

## Koncepcja masy efektywnej

- swobodne elektrony

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right)$$

krzywizna  $E(k)$  określa „masę” cząstek

- elektrony prawie swobodne

- na dnie pasma „masa” jest dodatnia, ale niekoniecznie = masie swobodnego elektronu  $m_0$  (!)

na dnie (lub w szczycie) pasma – pasmo jest paraboliczne, ale „masa” wyznaczona z krzywizny niekoniecznie =  $m_0$

ta masa to „masa efektywna”  $m^*$

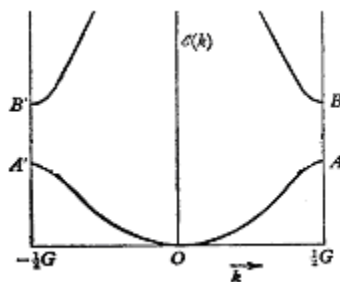
pasmo paraboliczne – tzn. traktujemy elektrony jako swobodne – „kwazi-swobodne” - nazywamy je [kwazicząstkami](#)

*(efekt sieci krystalicznej ukryty jest w masie efektywnej swobodnych kwazicząstek)*

- w szczycie pasma „masa” jest  $< 0$
- w punkcie przegięcia  $E(k)$  „masa” może być  $= 0$

## Koncepcja dziury

Sumaryczny wektor falowy w pasmie  $\sum \vec{k} = 0$



w większości półprzewodników

- pasmo walencyjne ma szczyt (energii) dla  $k=0$

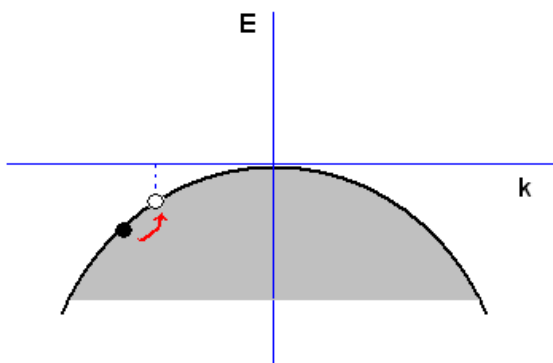
- pasmo przewodnictwa ma dno (energii) dla  $k=0$

jeśli z pasma walencyjnego usuniemy elektron o pędzie  $k_e$  to całkowity wektor falowy (pęd) układu wynosi  $-k_e$   
podobnie całkowity ładunek będzie  $+e$

taki „brak elektronu w zapełnionym paśmie” możemy traktować jak cząstkę o przeciwnym pędzie  $k_h = -k_e$  i przeciwnym ładunku

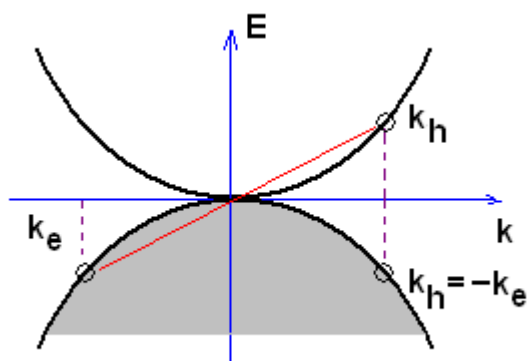
jednoelektronowe wzbudzenia w takim paśmie (do co raz wyższych energii) „wyglądają” jak „obniżanie” energii takiej cząstki

- taką kwazicząstkę nazywamy dziura



im „niżej energetycznie” leżał w paśmie walencyjnym usunięty elektron, tym większa jest energia układu – tzn. tym większa jest energia dziury (!)

w rzeczywistości pęd dziury to  $-k_e$  i jeśli przy wzbudzeniach jej energia rośnie to pasmo dziurowe będzie wyglądało tak:



widać, że krzywizna pasma „dziurowego” jest przeciwna do krzywizny pasma walencyjnego, zatem

(nie mylić pasma dziurowego z pasmem walencyjnym !)

masa efektywna dziury :  $m_h^* = -m_e^*$

**zapełnione pasmo ma całkowity spin = 0**

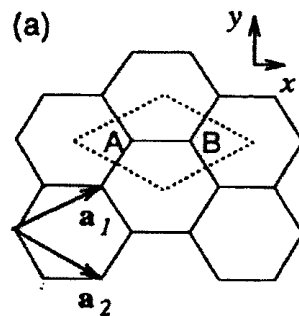
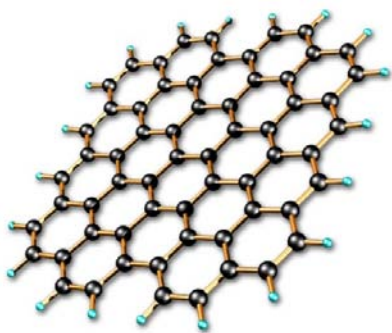
(wszystkie stany jednoelektronowe są zapełnione parami elektronów o spinach  $s=+1/2$  i  $s=-1/2$  )

- jeśli w zapełnionym pasmie N-ty elektron ma spin  $s$ , to spin odpowiadającej dziury jest  $-s$

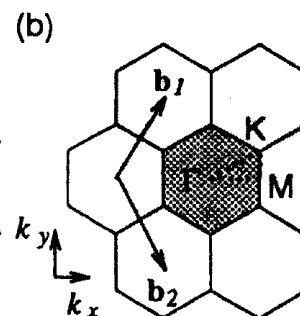
podobna analogia istnieje dla pasma o  $N$ -n elektronach, tzn. o  $n$  dziurach

Wróćmy jeszcze raz do TB i rozważmy

grafit (grafen) - przybliżenie  $\pi$ -elektronowe – sieć 2D



sieć prosta



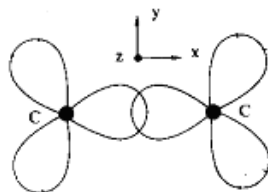
sieć odwrotna

sześciokątna sieć grafitu to sieć rombowa Bravais z dwoma (2) atomami (takimi samymi) węgla w bazie

C –  $1s^2, 2s^2 2p^2$

elektrony powłoki  $n=2$  biorą udział w wiązaniu

hybrydyzacja  $sp^2$  - 3 orbitale zhybrydowane ( $120^\circ$ )



+ jeden orbital  $p_z$  -

(orbital  $p_z$  prostopadły do płaszczyzny rysunku)

**elektrony obsadzające ten orbital decydują o własnościach fizycznych i chemicznych grafitu**  
(najwyższe energetycznie – najslabiej związane z jądrami – najbardziej „zewnetrzne”)

**elementarne wektory sieci prostej (definiujące kom. element.)**  
(w bazie kartezjańskiej X,Y)

$$a_1 = \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right], \quad a_2 = \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right]$$

$$a = |a_i| = a_{c-c} (3)^{1/2}$$

**najbliżsi sąsiedzi dla danego atomu to:**

$$\mathbf{R}_1 = [a/\sqrt{3}, 0], \quad \mathbf{R}_2 = [-a/(2\sqrt{3}), a/2], \quad \mathbf{R}_3 = [-a/(2\sqrt{3}), -a/2]$$

**element macierzowy hamiltonianu pomiędzy orbitalami  $p_z$  na sąsiednich atomach oznaczmy jako  $t$**

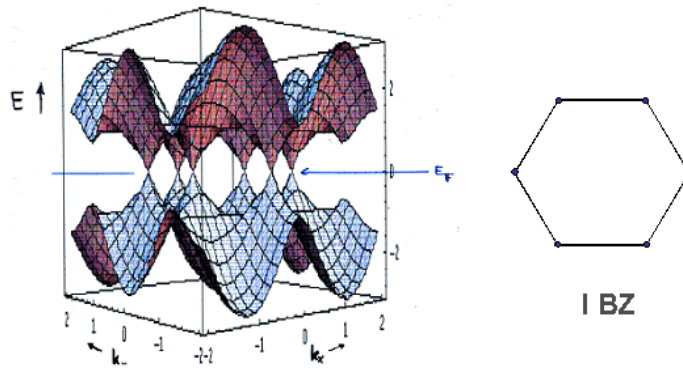
**element węzłowy oznaczmy jako  $\varepsilon$**

$$(\mathbf{H}(k) - \mathbf{E}) \varphi = \mathbf{S} \varphi \quad - \text{ jest macierzą } 2 \times 2$$

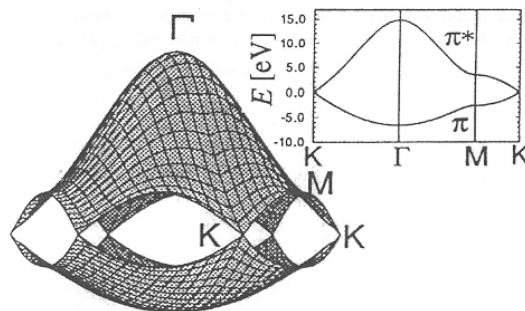
**rozwiązując zagadnienie własne**

zaniedbując macierz nakrywania orbitali  $p_z$  na sąsiednich węzłach ( $s=0$ )  
i kładąc  $\varepsilon = 0$  (skalowanie energii,  $\varepsilon$  pojawia się tylko na elementach diagonalnych)

$$E(\mathbf{k}) = \pm t \left[ 1 + 4 \cos(\sqrt{3} k_x a / 2) \cos(k_y a / 2) + 4 \cos^2(k_y a / 2) \right]^{1/2}$$



a dla  $S \neq 0$  :



- mamy teraz 2 pasma (+/- )  
 łatwo zauważyć, że w 6-ciu punktach K IBZ, przerwa wynosi 0,
- każdy atom dostarcza 1 el.  $p_z$
  - 2 elektrony na komórkę elementarną
  - ze względu na spin, tylko dolne pasmo jest wypełnione

zatem grafit to **semimetal** (półmetal)

**ważne:**

w odróżnieniu od zwykłych półprzewodników,  $E(k)$  zmienia się liniowo !  
 $E(k)$  przypomina zależność dla tzw. relatywistycznych, bezmasowych cząstek Diraca, prędkość na poziomie Fermiego  $V \sim 10^6$  m/s.

Metale, półprzewodniki samoistne i domieszkowane

Koncentracja swobodnych nośników  
 (elektronów przewodnictwa) w metalach:

**potas – K** – konfiguracja  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

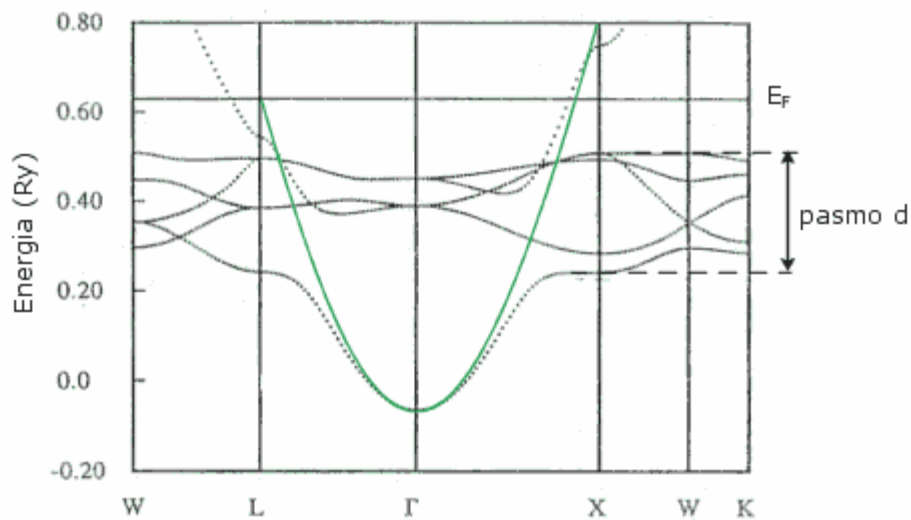
pasmo przewodnictwa ze stanu  $4s$  - wypełnione do połowy – metal

odległość między atomami  $\sim 0.3 \text{ nm} \Rightarrow$   
1 atom (lub elektron przewodnictwa) na  $0.2 \text{ nm}^3$

koncentracja  $\sim 2 \times 10^{22} \text{ el./cm}^3$

miedź – Cu –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

pasmo pochodzące od orbitali d - pokrywa się z pasmem s



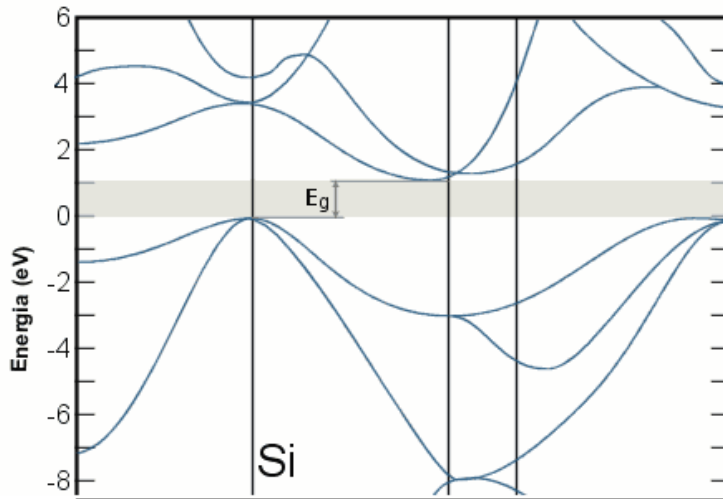
**Rys. 4.5.** Relacja  $E(k)$  dla miedzi wzdłuż wybranych odcinków w strefie Brillouina. Kolorowa parabola przedstawia, dla porównania,  $E(k)$  dla elektronów w pustej przestrzeni. (Oznaczenia punktów W, L,  $\Gamma$ , X, K wyjaśnia **rys. 3.2**).

$\Rightarrow$  więcej elektronów w pasmie przewodnictwa

koncentracja  $\sim 10 \times$  większa, tzn.  $\sim 10^{22}$

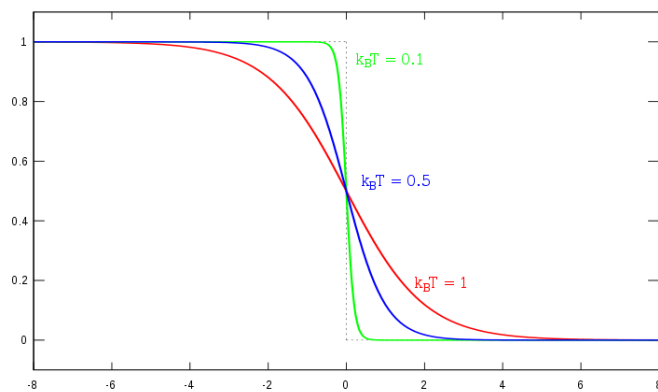
### Półprzewodniki samoistne

Np. krzem, Si :

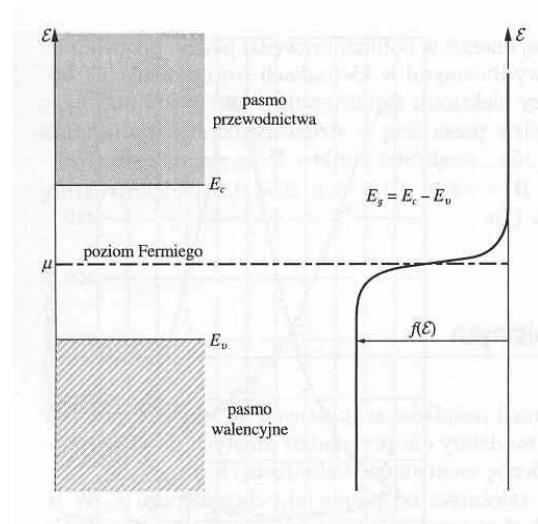


w  $T=0K$  pasmo przewodnictwa (CB) nieobsadzone  
w  $T \neq 0$  obsadzenie na dnie CB zależy od stosunku  $E_g / k_B T$   
w temp. pokojowej  $k_B T \sim 30 \text{ meV}$

o liczbie elektronów w CB decyduje głównie rozkład Fermiego-Diraca  
oraz możliwość wzbudzeń z VB do CB (drgania sieci – fonony)



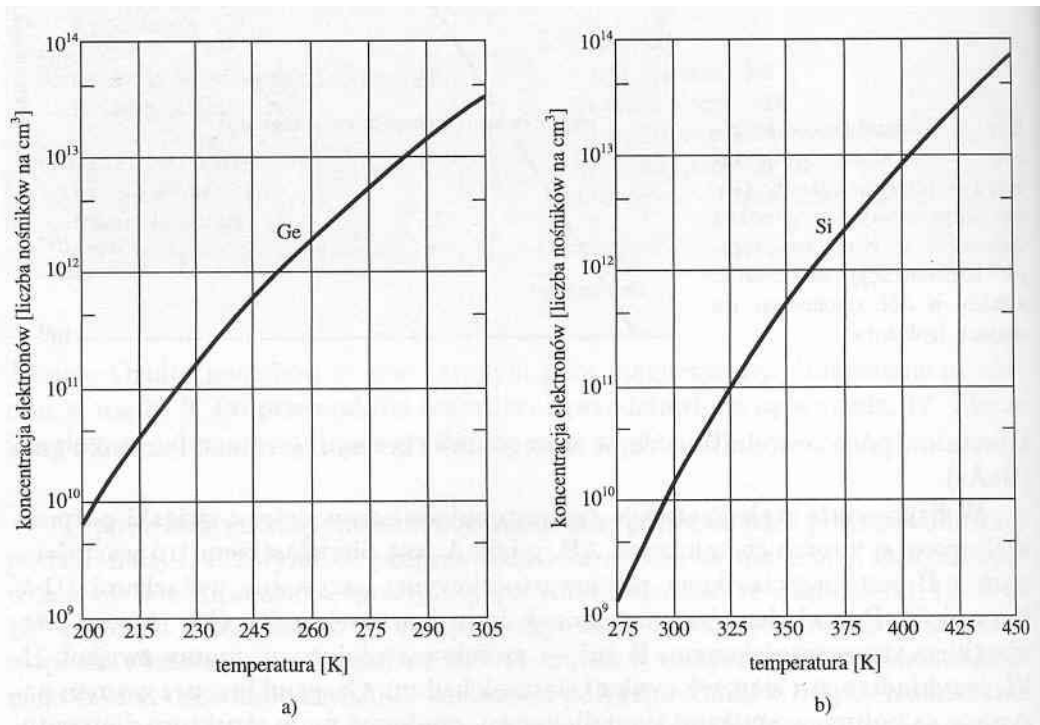
Na osi poziomej  $(E - E_F) / kT$ , zaś pionowej  $f$ .



C.Kittel, WFCS,

Si :  $E_g = 1.1 \text{ eV}$  ,

Ge :  $E_g = 0.7 \text{ eV}$



c. Kittel, WFCS

- **Położenie poziomu Fermiego**

a. metal: energia najwyższego obsadzonego poziomu w temperaturze 0 K w CB;

b. półprzewodnik samoistny:

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{m_h}{m_e} \right) \quad (*)$$

(licząc od szczytu pasma walencyjnego;  $E_g$  – szerokość przerwy;  $m_{e/h}$  - masy elektronów/dziur )

ale tak jest tylko w najprostszym modelu

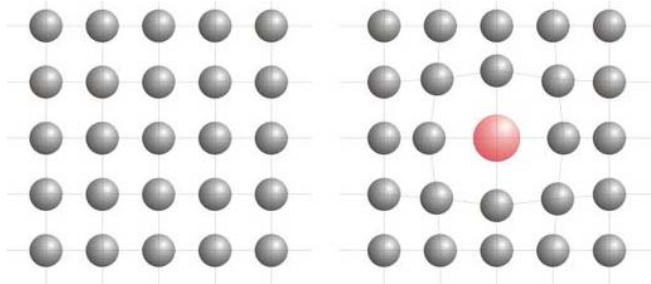
- CB i VB niezdegenerowane i opisane najprostszym modelem  $n(E)$

w rzeczywistości VB jest na ogół zdegenerowane, każde z pasm (i) składających się na VB ma inną gęstość  $n_i(E)$

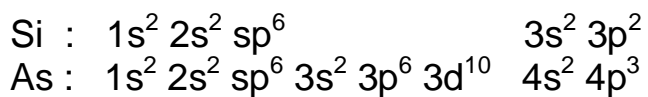


### c. przewodniki domieszkowane (niesamoistne):

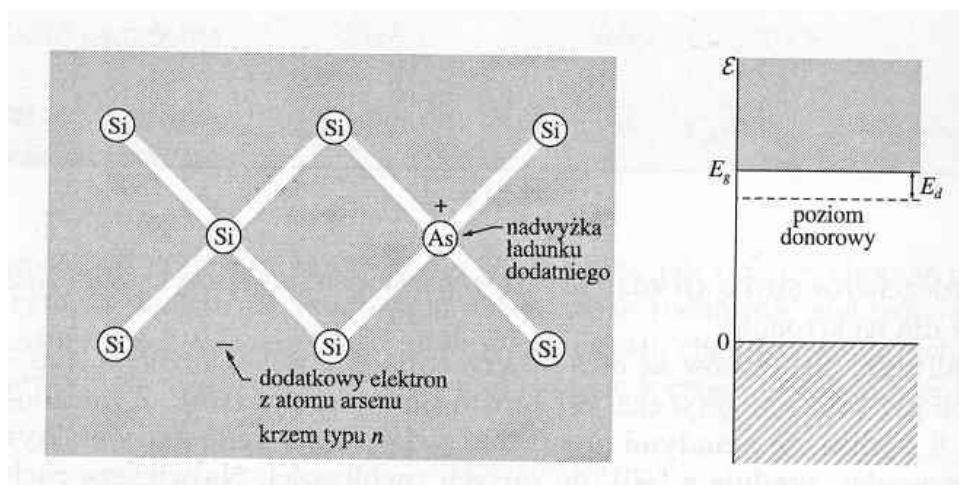
Domieszki



### Si domieszkowane As



+ 1 proton + 1 elektron - związany na protonie  
(podobnie jak elektron w wodorze) ale w materiale Si



C. Kittel, WFCS

to jest domieszka **donorowa**

obliczmy energię wiązania tego dodatkowego elektronu

przyjmując zero energii na dnie pasma przewodnictwa  
równanie na funkcję obwiedni dla izotropowego pojedynczego pasma  
i słabego potencjału jonu domieszki:

$$\left[ \frac{p^2}{2m^*} - \frac{e^2}{\kappa r} \right] \chi(\vec{r}) = E \chi(\vec{r})$$

domieszka wodoropodobna; dno pasma = próg jonizacji (dno continuum)

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{m^* e^4}{\kappa^2 \hbar^2 n^2} \quad \chi_1(r) \propto e^{-r/a_0} \quad \text{energia wiązania:}$$

wodór

$m^* = 1$ ,  $\kappa$  – stała dielektryczna próżni = 1,  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$  ( -1/2 w j.at.)

półprzewodnik

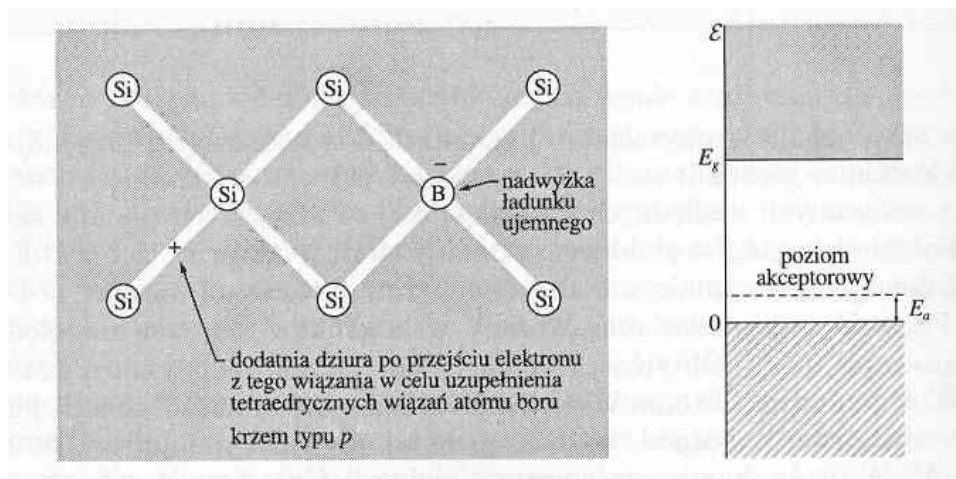
$m^* \approx 0.1$ ,  $\kappa \approx 10$ ,  $E_1 \approx -13.6 \text{ meV} \approx -0.014 \text{ eV}$       **plytkie**

w porównaniu do przerwy  $\sim 1 \text{ eV}$

promień orbity Bohra (wodór  $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ ):  
dla domieszki

$$a_0^* = \frac{\kappa \hbar^2}{m^* e^2} = 53 \text{ \AA}$$

Domieszki **akceptorowe**



c. Kittel, WFCS

w odróżnieniu od poziomów donorowych,  
poziomy akceptorowe są w  $T=0$  nieobsadzone

## Przewodnictwo

Metale	-	elektronowe
Półprzewodniki samoistne	-	elektronowe i dziurowe
Półprzewodniki niesamoistne		
donorowe	-	elektronowe
akceptorowe	-	dziurowe

Uwaga:

elektrony obsadzające poziomy donorowe lub dziurowe nie biorą udziału w przewodnictwie, gdyż są to poziomy – stany zlokalizowane

## Ekscytony

Po wzbudzeniu elektronu z VB do CB mamy:

- elektron kwaziswobodny
- dziurę kwaziswobodną (o energii z zakresu VB)

te dwie „kwazicząstki” mogą oddziaływać kulombowsko, mogą się związać – energia wiązania i promień orbity podobnie jak dla domieszek

ekscytony Motta-Wanniera - zdelokalizowane  
ekscytony Frenkla - zlokalizowane