



Proszę o uwagę

33. Podstawy fizyki ciała stałego

Pasmowa teoria przewodnictwa:

- sieć krystaliczna,
- pojęcie pasma energetycznego,
- model Kröniga-Penney'a,
- pasma przewodnictwa i pasma wzbronione,
- podział ciał stałych:
 - izolatory,
 - półprzewodniki,
 - przewodniki,
- przewodnictwo typu „n” i „p”.



Ciała stałe

Ciało stałe to pewien określony stan skupienia materii która zachowuje kształt i jest nieściśliwa. W zależności od rozkładu przestrzennego atomów rozróżniamy ciała stałe **krystaliczne** i **bezpostaciowe (ciała amorficzne)**:

- ❑ **monokryształy** – kryształy o jednorodnej budowie wewnętrznej, tzw. uporządkowany rozkład atomów dalekiego zasięgu, anizotropia
- ❑ **ciała polikrystaliczne** [uporządkowanie wewnątrz obszarów (ziaren)].
- ❑ **ciała amorficzne** (drewno, tworzywa sztuczne, szkło, ceramiki, guma, itp.) atomy są ułożone w sposób chaotyczny, występuje uporządkowanie tylko bliskiego zasięgu, wykazują właściwości izotropowe.



Monokryształ



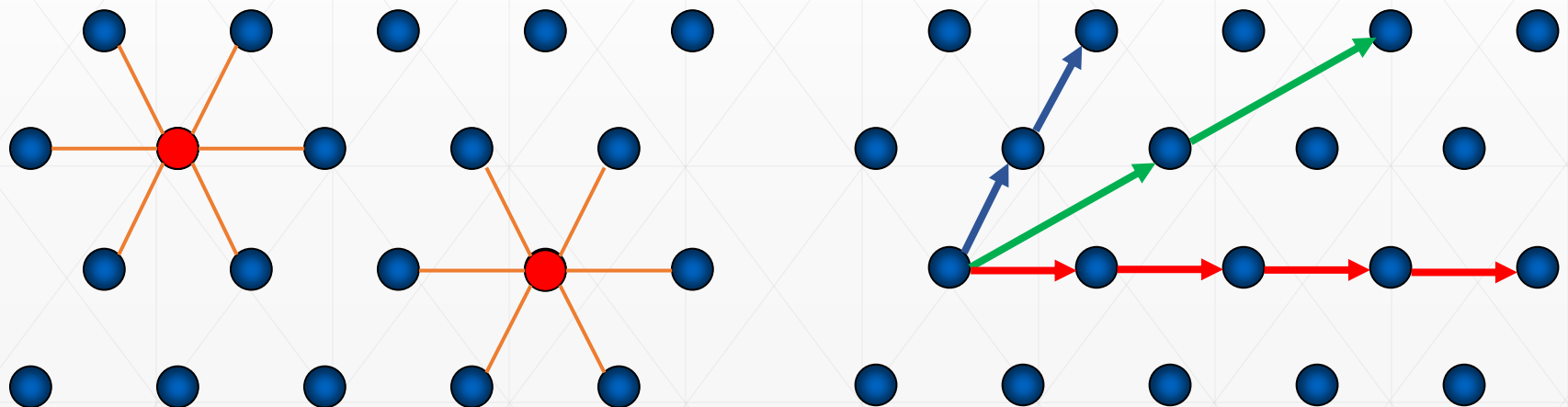
Polikryształ



Ciało amorficzne

Struktura kryształów

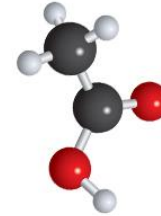
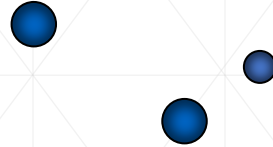
- **Struktura sieciowa kryształów** – określa charakter okresowego uporządkowania w przestrzeni powtarzających się elementów kryształu:
 - dyskretny, nieskończony zbiór punktów przestrzeni uporządkowanych w ten sposób, że przy obserwacji układu z dowolnego należącego doń punktu wzajemne rozmieszczenie punktów układu i jego orientacja są zawsze takie same;
 - z geometrycznego punktu widzenia uporządkowanie, okresowo powtarzające się rozmieszczenie cząstek w kryształach, można opisać za pomocą operacji *równoległego przemieszczania* czyli *translacji*.



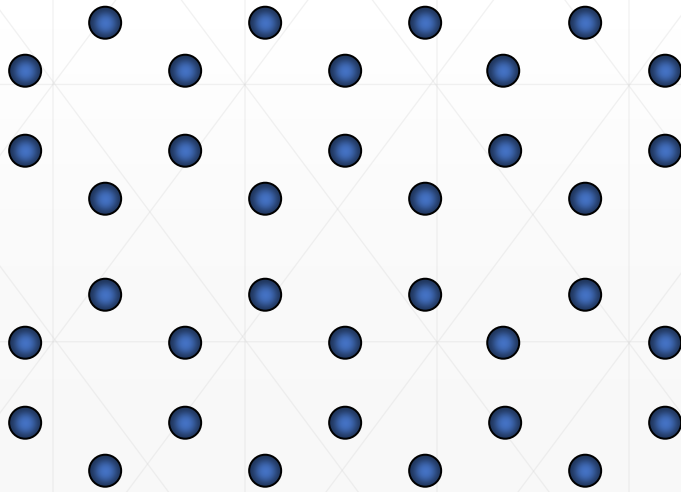
Sieć krystaliczna

▪ **baza sieci** to najmniejszy powtarzający się element strukturalny:

- pojedynczy atom
- grupy atomów
- jon
- molekula

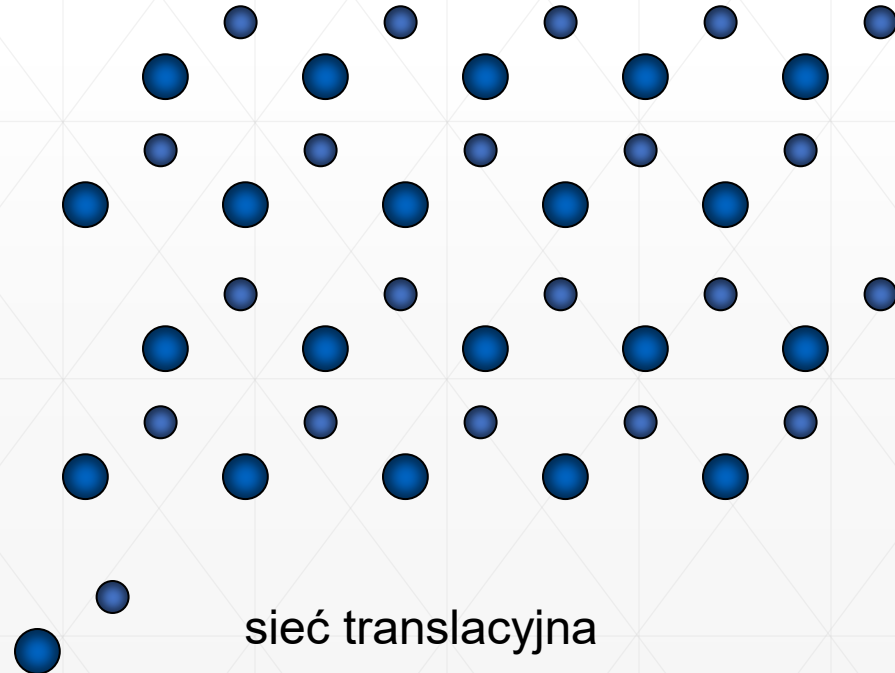


▪ sieć translacyjna to sieć przestrzenna utworzona przez punkty bazy – węzły sieci



sieć krystaliczna

baza



sieć translacyjna

Sieć Bravais'go

Trójwymiarowa sieć translacyjna Bravais'go jest zbiorem wszystkich tych punktów przestrzeni, których wektory wodzące mają postać:

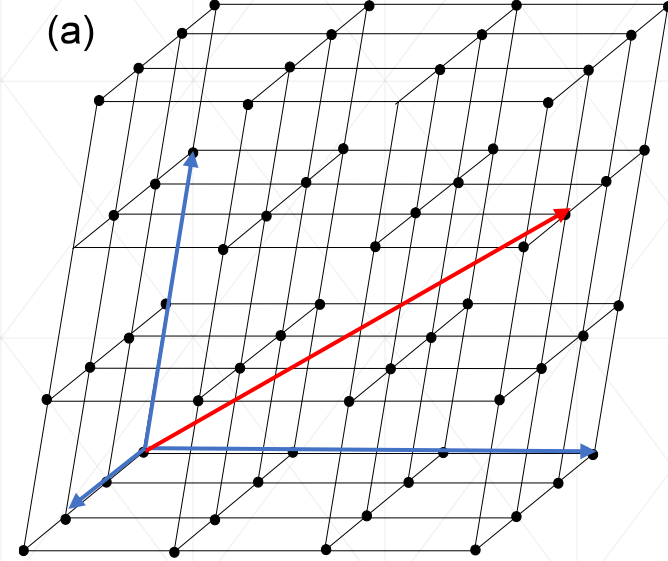
$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

gdzie m, n, p dowolne liczby całkowite

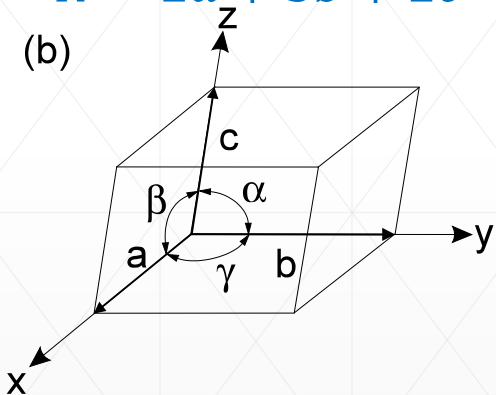
$$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$$

dowolna trójka wektorów nie leżących w jednej płaszczyźnie, wektory te generują sieć (sieć jest rozpięta na tych wektorach)

długości tych wektorów tzn. liczby a, b i c nazywamy stałymi sieci



$$\vec{R} = 2\vec{a} + 3\vec{b} + 2\vec{c}$$

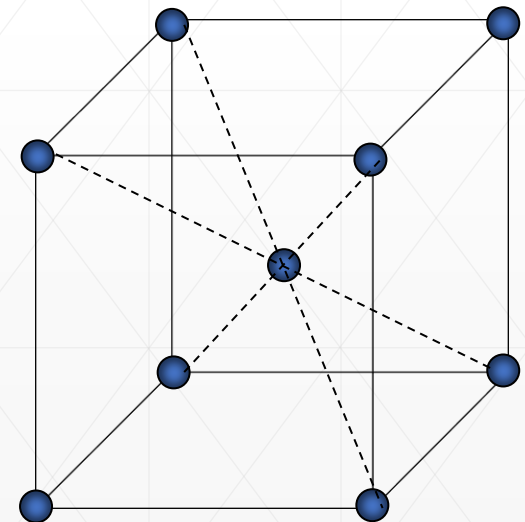
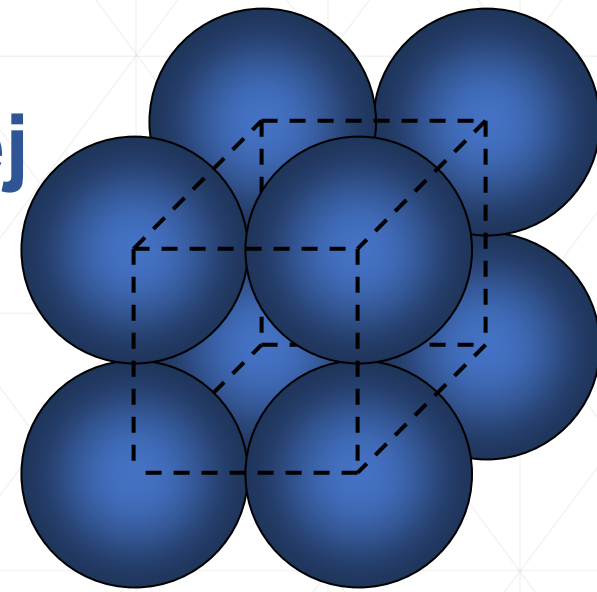


Równoległościan zbudowany na elementarnych wektorach translacji nazywamy komórką elementarną

Właściwości sieci krystalicznej

- komórka elementarna – odzwierciedla symetrię sieci
- komórka prosta – węzły tylko w narożach (jeden węzeł na komórkę)
- komórki złożone – sieci centrowane
- stałe sieci i kąty to tzw. **parametry sieci**
- **liczba atomów** w komórce elementarnej
- **liczba koordynacyjna** – liczba punktów sieci leżących najbliżej danego węzła
- **współczynnik upakowania** – stosunek objętości wszystkich atomów do objętości całego kryształu

$$k = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3$$
$$a^3$$



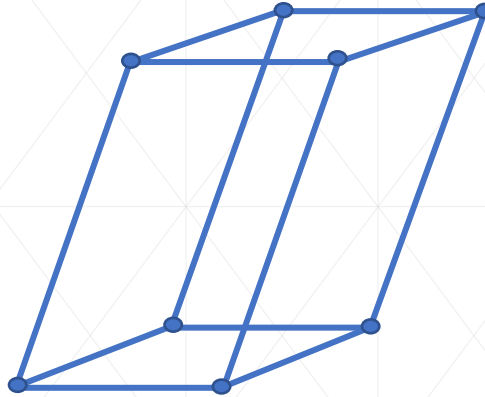
$$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

krystalograficzne układy

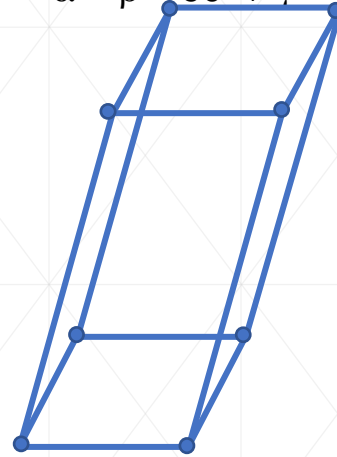
W zależności od stopnia symetrii, sieci Bravais'go dzieli się na 7 układów krystalograficznych:

regularny,
tetragonalny,
rombowy,
jednoskośny,
trójskośny,
trygonalny,
heksagonalny

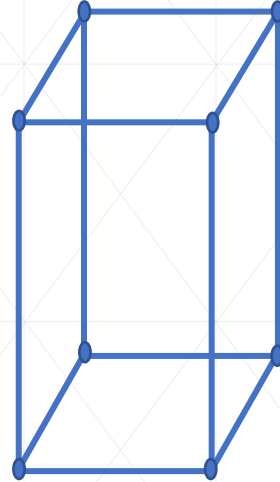
trójskośny
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



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

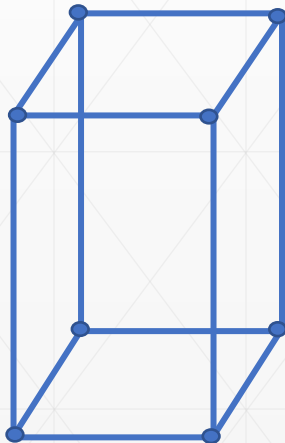


tetragonalny
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

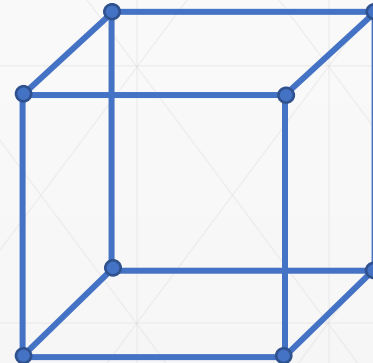


rombowy
 $a \neq b \neq c$

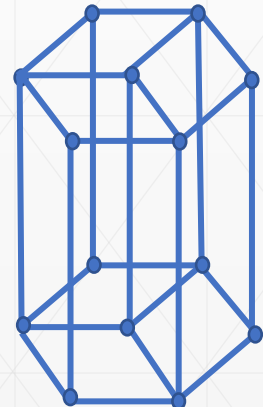
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



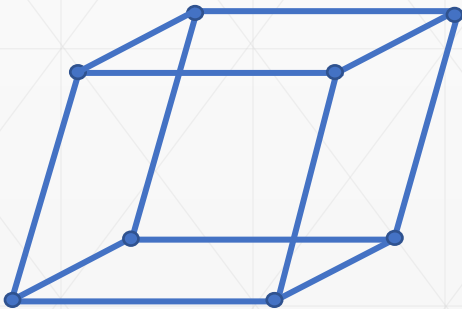
regularny
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



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

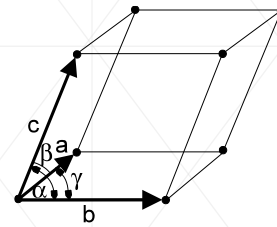


trygonalny
 $a = b = c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

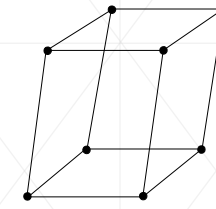


krystalograficzne układy

7 typów sieci Bravais'go ze względu na różne centrowanie (przestrzenne, powierzchniowe i w podstawach) wyróżnia się łącznie 14 typów sieci krystalograficznych.

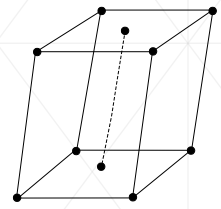


Trójskośny
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
 $a \neq b \neq c$

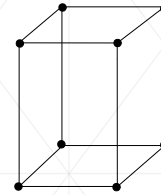


Prymitywna

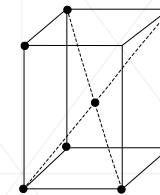
Jednoskośny
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma \neq 90^\circ$
 $a \neq b \neq c$



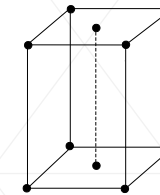
O centrowanej podstawie



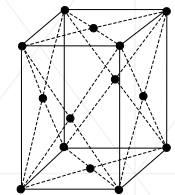
Prymitywna



Centrowana przestrzennie



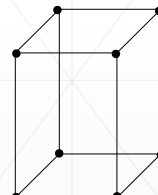
O centrowanej podstawie



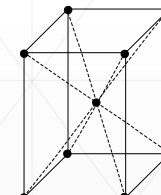
Centrowana płasko

Rombowy

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



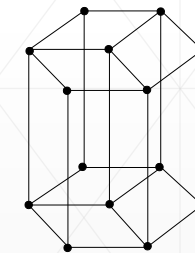
Prymitywna



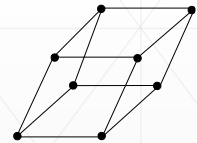
Centrowana przestrzennie

Tetragonalny

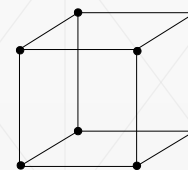
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 $a = b \neq c$



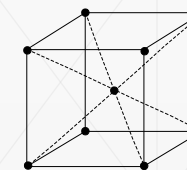
Heksagonalny



Trygonalny (romboedryczny)
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
 $a = b = c$

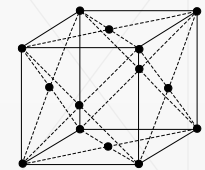


Prymitywna



Centrowana przestrzennie

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

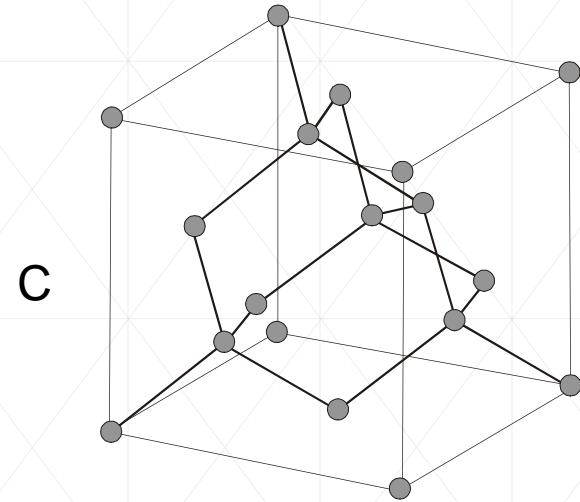


Centrowana płasko

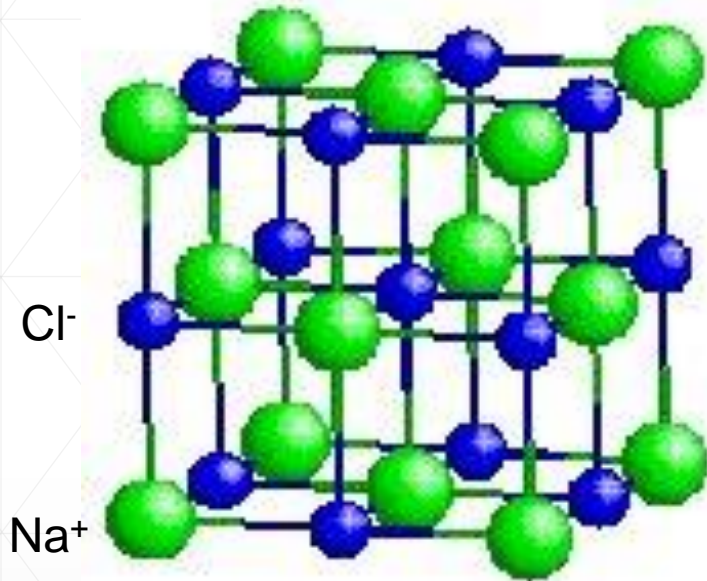
Typowe struktury krystaliczne: I - struktura diamentu

płasko centrowana sieć regularna z dwupunktową bazą (dwa atomy węgla przesunięte wzdłuż głównej przekątnej o $\frac{1}{4}$ długości),
liczba koordynacyjna 4

pierwiastki C (diament),
Si (krzem), Ge (german)



Typowe struktury krystaliczne: II - struktura chlorku sodu



Chlorek sodu (NaCl) – struktura jonowa – sieć regularna, centrowana powierzchniowo, z bazą dwupunktową z jonu Na i jonu Cl przesuniętego o $\frac{1}{2}$ głównej przekątnej (dwie podsieci: sodu i chloru)

liczba koordynacyjna 6

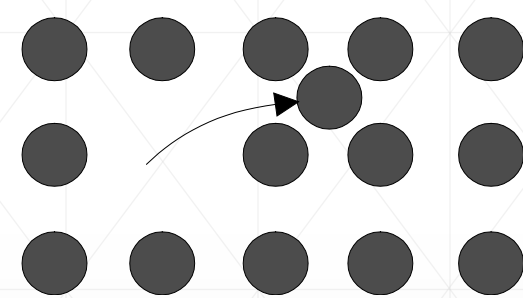
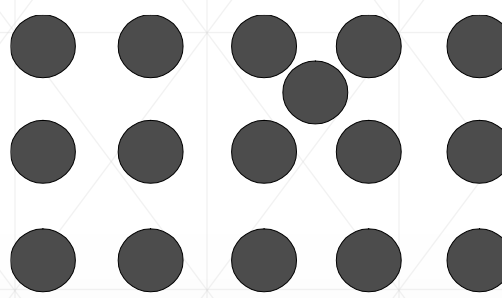
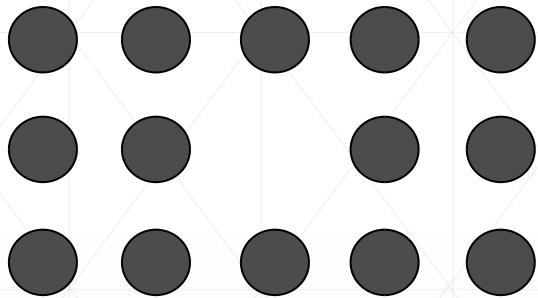
inne związki: LiF, KCl, PbS



Defekty sieci krystalicznej

Realne kryształy zawierają defekty: punktowe, liniowe i powierzchniowe

defekty punktowe – luki (wakanse) – nieobsadzone węzły sieci



defekt Schottky'ego,
atomy opuszczając swe
położenie przesuwiają się
w kierunku powierzchni –
wyparowanie zewnętrzne

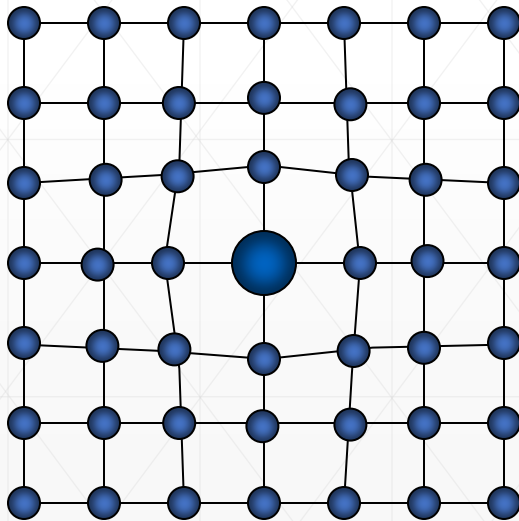
atomy międzywęzłowe

defekty Frenkla, wakanse
stowarzyszone z atomami
międzywęzłowymi

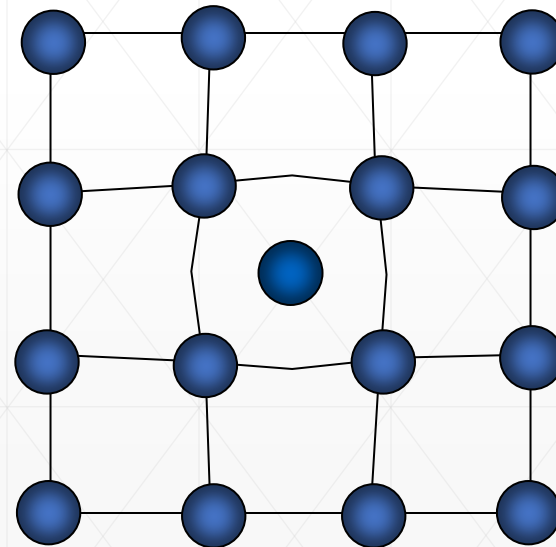
defekty te nie mają ustalonych położeń,
mogą przesuwać się wewnątrz kryształu,
zwykle dyfundują w głąb próbki

Domieszki (defekty punktowe)

Domieszki stanowią najważniejszy i najbardziej rozpowszechniony rodzaj defektów sieci - wywierają istotny wpływ na chemiczne, optyczne, magnetyczne i mechaniczne właściwości ciał stałych

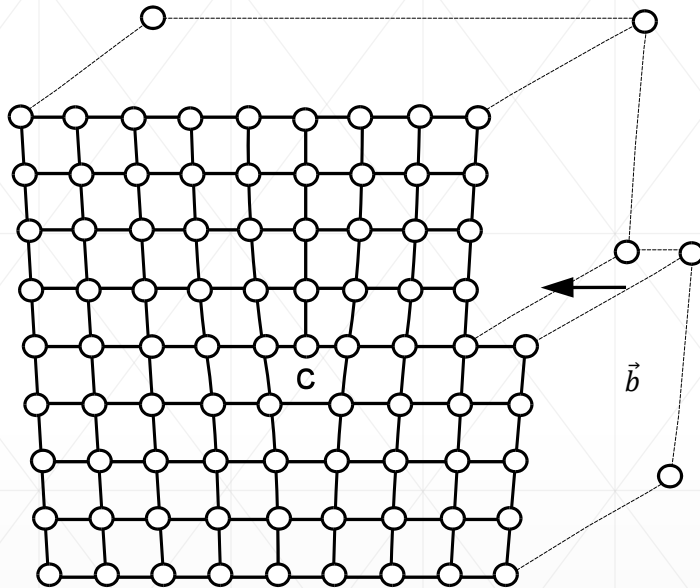


podstawienie

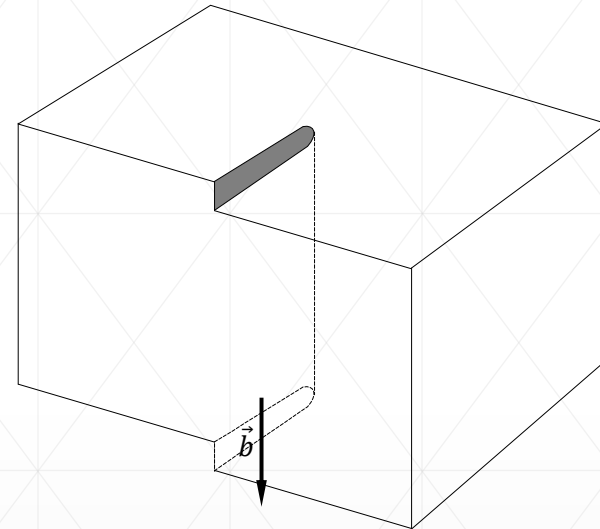


wtrącenie

Defekty liniowe (dyslokacje)



krawędziowe, pojawienie się dodatkowej półpłaszczyzny sieciowej, wektor przesunięcia b charakteryzuje stopień poślizgu



śrubowe, przesunięcie atomów wzdłuż osi dyslokacji dyslokacje, a właściwości mechaniczne kryształów

Charakter wiązań

Niezależnie od natury sił międzyatomowych, przebieg energii potencjalnej w funkcji odległości między atomami ma podobną postać:

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

$$F = -\frac{dU}{dr}$$

siły przyciągania

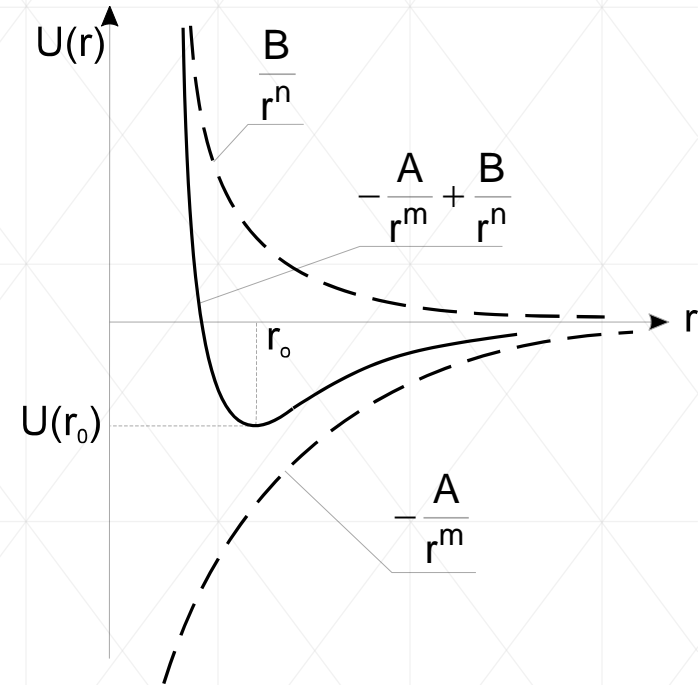
siły odpychania

Siły przyciągania są bardziej dalekozasięgowe więc $n > m$

W stanie równowagi trwałej dla $r = r_0$ energia osiąga minimum

Siły przyciągania mają charakter sił elektromagnetycznych

Siły odpychania wynikają z nakładania się jąder atomowych



Rodzaje wiązań

- **wiązania jonowe**
 - elektrostatyczne przyciąganie się ładunków
- **wiązania kowalencyjne**
 - nakładanie się powłok elektronowych
- **wiązania metaliczne**
 - oddziaływanie chmury elektronów z jądrami
- **wiązania molekularne**
 - wiązania między cząsteczkowe siłami van der Walsa

Drgania sieci krystalicznej

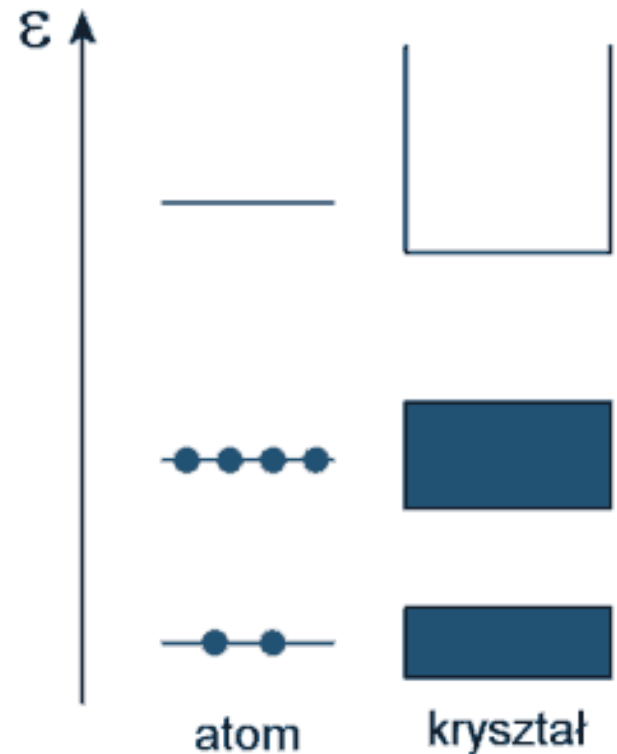
- atomy sieci krystalicznej wykonują drgania wokół swoich położeń równowagi
- amplituda drgań (10^{-11} m) jest dużo mniejsza od odległości międzysieciowych, tak że można je traktować jako drgania harmoniczne
- rozszerzalność cieplna i przewodnictwo cieplne związane są z drganiami atomów
- drgania cieplne są przyczyną występowania oporu elektrycznego
- drgania rozchodzą się w kryształach w postaci fal sprężystych zwanych sieciowymi
- ze względu na ograniczoność sieci krystalicznej energia tych drgań jest skwantowana w postaci porcji zwanych **fononami**

Co to jest teoria pasmowa

Teoria pasmowa jest kwantowo-mechanicznym opisem zachowania elektronów w krystalicznym ciele stałym.

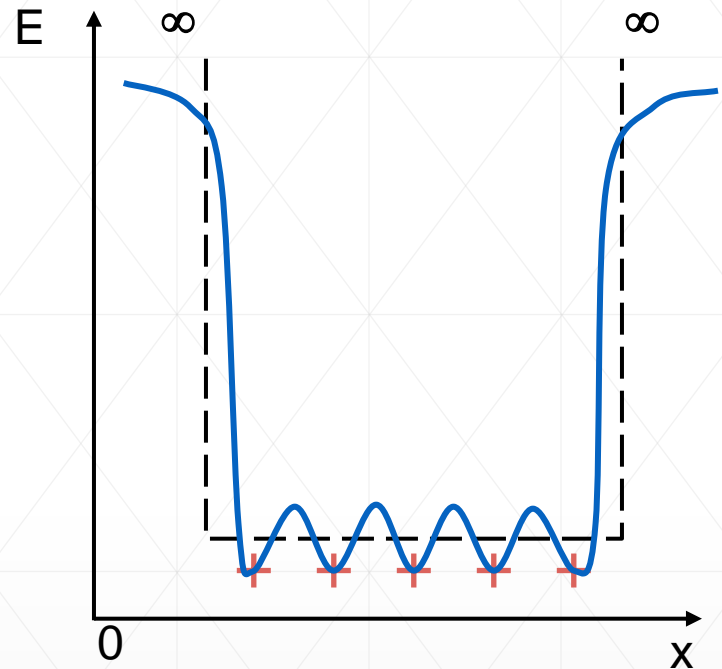
Nazwa teoria pasmowa pochodzi od najważniejszej cechy widma energetycznego w kryształach:

w przeciwieństwie do dyskretnych poziomów dla izolowanych atomów, widmo energetyczne kryształu charakteryzują *pasma* energii dozwolonych o skończonej szerokości



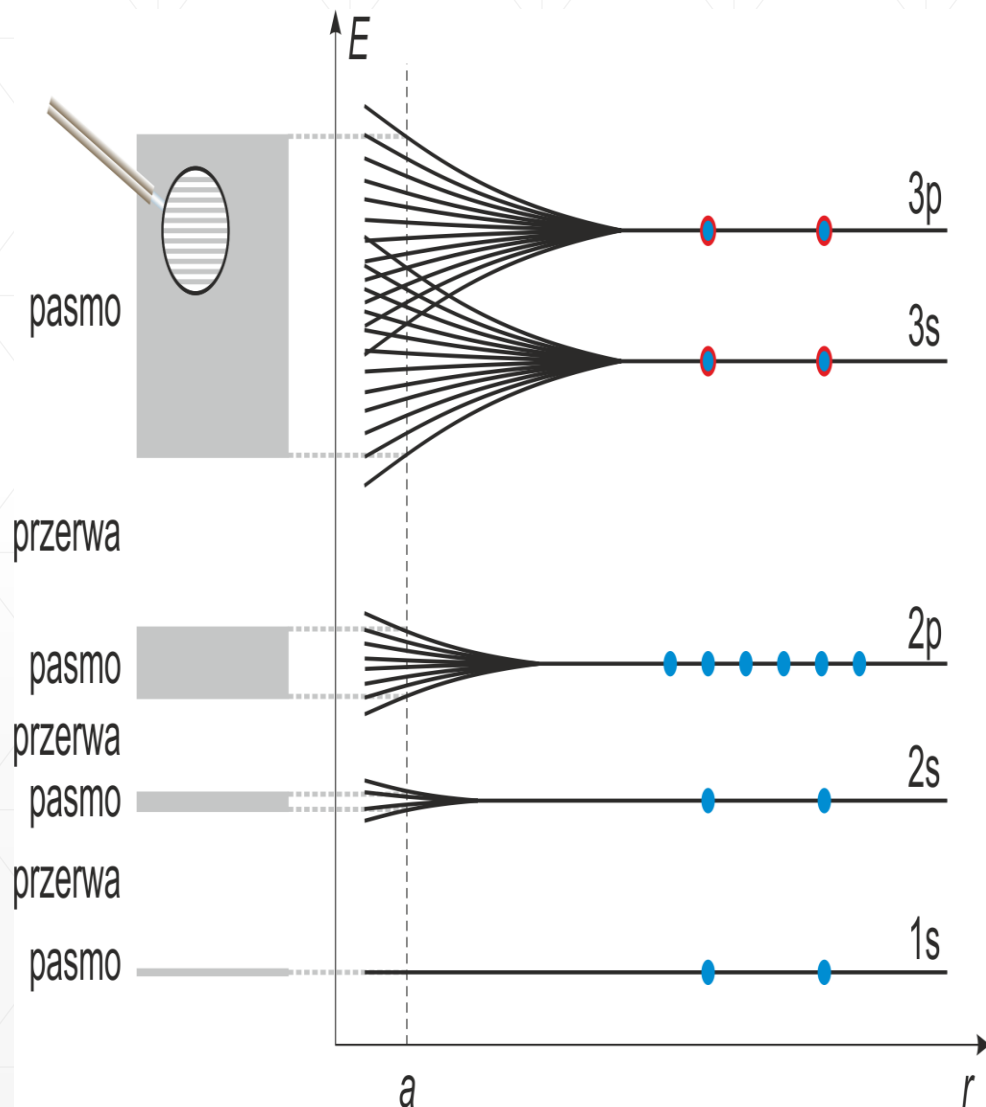
Model elektronów swobodnych

- W modelu elektronów swobodnych traktujemy ciało stałe jako studnię potencjału o wymiarach kryształu
- przyjęcie stałego potencjału w modelu elektronów swobodnych **nie uwzględnia** dyskretnej struktury krystalicznej ciał stałych
- istotny wpływ na zachowanie elektronów odgrywa również ich oddziaływanie z jonami sieci
- **brak w tym modelu** jest też uwzględnienia **oddziaływania elektronów pomiędzy sobą**
- oba typy oddziaływań można rozdzielić stosując różne rodzaje przybliżeń: **jednoelektronowe, elektronów słabo związanych (prawie swobodnych)** lub **silnie związanych**

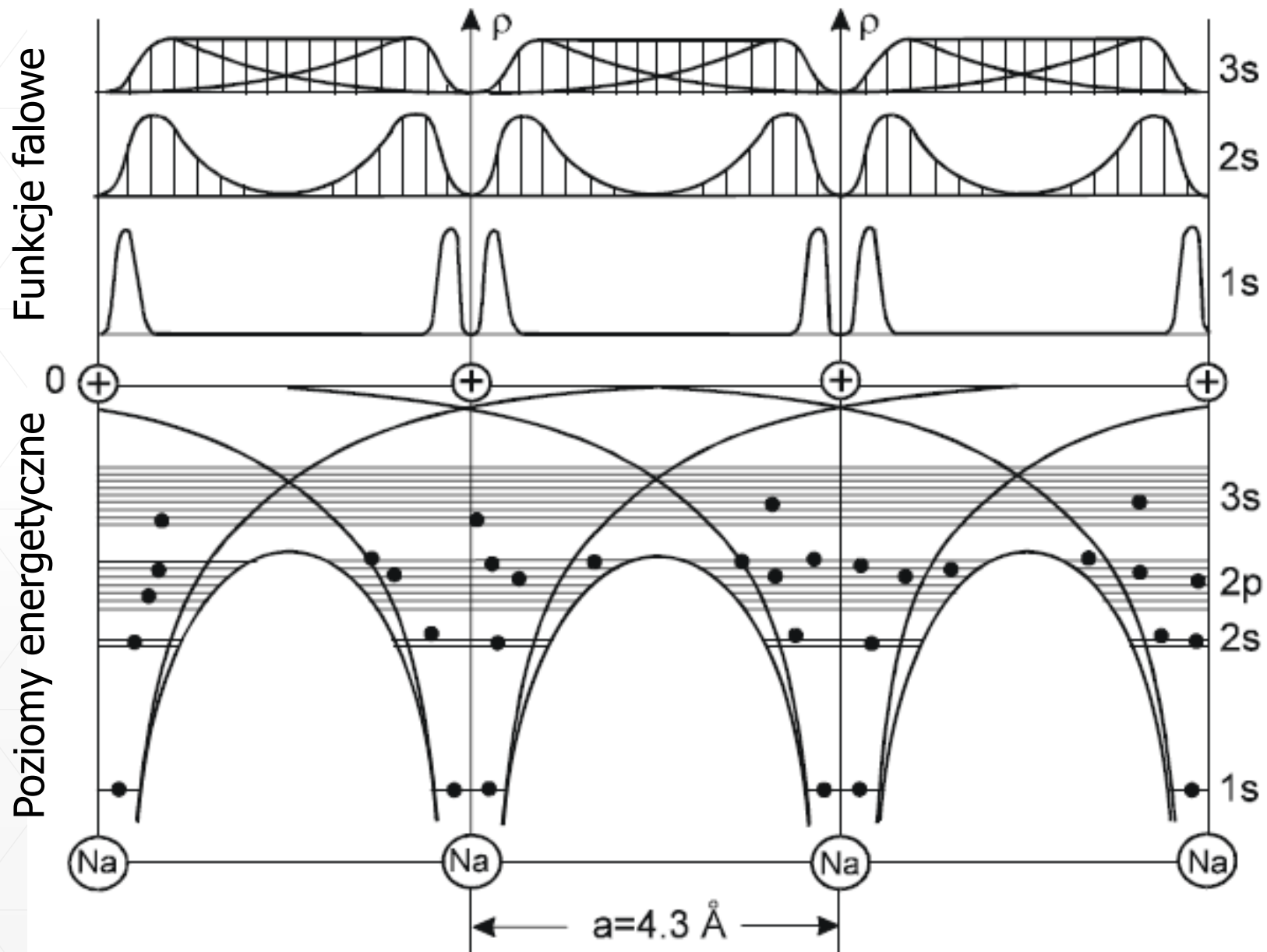


Powstawanie pasm w modelu elektronów silnie związanych

- jako punkt wyjścia przyjmujemy funkcje falowe oraz $(2l + 1)$ -krotnie zdegenerowane poziomy energetyczne pojedynczych atomów
- w wyniku zbliżania atomów następuje rozszczepienie poziomów w pasma i ewentualne przekrywanie (zlewanie)
- szerokość pasma zależy od przekrywania odpowiednich funkcji falowych
- głęboko leżące poziomy są nieznacznie poszerzone i zachowują swój atomowy charakter
- pasmo składa się z wielu podpoziomów, ale odległości między nimi są tak małe, że praktycznie nie ma możliwości ich rozróżnienia



Powstawanie pasm, kryształ sodu

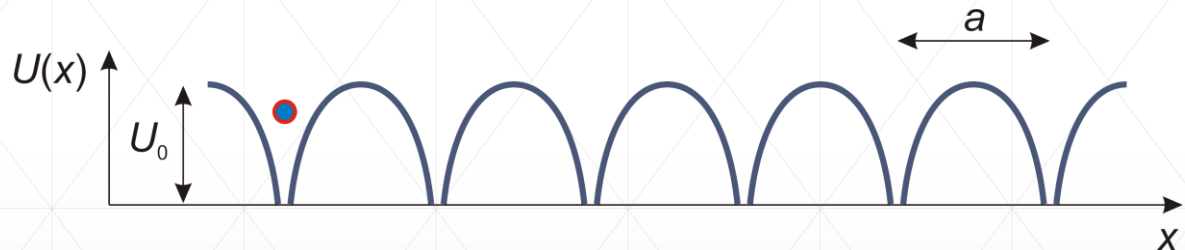


Model elektronów słabo związanych

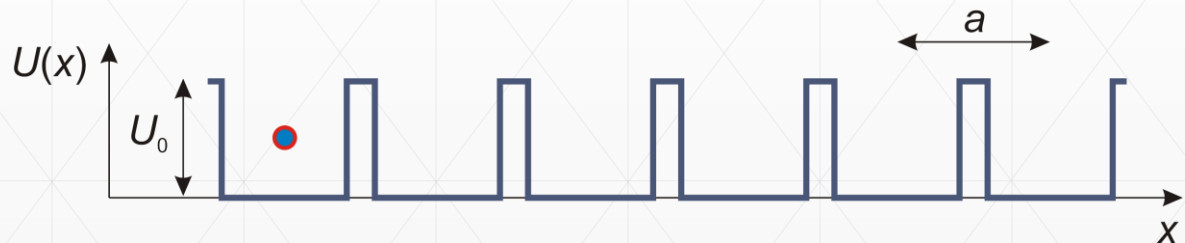
Przyjmijmy, że pojedynczy elektron porusza się w przypadkowym polu wytworzonym przez pozostałe elektrony, przy czym pole to jest niezależne od chwilowego położenia rozpatrywanego elektronu – **przybliżenie jednoelektronowe**

Ruch elektronu można opisać równaniem Schrödingera:
$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)]\Psi$$

Potencjał rzeczywisty w kryształach



Liniowy model kryształu



Rozwiązanie równania Schrödingera dla tego przypadku nosi nazwę **funkcji Blocha** i ma postać:

$$\Psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}$$

gdzie $u_k(x)$ jest funkcją okresową o okresie równym stałej sieci a .

Model Kröniga-Penneya

Model Kröniga-Penneya – model słabego wiązania dla liniowego modelu kryształu (uproszczony jednowymiarowy model ciała stałego).

Rozważmy nieskończoną liczbę prostokątnych barier potencjalnych o szerokości b i wysokości U_0 . Studnia potencjału oddzielająca bariery ma szerokość a . W studni energia potencjału elektronu $U = 0$.

Ruch elektronu w takim polu opisuje równanie Schrödingera:

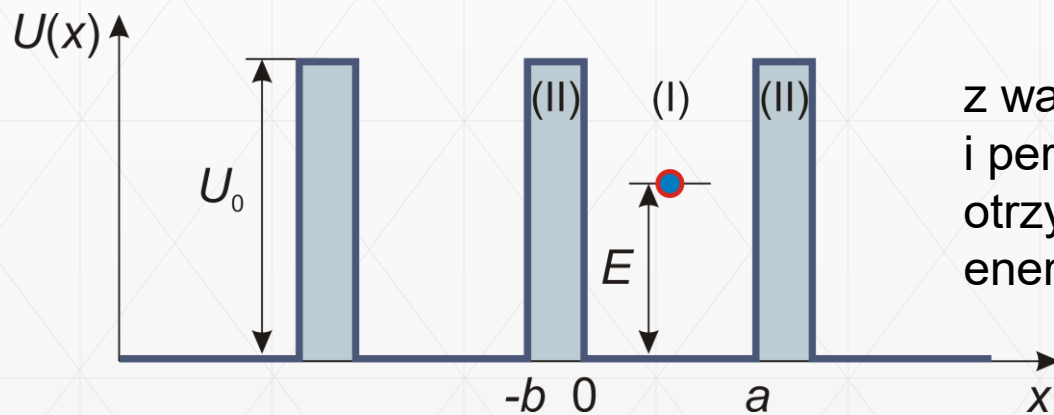
$$(I) \quad 0 \leq x \leq a, \quad U = 0 \quad \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$\Psi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)\Psi = 0$$

$$(II) \quad a < x < b, \quad U = U_0 \quad \beta = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar}$$

$$\Psi_2(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}$$



z warunku ciągłości funkcji falowej w $x = 0$ i periodyczności, $\Psi(-b) = \Psi(a)$ otrzymujemy zależność dyspersyjną energii elektronów od wektora falowego

$$E = f(k)$$

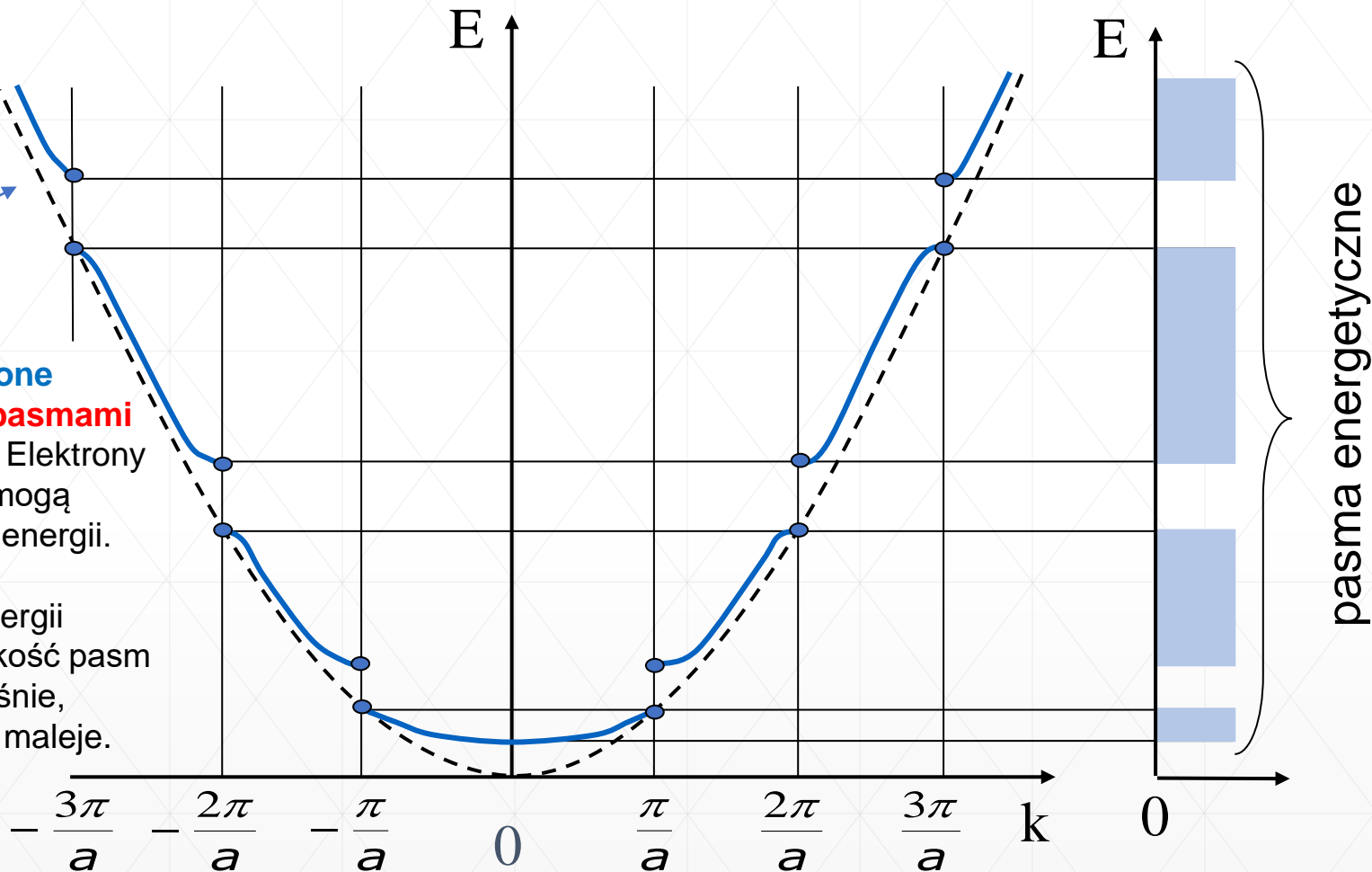
Zależność dyspersyjna $E(k)$

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

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

Pasma dozwolone są rozdzielone **pasмами wzbronionymi**. Elektrony w atomach nie mogą posiadać takich energii.

Ze wzrostem energii elektronu szerokość pasm dozwolonych rośnie, a wzbronionych maleje.



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

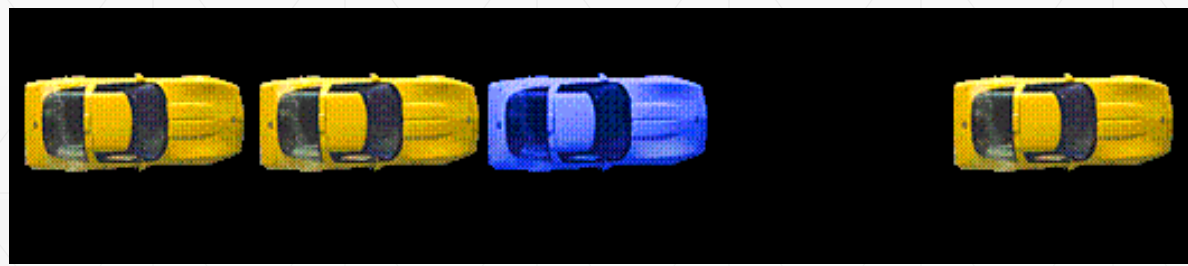
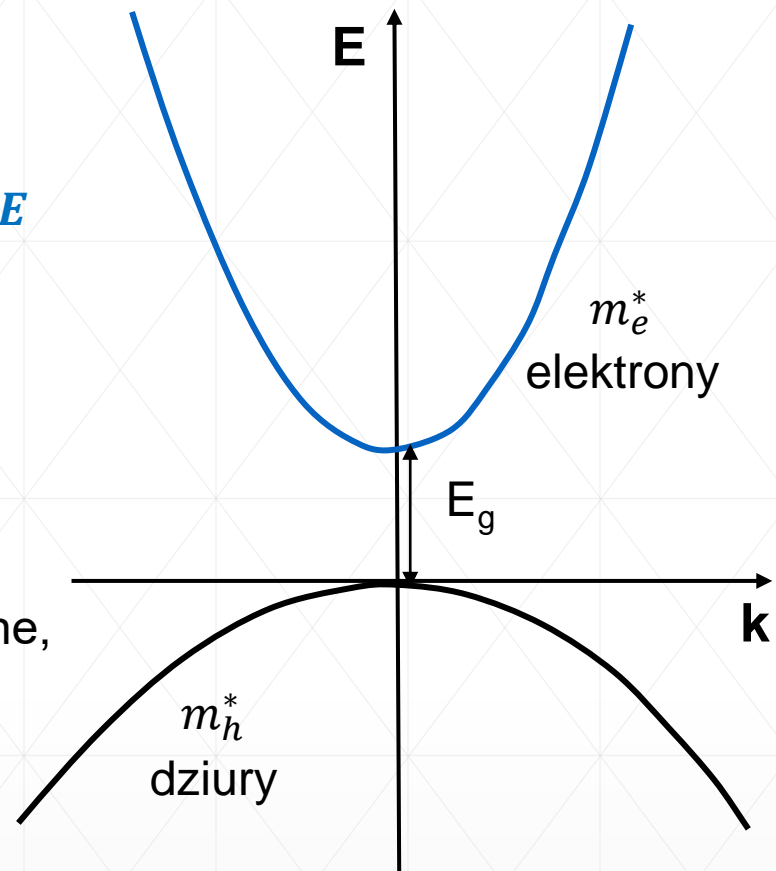
Masa efektywna, pojęcie dziury

W przybliżeniu zależność dyspersyjna energii E od liczby falowej k jest parabolą. Odwrotność drugiej pochodnej energii po wektorze k jest proporcjonalna do masy elektronu i nazywana jest **masą efektywną**.

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

Pojęcie masy efektywnej ma znaczenie fizyczne, gdyż wyraża wpływ periodycznego potencjału sieci na dynamikę elektronu.

Dla pasma walencyjnego masa efektywna elektronu jest ujemna dlatego wygodniej jest wprowadzić pojęcie **dziury** (pustego miejsca po elektronie) h (hole) o dodatnim ładunku $+e$ i dodatniej masie $m_h^* = -m_e^*$.



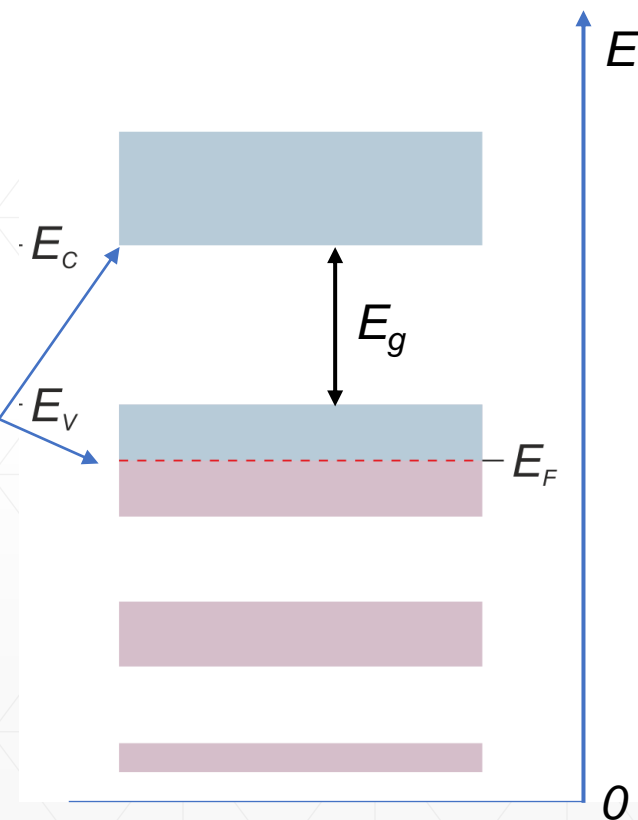
Zapełnianie pasm przez elektrony

W temperaturze zera bezwzględnego ($T = 0 \text{ K}$) elektrony zajmują kolejno poziomy o możliwie najmniejszej energii aż do pewnej energii maksymalnej zależnej od koncentracji (ilości) elektronów.

Najwyżej obsadzony poziom w paśmie w temperaturze 0 K nazywamy **poziomem Fermiego**, a odpowiadającą mu energię - **energiją Fermiego**.

Najwyższe, całkowicie lub częściowo wypełnione elektronami pasmo dozwolone to **pasmo walencyjne** (pasmo, na które rozszczepia się atomowy poziom walencyjny), a kolejne wyższe nazywamy **pasmem przewodnictwa**.

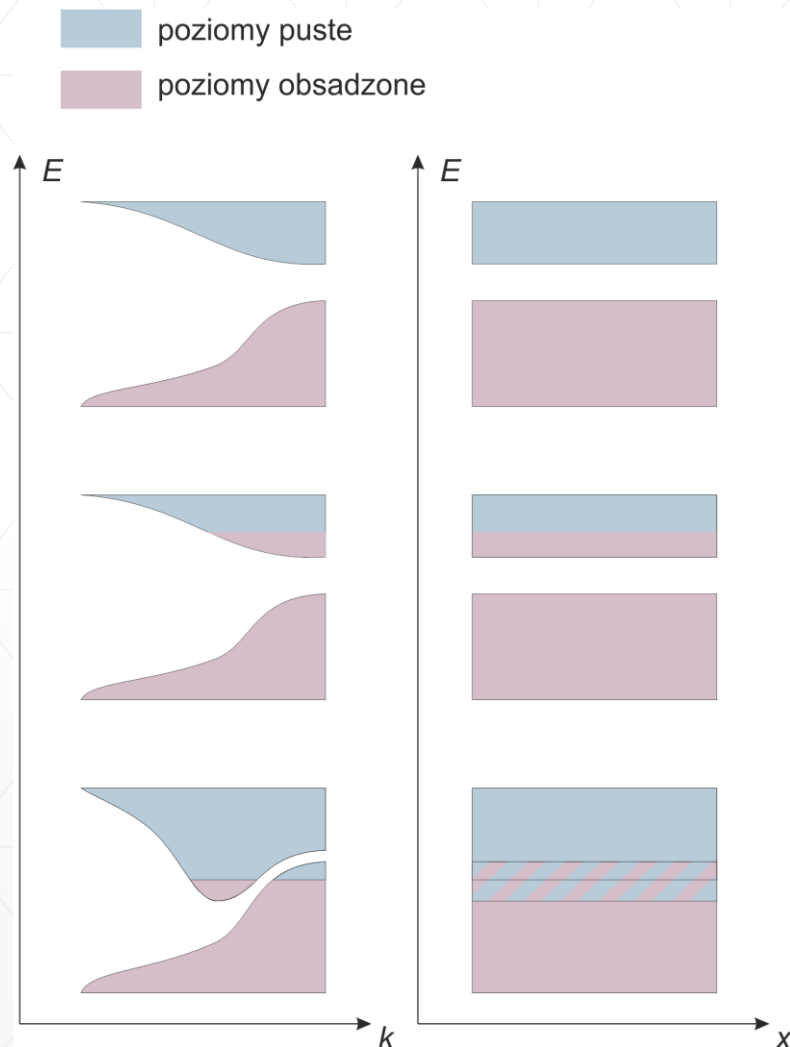
Poszczególne pasma energetyczne oddzielone są od siebie pasmem wzbronionym – **przerwą energetyczną E_g** .



Podział ciał stałych

Pod względem charakteru zapełnienia pasm przez elektrony możemy podzielić wszystkie ciała na trzy grupy:

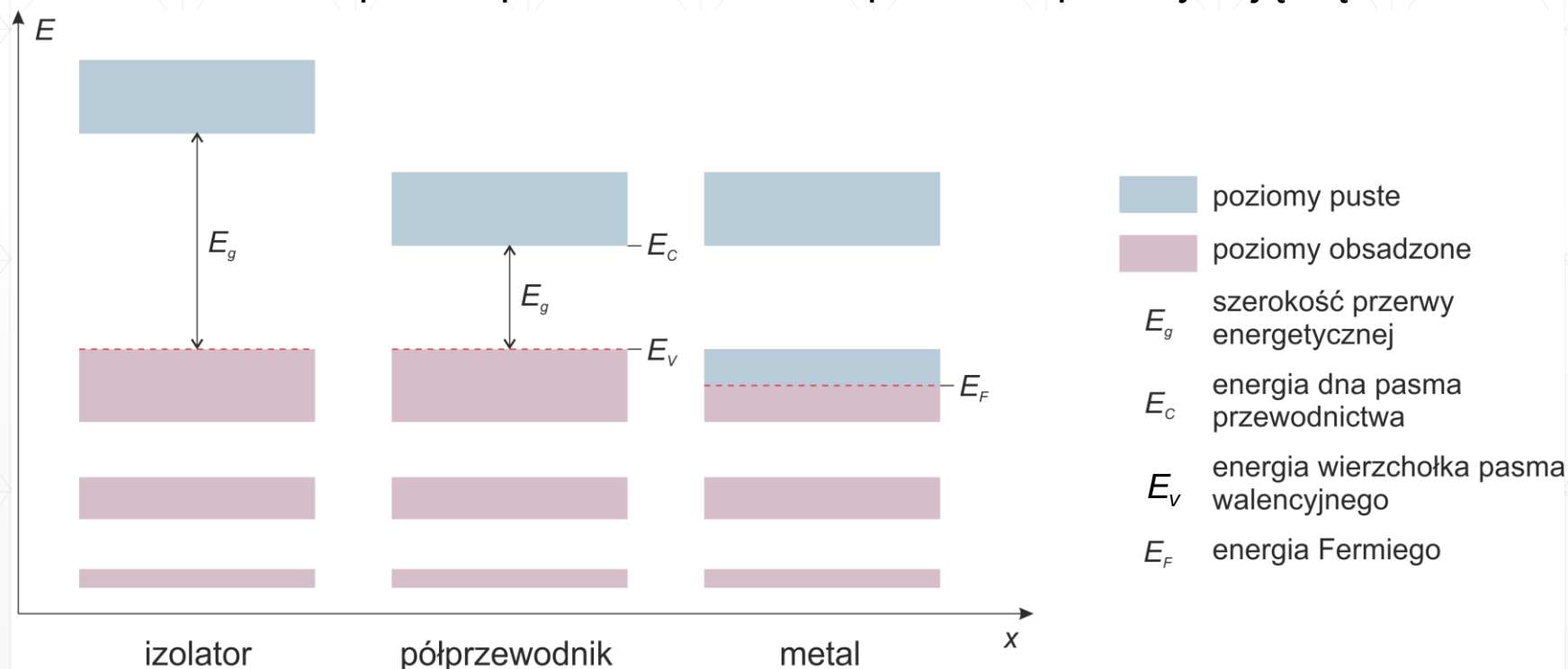
- **izolatory i półprzewodniki** – niższe pasma całkowicie zapełnione, wyższe poczynając od pewnego, całkowicie puste;
- **metale proste** – nad całkowicie zapełnionymi pasmami istnieje zapełnione częściowo pasmo walencyjne
- **metale z pasmami nakładającymi się** – najwyższe całkowicie zapełnione pasmo, zachodzi na położone nad nim najniższe pasmo puste, wtedy oba zapełniają się częściowo (pasmo przewodnictwa i walencyjne przekrywają się).



Podział ciał stałych

W zależności od wartości przerwy energetycznej ciała stałe dzielimy na:

- **izolatory** – przerwa energetyczna jest większa od 3 eV (wartość umowna);
- **półprzewodniki** – przerwa energetyczna nie przekracza 3 eV;
- **przewodniki (metale)**, w których dno pasmo walencyjnego styka się z wierzchołkiem pasma przewodnictwa lub pasma te przekrywają się.



Izolatory

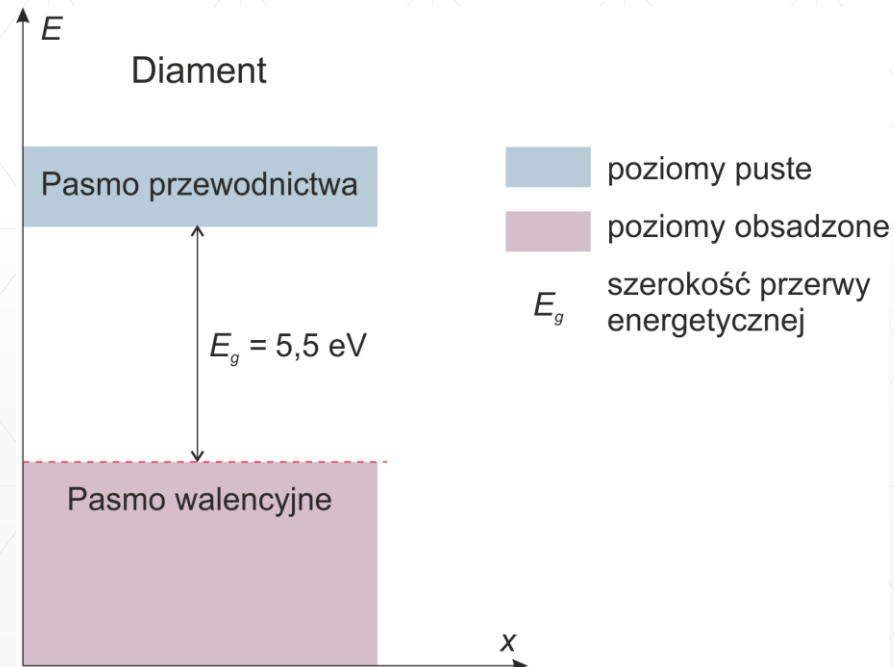
W temperaturze zera bezwzględnego ($T = 0 \text{ K}$) w izolatorach najwyższe pasmo zawierające elektrony (pasmo walencyjne) jest całkowicie wypełnione, a następnne – pasmo przewodnictwa całkowicie puste.

Zakaz Pauliego zabrania elektronom zajmować obsadzone stany. Tak więc elektrony w wypełnionych pasmach izolatora nie mają dokąd przejść.

Przerwa energetyczna jest tak duża (kilkaset razy większa niż średnia energia termiczna cząstki swobodnej w temperaturze pokojowej), że właściwie żaden elektron nie jest w stanie jej pokonać.

W diamencie energia ta jest równa $5,5 \text{ eV}$, a kT dla 300 K wynosi $0,026 \text{ eV}$.

Stąd słabe przewodnictwo elektryczne i cieplne izolatorów.



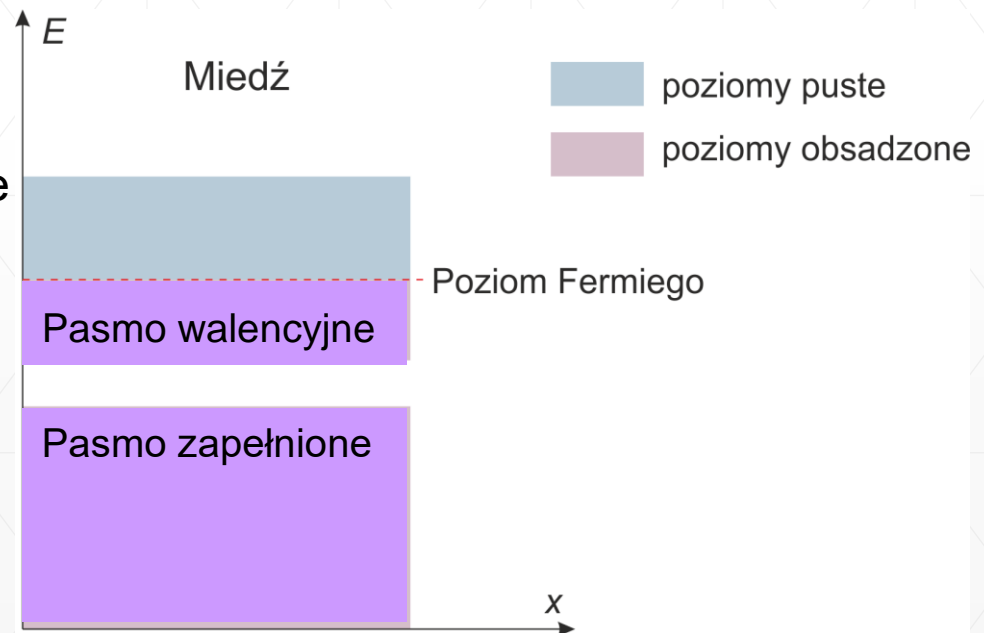
Przewodniki

Poziom Fermiego znajduje się w pobliżu połowy walencyjnego pasma energetycznego. Istnieje zatem wiele nieobsadzonych stanów o zbliżonych energiach, do których mogą przejść elektrony.

Po przyłożeniu do metalu różnicy potencjału energia elektronów z łatwością wzrasta, gdyż mogą one przejść do wyższych stanów energetycznych istniejących w tym paśmie. Przewodnik zaczyna przewodzić prąd.

Prędkość elektronu z poziomu Fermiego zwana jest prędkością Fermiego. Dla miedzi wynosi ona 1.6×10^6 m/s. Fakt ten obala pogląd, że w temperaturze zera bezwzględnego ustaje wszelki ruch elektronów.

Tylko dzięki zakazowi Pauliego elektrony są gęsto upakowane w częściowo wypełnionym paśmie walencyjnym.



Półprzewodniki samoistne

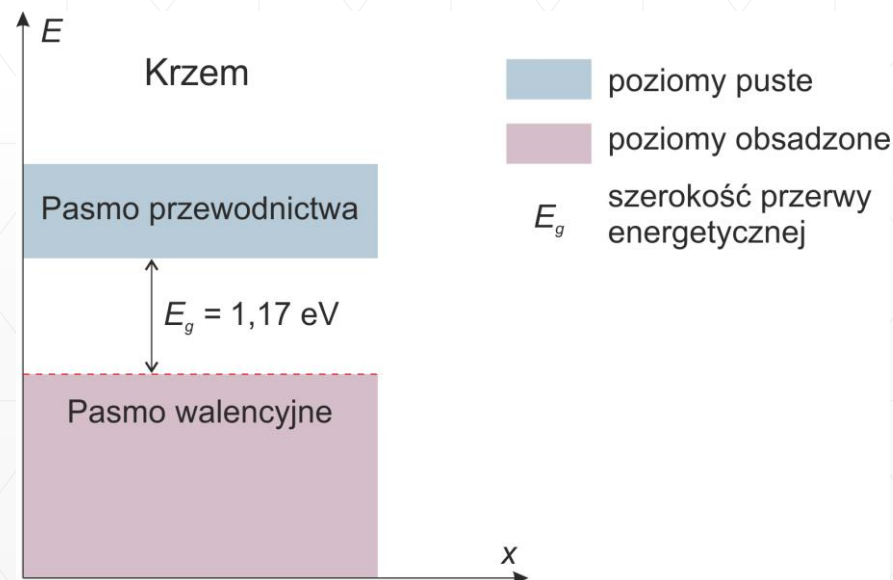
W półprzewodniku wypełnienie pasm jest podobne jak w przypadku izolatorów, jednak przerwa energetyczna jest niewielka. Dla krzemu wynosi ona 1,17 eV.

W wyższych temperaturach drgania termiczne pozwalają pewnej liczbie n elektronów pokonać przerwę energetyczną i przejść do pasma przewodnictwa. W paśmie walencyjnym pozostawiają one tyle samo nieobsadzonych stanów energetycznych, zwanych **dziurami**.

Zarówno elektrony w paśmie przewodnictwa, jak i dziury w paśmie walencyjnym są nośnikami ładunku.

Półprzewodniki samoistne charakteryzują się doskonałą strukturą krystaliczną, bez obcych atomów i defektów strukturalnych.

$$n = p$$

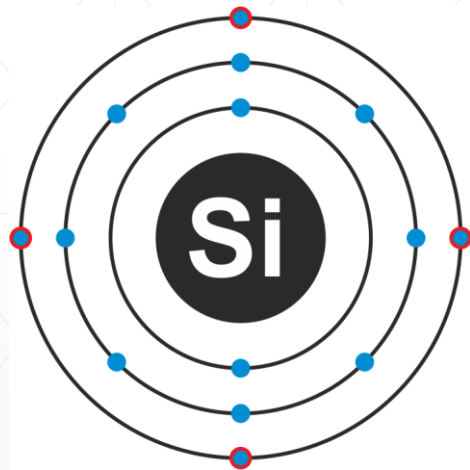


Półprzewodniki samoistne

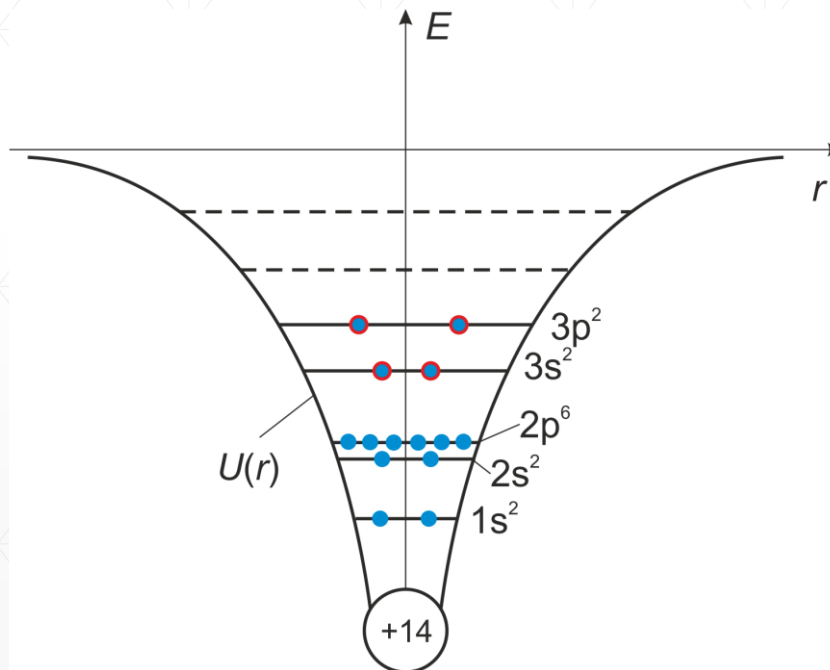
Si ($Z = 14$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$



Zamknięte powłoki **K** i **L**: **Ne** ($Z = 10$): $1s^2 2s^2 2p^6$ + 4 elektrony walencyjne na powłoce **M** (2 w stanie **s** i 2 w stanie **p**): $3s^2 3p^2 = [\text{Ne}]3s^2 3p^2$



Model atomu krzemu



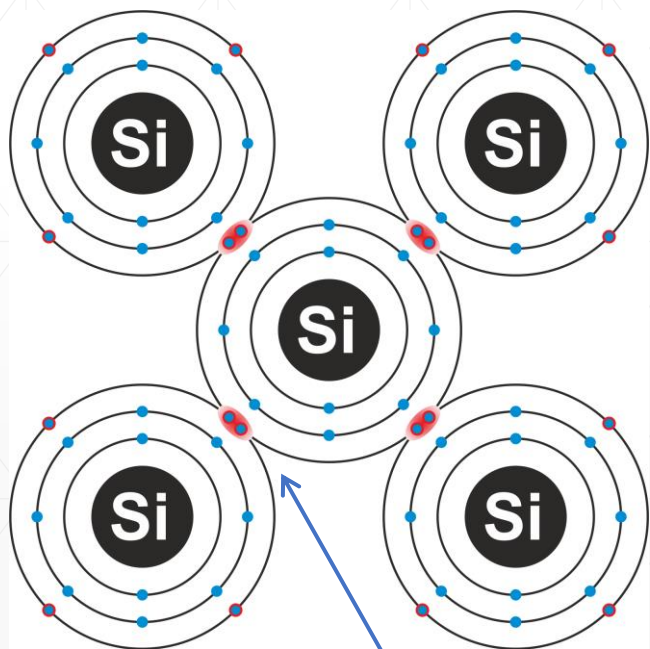
Poziomy energetyczne w pojedynczym atomie

Półprzewodniki samoistne

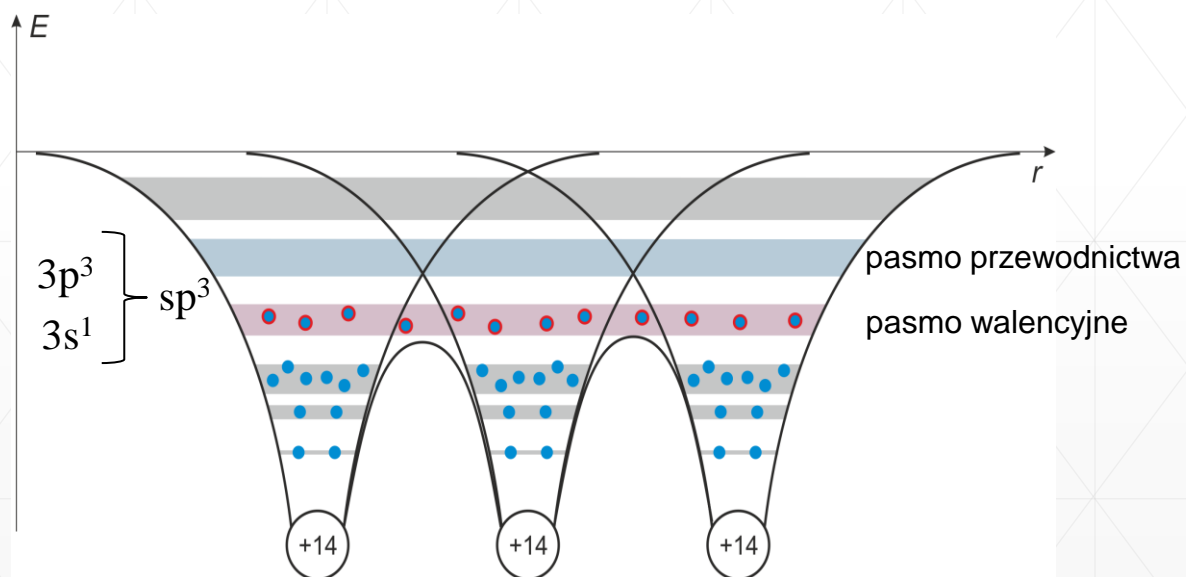
W kryształe krzemu w wyniku hybrydyzacji orbitali sp^3 poziomy $3s^1$ i $3p^3$ rozszczepiają się na dwa pasma oddzielone przerwą energetyczną.

Każdy atom krzemu oddziałuje bezpośrednio z czterema najbliższymi sąsiadami.

Funkcje falowe elektronów w paśmie powyżej bariery potencjału zachodzą na siebie tworząc chmurę o prawie równomiernej gęstości, a to oznacza stan pełnego **uwspólnienia elektronów walencyjnych**.



Elektrony tworzące wiązanie kowalencyjne

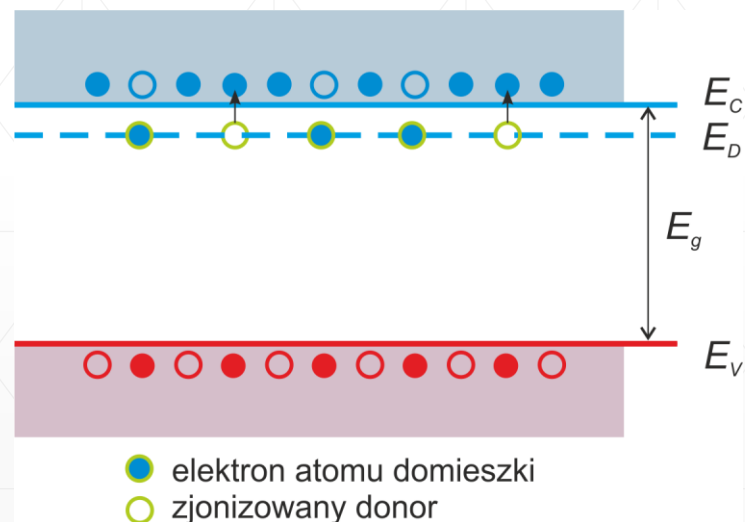
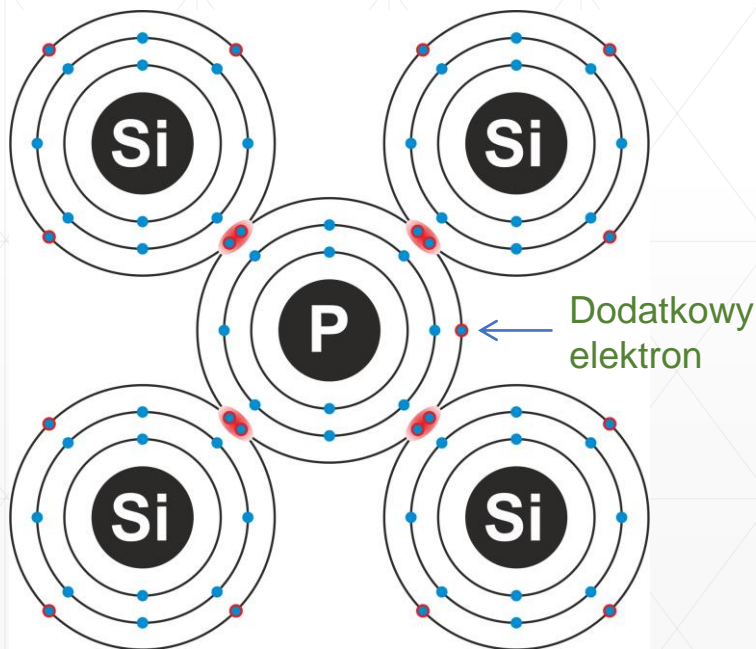


Model energetyczny kryształu krzemu

Półprzewodniki typu n

Krzem + domieszka donorowa: P, As, Sb (V grupa)

W sieci krystalicznej atom fosforu zajmuje miejsce jednego z atomów krzemu, z tym, że fosfor ma nie cztery, ale pięć elektronów walencyjnych, zatem w komórce elementarnej kryształu Si pojawia się dodatkowy elektron.

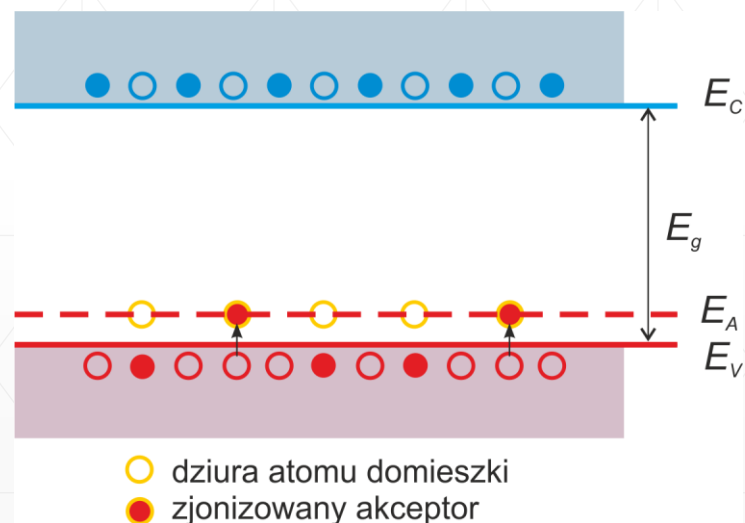
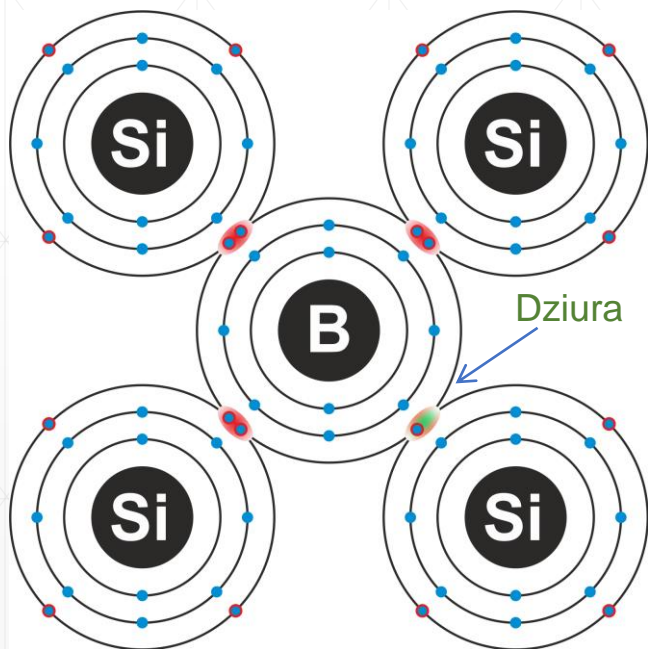


Przewodnictwo elektronowe

Półprzewodniki typu p

Krzem + domieszka akceptorowa: B, Ga, In (III grupa)

Podobnie jak w przypadku fosforu, atom boru zajmuje w krysztale miejsce atomu krzemu, przy czym atom boru ma trzy elektrony walencyjne. W krysztale tym pojawia się więc dodatkowa dziura – brak elektronu.



Przewodnictwo dziurowe

Podsumowanie

- **Sieć krystaliczna**, budowa, elementy symetrii, rodzaje
- **Sieć realna** – defekty, domieszki, drgania sieci
- **Pasma energetyczne** – podział ciał stałych
- **Masa efektywna elektronów i dziur**
- **Półprzewodniki samoistne i domieszkowe**



Dziękuję za uwagę