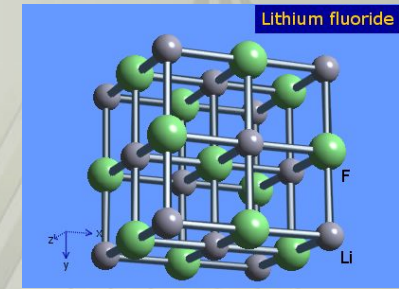




AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

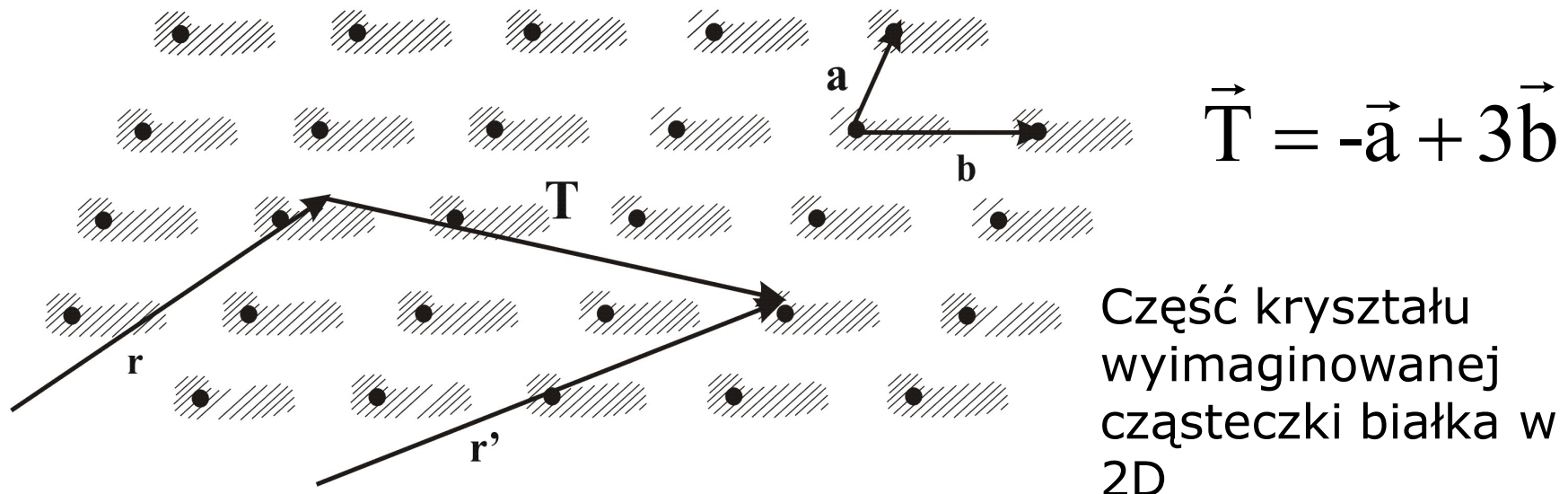
# Struktura energetyczna ciał stałych

# Struktura kryształu



Doskonały kryształ składa się z uporządkowanych atomów w sieci krystalicznej, opisanej przez trzy podstawowe wektory translacji;  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  tak, że układ atomów pozostaje niezmienny czy obserwujemy go z punktu  $P(\vec{r})$  czy z punktu  $P(\vec{r}')$

**sieć+baza=struktura krystaliczna**



## Sieć krystaliczna

Zbiór punktów  $\vec{r}$ ' 
$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

gdzie:  $n_1, n_2, n_3$  są dowolnymi liczbami całkowitymi  
określonych dla wszystkich liczb całkowitych  $n_1, n_2, n_3$  definiuje  
**sieć krystaliczną**

**Sieć**: jest regularnym i periodycznym układem punktów  
w przestrzeni Ze strukturą krystaliczną mamy do czynienia  
wówczas, gdy baza atomów jest przyporządkowana  
jednoznacznie do każdego węzła sieci.

**Baza**: składa się z jednego atomu dla najprostszyc krysztalów  
może być również  $10^5$  atomów lub cząsteczek np. w białkach.

*Przekształcenie translacji sieci* lub *przekształcenie translacji kryształu* definiuje się jako przesunięcie równoległe kryształu względem siebie o wektor **translacji kryształu T**

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

## Komórka prosta sieci:

Jest to równoległościan opisany przez wektory  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

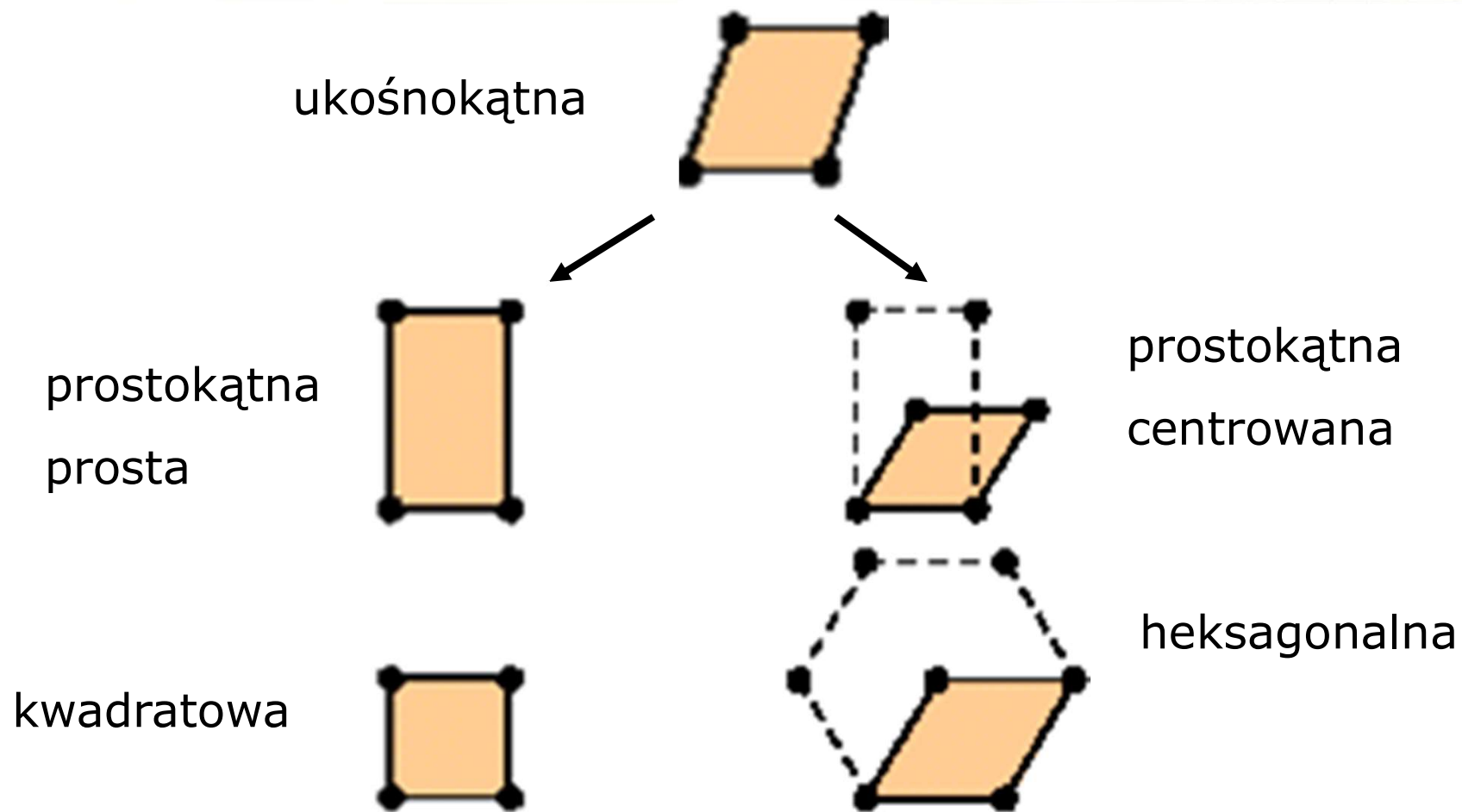
Komórka prosta jest jednym z typów *komórki elementarnej*

## Komórka elementarna:

stanowi przestrzeń powstałą z przekształceń translacji kryształu.

Komórka prosta stanowi najmniejszą jednostkę komórki elementarnej.  
Jeden węzeł sieci przypada na jedną komórkę prostą.

## 5 sieci Bravais'go w 2D



## Pięć sieci dwuwymiarowych Bravais'go

Sieć	Umowna komórka elementarna	Parametry sieciowe komórki elementarnej
ukośnokaćna	równoległobok	$a \neq b, \varphi \neq 90^\circ$
kwadratowa	kwadrat	$a = b, \varphi = 90^\circ$
heksagonalna	romb	$a = b, \varphi = 120^\circ$
prostokaćna prosta	prostokać	$a \neq b, \varphi = 90^\circ$
Prostokaćna centrowana	prostokać	$a \neq b, \varphi = 90^\circ$



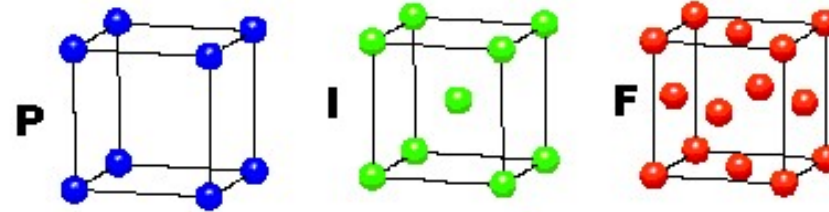
## Trójwymiarowe sieci Bravais'go

Istnieje czternaście rodzajów sieci trójwymiarowych, występujących w siedmiu układach krystalograficznych:

- układ regularny (ang. cubic) (sc-simple cubic, bcc-body centered cubic, fcc-face centered cubic)
- heksagonalny (prosty)
- jednoskośny (prosty, centrowany w podstawach)
- trójskośny (prosty)
- rombowy (prosty, centrowany w podstawie, w objętości bc, na ścianach fc)
- tetragonalny (prosty, centrowany w objętości)
- romboedryczny (prosty)

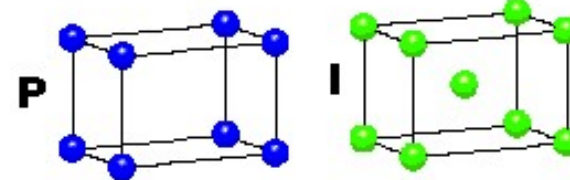
### CUBIC

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



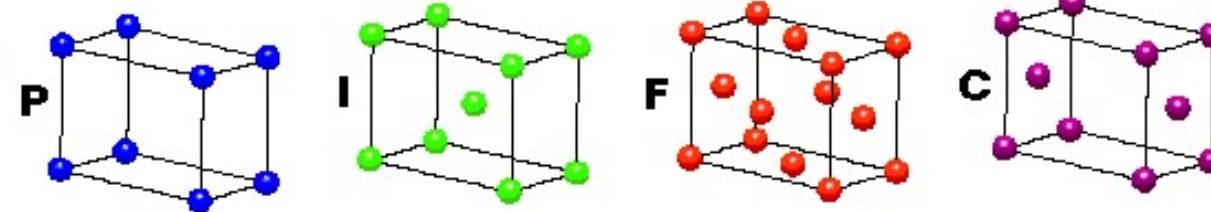
### TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



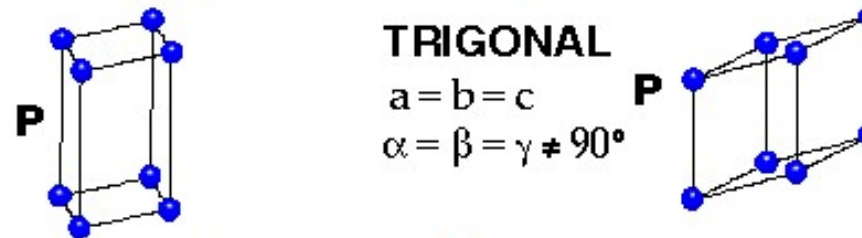
### ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



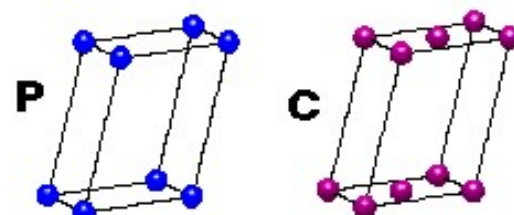
### HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$



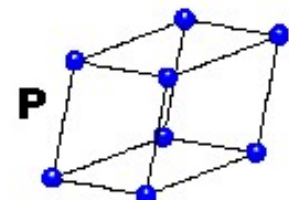
### MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$
$$\beta \neq 120^\circ$$



### TRICLINIC

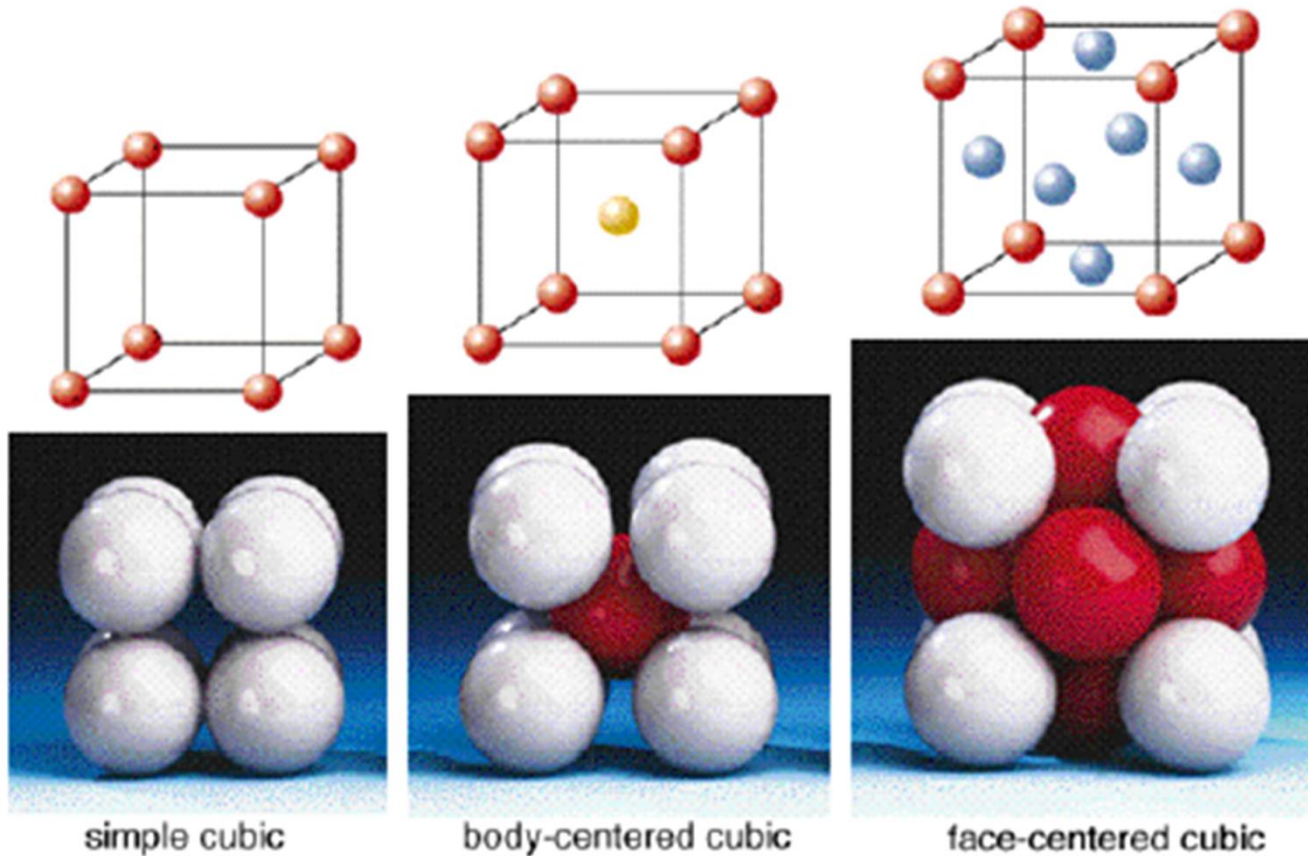
$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



**4 Types of Unit Cell**  
**P** = Primitive  
**I** = Body-Centred  
**F** = Face-Centred  
**C** = Side-Centred  
+  
**7 Crystal Classes**  
→ **14 Bravais Lattices**

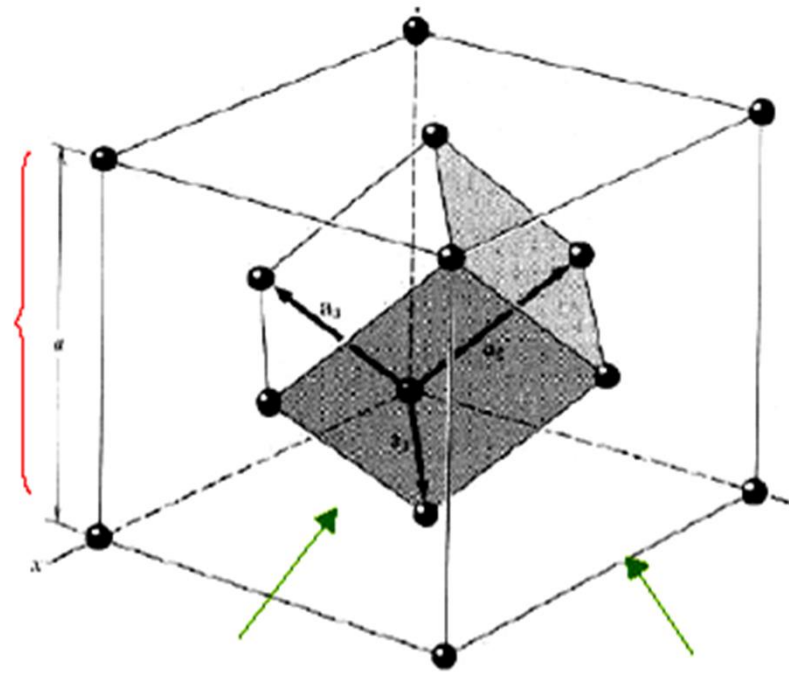


# Trzy podstawowe komórki elementarne w 3D



# Komórka prosta a komórka elementarna

stała sieci



wektory komórki prostej

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}),$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}),$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}).$$

komórka prosta

komórka elementarna

## Energia potencjalna elektronu w krysztale

$$V(r) = -\frac{Zq^2}{4\pi\epsilon r}$$

Przyjmuje się, że energia potencjalna w krysztale zmienia się periodycznie w przestrzeni, dozwolone stany energetyczne są skwantowane, poziomy grupują się w pasma dozwolone oddzielone od siebie pasmami wzbronionymi.



## Pasmowy model ciała stałego: model Kröniga-Penneya

Dlaczego pewne ciała są dobrymi przewodnikami, inne półprzewodnikami o własnościach elektrycznych w znacznym stopniu zależnych od temperatury a jeszcze inne izolatorami? Nie wynika to z modelu elektronów swobodnych.

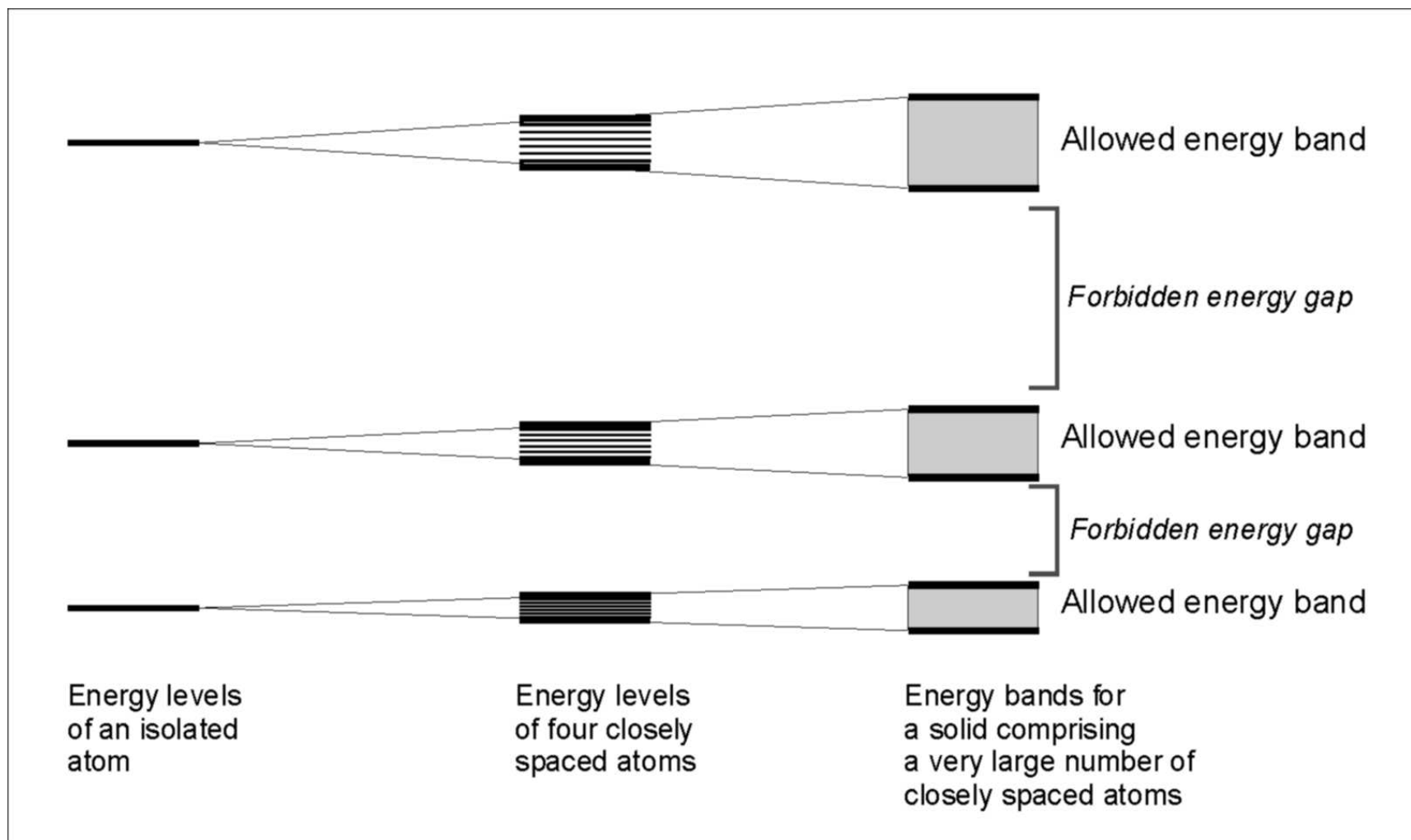
Obserwuje się dużą różnicę między oporem typowego przewodnika metalicznego a izolatora:

**opór czystego metalu w niskich temperaturach jest rzędu  $10^{-10} \Omega \text{ cm}$**

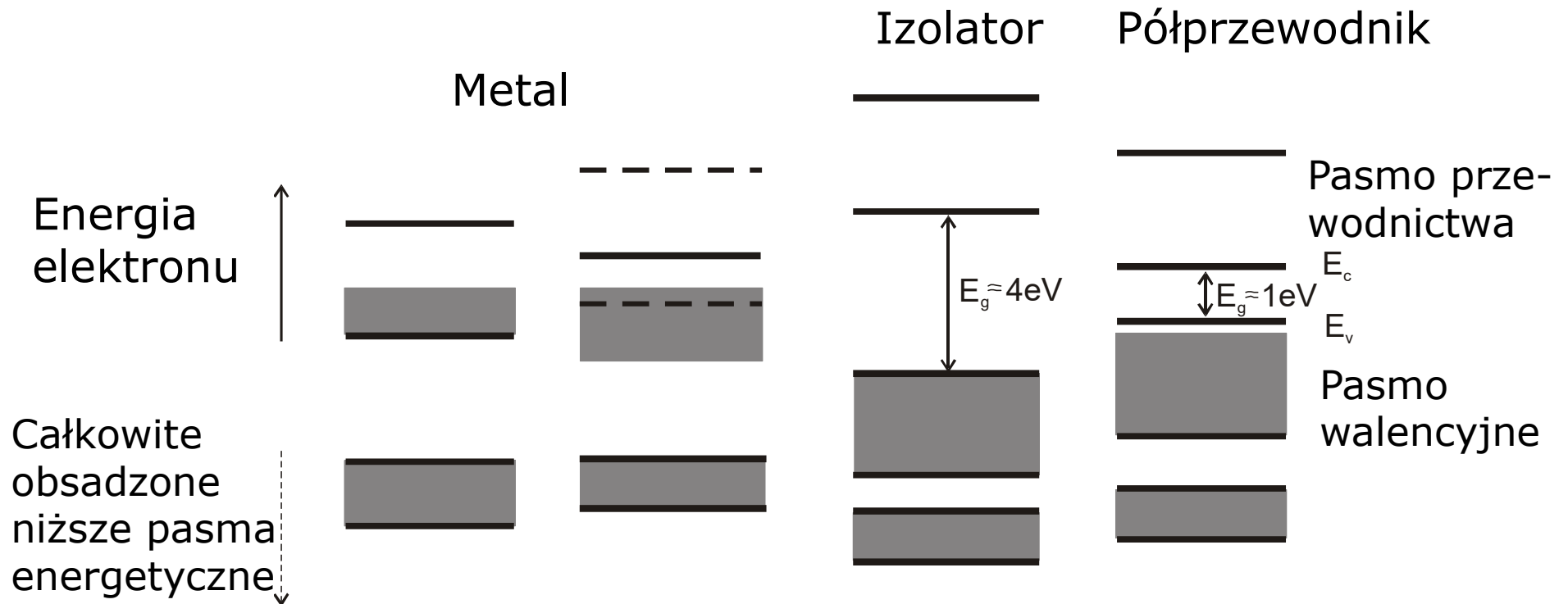
**opór izolatora osiąga wartość  $10^{22} \Omega \text{ cm}$**

Obserwowany przedział wartości oporu obejmujący 32 rzędy wielkości jest przypuszczalnie najszerszym przedziałem wartości powszechnie występującej właściwości ciała stałego.

## Tworzenie struktury pasmowej ciał stałych



# Struktura energetyczna metali, półprzewodników, izolatorów



Z modelu opisującego strukturę energetyczną ciała stałego wynika, że elektrony w kryształach znajdują się w pasmach energetycznych

# Model Kröniga-Penneya

Jednowymiarowy periodyczny potencjał;  $V_0$  – wysokość bariery  $b$  – szerokość bariery.

**(K. F. Brennan: „The physics of semiconductor”1999)**

# Model Kröniga-Penneya

Równanie Schrödingera dla tak przyjętego jednowymiarowego potencjału periodycznego ma następującą postać:

Dla:

1)  $0 < x < a$  (studnia): 
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = E \varphi(x)$$

2)  $-b < x < 0$  (bariera) 
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + V(x) \varphi(x) = E \varphi(x)$$



# Model Kröniga-Penneya

Rozwiązaniem równania Schrödingera dla periodycznego potencjału są funkcje Blocha:

$$\varphi(x) = U_k(x) \exp(\pm ikx)$$

Szukamy  $U_k(x)$  podstawiając postulowane rozwiązanie do równań Schrödingera w obszarach studni i bariery.

W obszarze (1) studni otrzymujemy:

$$U_{k1}(x) = A \exp[i(\alpha - k)x] + B \exp[-i(\alpha + k)x]$$

gdzie:

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

## Model Kröniga-Penneya

W obszarze (2) bariery otrzymujemy:

$$U_{k2}(x) = C \exp[(\beta - ik)x] + D \exp[-(\beta + ik)x]$$

gdzie:

$$\beta^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (V_0 - E) = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)$$

Stałe A, B, C i D znajdziemy z czterech równań, które zostaną zapisane przy wykorzystaniu własności funkcji falowych spełniających równanie Schrödingera:

a) ciągłość funkcji:

$$U_{k1}(x)|_{x=0} = U_{k2}(x)|_{x=0}$$

# Model Kröniga-Penneya

b) ciągłości pierwszych pochodnych:

$$\left. \frac{dU_{k1}(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dU_{k2}(x)}{dx} \right|_{x=0}$$

c) periodyczności funkcji:

$$U_{k1}(x) \Big|_{x=a} = U_{k2}(x) \Big|_{x=-b}$$

d) periodyczności pochodnych:

$$\left. \frac{dU_{k1}(x)}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{dU_{k2}(x)}{dx} \right|_{x=-b}$$

## Model Kröniga-Penneya

Z warunków od a) do c) otrzymamy układ czterech równań jednorodnych na nieznanne wartości A, B, C i D.

Taki układ równań posiada niezerowe rozwiązania, gdy wyznacznik utworzony ze współczynników przy niewiadomych A, B, C i D jest równy zero.

Ten warunek daje w efekcie równanie:

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

gdzie P jest miarą energii wiązania elektronu w studni potencjału i jest zdefiniowane:

$$P = \lim_{b \rightarrow 0, V \rightarrow \infty} \frac{\beta^2 ab}{2}$$

## Model Kröniga-Penneya

$$P = \lim_{b \rightarrow 0, V \rightarrow \infty} \frac{\beta^2 ab}{2}$$

Taka definicja parametru  $P$  wynika z następujących własności potencjału  $V$ :

Potencjał  $V$  spełnia własności funkcji delty Diraca tzn. gdy  $b \rightarrow 0$  to  $V \rightarrow \infty$  tak, żeby  $\beta^2 b$  miało wartość skończoną

Równanie: 
$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$$

jest relacją dyspersji dla tego zagadnienia  
i jest zarazem równaniem na nieznaną wartość  $\alpha$

## Model Kröniga-Penneya

Zgodnie z równaniem

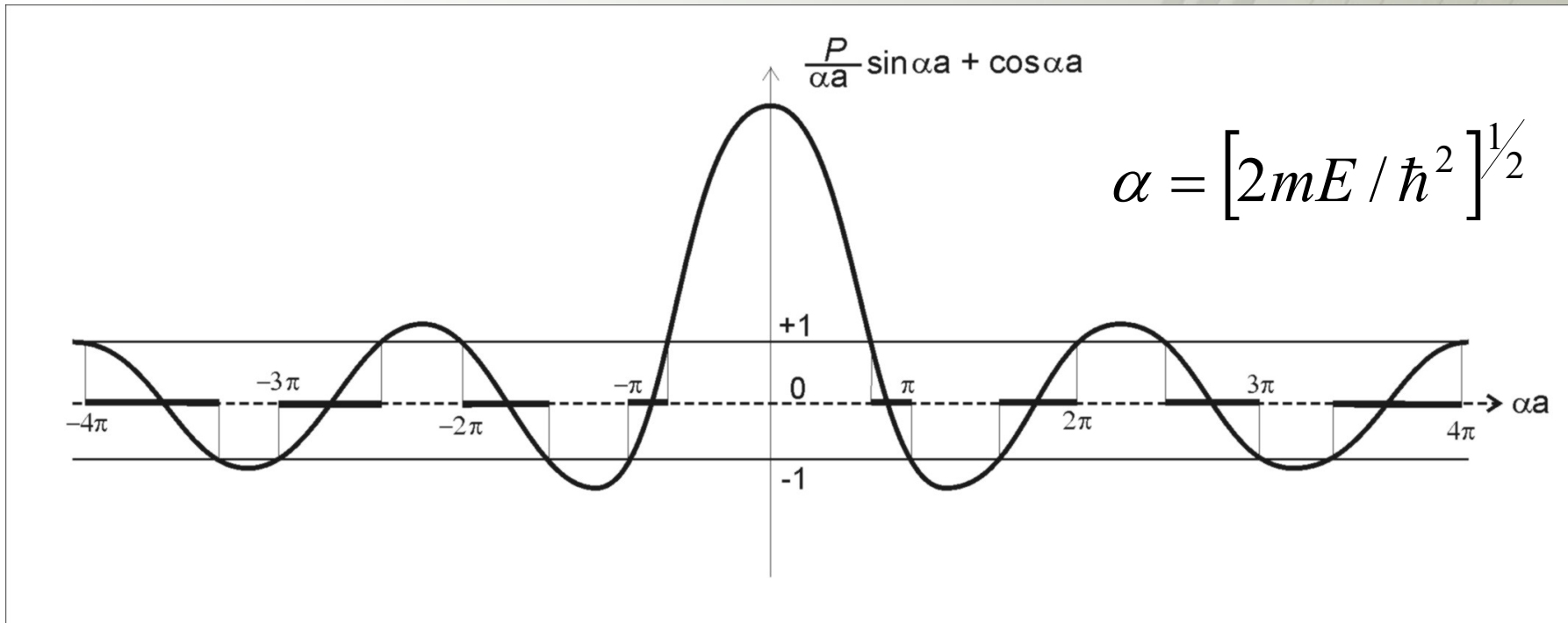
$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

możemy wyliczyć wartości własne energii  $E$ , dla których istnieją funkcje falowe Blocha.

Analizując równanie: 
$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$$

Prawa strona równania zawiera się w wartościach  $\pm 1$  natomiast lewa strona może przekraczać te wartości, należy określić zakres zmienności argumentu  $\alpha a$ , dla którego lewa strona równania będzie również zawarta w granicach  $\pm 1$ .

# Model Kröniga-Penneya



Wykres funkcji  $P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a$  dla  $P = 3\pi / 2$

Dozwolone wartości energii  $E$  podane są przez zakresy, dla których funkcja zawiera się pomiędzy  $+1$  i  $-1$

## Model Kröniga-Penneya

Jak widać z przebiegu funkcji istnieją wartości  $\alpha a$ , dla których lewa strona równania:

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

jest zawarta w wymaganych granicach.

Wartości te wyznaczają zakres pasma energetycznego, w którym znajdują się dozwolone stany energetyczne, dla pozostałych wartości  $\alpha a$  występuje **przerwa energetyczna**, tzw. **pasmo wzbronione** co oznacza, że te stany energetyczne nie mogą być obsadzone.

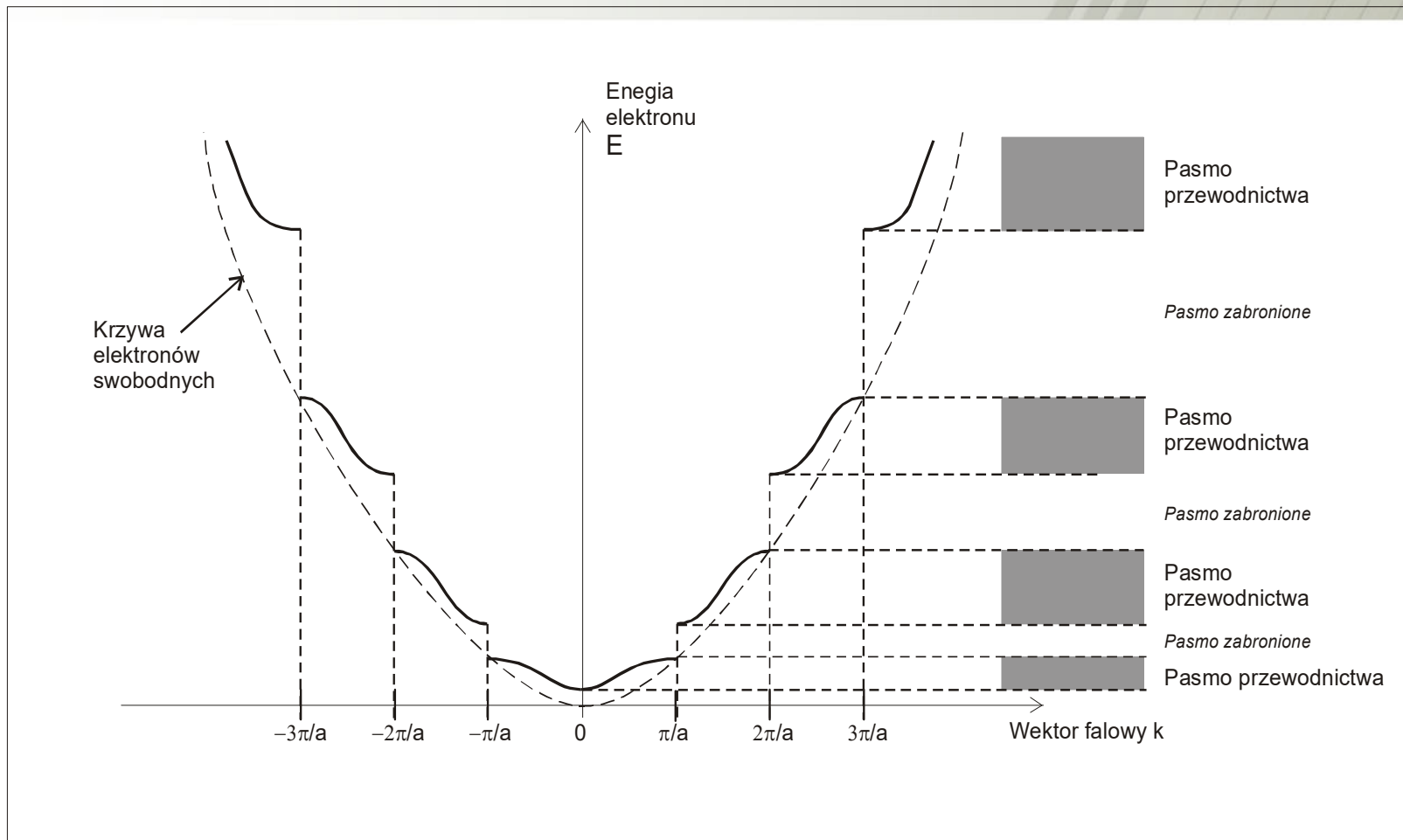


## Model Kröniga-Penneya

Z tej analizy wynika, że struktura energetyczna elektronów, znajdujących w obszarze działania periodycznego potencjału posiada charakter pasmowy, występują **pasma dozwolone i pasma wzbronione**.

Jak widać z ilustracji szerokość pasma dozwolonego wzrasta wraz ze wzrostem  $\alpha a$  czyli ze wzrostem energii  $E$ . Szerokość pasma dozwolonego zależy od  $P$  i maleje wraz ze wzrostem  $P$ .

# Relacja dyspersji w modelu Kröniga-Penneya



**zaznaczone są pasma dozwolone i pasma wzbronione oraz linią przerywaną zaznaczona jest relacja dyspersji dla elektronów swobodnych**  
*(na podstawie Kevin F. Brennan „The Physics of Semiconductors...” Cambridge 1999)*

## Przypadki w modelu Kröniga-Penneya

Z relacji dyspersji wynikają dwa skrajne, dyskutowane wcześniej przypadki:

a) elektron w studni potencjału o nieskończenie wysokich brzegach  $P \rightarrow \infty$  pasma energetyczne stają się bardzo wąskie i widmo energii staje się liniowe.

Dla  $P \rightarrow \infty$   $\sin \alpha a \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha a = \pm n\pi$  bo:

$P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a}$  ma wartość skończoną i wówczas otrzymujemy:

$$\alpha^2 = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E$$

## Przypadki w modelu Kröniga-Penneya

Z warunku:

$$\alpha^2 = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E$$

wynika, że wartości własne dla tego zagadnienia wynoszą:

$$E = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$$

## Przypadki w modelu Kröniga-Penneya

b) Elektron swobodny  $P \rightarrow 0$

wówczas wszystkie stany są dozwolone:

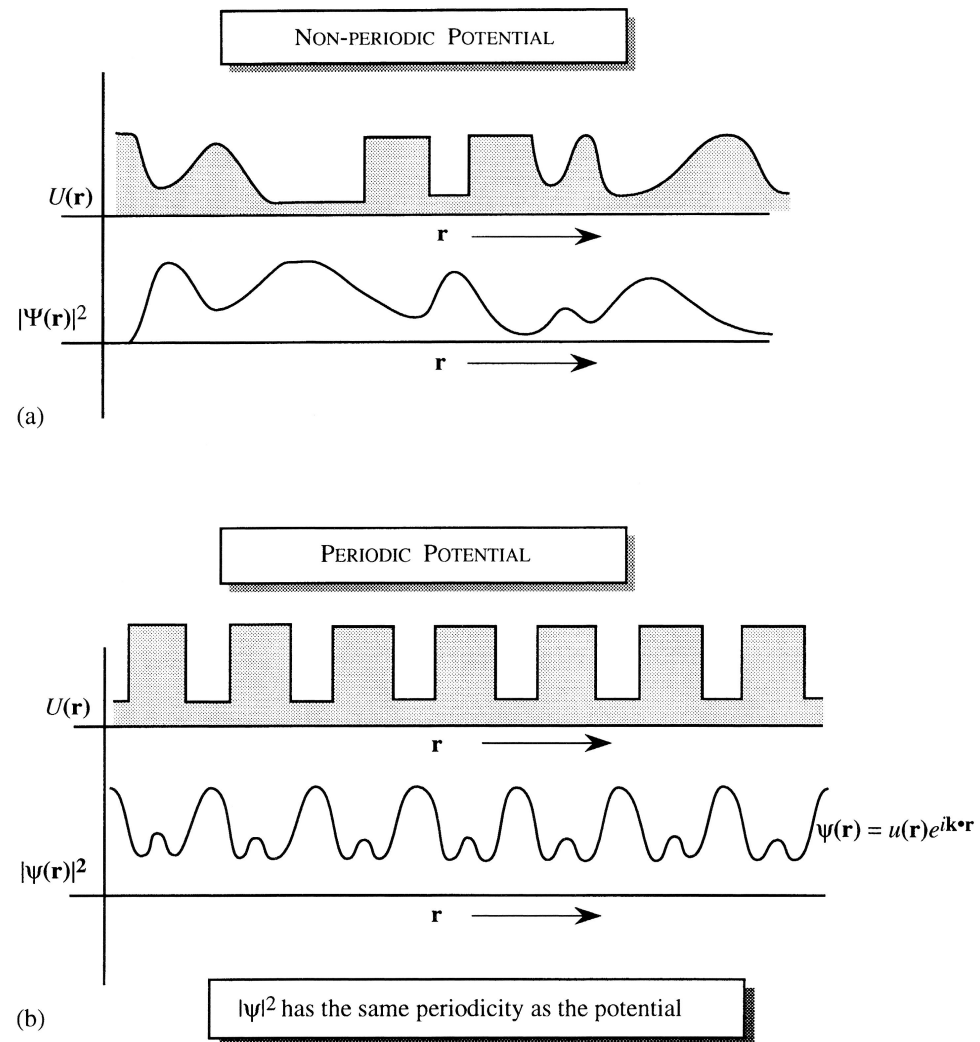
$$\cos(\alpha a) = \cos(ka) \Rightarrow \alpha = k$$

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = k^2$$

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2$$

Dla  $0 < P < \infty$  otrzymujemy przypadek pośredni, pasma energii dozwolonej przedzielone są pasmami wzbronionymi.

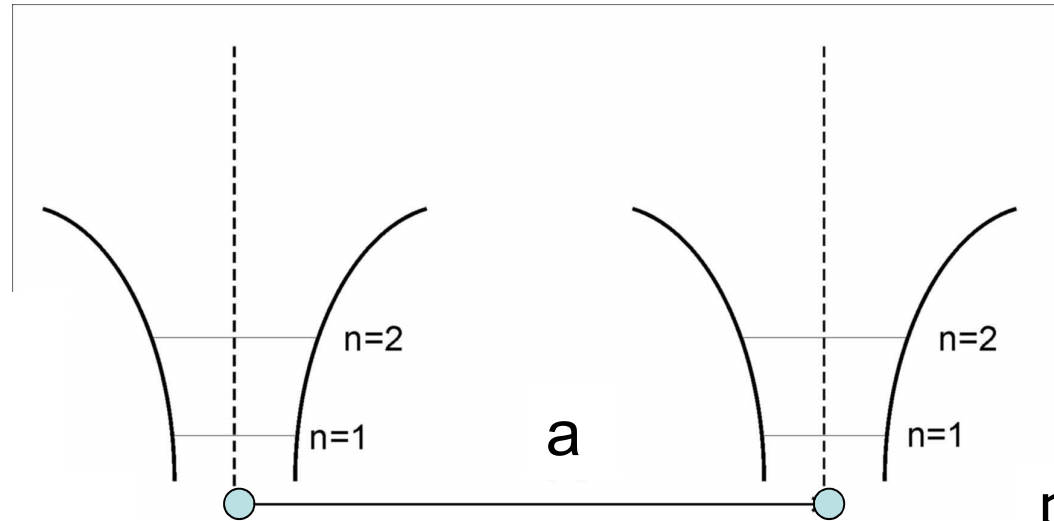
Źródło, książka:  
**Jasprit Singh**  
*„Smart Electronic  
 Materials  
 Fundamentals and  
 Applications”*  
 University of  
 Michigan 2005,  
 strona 86



**Figure 2.23:** (a) Potential and electron probability value of a typical electronic wavefunction in a random material. (b) The effect of a periodic background potential on an electronic wavefunction. In the case of the periodic potential,  $|\psi|^2$  has the same spatial periodicity as the potential. This puts a special constraint on  $\psi(\mathbf{r})$  according to Bloch's theorem.

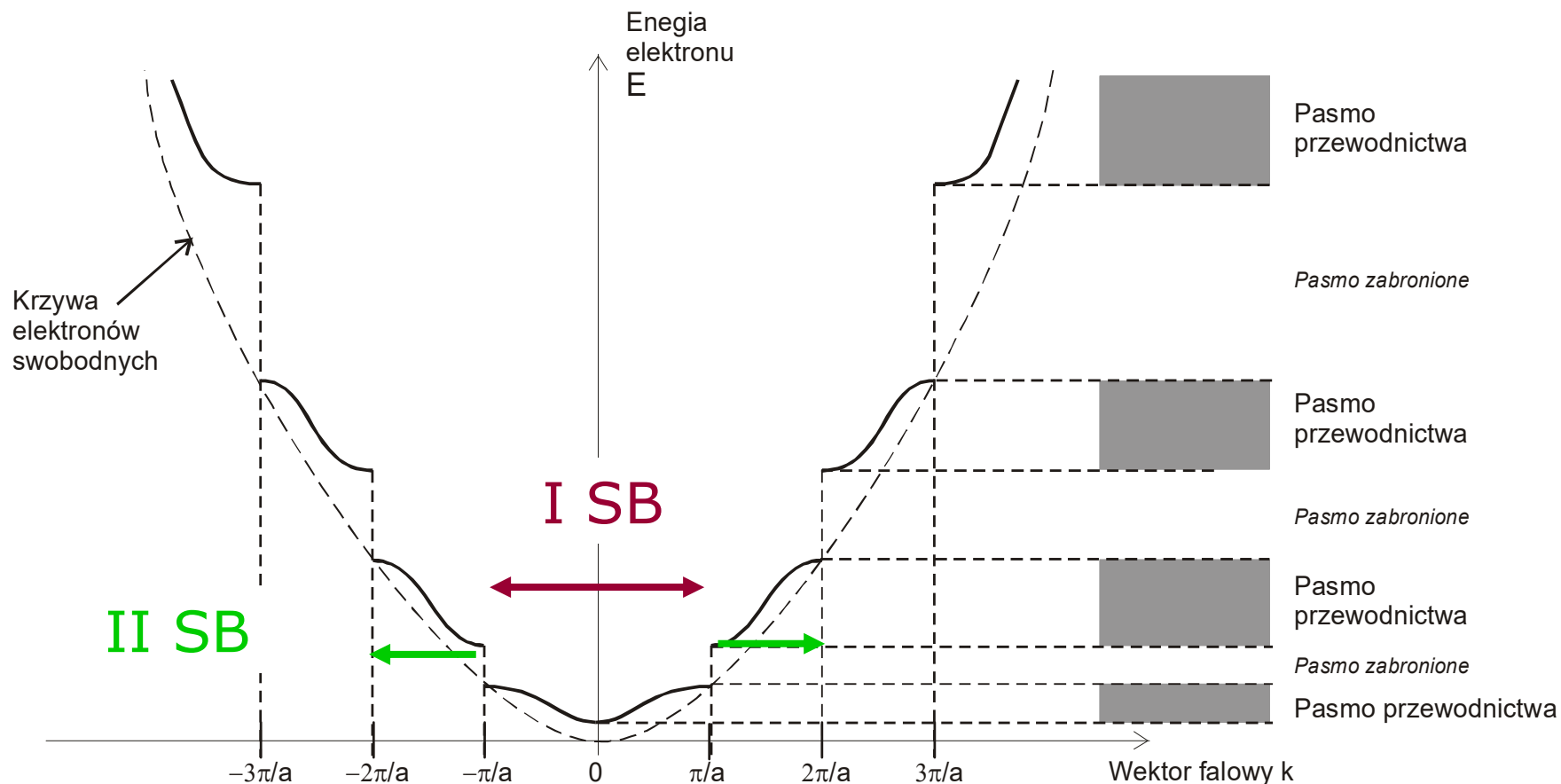
# Przybliżenie periodycznego potencjału sieci krystalicznej

model  
Kroniga-  
Penneya



potencjał  
rzeczywisty

# Strefy Brillouina



Nieciągłości funkcji  $E = E(k)$  występują dla

$$k = \pm \frac{n\pi}{a}$$



# Strefy Brillouina

Dla wartości  $k$  zawartych między tymi, w których relacja dyspersji  $E(k)$  jest nieciągła, wszystkie wartości własne są dopuszczalne.

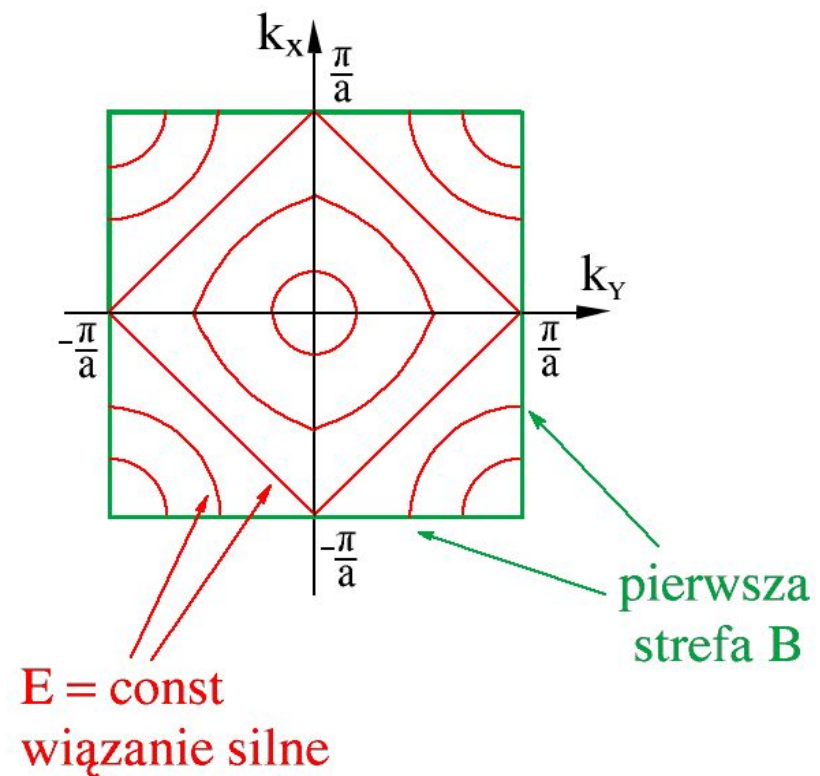
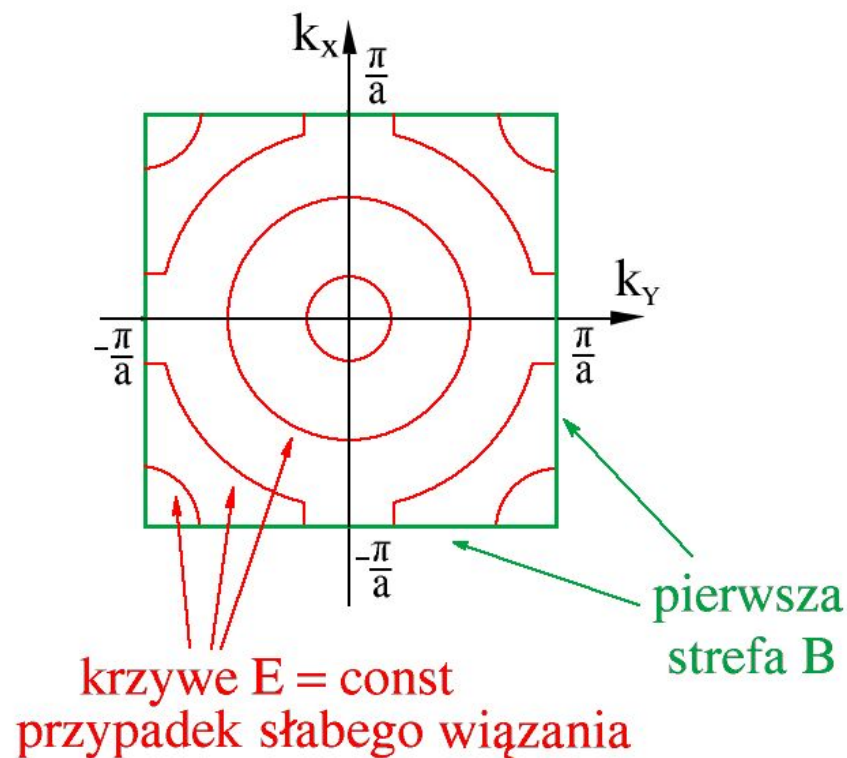
Wartości  $k$  zawarte między  $-\pi/a$  oraz  $+\pi/a$  wyznaczają **I-szą strefę Brillouina**.

Wartości  $k$  zawarte między  $+\pi/a$  i  $+2\pi/a$  oraz  $-\pi/a$  i  $-2\pi/a$  wyznaczają **II-gą strefę Brillouina**.

Można wykreślić krzywe stałej energii  $E = \text{const}$ .  
Gdy relacja dyspersji jest kwadratowa ( $E \sim k^2$ ) to krzywe  $E = \text{const}$  są kołami. Przykład elektrony swobodne w modelu Fermiego.

# Strefy Brillouina

Gdy elektrony poruszają się w polu zmiennego potencjału np. w sieci krystalicznej (potencjał periodyczny) to relacja dyspersji nie jest kwadratowa.



# Strefy Brillouina

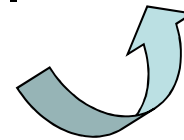
Przerwy pomiędzy wierzchołkiem dozwolonego pasma a dnem następnego wyższego pasma mogą być rozumiane jako wynik odbicia Bragga fali bieżącej opisującej elektron poruszający się w sieci.

Fala odbija się od barier i gdy jest spełniony warunek Bragga:

$$2a = n\lambda$$

występuje interferencja konstruktywna.

Ale  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$



Otrzymujemy  $a = \frac{n\pi}{k}$

# Strefy Brillouina

Wartości  $k$ , dla których pojawiają się przerwy w  $E(k)$  są dokładnie tymi wartościami liczby falowej, dla których długość fali  $\lambda$  spełnia warunki odbicia Bragga.

Przerwy powstają bo istnieją dwa sposoby na to, aby amplituda fali padającej była równa amplitudzie fali odbitej (tworzy się fala stojąca), dla każdej krytycznej wartości  $k$ :

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

$$\psi = e^{i(\pi/a)x} + e^{-i(\pi/a)x} \propto \cos(\pi x / a)$$

$\uparrow$                        $\uparrow$   
 fala padająca      fala odbita  
 $\downarrow$                        $\downarrow$

lub

$$\psi = e^{i(\pi/a)x} - e^{-i(\pi/a)x} \propto \sin(\pi x / a)$$

## Strefy Brillouina

Przypadki:

$$\psi = e^{i(\pi/a)x} + e^{-i(\pi/a)x} \propto \cos(\pi x / a)$$

$$\psi = e^{i(\pi/a)x} - e^{-i(\pi/a)x} \propto \sin(\pi x / a)$$

różnią się ze względu na położenie węzłów fali stojącej a zatem położenia maksimum i minimum gęstości prawdopodobieństwa  $\psi\psi^*$

W pierwszym przypadku ( $\cos \pi x/a$ ) gęstość prawdopodobieństwa będzie maksymalna dla  $x=0, \pm a, \pm 2a...$  podczas gdy dla drugiego przypadku ( $\sin \pi x/a$ ) gęstość prawdopodobieństwa w tych punktach będzie równa 0.

Jeżeli punkty te są położeniami barier pomiędzy jonami to elektron będzie odczuwał większe odpychanie w przypadku drugim czyli będzie miał wyższą energię niż w przypadku pierwszym. **Istnieją dwie energie dla tej samej krytycznej liczby falowej  $k$ .**

## Masa efektywna elektronu w kryształach

Ruch elektronu w zewnętrznym polu elektrycznym jest równoważny propagacji paczki fal.

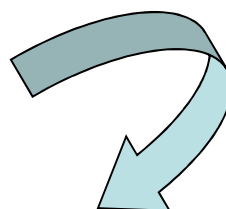
Paczka ta jest utworzona ze stanów leżących w pobliżu dowolnej szczególnej wartości  $k$  w pojedynczym paśmie.

Prędkość grupowa tej paczki wynosi:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \hbar^{-1} \frac{dE}{dk}$$

## Masa efektywna elektronu w krysztale

W obecności zewnętrznego pola elektrycznego na elektron w krysztale działa siła:

$$\vec{F} = e\vec{\mathcal{E}} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$$


Wyliczamy przyspieszenie jakie uzyskuje elektron pod wpływem działania siły:

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

Otrzymujemy:

$$\frac{dv_g}{dt} = \hbar^{-2} \frac{d^2 E}{dk^2} F$$

Po przekształceniu:

$$F = \frac{dv_g}{dt} \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$$

## Masa efektywna elektronu w kryształach

$$F = \frac{dv_g}{dt} \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$$

Zgodnie z drugą zasadą dynamiki Newtona dostajemy definicję masy efektywnej:

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

Masa efektywna  $m^*$  uwzględnia siły wewnątrz kryształu a zatem potencjał periodyczny, gdyż wyrażenie  $\frac{d^2 E}{dk^2}$  zależy od relacji dyspersji, a ta z kolei od charakteru potencjału.



# Masa efektywna

Przykład obliczania masy efektywnej dla elektronu swobodnego.

Dla elektronu swobodnego relacja dyspersji opisana jest wzorem:

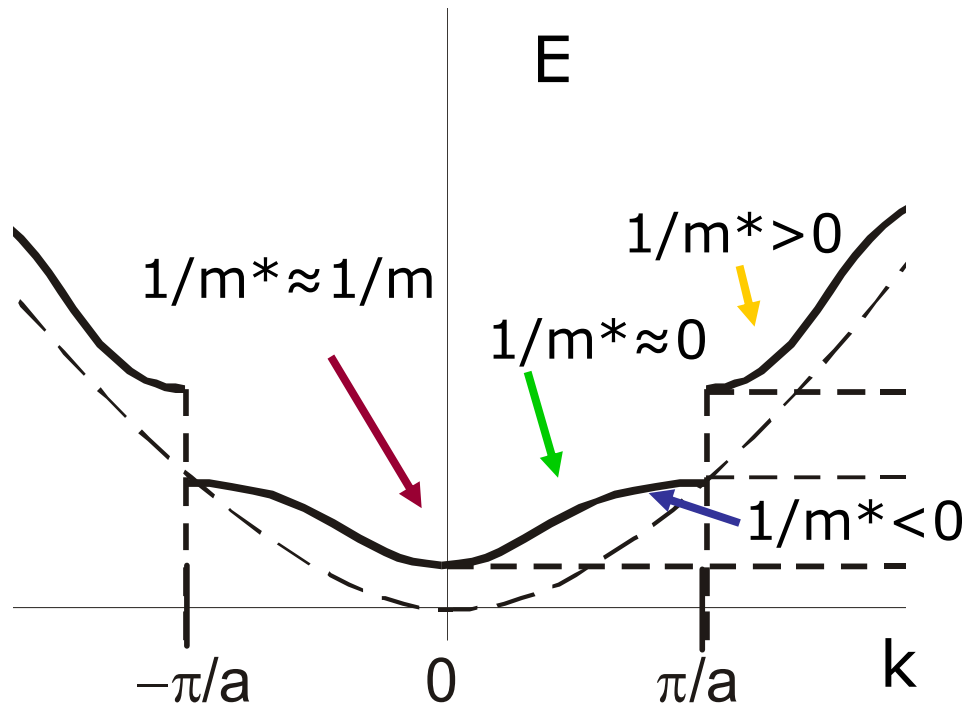
$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Stąd:

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m}$$

Korzystając z definicji:  $m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \Rightarrow m^* = m$

# Masa efektywna elektronu w modelu Kroniga-Penneya



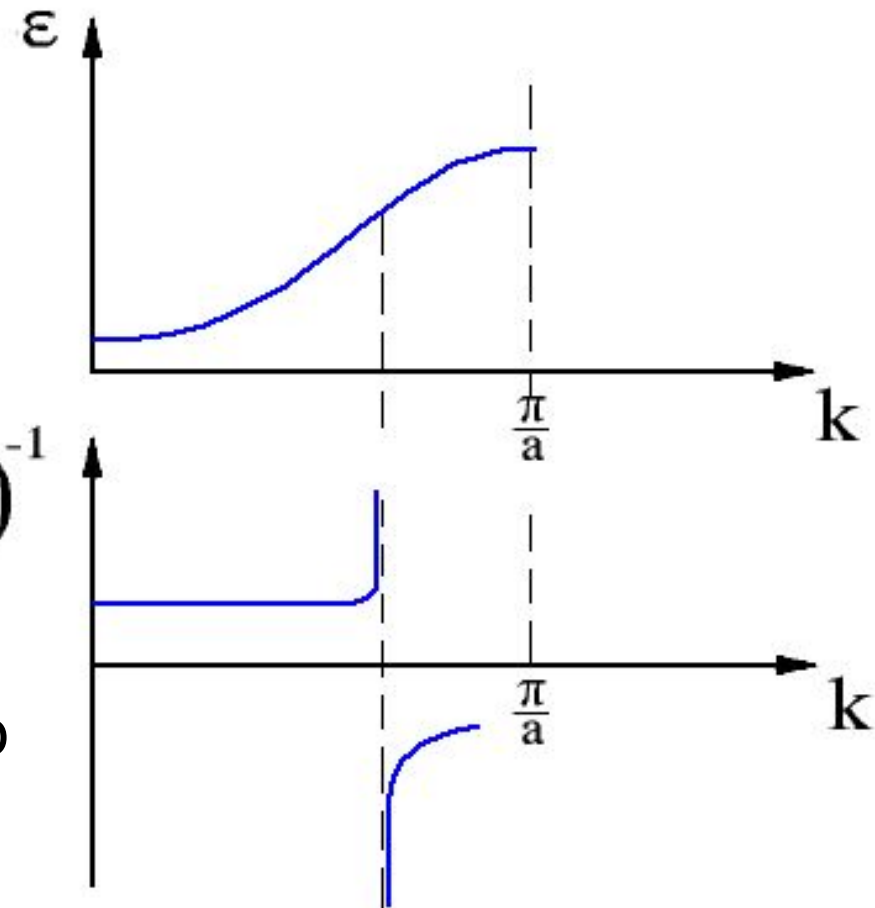
$$1/m^* = \hbar^{-2} \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)$$

Masa efektywna objaśnia reakcję elektronu w kryształach na przyłożone pole elektryczne.

Masa efektywna jest też miarą krzywizny pasma i jest mała gdy E rośnie szybko z k (gęstość poziomów mała)

# Masa efektywna elektronu w kryształach

Zależność energii elektronu od wektora falowego  $k$  (relacja dyspersji) w pierwszej strefie Brillouina



Zależność masy efektywnej elektronu od wektora falowego  $k$  w pierwszej strefie Brillouina