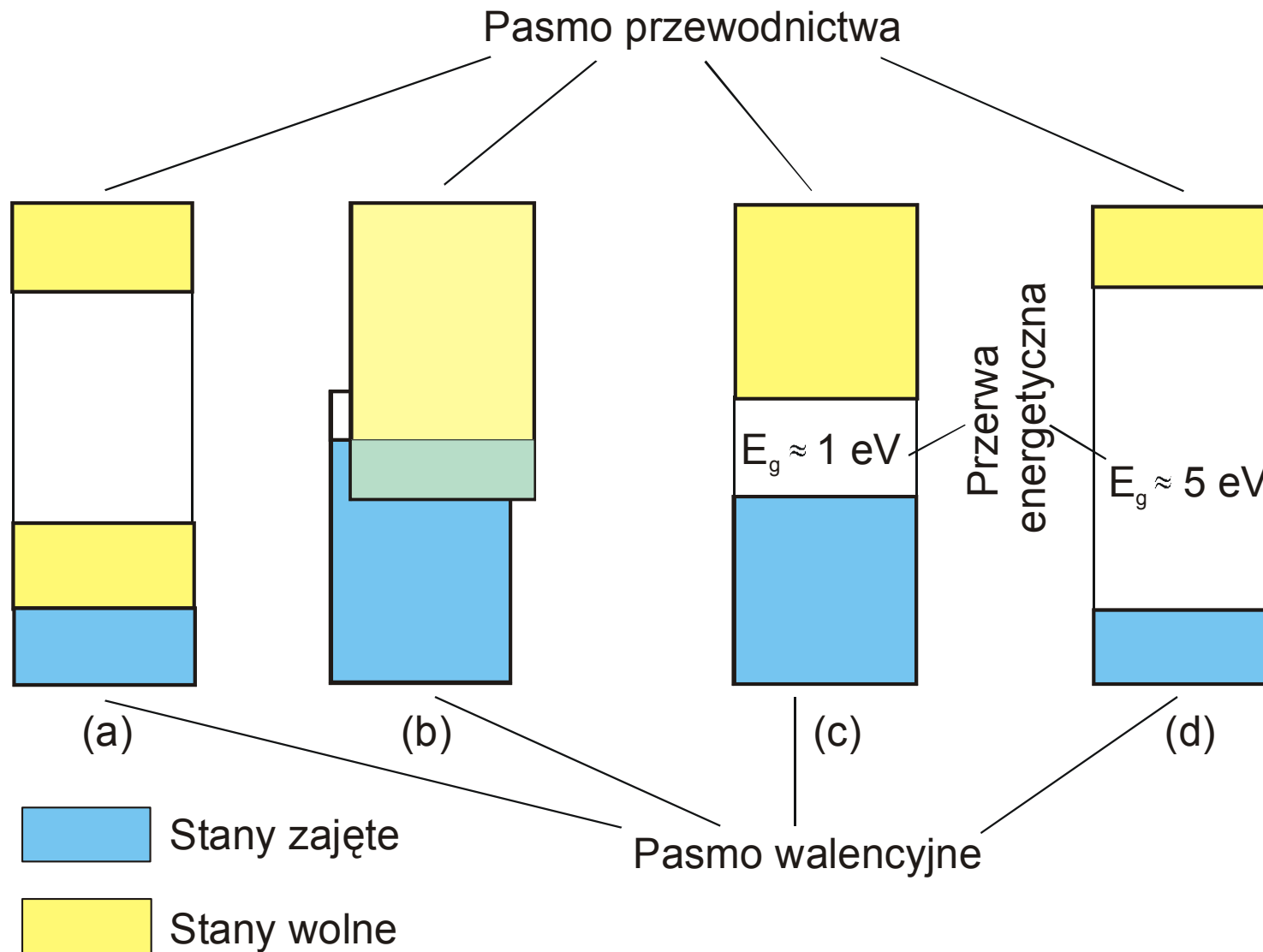
Wzajemne ułożenie pasm energetycznych i ich wypełnienie przez elektrony jest podstawą podziału ciał stałych na **metale, półprzewodniki i dielektryki**.

**W przypadku metali pasmo energetyczne wypełnione jest tylko częściowo** [rys.16.11(a)]. Poniżej wszystkie pasma są zajęte, powyżej - wszystkie puste. Np. sód – pasmo 3s jest wypełnione tylko do połowy.

**Pasmo wypełnione częściowo może także powstać w wyniku nałożenia się pasm całkowicie wypełnionych z pasmami pustymi lub częściowo obsadzonymi:**

- np. atomy drugiej grupy układu okresowego,
- magnez – pasma 3s i 3p nakładają się tak, że część elektronów przechodzi z pasma 3s do 3p i oba pasma są wypełnione tylko częściowo [rys. 16.11(b)].

Wewnątrz częściowo wypełnionego pasma elektrony mogą łatwo przechodzić do nowych, niezapełnionych stanów. Elektrony mogą być zatem pobudzone zewnętrznym polem elektrycznym. Z tego powodu takie kryształy są dobrymi przewodnikami prądu.



**Rys. 16.11. Schemat pasm energetycznych w przypadku metali (a,b), półprzewodników (c) i dielektryków (d).**

**Półprzewodnikami nazywamy takie ciała stałe w których w temperaturze 0 K pasmo walencyjne (i pasma niższe) są całkowicie wypełnione, a pasmo przewodnictwa całkowicie puste**; przy czym przerwa energetyczna  $E_g$  między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa jest niewielka – około 1 eV [rys. 16.11(c)].

**Półprzewodnikami przyjęto nazywać ciała, których przerwa energetyczna jest mniejsza od 3 eV.**

W większości półprzewodników już w temperaturze pokojowej koncentracja elektronów jest dostatecznie duża i kryształ wykazuje znaczną przewodność elektryczną.

Pole elektryczne nie jest w stanie nadać elektronom energii wystarczającej do pokonania przerwy energetycznej. Jeśli bowiem średnia droga swobodna elektronu wynosi około  $10^{-8}$  m, to w polu elektrycznym o natężeniu  $10^4$  V/m uzyskuje on energię  $10^{-4}$  eV.

**Jeżeli przerwa energetyczna jest duża (powyżej 3 eV) wzbudzenia elektronów praktycznie nie występują i ciało jest izolatorem** (rys. 16.11d). Jedynie w bardzo silnym polu elektrycznym ( $\approx 10^8$  V/m) może nastąpić przebicie izolatora i przerzucenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.

## 16.5. Masa efektywna elektronu

Ruch elektronów w kryształach jest znacznie bardziej złożony niż ruch elektronu swobodnego, gdyż oprócz ewentualnej siły zewnętrznej  $F$  działającej na elektron, należy jeszcze uwzględnić oddziaływanie elektronu z siecią.

Energia elektronu w kryształach nie jest proporcjonalna do  $k^2$ , dlatego też wektora  $\hbar\vec{k}$  nie można utożsamiać z pędem elektronu. Wielkość ta ma jednak pewne cechy pędu i w związku z tym nosi ona nazwę pseudopędu lub pędu krystalicznego.

Prędkość elektronu  $v$  jest równa prędkości grupowej fali de Broglie'a

$$v = v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (16.17)$$

Stąd

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (16.18)$$

Jednocześnie siła zewnętrzna  $F$  działająca na elektron

$$F = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (16.19)$$

Wyliczając z tego wzoru  $dk/dt$  i podstawiając do wzoru (16.18) mamy

$$a = F \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (16.20)$$

Z ostatniego wzoru (16.20) wynika że elektronowi należy przypisać masę

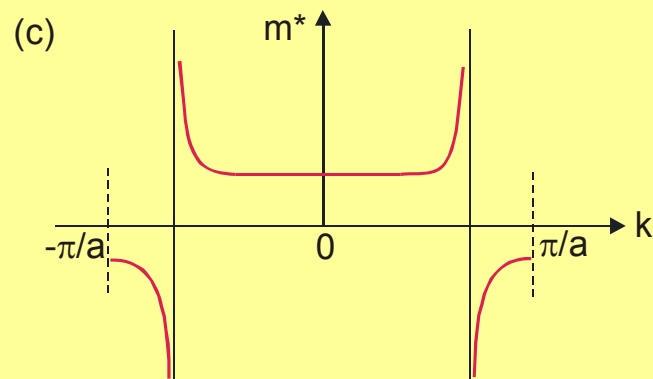
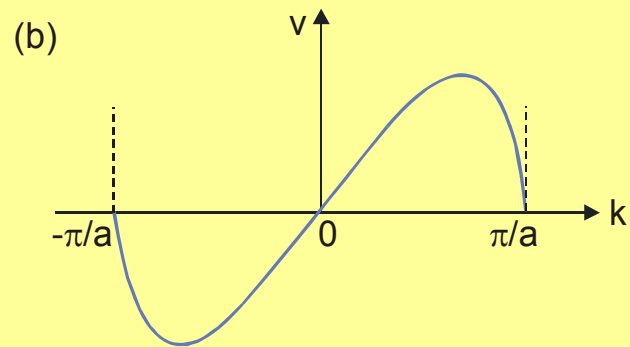
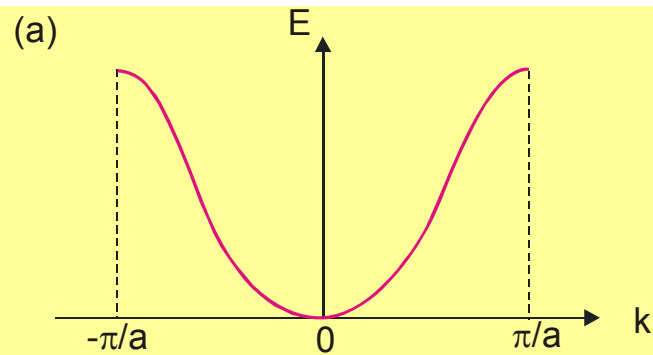
$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (16.21)$$

Masa  $m^*$  nosi nazwę masy efektywnej.

Przypisując elektronowi masę  $m^*$ , możemy go traktować jako swobodny i opisywać jego ruch w polu zewnętrznym tak samo jak ruch zwyczajnego elektronu swobodnego.

Dla elektronu, dla którego  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ , wzór (16.21) daje  $m^* = m$ , czego należało się spodziewać. Masa efektywna jest sposobem opisu zachowania się elektronu w kryształach.

Pochodna  $dE/dk$  określa prędkość elektronu [rys. 16.12(b)], zaś druga pochodna  $d^2E/dk^2$  określa wielkość masy efektywnej [rys. 16.12(c)].



- W środku strefy Brillouina, zależność  $E(k)$  jest prawie taka sama jak dla elektronu swobodnego (zob. rys. 16.5) i dlatego  $m^* \approx m$ .
- Ze wzrostem  $k$  zależność  $E(k)$  znacznie odbiega od zależności kwadratowej i masa efektywna staje się coraz większa.
- W punktach przegięcia krzywej  $E(k)$  masa efektywna staje się nieskończenie wielka [rys. 16.12(c)].
- Przy dalszym wzroście  $k$  prędkość elektronu maleje, a masa przyjmuje wartości ujemne. Fizycznie oznacza to, że dla dużych wartości  $k$  elektron zachowuje się tak jak dodatnio naładowana cząstka.

**Rys. 16.12. Zależność  $E$ ,  $v$  i  $m^*$  od wektora falowego w pierwszej strefie Brillouina.**



W środku strefy, gdzie  $k = 0$ , nie ma praktycznie odbicia fali de Broglie'a, ponieważ daleko jest do spełnienia warunku Bragga. Zewnętrzne pole elektryczne powoduje wzrost energii elektronu, jak to ma miejsce dla elektronu swobodnego.

Dla większej wartości  $k$  odbicie zaczyna być zauważalne, co oznacza zmianę znaku pędu. W punkcie gdzie  $d^2E/dk^2$  wynosi zero, wzrost pędu elektronu spowodowany działaniem siły zewnętrznej jest dokładnie kompensowany wzrostem ujemnego pędu na skutek zwiększonego udziału odbicia elektronu przez jony sieci. Wypadkowa zmiana pędu jest zatem równa zero; elektron zachowuje się tak, jak gdyby jego masa była nieskończenie wielka.

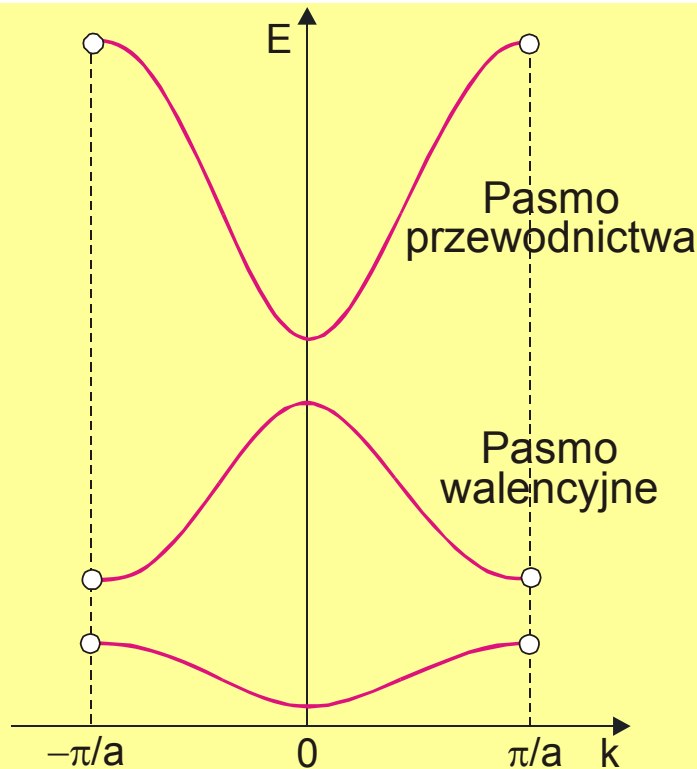
Na granicy strefy masa efektywna jest ujemna, ponieważ zwiększenie udziału odbicia, związane ze zbliżaniem się do warunku całkowitego odbicia, znacznie bardziej zmienia pęd elektronu niż siła zewnętrzna.

Masa efektywna charakteryzuje pasmo energetyczne a nie elektron; zależy bowiem od gęstości poziomów energetycznych w paśmie.

Szybkie zmiany  $E(k)$  powodują, że druga pochodna  $d^2E/dk^2$  jest duża, a masa efektywna mała. Innymi słowy, jeżeli rozszczepienie jakiegoś poziomu energetycznego jest duże i pasmo jest szerokie (mała gęstość poziomów), to masa efektywna jest niewielka. Odwrotnie, masa efektywna jest duża, gdy pasmo energetyczne jest wąskie.

Masa efektywna jest na ogół wielkością anizotropową, tzn. w różnych kierunkach ma różne wartości. Jest to spowodowane anizotropią struktury pasmowej kryształów.

## 16.6. Pojęcie dziury



**Fragment wykresu zależności  $E(k)$  ograniczony do pierwszej strefy Brillouina.**

Najwyższe pasmo jest **pasmem przewodnictwa** półprzewodnika, pasmo znajdujące się bezpośrednio pod nim jest **pasmem walencyjnym**.

Niższe pasma nie interesują nas, ponieważ w warunkach normalnych są one całkowicie zajęte i nie mają wpływu na właściwości elektryczne i optyczne półprzewodnika.

W temperaturze 0K pasmo walencyjne jest całkowicie obsadzone przez elektrony, a pasmo przewodnictwa – puste. W wyższych temperaturach elektrony obsadzają poziomy znajdujące się w pobliżu dna tego pasma. Z tego powodu w paśmie przewodnictwa interesuje nas wyłącznie jego dolny odcinek.

Rozwijając funkcję  $E(k)$  w szereg potęgowy i uwzględniając jej parzystość, można napisać

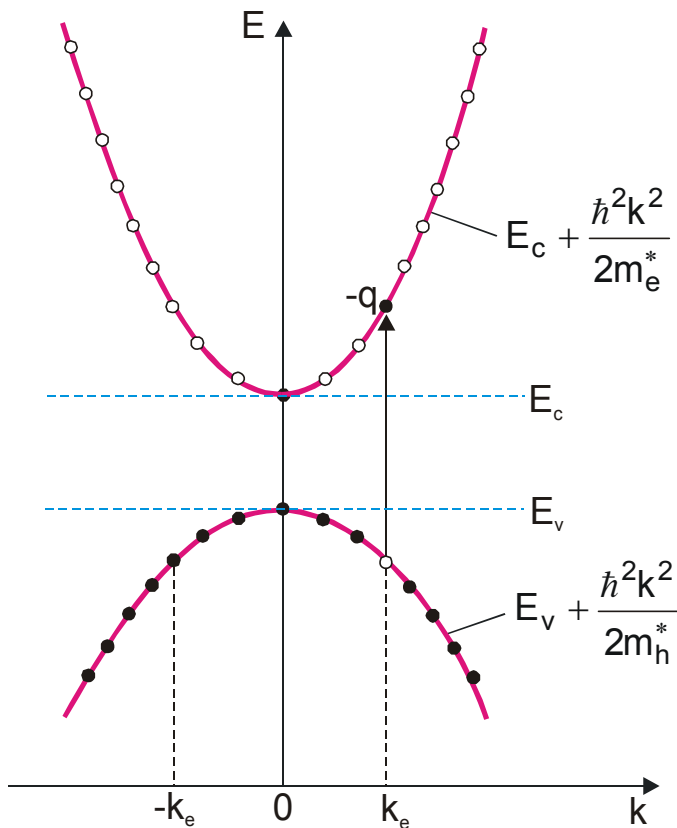
$$E(k) = E_c + \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k=0} k^2 + \dots \quad (16.22)$$

gdzie  $E_c$  oznacza energię dna pasma przewodnictwa.

**Pasma dla których przybliżenie kwadratowe jest dopuszczalne nazywamy pasmami parabolicznymi.** Dla takich pasm można zależność (16.22) przedstawić w postaci analogicznej do odpowiedniej zależności dla elektronu swobodnego

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (16.23)$$

gdzie  $m_e^*$  oznacza masę efektywną elektronu w paśmie przewodnictwa. Dla pasm parabolicznych masa efektywna jest wielkością stałą, niezależną od energii elektronu.



**Rys. 16.13. Wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.**

Założmy, że jeden elektron z całkowicie wypełnionego pasma walencyjnego został wzbudzony do pasma przewodnictwa, przy czym wartość jego wektora falowego nie uległa zmianie. Przejście takie przedstawione na rys. 16.13, nosi nazwę przejścia prostego (przejścia, przy których zachodzi zmiana wektora falowego, nazywamy przejściami skośnymi).

W wyniku zderzeń z niedoskonałościami sieci krystalicznej, rozpatrywany elektron będzie wytracał swą energię kinetyczną, przechodząc na coraz niżej położone poziomy energetyczne osiągając energię minimalną w punkcie  $k = 0$ .

Zachowanie elektronów w prawie całkowicie wypełnionym paśmie walencyjnym jest trudno opisać:

- liczba elektronów w paśmie jest ogromna,
- część z nich ma masy efektywne ujemne, część dodatnie, a dla niektórych jest ona nieskończenie wielka.

**Pasmo w którym wszystkie stany kwantowe z wyjątkiem jednego są obsadzone przez elektrony, można potraktować jako obsadzone przez pewną quasi-cząstkę, którą nazywamy dziurą. Tej niby-cząstce przypiszemy ładunek elektryczny, masę efektywną i energię.**

Założmy, że liczba wszystkich stanów kwantowych w paśmie walencyjnym rozpatrywanego kryształu wynosi  $N$ . Spośród nich  $N-1$  stanów jest obsadzonych przez elektrony. Założmy dalej, że elektron wzbudzony do pasma przewodnictwa miał przed wzbudzeniem następujące wartości parametrów dynamicznych: masę efektywną  $m^* < 0$ , wektor falowy  $k_e$ , prędkość  $v_e$  i energię  $E_e$ .

Jeżeli dziura ma reprezentować cały zespół elektronów w prawie całkowicie zapełnionym paśmie, to musimy przypisać jej pęd równy sumie pędów tych elektronów

$$\hbar k_h = \sum_{i=1}^{N-1} \hbar k_i = \sum_{i=1}^N \hbar k_i - \hbar k_e \quad (16.24)$$

Pierwszy składnik w ostatnim wzorze jest równy zeru, ponieważ z parzystości  $E(k)$  wynika, że dla każdego zbioru o wektorze falowym  $k$ , istnieje stan symetryczny o wektorze  $-k$ . Wypływa stąd wniosek, że wektor falowy dziury jest co do wartości równy wektorowi falowemu wzbudzonego elektronu, ma natomiast w stosunku do niego przeciwny znak

$$k_h = -k_e \quad (16.25)$$

Ponieważ przyczynki wnoszone do sumy (16.24) przez elektrony znajdujące się w symetrycznie położonych stanach znoszą się wzajemnie, wypadkowy pęd wszystkich elektronów w paśmie walencyjnym jest równy pędowi jedyne go występującego w tym paśmie "elektronu bez pary".

Podobne rozważania można przeprowadzić odnośnie energii

$$E_h(k) = \sum_{i=1}^N E_i - E_e(k) \quad (16.26)$$

W tym przypadku rozróżnienie między  $k_h$  i  $k_e$  jest zbędne, ponieważ energia nie zależy od zwrotu wektora  $k$ , tylko od  $k^2$ . Pierwszy składnik we wzorze (16.26) jest wielkością stałą, jest to bowiem energia elektronów w całkowicie wypełnionym paśmie. Składnik ten można pominąć, ponieważ poziom względem którego jest mierzona energia, może być ustalony w sposób dowolny.

Ze wzoru (16.26) wynika, że im większa jest energia nieobsadzonego stanu przez elektron w paśmie walencyjnym, tym jest mniejsza energia dziury. Wobec tego wykres przedstawiający zależność dyspersyjną  $E_h(k_h)$  dziur otrzymamy z odpowiedniego wykresu dla elektronów w paśmie walencyjnym zmieniając zwrot wektora falowego i kierunek osi energii (rys. 16.13). **Energia dziury jest tym większa, im niżej na rysunku znajduje się obsadzony przez nią stan kwantowy.**

Całkowicie wypełnione pasmo walencyjne można traktować jako pasmo puste, tzn. nie zawierające dziur, a wyrwanie elektronu z tego pasma – jako kreację dziury. **Wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa nazywamy zatem generacją pary elektron-dziura.**

Przy analizie zjawisk zachodzących w półprzewodnikach, dziury w paśmie walencyjnym traktuje się analogicznie jak elektrony w paśmie przewodnictwa.

Z kształtu funkcji  $E_h(k_h)$  wynika, że masa efektywna dziury jest dodatnia i równa, co do wartości bezwzględnej, masie efektywnej elektronu w paśmie walencyjnym, tzn.

$$m_h^*(k) = -m_e^*(k) \quad (16.27)$$

Ładunek elektryczny dziur jest także dodatni, co wynika z następującego rozumowania. Dla brakującego elektronu w paśmie walencyjnym możemy napisać

$$m_e^* v_e = \hbar k_e \quad (16.28)$$

zaś dla dziury

$$m_h^* v_h = \hbar k_h \quad (16.29)$$

Opierając się na wzorach (16.26) i (16.27) dochodzimy do wniosku, że dziura porusza się z prędkością  $v_h$  równą co do wartości i kierunku prędkości  $v_e$  elektronu, który znajdowałby się w nieobsadzonym stanie w paśmie walencyjnym. Ponieważ prąd elektryczny wytwarzany przez elektrony całkowicie zapelnionego pasma jest równy zeru, zatem usunięcie z tego pasma jednego nośnika o ładunku  $-e$  poruszającego się z prędkością  $v_e$  jest równoważne wprowadzeniu do tego pasma nośnika o ładunku  $+e$  poruszającego się z tą samą prędkością.

Analogicznie do wzoru (16.23) energia elektronu dla pasma walencyjnego ma postać

$$E(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}$$

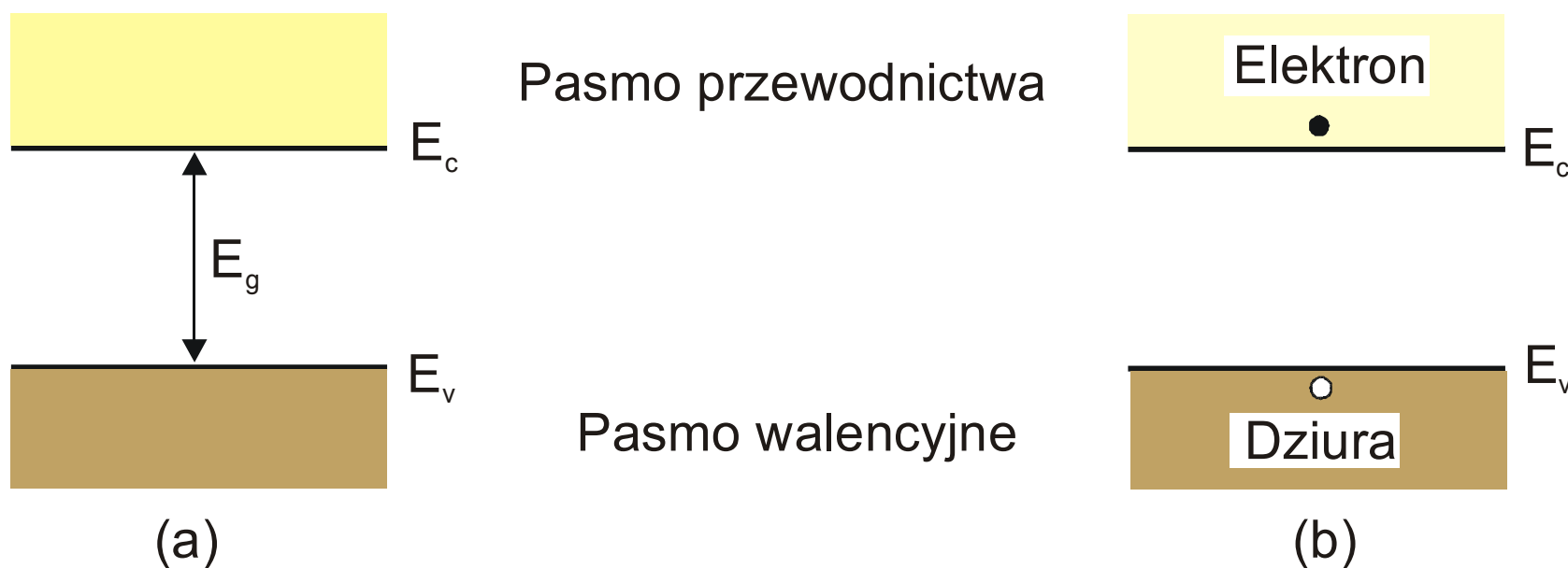
gdzie  $m_h^*$  jest masą efektywną dziur w paśmie walencyjnym. Energię dziury wyrażamy natomiast wzorem

$$E_h(k) = E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (16.30)$$

Zarówno we wzorze (16.23) i (16.30) pierwsze składniki reprezentują energię potencjalną, drugie zaś energię kinetyczną.

Dziura zachowuje się tak jak "normalna" cząstka, ma bowiem dodatnią masę efektywną. Podobnie jak elektron w paśmie przewodnictwa, dąży do tego aby zająć stan o najniższej energii. Należy zwrócić uwagę, że pojęcie dziury wprowadziliśmy tylko w przypadku pasm całkowicie zapełnionych.

Przy rozpatrywaniu działania większości elementów półprzewodnikowych nie zachodzi konieczność posługiwania się zależnościami dyspersyjnymi przedstawionymi na rys. 16.13. Do tego celu wystarcza najczęściej uproszczony model pasmowy półprzewodnika pokazany na rys. 16.14. W takim modelu można również pokazać wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.



**Rys. 16.14. Generacja pary elektron-dziura: (a) stan obsadzenia pasma przed generacją, (b) stan obsadzenia po generacji.**



W literaturze operuje się często modelem dziury, w którym jest ona traktowana jako zerowe wiązanie przy określonym atomie sieci krystalicznej. Ruch dziury jest w tym modelu traktowany jako "przeskakiwanie" zerowego wiązania od atomu do atomu w wyniku przemieszczania się elektronów walencyjnych w przeciwnym kierunku.

Model ten zawiera jednak pewne nieścisłości – przypisuje bowiem dziurze określoną lokalizację, co jest niezgodne z zasadą nieoznaczoności Heisenberga. "Przeskakiwanie" na wolne miejsca zachodzi w przestrzeni wektora falowego, a nie w przestrzeni rzeczywistej.