

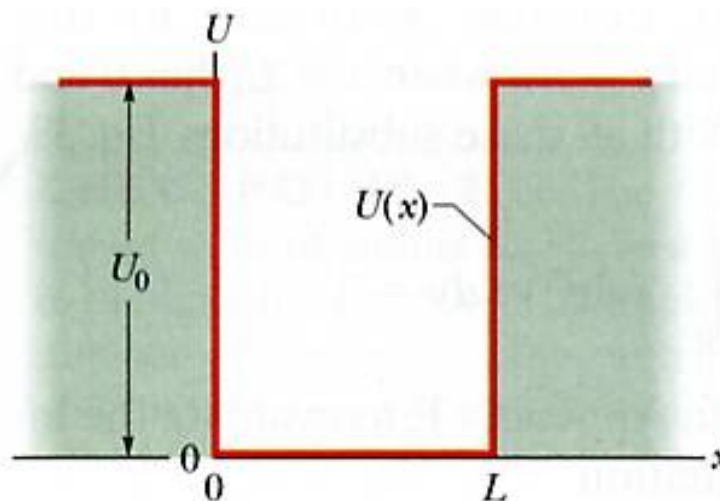


AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

# Struktura energetyczna ciał stałych

## Stany związane

Studnia potencjału o **nieskończoności głębokości** jest idealizacją. W praktyce realizowalna jest **skończona studnia**, w której energia potencjału poza studnią ma skończoną wartość dodatnią  $U_0$ .



Funkcje falowe opisujące stany kwantowe elektronu w studni można znaleźć rozwiązując równanie Schrödingera z warunkami ciągłości na jej granicach ( $x=0$  and  $x=L$ ).

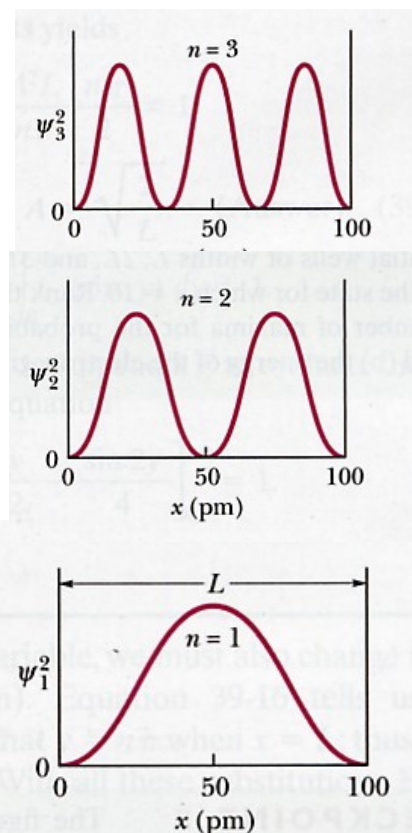
# Stany związane

## Gęstość prawdopodobieństwa dla elektronu ograniczonego do obszaru studni.

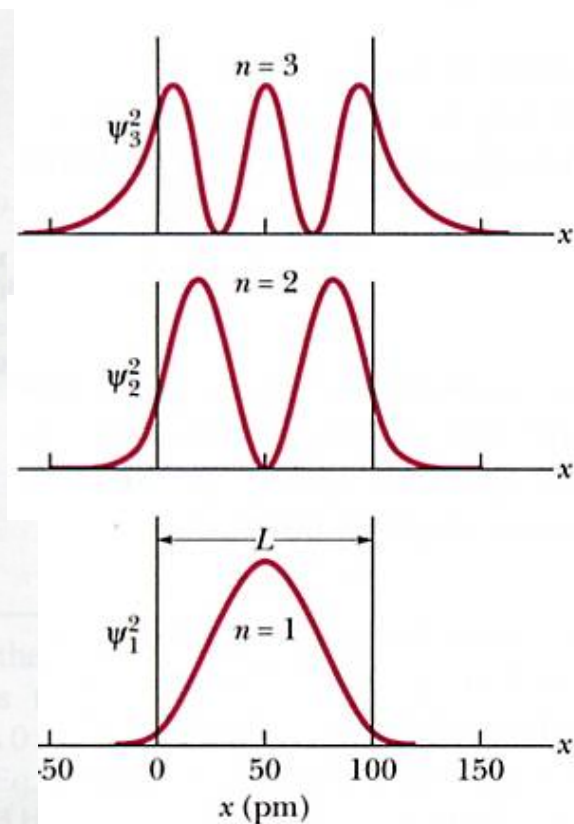
Podstawową różnicą pomiędzy studnią skończoną a nieskończoną jest to, że w studni skończonej fale materii penetrują ściany studni. Mechanika klasyczna na to nie pozwala.

Ze względu na to, że funkcja falowa nie zanika gwałtownie na granicach studni, długość fali  $\lambda$  dla dowolnego stanu kwantowego jest większa niż w studni nieskończonej.

nieskończona

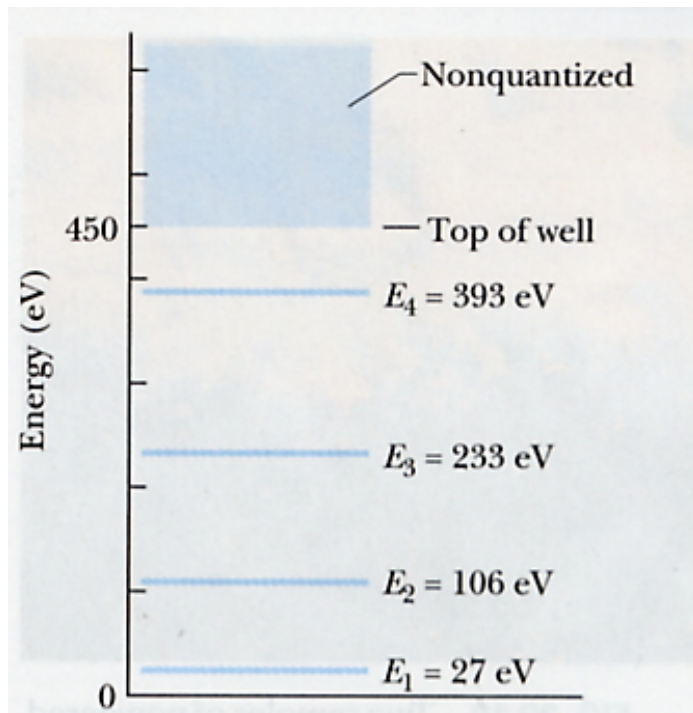


skończona



## Stany związane

### Diagram poziomów energetycznych dla studni o skończonym potencjale



Na podstawie:  $\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}$

widzimy, że energia  $E$  elektronu w dowolnym stanie jest mniejsza niż w studni nieskończonego potencjału.

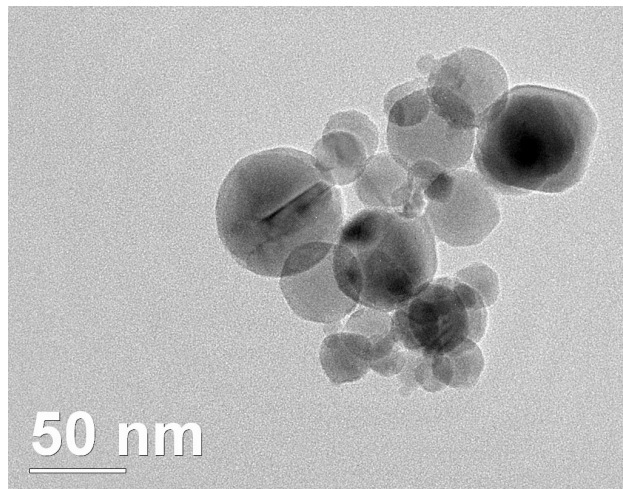
Elektron o energii większej od  $U_0$  (450 eV w tym przykładzie) ma zbyt dużą energię, żeby zostać **związany**. W rezultacie, jego energia nie jest **skwantowana**.

Dla danej studni (np.  $U_0=450$  eV i  $L=100$  pm) może istnieć tylko ograniczona liczba stanów (w tym przypadku  $n=1,2,3,4$ ), dla których elektron będzie **związany (pułapkowany)**.

# Przykłady pułapek elektronowych

## Nanokrystality

Proszki, których ziarna są małe – w zakresie nanometrycznym – mają inny kolor niż proszki o większym ziarnie.



Każdy **nanokrystalit** stanowi studnię potencjału dla elektronu zamkniętego w jego wnętrzu.

Dla nieskończonej studni kwantowej pokazaliśmy, że energia elektronu  $E$  wynosi:

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

Ze zmniejszeniem rozmiaru  $L$  krystalitu, energia elektronu rośnie. Elektron absorbuje światło o większej energii, krótszej fali.

# Przykłady pułapek elektronowych

## Nanokryształy

Dany nanokryształ absorbuje fotony o energii powyżej pewnej wartości progowej  $E_t (=hf_t)$ . Długość fali absorbowanego promieniowania jest mniejsza od progowej wartości:

$$\lambda_f = \frac{c}{f_t} = \frac{ch}{E_t}$$

Fale o długości większej od  $\lambda_f$  będą rozpraszane

Jeżeli rozmiar kryształitu się zmniejsza, to kolor zmienia się (np. od czerwonego do żółtego).

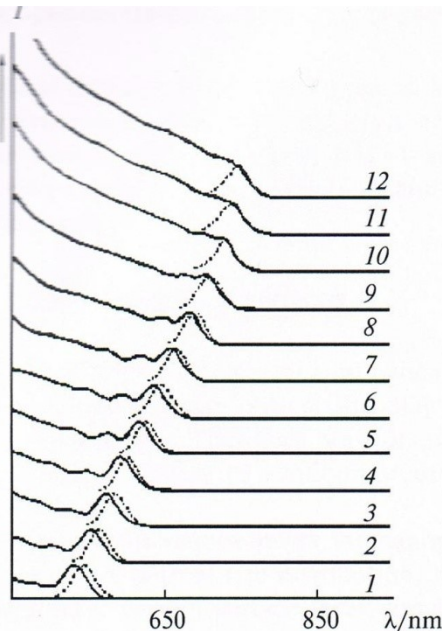
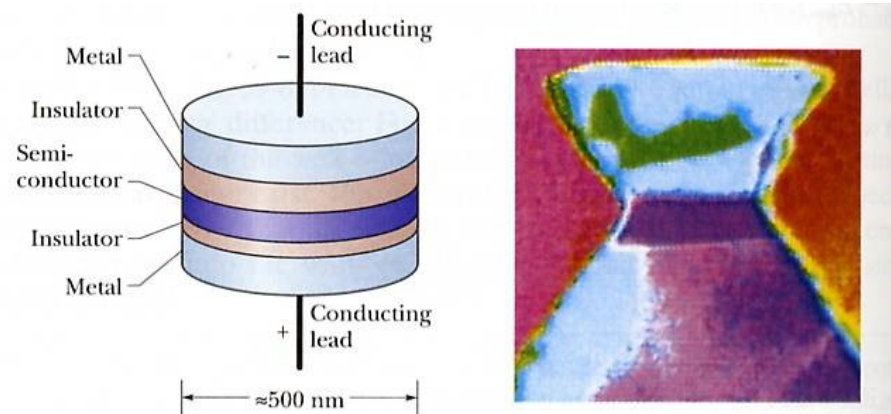


Fig. 2. Shift of absorption bands (solid curves) and photoluminescence bands (dashed lines) with an increase in the size of CdTe nanoparticles<sup>14</sup>:  $d = 3.2$  (1),  $3.3$  (2),  $3.5$  (3),  $3.6$  (4),  $3.8$  (5),  $4.2$  (6),  $4.6$  (7),  $5.3$  (8),  $6.2$  (9),  $7.7$  (10),  $8.4$  (11), and  $9.1$  nm (12).



## Przykłady pułapek elektronowych

### Kropki kwantowe (quantum dots) – sztuczne atomy



Warstwa półprzewodnika (semiconductor) jest naniesiona pomiędzy dwiema nieprzewodzącymi warstwami tworząc studnię potencjału, w której elektrony są uwięzione. Cieńsza warstwa izolatora pod warstwą półprzewodnika pozwala elektronom tunelować przez nią jeżeli podana zostanie odpowiednia różnica potencjału pomiędzy metalicznymi kontaktami. W ten sposób liczba elektronów wewnątrz studni jest kontrolowana.

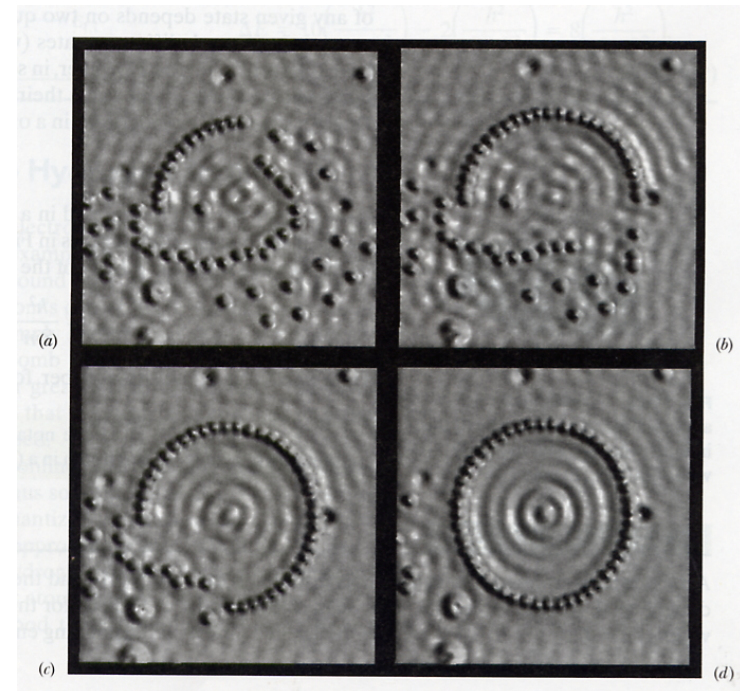
Kropki kwantowe w postaci dwuwymiarowych matryc mają obiecujące zastosowania w komputerach o dużej szybkości i pojemności.

## Przykłady pułapek elektronowych

Za pomocą mikroskopu STM, naukowcy z IBM Almaden Research Center, uporządkowali atomy Fe na powierzchni Cu w niskiej temperaturze 4K. Atomy tworzące okrąg nazwano **kwantową zagrodą (quantum corral)**.

Ta struktura i „zmarszczki” wewnątrz są bezpośrednią demonstracją istnienia fal materii.

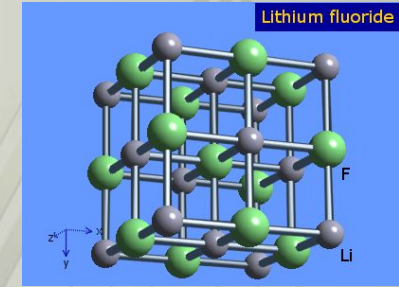
### Quantum corral



Cztery etapy tworzenia struktury. Zbliżając się do zamknięcia struktury obserwuje się „zmarszczki” (ripples) związane z uwięzionymi elektronami

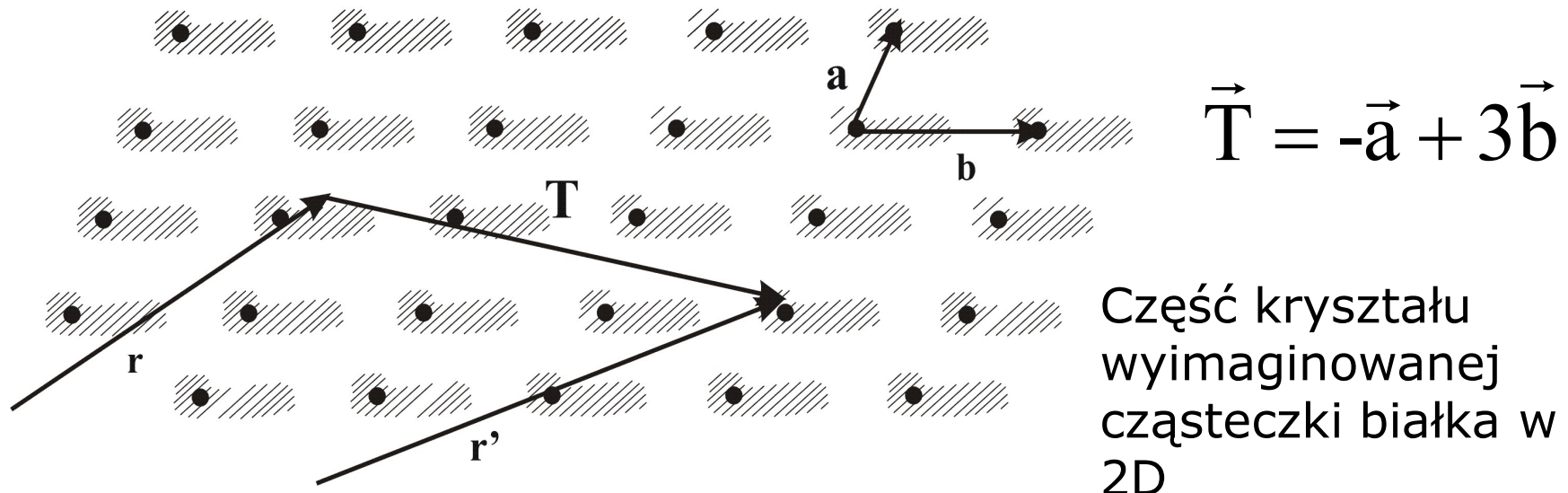


# Struktura kryształu



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**



Część kryształu  
 wyimaginowanej  
 cząsteczki białka w  
 2D

## 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 najprostszyszych kryształów  
może być również  $10^5$  atomów lub cząsteczek np. w białkach.

## Sieć krystaliczna

*Przekształcenie translacji sieci* lub *przekształcenie translacji kryształu* definiuje się jako przesunięcie równoległe kryształu względem siebie o wektor **translacji kryształu**  $\vec{T}$

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

### Komórka prosta sieci:

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

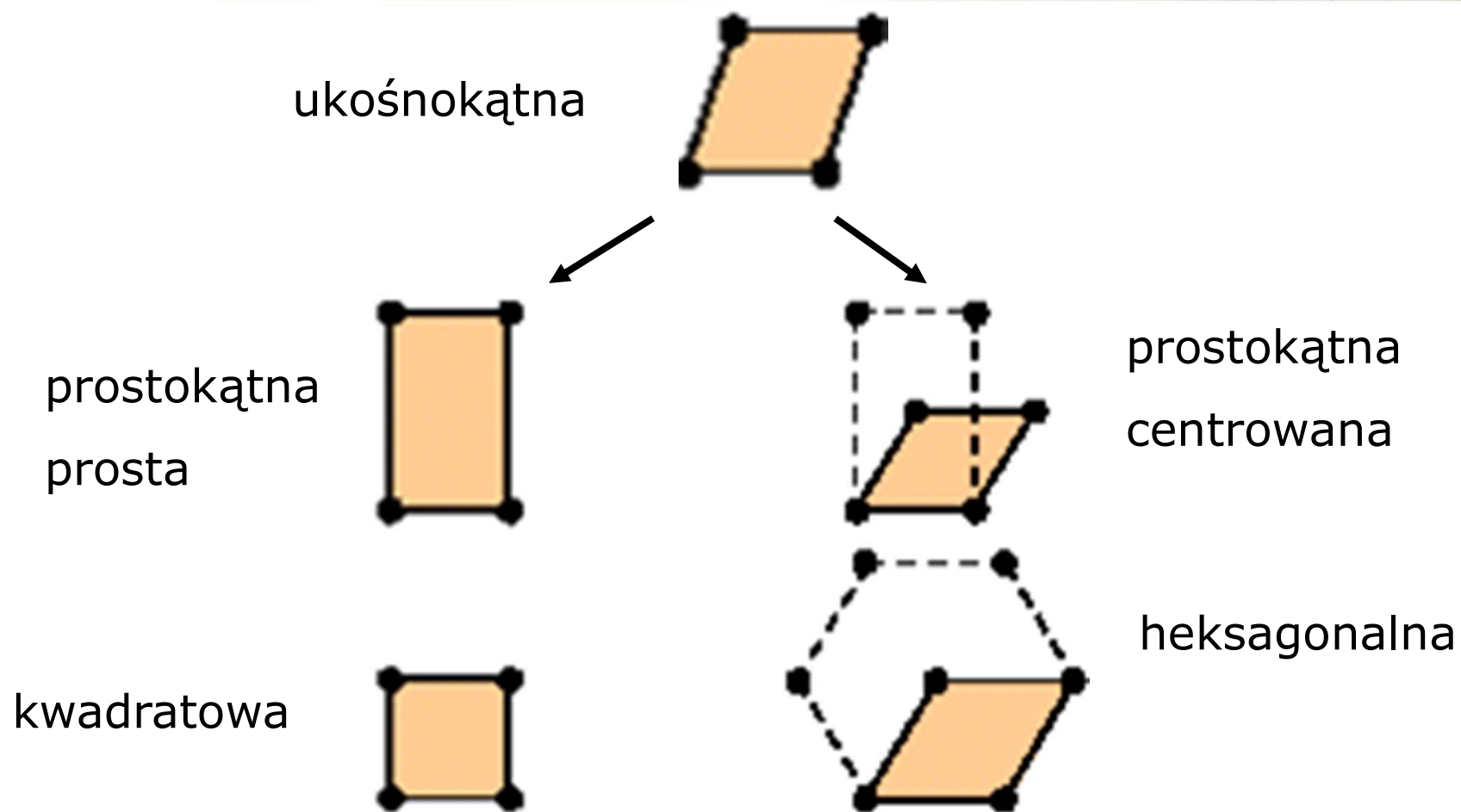
Komórka prosta jest jednym z typów *komórki elementarnej*

### 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 |
|------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|
| ukośnokatna            | równoległobok              | $a \neq b, \varphi \neq 90^\circ$       |
| kwadratowa             | kwadrat                    | $a = b, \varphi = 90^\circ$             |
| heksagonalna           | romb                       | $a = b, \varphi = 120^\circ$            |
| prostokatna prosta     | prostokąt                  | $a \neq b, \varphi = 90^\circ$          |
| Prostokatna centrowana | prostokąt                  | $a \neq b, \varphi = 90^\circ$          |



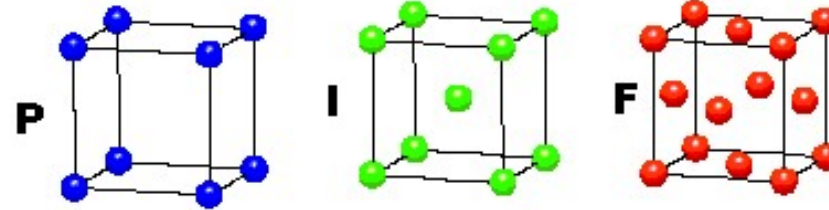
## Trójwymiarowe sieci Bravais'go

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)

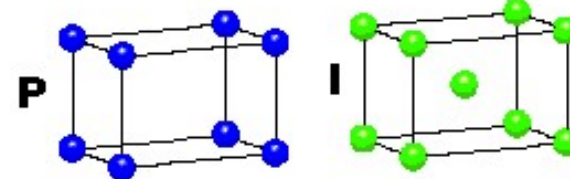
## CUBIC

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



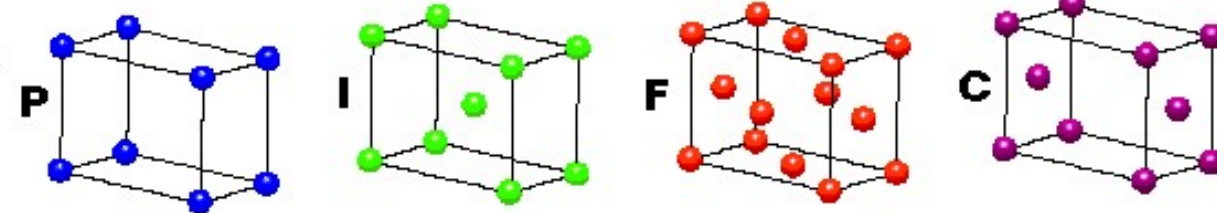
## TETRAGONAL

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



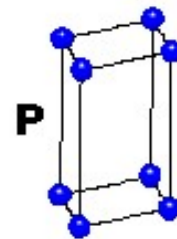
## ORTHORHOMBIC

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



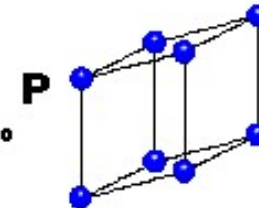
## HEXAGONAL

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



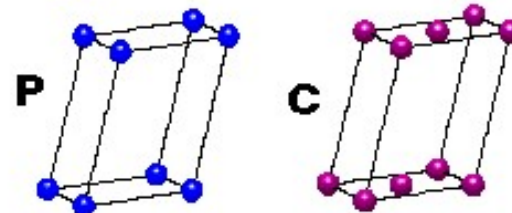
## TRIGONAL

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



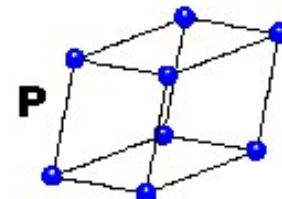
## MONOCLINIC

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



## 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

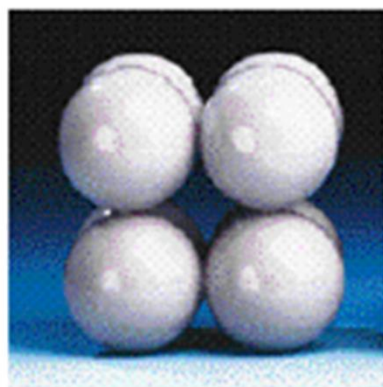
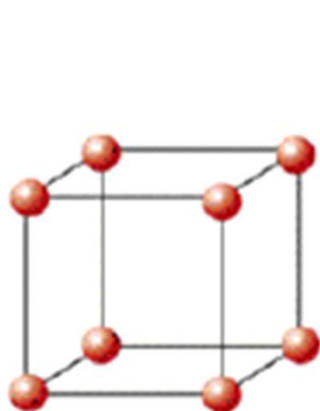
C = Side-Centred

+

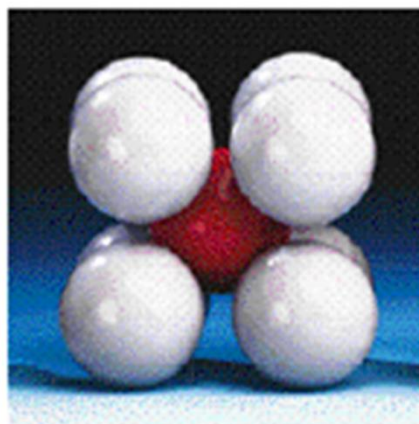
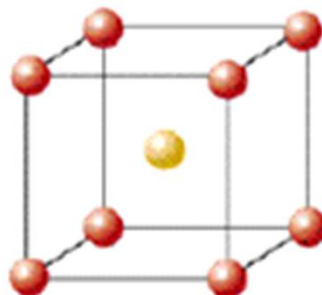
7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

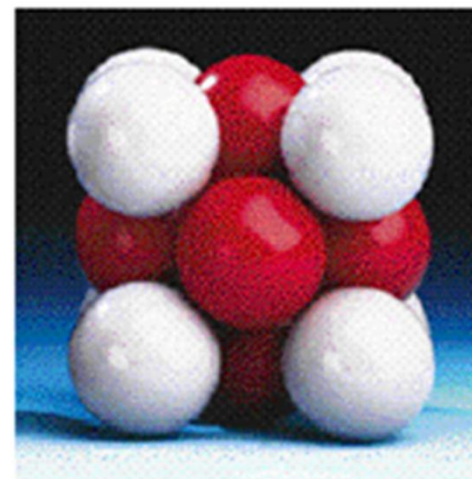
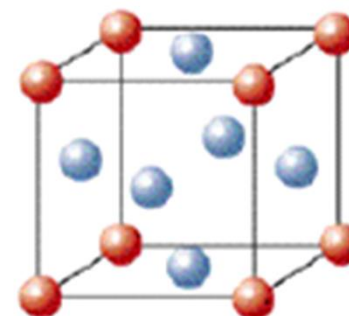
# Trzy podstawowe komórki elementarne w 3D



simple cubic



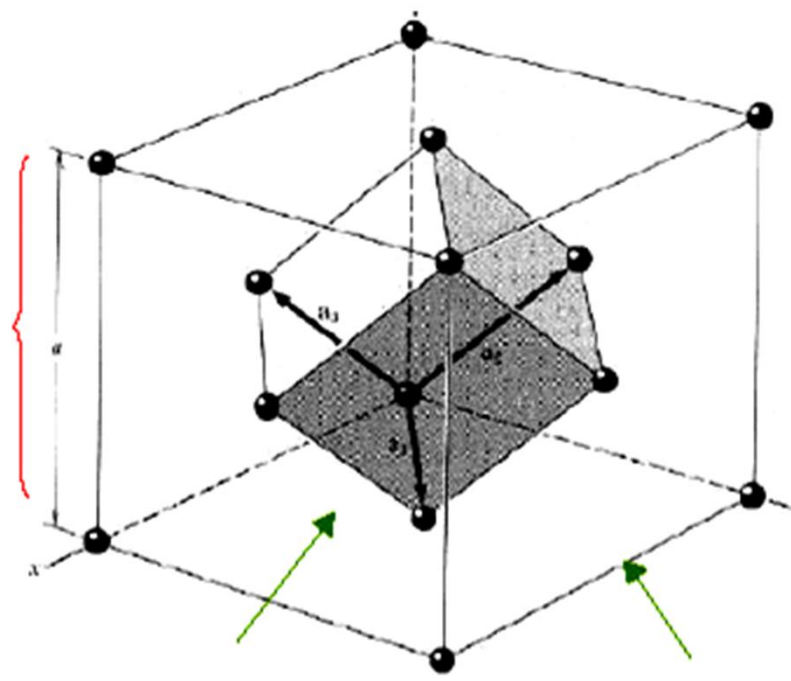
body-centered cubic



face-centered cubic

# 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 kryształe

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

Przyjmuje się, że energia potencjalna w kryształe 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:

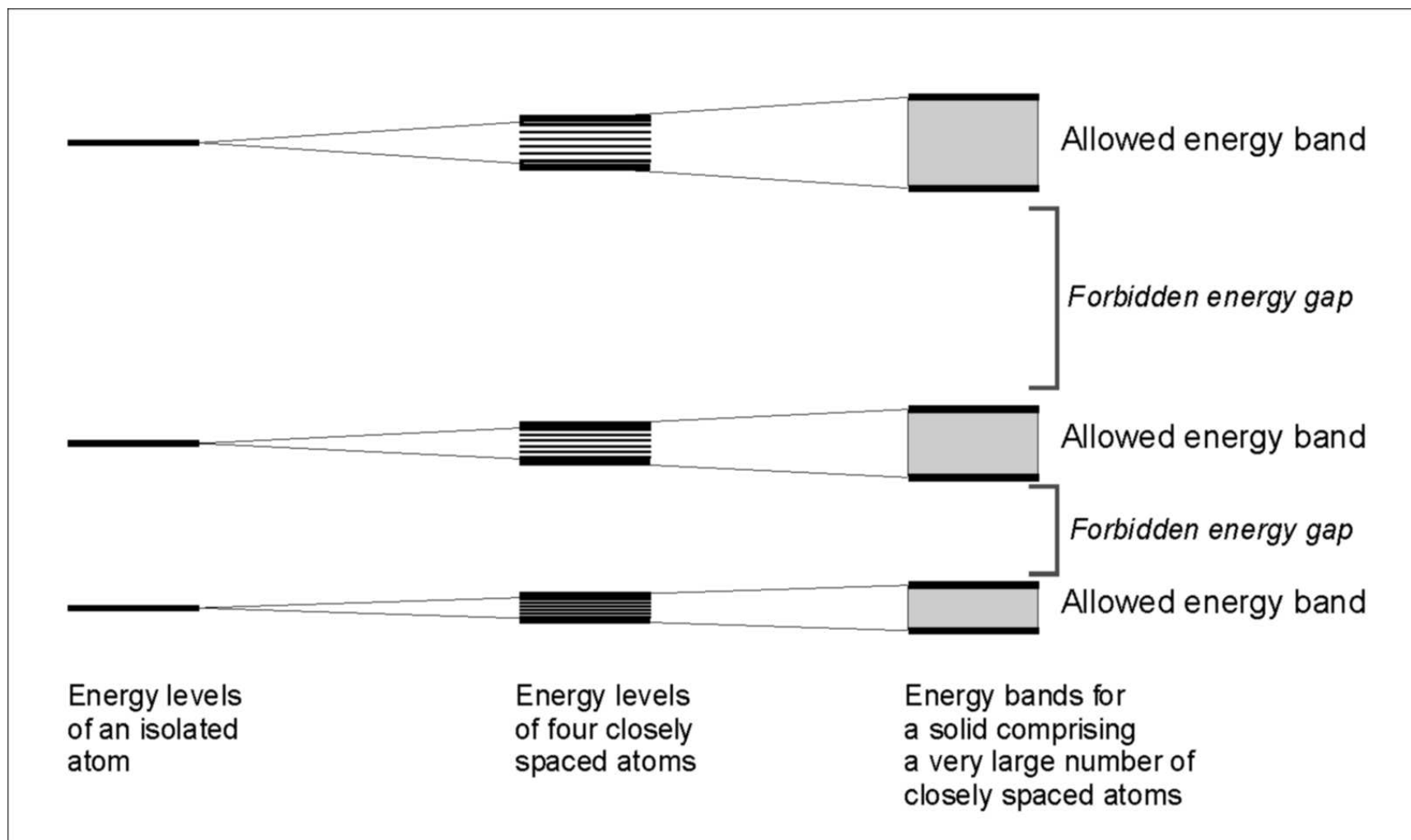
**opór czystego metalu w niskich temperaturach jest rzędu  $10^{-10} \Omega \text{ cm}$**

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

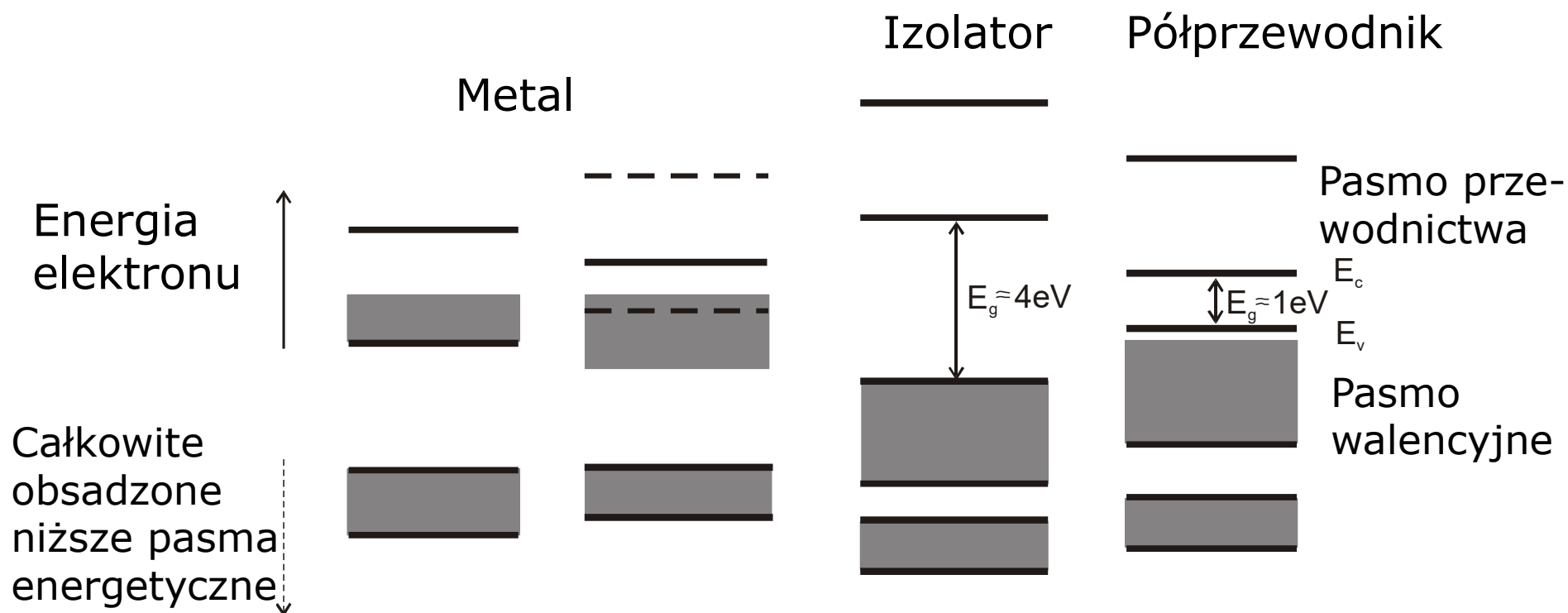
Obserwowany przedział wartości oporu obejmujący 32 rzędy wielkości jest przypuszczalnie najszerszym przedziałem wartości powszechnie występującej właściwości ciała stałego.



## 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:

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

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 nieznane 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

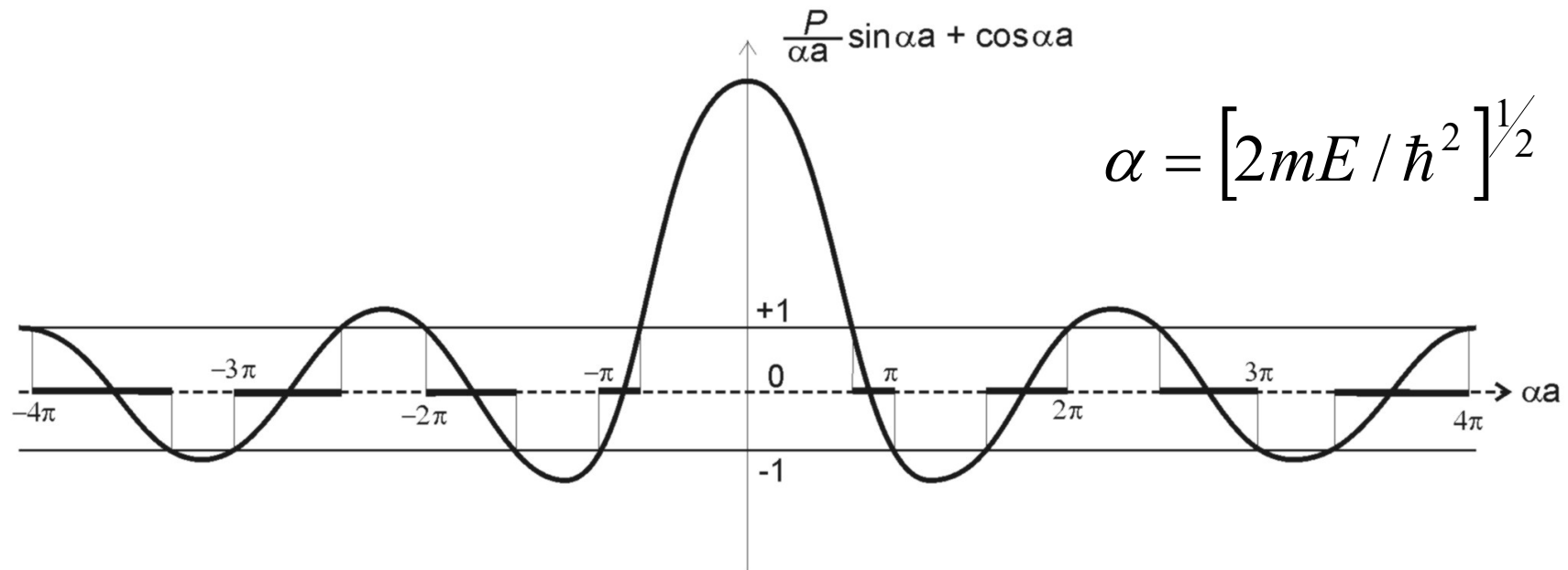
$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

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  $\frac{P \sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a$  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.

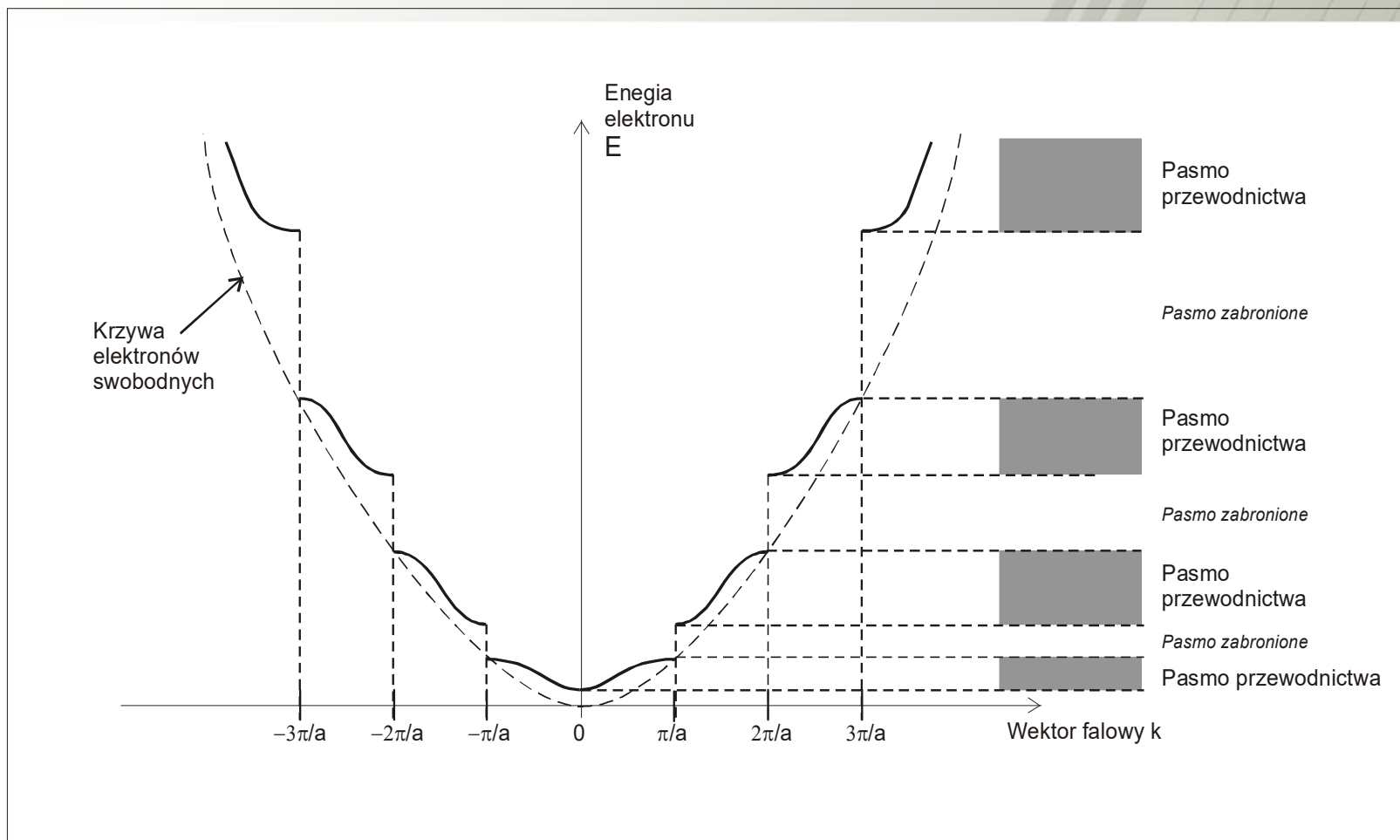
## Model Kröniga-Penneya

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:

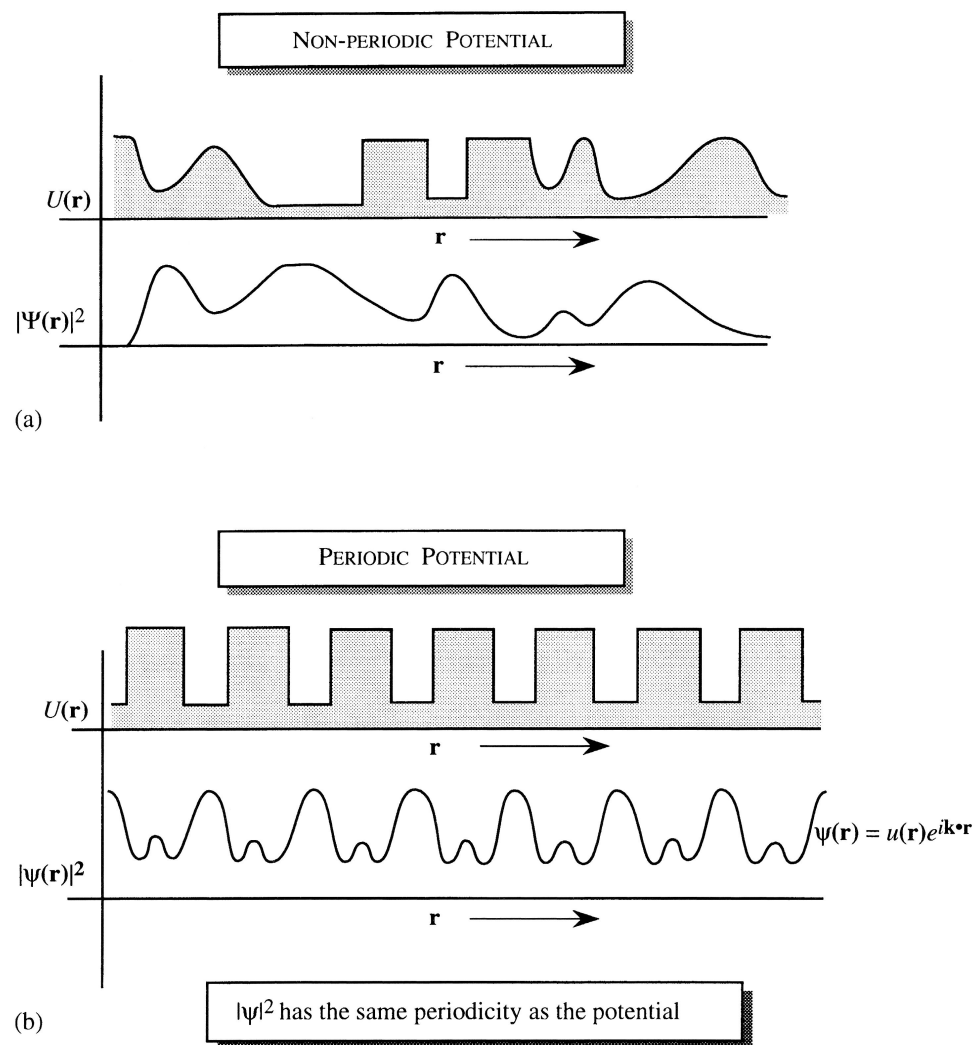
$$\cos(\alpha a) = \cos(ka) \Rightarrow \alpha = k$$

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

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

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.