

Właściwości magnetyczne ciał stałych

Podstawowe pojęcia:

Diamagnetyzm - zjawisko polegające na indukcji w ciele stałym znajdującym się w zewnętrznym polu magnetycznym - pola przeciwnego do pola zewnętrznego;

przyczyną diamagnetyzmu jest oddziaływanie zewnętrznego pola magnetycznego z orbitalnym momentem magnetycznym (wynikającym z ruchu elektronów po orbitach w atomach) co powoduje powstanie pola magnetycznego skierowanego przeciwnie do pola zewnętrznego.

diamagnetyzm występuje prawie we wszystkich materiałach, ale zwykle jest maskowany przez silniejszy paramagnetyzm.

Paramagnetyzm - zjawisko polegające na magnesowaniu się makroskopowego ciała w zewnętrznym polu magnetycznym w kierunku zgodnym z kierunkiem tego pola. Paramagnetyk, jest przyciągany przez magnes ale słabiej niż ferromagnetyk.

W normalnych warunkach i dla słabych pól, paramagnetyki wykazują liniową wielkość namagnesowania od zewnętrznego pola $M = \chi H$, χ - podatność magnetyczna;

Źródłem paramagnetyzmu jest ustawianie się spinów elektronów zgodnie z liniami pola zewnętrznego pola magnetycznego; dotyczy to ciał o niesparowanych elektronach.

Ferromagnetyzm – zjawisko spontanicznego (własnego) namagnesowania materii.

Antyferromagnetyzm – antyrównoległe (kompensujące się) porządkowanie momentów magnetycznych atomów w podsięciach struktury krystalicznej.

Ferrimagnetyzm – antyferromagnetyzm nie do końca skompensowany.

Elektron, atom, kryształ w polu magnetycznym

Pole magnetyczne (i nie tylko) w kwantowym równaniu Schrodingera pojawia się jako:

$$H = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} + V$$

gdzie A - potencjał pola, dla B , potencjał wektorowy

potencjał A nie jest zdefiniowany jednoznacznie, lecz z dokładnością do gradientu dowolnej funkcji skalarnej;

poza tym, może być różnie cechowany byleby $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$

dla pola $\mathbf{B} = (0,0,B)$ można wybrać tzw. cechowanie symetryczne:

$$\vec{A} = \left(-\frac{1}{2} yB, \frac{1}{2} xB, 0\right)$$

wówczas

$$H = \frac{p^2}{2m} + V + \frac{e^2 B^2}{8m} \rho^2 - \frac{eB}{2m} L_z = \frac{p_z^2}{2m} + V + H_{HO}^{2D} - \frac{eB}{2m} L_z \quad (\text{B2})$$

gdzie $\rho = x^2 + y^2$, H_{HO}^{2D} - hamiltonian oscylatora harm. w 2D
a L_z - z-owa składowa orbitalnego momentu pędu

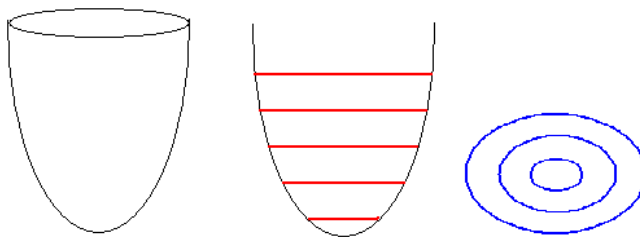
Definicja momentu magnetycznego

Klasyczna –

Iloczyn prądu indukowanego w pętli \times pole powierzchni pętli

Kwantowa – $\mu = -\frac{\partial E}{\partial B}$ - zmiana energii wywołana zmianą pola B

Człon H_{HO}^{2D} - wprowadza orbity i poziomy Landaua



(dotyczy ruchu swobodnego lub wymuszonego)

Diamagnetyzm –

wyraz kwadratowy w B daje

$\mu \sim -B$ - moment indukowany przeciwnie skierowany do pola B

... klasyczna interpretacja orbitalna – z momentem „sprzeciwiającym” się polu, które go wywołuje ...

Paramagnetyzm –

Stany elektronów w atomach numerowane n, l, m , gdzie m - liczba Kwantowa magnetyczna – numerująca wartości własne rzutu orbitalnego momentu pędu na oś Z, $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

Dla $B=0$ energie E nie zależą od m

W polu B - energie zależą od m - rozszczenie Zeemana

W ogólności, tzn. biorąc pod uwagę spin, s , elektronu, tylko całkowity moment pędu $\mathbf{J} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ jest zachowany, i wyraz w hamiltonianie proporcjonalny do B jest też \sim do J_z

z momentem pędu \mathbf{J} związany jest moment magnetyczny

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\mathbf{J}$$

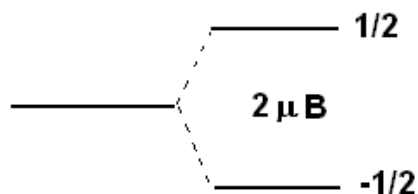
$\mu_B = e\hbar/2m$ - magneton Bohra, g – czynnik giromagnetyczny

w polu $B=B_z$

poziomy energetyczne dla danego l ulegają rozszczepieniu, a ich energia:

$$U = -\vec{\mu}\vec{B} = m_J g \mu_B B \quad (5)$$

np. dla poziomu dwukrotnie zdegenerowanego ($m_J = \pm 1/2$)



Jeśli dla $B=0$ poziom nie był całkowicie obsadzony, to dla $B \neq 0$ najpierw będą obsadzane poziomy atomowe (i powstające z nich pasma) z $m_J = -1/2$, odpowiadający rzut momentu magnetycznego na kierunek

poła jest dodatni (5) – tzn. w kierunku pola B - a to oznacza paramagnetyzm.

Uwaga:

Wartość momentu magnetycznego dla atomów (a w konsekwencji dla kryształów) jest określona przez wartość całkowitego momentu pędu J , a ten jest określony zgodnie z regułami Hunda:

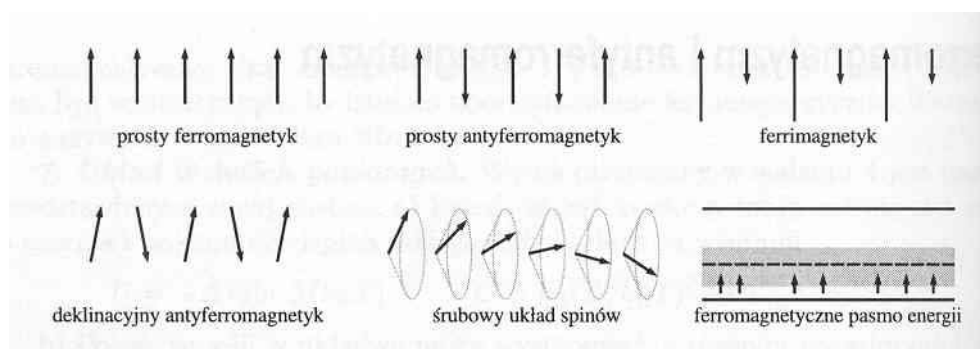
dla elektronów z danej powłoki, (n, l) – wiele orbitali ze względu na rzut spinu m_s i rzut m_l , a w konsekwencji ze względu na rzut wypadkowego – całkowitego momentu pędu m_J , elektrony będą obsadzać orbitale tak, że stan podstawowy (bez pola B)

1. max. wartość całkowitego S (dopuszczoną przez zasadę Pauliego)
2. max. L dopuszczone do tej wartości
3. wartość $J = |L - S|$ dla powłoki wypełnionej < niż do połowy,
wartość $J = |L + S|$ dla powłoki wypełnionej > niż do połowy,

W polu B będą kolejno wypełniane orbitale (stany w paśmie) od $m_J = -J, -J+1, \dots$, dając dla dużych J duży wkład paramagnetyczny

W ogólności obsadzenia będą zależne od temperatury (zgodnie z rozkładem Fermiego-Diraca)

Ferromagnetyzm



C.Kittel, WFCS

Energia wymiany

Różnicę energii elektrostatycznej układu 2 elektronów w zależności czy ich spiny (rzuty spinu na wybrany kierunek) są równoległe czy antyrównoległe nazywa się **energiją wymiany** można ją zapisać w postaci

$$U = -2JS_i S_j$$

ściślej – wartość średnia operatora U w danym stanie, który wyraża się przez iloczyn operatorów spinu, a te z kolei przez macierze Pauliego)

J - całka wymiany (w ogólności może zależeć od i, j)

opisuje kulombowskie przekrywanie funkcji orbitalnych i, j

- związana z antysemetrycznością funkcji falowej – zakazem Pauliego)

Model Heisenberga

opisuje układ oddziałujących spinów w polu magnetycznym,

- stosuje się tylko do opisu i wyjaśniania ferro- i anty-ferromagnetyzmu, czyli spontanicznego porządkowania spinów (i w efekcie momentów magnetycznych)

$$H = -\mu B \sum_n S_n - J \sum_{n,m} S_n S_m$$

druga suma, dla danego n przebiega tylko po najbliższych sąsiadach m

w kwantowomechanicznych obliczeniach dostajemy:

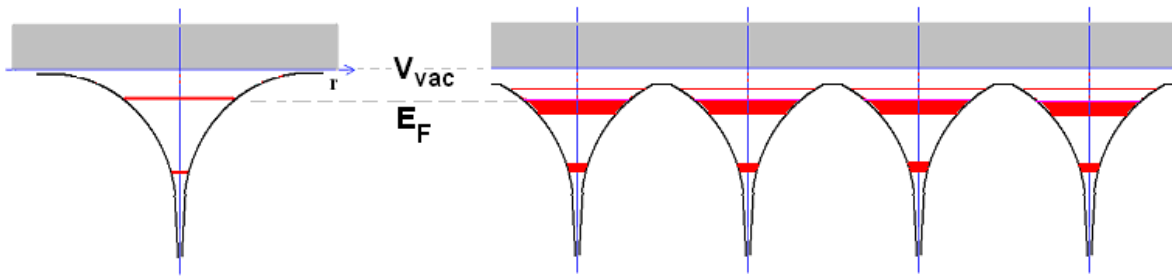
- dla $J > 0$ stan podstawowy, w którym spiny wszystkich atomów są równoległe,
- dla $J < 0$ stan podstawowy, w którym wszystkie spiny są antyrównoległe

Temperatura Curie: T_C – powyżej której znika stan ferromagnetyczny

Temperatura Neela: T_N - powyżej której znika stan antyferromagnetyczny

Fizyka złącz i międzypowierzchni

Poziom próżni – odpowiednik dna continuum (jonizacyjnego) dla atomu



Poziom Fermiego -

- metal: w $T=0K$ najwyższy energetycznie obsadzony poziom jednoelektronowy
- półprzewodnik samoistny (w przerwie energetycznej)
- półprzewodnik domieszkowany (blisko poziomów domieszkowych)

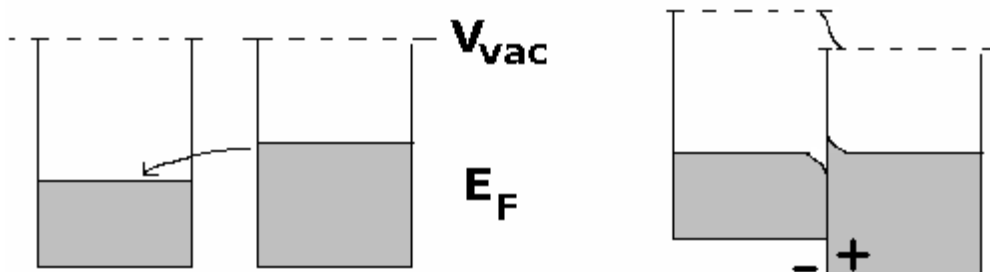
- Dwa różne ośrodki **przed połączeniem** (złącze w postaci idealnej płaszczyzny (prostopadłej do kier. Z))

Jedynym poziomem odniesienia jest poziom próżni

względem tego poziomu wyznaczone są

- potencjały jonizacyjne
 - powinowactwa elektronowe
 - położenie poziomów Fermiego
- po złączeniu ośrodków – powinno nastąpić wyrównanie poziomu Fermiego (teraz z definicji dla układu 2 ośrodków)

a) metale



przepływ swobodnych nośników aż do wyrównania E_F ;
może pojawić się skok potencjału na złączu

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)

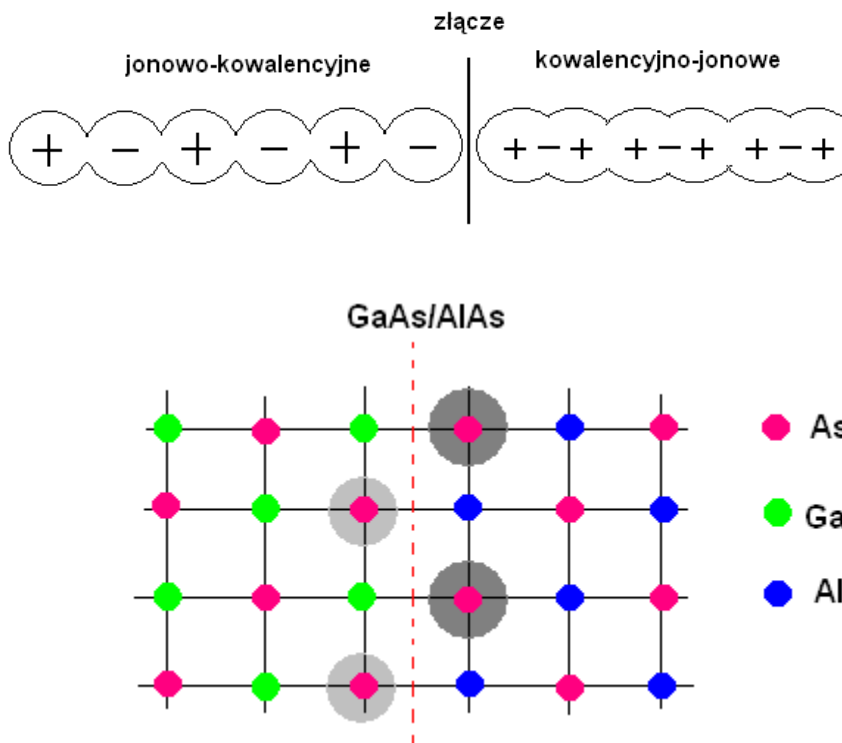
półprzewodniki samoistne -

(zawsze istnieją nieintencjonalne domieszki umożliwiające przepływ ładunków z donorów i akceptorów zmierzający do wyrównania E_F)

dla **idealnych** półprzewodników:

przesunięcie ładunku na złączu związane z wiązaniem w sieć kryst., powodujące lokalny skok potencjału i częściowe wyrównanie E_F

inaczej: charakter kowalencyjno-jonowy wiązań jest inny po obu stronach złącza, co będzie prowadziło do **przesunięcia** ładunku na złączu



charakter wiązania na złączu ulegnie zmianie (nie jest zrównoważone), nastąpi przesunięcie (czyli polaryzacja, ale nie swobodny przepływ) na złączu

(tu: atomy As po obu stronach złącza mają inne otoczenie niż w macierzystym kryształe)

ta polaryzacja – to – wbudowane pole elektryczne na złączu – wprowadzi „skok potencjału” i doprowadzi do wyrównania E_F

- analogia do wiązania chemicznego w cząsteczkach heteroatomowych - polarność wiązań

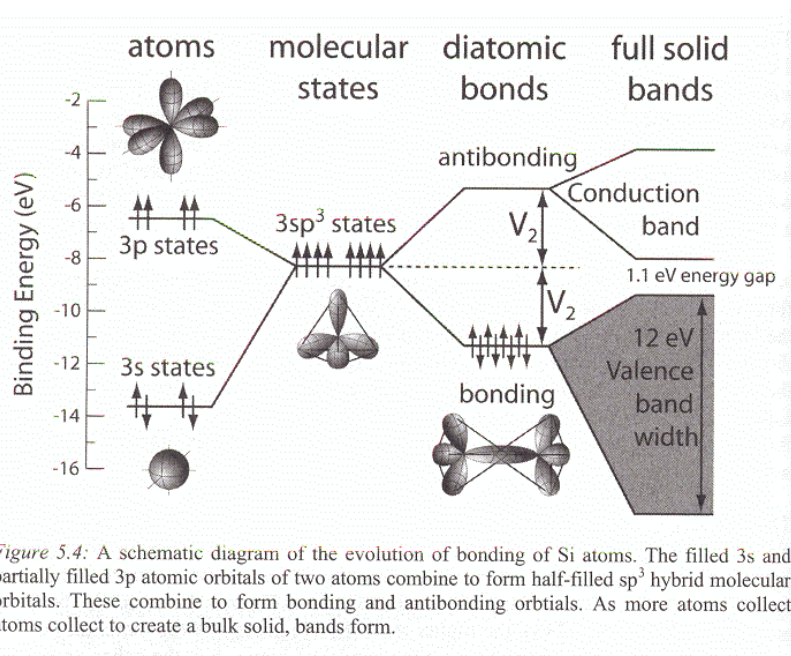
molekularnie:

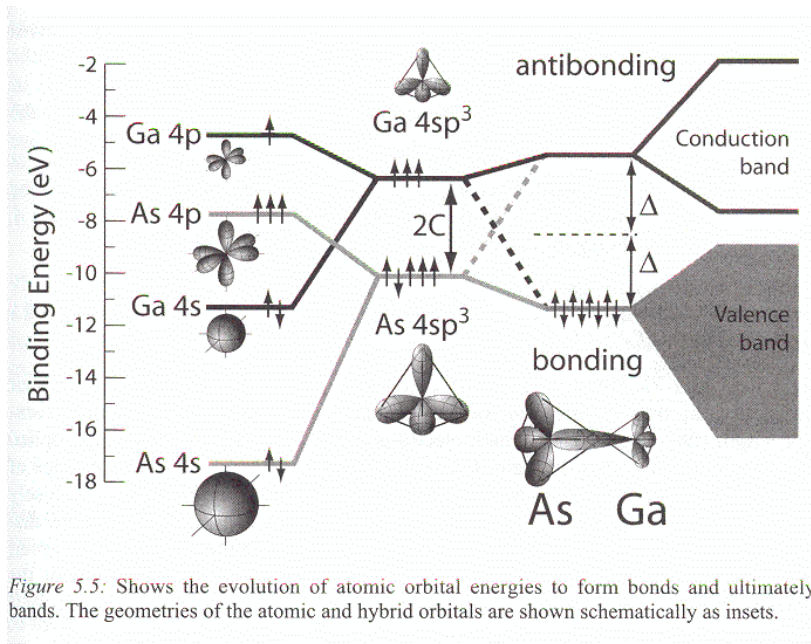
E_V = energia ostatniego zajętego orbitala molekularnego HOMO

E_C = energia pierwszego nieobsadzonego orbitala molekularnego LUMO

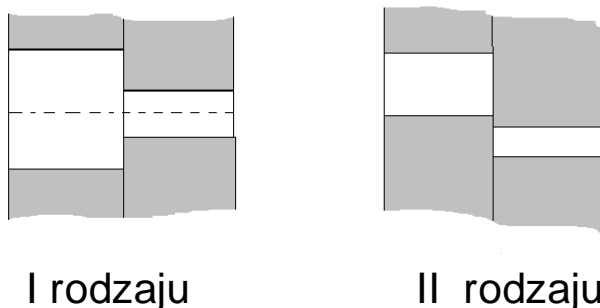
względne położenia HOMO i LUMO mogą być oszacowane na podstawie kwantowo-chemicznych obliczeń półempirycznych lub *ab initio*

z HOMO i LUMO powstają pasma, walencyjne i przewodnictwa





Rodzaje **heterozłąc** (pomiędzy różnymi półprzewodnikami):



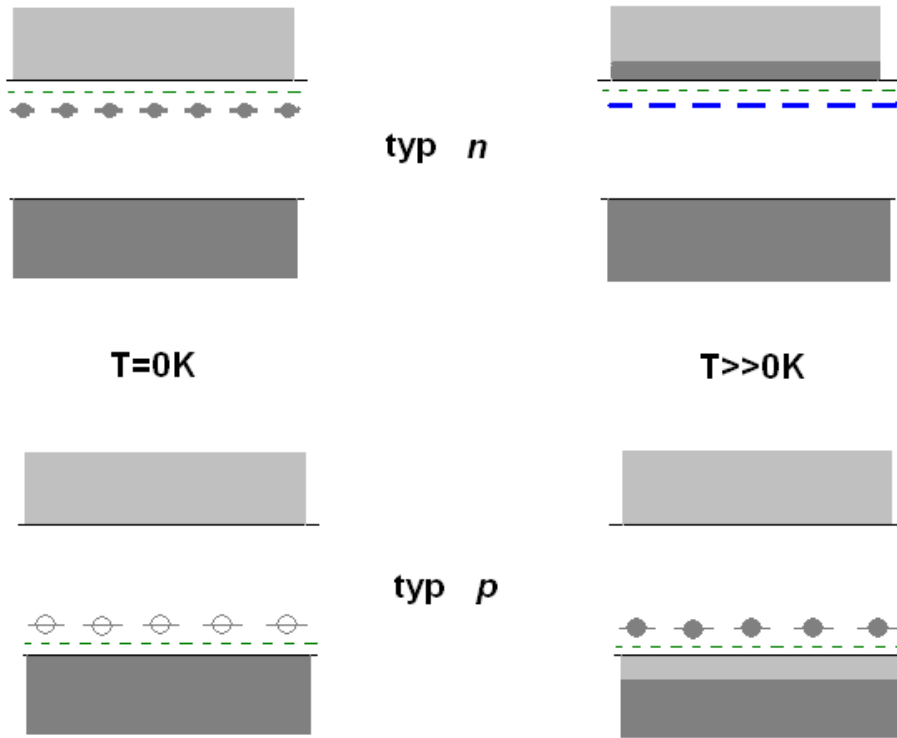
**przeniesienie ładunku -
złącze przewodzące**

c. przewodniki domieszkowane (niesamoistne):

w $T = 0 \text{ K}$, $E_F \sim$ pomiędzy poziomem donorowym/akceptorowym a dnem odpowiedniego pasma
(dla płytkich domieszek, $E_d \ll E_g$, $E_F \sim E_d$)

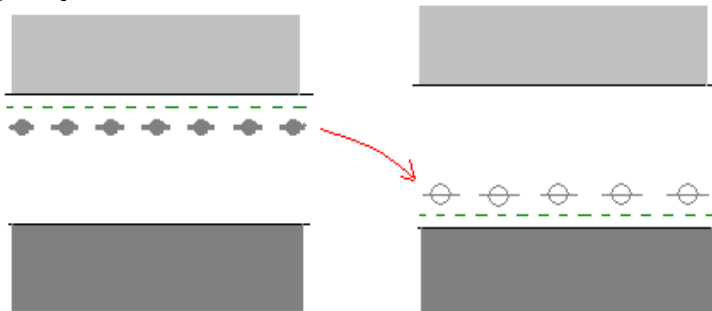
w warunkach normalnych ($T \sim 280 \text{ K}$) większość domieszek jest zjonizowanych:

- dla donorów oznacza to kwaziswobodne elektrony o energiach na dnie pasma przewodnictwa
- dla akceptorów oznacza obsadzenie poziomów donorowych i „dziury” w szczycie pasma walencyjnego = na dnie pasma dziurowego;

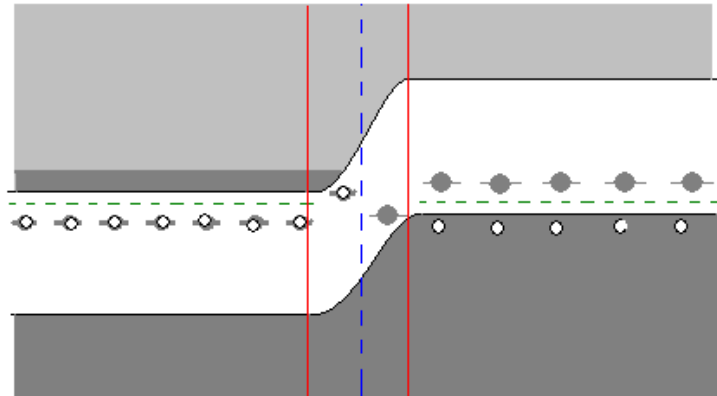


Złącze p-n

Przed połączeniem



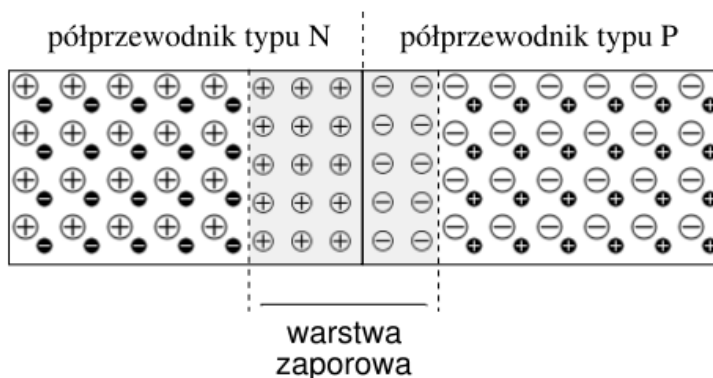
po połączeniu



nadmiar ładunku dodatniego nadmiar ładunku ujemnego

warstwa zubożona (zaporowa)

przepływ elektronów – wyrównanie poziomu Fermiego



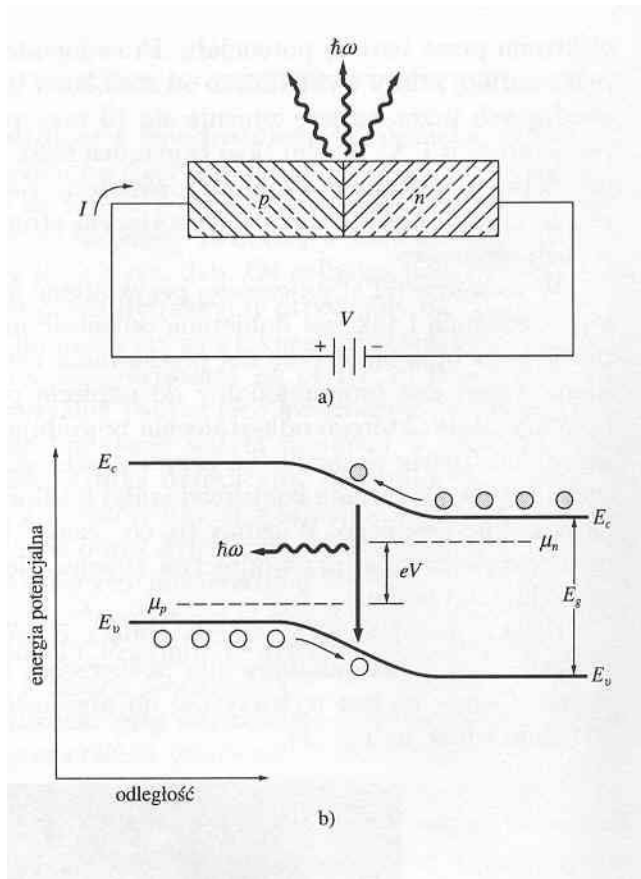
przykładając napięcie w kierunku przewodzenia (+ na p) zmniejsza się wysokość bariery i możliwy przepływ elektronów z n do p oraz dziur z p do n

takie złącze (np. domieszkowanego krzemu lub germanu) działa jak dioda i ma charakter prostujący prąd zmienny

Diody świecące LED

Krzem i german to półprzewodniki ze skośną przerwą – procesy absorpcji i luminescencji są w nich bardzo ograniczone – nie świecą

Półprzewodniki typu GaAs, InAs, i wieloskładnikowe, np., GaAsP, mają prostą przerwę, w rezultacie – prąd płynący w kierunku przewodzenia prowadzi do rekombinacji e-h w obszarze zubożonym



C.Kittel, WFCS