

## Kristali (mikroskopska struktura trdne snovi)

Gradniki trdne snovi so **atomi**, ki se tesno zložijo v urejeno ponavljajočo se **kristalno strukturo**. (Obstajajo tudi neurejene strukture kot recimo v steklih, ki pa so po mikroskopskih lastnostih bolj blizu tekočinam).

Kristali ohranjajo obliko. Strižne deformacije so elastične (do določene meje) in prenašajo statično strižno napetost. Kristali so lahko izotropni ali pa anizotropni. Atomi v kristalih so **kvazi-staticni** kar pomeni, da v njihovi notranji energiji prevladuje potencialna oz. interakcijska energija.

### Kristalna struktura

**Kristalna struktura** je periodična razporeditev atomov. Narišemo lahko takšen vektor, da dobimo enak atom v enaki okolici (poglej sliko).

### Kristalna mreža

**Kristalna mreža** je množica vseh periodično razporejenih točk na katerih se nahajajo enake skupine atomov.

Določajo jo trije med seboj linearno neodvisni vektorji od ene do sosednjih točk. Ti trije vektorji tvorijo **bazo**, ki ni nujno ortonormirana. Lahko pa na njo napnemo paralelepiped, ki je **osnovna celica mreže**. Kristalna mreža je neobčutljiva na premike (zornega kota) za mnogokratnike vektorja mreže. To pomeni da ima **translacijsko simetrijo**. Dodatne simetrije so odvisne od osnovne celice. **Rotacijska simetrija** določa (ne)izotropnost lastnosti kristala (dielektrična konstanta, magnetna susceptibilnost, toplotna/električna prevodnost). Kristalna struktura je odvisna od velikosti atomov oz. ionov, v sami strukturi, ter usmerjenosti vezi med njimi.

### Primeri osnovnih celic

- **Triklinška:**
  - Vsi trije osnovni vektorji so različnih dolžin in med seboj **ne** pravokotni
  - Najmanj simetrična
- **Kubična**
  - Vsi trije osnovni vektorji so enake dolžine in med seboj pravokotni
  - Najbolj simetrična
- Sicer pa so se: **Monoklinska, ortorombska, tetragonalna, romboedrična, heksagonalna**

Enostavnim osnovnim celicam lahko dodamo ekvivalentne gradnike (atome):

- v središče osnovne celice (**Telesno centrirana mreža**)
- v središče ploskev osnovne celice (**Ploskovno centrirana mreža**)

### Primeri dodatnih simetrij za kubično mrežo (glej sliko)

Kubična mreža je neobčutljiva za vrtenje za  $90^\circ$  okoli osi skozi svojo središčno ploskev (3 možne osi) Ima torej 3 štirištevne (torej štirikrat bi morali narediti rotacijo, da pridemo na začetek) simetrijske osi. Ima 4 trištevne (torej rotacija  $120^\circ$ ) simetrijske osi skozi telesne diagonale. Ima 6 dvostevnih (torej rotacija  $180^\circ$ ) simetrijskih osi skozi sredine nasprotnih robov.

Te simetrije **popolnoma** določajo kubično mrežo!

Triklinška mreža recimo, pa nima nobene simetrijske osi.

## Vezi v kristalih

### Ionska vez

**Primer:** Alkalni halogenidi ( $NaCl$ )

Kristale drži skupaj **elektrostatična sila**, ki je **izotropna**. Elektronske lupine ionov so krogelno simetrične, torej je tudi odbojna sila, ki je posledica Paulijevega izključitvenega načela, izotropna, ko se začnejo elektronske lupine ionov prekrivati.

Ioni so najbližje skupaj, ne glede na smer zveznic med njimi.

- **Ploskovno centrirano kubično mrežo** pričakujemo pri ionih, ki so približno enake velikosti kot sta  $Na$  in  $Cl$
- **Enostavno kubično mrežo** pa pričakujemo pri zelo različno velikih ionih (npr. v  $CsCl$ )

### Elektrostatska energija

Izračunamo jo podobno kot za molekule. Na en gradnik upoštevamo vpliv elektrostatičnega polja vseh ostalih ionov.

### Ionizacijska energija

Energija potrebna, da od atoma odvzamemo en elektron iz orbitale.

### Elektronska afiniteta

Energija, ki se sprosti, ko nevtralnemu atomu dodamo elektron, da nastane negativni ion.

### Kohezijska energija

Energija, ki jo moramo dovesti, da razdremo kristal v nevtralne proste atome. (Ce se ne motim je pa Lattice energy energija, ki je potrebna, da razdremo kristal na ione)

*Primer: NaCl*

Vsak  $Na^+$  ion ima za sosede v kubični celici s osnovno stranico  $a$ :

- 6 najbližjih sosedov  $Cl^-$  na razdalji  $\frac{a}{2}$
- 12 sosedov  $Na^+$  na razdalji  $\frac{a}{\sqrt{2}}$
- 8  $Cl^-$  na razdalji  $\frac{\sqrt{3}a}{2}$  in tako naprej

Skupaj to lahko zapišemo kot:

$$W_e^{Na^+} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left( -6 \cdot \frac{2}{a} + 12 \cdot \frac{\sqrt{2}}{a} - 8 \cdot \frac{2}{\sqrt{3}a} + \dots \right) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2}{a} \left( -6 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{a} \alpha_M$$

kjer je  $\alpha_M$  **Madelungova konstanta** in je v primeru  $NaCl$  enaka  $\alpha_M = 1.75$

$W_e$  predstavlja **elektrostatično vezavno energijo** na ionski par, kar pomeni, da rabimo upoštevati polovico pri skupni elektrostatski energiji kristala. Dobimo:

$$\frac{N}{2} W_e$$

V primeru  $NaCl$ :  $a \approx 0.56 \text{ nm} \Rightarrow W_e = 10 \text{ eV}$

Ionizacijska energija  $Na$ :  $W_{ion} \approx 5 \text{ eV}$

Elektronska afiniteta  $Cl$ :  $W_{aff} \approx 3 \text{ eV}$

Kohezijska energija:  $W \approx 2 \text{ eV}$

## Kovalentna vez

Kovalentno vez tvorijo elektroni v superpoziciji stanj valenčnih elektronov posamičnih atomov. Zaradi geometrije atomskih orbital, so te običajno usmerjene in določajo strukturo kristalov.

*Primer: Diamantna struktura*

Ogljih tvori štiri vezi iz hibridiziranih  $2s$  in  $2p$  orbital, ki so usmerjene v oglišča tetraedra. Tvorijo ploskovno centrirano kubično mrežo. Podobno je tudi pri polprevodnikih.

*Primer: Molekulski kristali*

Kovalentne organske molekule (in atomi žlahtnih plinov) tvorijo kristalne strukture preko **Van der Waalsovih vezi** med električnimi dipolnimi momenti. (Glej ModFiz1 za podrobnost)

## Kovinska vez

V kristalih kovin se elektroni (skoraj) prosto gibljejo po celotnem kristalu. Vez je torej elektrostatična privlačna sila med pozitivnimi ioni (kristalne mreže) in skoraj enakomerno porazdeljenim negativnim nabojem ti. plina elektronov.

## Elektroni v kristalih

Večina lastnosti kristalov je odvisna od značilnosti elektronskih stanj.

### Enoelektronska stanja

**Primer:** Elektron je ujet v potencialu šestih enakomerno razmaknjenih vodikovih jeder (protonov)

Ce so protoni daleč narazen bo osnovno stanje v bližini enega izmed protonov z osnovno energijo  $W_0 = -13.6 \text{ eV}$ .

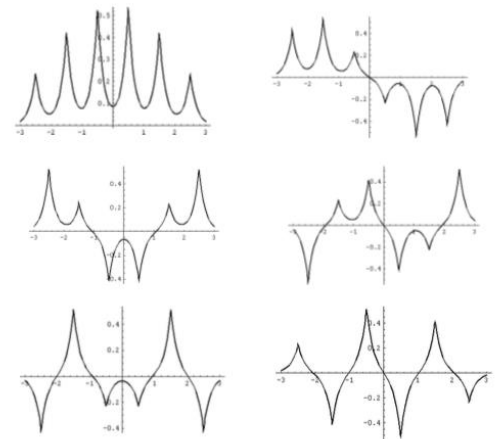
Elektron lahko »preskakuje« med protoni zaradi **tunelskega pojava**.

Valovna funkcija osnovnega stanja bo linearna kombinacija osnovnih stanj vodikovega atoma ( $\phi$ ) s središčem pri  $\vec{R}_i$ :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 c_i \phi(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

Valovna funkcija mora biti soda ali liha na zamenjavo poljubnih dveh jeder/protonov, ki so med sabo **nerazločljivi**. Tako dobimo **6 degeneriranih rešitev**.

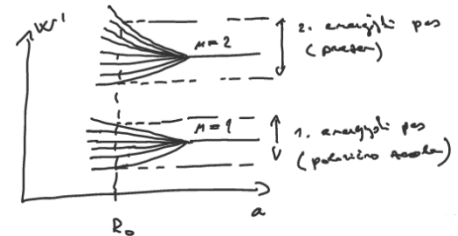
Ko zmanjšujemo razdaljo med protoni, se začnejo valovne funkcije na sosednjih protonih prekrivati. Bolj **simetrične** (torej bolj sode) valovne funkcije dajo manjšo energijo oz. bolj vezano stanje. To je zato, ker imajo sode valovne funkcije manj ničel, kar pomeni, da imajo »nižji povprečni drugi odvod« in to lahko razumemo kot »nižjo povprečno kinetično energijo elektrona«.



Tako se torej osnovno stanje vodikovega atoma razcepi na šest stanj. Enako velja tudi za vzbujena stanja, kjer je  $\langle r \rangle$  večja. Pri vzbujenih stanjih:

- se prekrivanje prej pozna oz. imamo zaradi večjega  $\langle r \rangle$  večje prekrivanje pri isti  $a$
- iz tega sledi, da bo tudi razcep večji

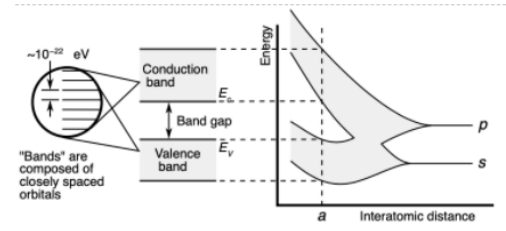
V kristalu z  $N$  atomi, se atomska stanja razcepijo razcepijo na  $N$  stanj. Pri temu **ostane razlika energij** med najnižjim (popolnoma simetričnim) in najvišjim stanjem (najbolj asimetričen) **približno enaka**.



Za  $N \gg 1$  so različne energije *skoraj zvezno porazdeljene* (vseeno diskretne na končnem intervalu) in tako tvorijo **energijski pas**.

**Paulijevo izključitveno načelo** nam da, da je v vsakem elektronskem pasu lahko  $2n$  elektronov zaradi spina  $\pm 1/2$

Na sliki imamo pasova za  $n = 1$  in  $n = 2$ , kjer je pas pri  $n = 1$  polovično zaseden valenčni/prevodni pas, 2. pas pa je prazen. Pas pri  $n = 2$  se razcepi na 24 stanj.



### Gibanje elektrona v periodičnem potencialu (približek tesne vezi in najbližjih sosedov)

Poglejmo lastnosti elektronov v potencialu enodimenzionalne verige atomov, kar je ekvivalentno gibanju elektrona v smeri prečno na mrežno ravnino kristala.

Zapišimo skupno potencialno energijo kristala:

$$V_{kr}(x) = \sum_{j=1}^N V(x - ja) = \sum_{j=1}^N V_j$$

kjer je  $a$  mrežna razdalja med atomi. Skupaj s operatorjem kinetične energije  $\hat{T}$  dobimo celoten Hamiltonian:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{j=1}^N V_j$$

Zanimajo nas lastna stanja Hamiltoniana  $\hat{H}\psi = W\psi$ . Vzamemo nas nastavek za valovno funkcijo od prej:

$$\psi(x) = \sum_{j=1}^N c_j \phi(x - ja) = \sum_{j=1}^N c_j \phi_j$$

kjer uporabimo približek **tesne vezi**. Za bazo stanj  $\phi_j$  vzamemo vezana stanja izoliranega sistema. Če so atomi daleč narazen lahko rečemo, da je vezavna energija enaka lastni energiji valenčnega elektrona v izoliranem atomu:

$$W = W_1$$

$$\Rightarrow [\hat{T} + V_{kr}(x)]\psi(x) = W_1\psi(x)$$

V to lahko sedaj vstavimo nas nastavek za  $\psi$  in poiščemo koeficiente razvoja:

$$\left[ \hat{T} + \sum_{l=1}^N V_l \right] \sum_{j=1}^N c_j \phi_j = W \sum_{j=1}^N c_j \phi_j$$

Vemo, da  $\phi_j$  eksponentno padajo z oddaljenostjo od atoma. Tu naredimo se približek **tesnih sosedov**. Zanemarimo  $V_l \phi_j$  za vse  $l \neq j, l \neq j+1, l \neq j-1$ . Torej gledamo potencial samo najbližjih sosedov. Tako dobimo:

$$\sum_{j=1}^N \left[ \frac{\hat{T} + V_j}{W_1} \right] c_j \phi_j + \sum_{j=1}^N [V_{j-1} + V_{j+1}] c_j \phi_j = W \sum_{j=1}^N c_j \phi_j$$

Množimo enačbo z  $\phi_j$ , (tako da ponovno ohranimo le prekrivanje najbližjih sosedov) in integriramo. Dobimo:

$$\int \phi_j \phi_j^* dx = 1$$

$$\int \phi_j \phi_{j+1}^* dx \equiv I$$

$$\int V_{j\pm 1} \phi_j \phi_j^* dx \equiv -Q; Q > 0, V_j < 0$$

$$\int V_{j+1} \phi_j \phi_{j+1}^* dx = \int V_{j-1} \phi_j \phi_{j-1}^* dx \equiv -J$$

Iz tega sledi:

$$(W_1 - 2Q)c_j + (I - J)(c_{j-1} + c_{j+1}) = Wc_j$$

Tu upoštevamo:  $W_1 \gg Q$  in spet približek tesne vezi oz. **globoki potencial**  $I \ll J$ . Tako dobimo:

$$W_1 c_j - J(c_{j-1} + c_{j+1}) = Wc_j$$

Tu vzamemo ciklične robne pogoje  $c_N = c_0$  in vzamemo nastavek za ravne valove:

$$c_j = A e^{ika_j}$$

$$\Rightarrow W_1 - J(e^{-ika} + e^{ika}) = W$$

Tu lahko prepoznamo kosinus. Zapišemo energijo, ki je odvisna od valovnega vektorja:

$$W_k = W_1 - 2J \cos(ka)$$

In sedaj lahko uporabimo se robni pogoj:  $e^{ikaN} = 1 \Rightarrow kaN = 2\pi n$

$$\Rightarrow k_n = \frac{2\pi}{aN} n; -\frac{N}{2} \leq n \leq \frac{N}{2}$$

kjer je število neodvisnih funkcij  $\phi$  enako  $N$ .

Valovnim vektorjem znotraj intervala:

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$

pravimo, da so v **prvi Brillouinovi coni**. (To strokovno pomeni, da so to te točke v  $k$ -prostoru, ki jih lahko dosežemo iz izhodišča prostora brez da bi prečkali kako Braggovo ravnino (zdi se mi da to pomeni eno periodo okoli.))

*Primer: Valovni vektor izven prve Brillouinove cone*

Izkaze se, da valovni vektorji izven prve Brillouinove cone nosijo enako informacijo kot vektorji znotraj cone. Poglejmo:

$$n > \frac{N}{2}: e^{i\frac{2\pi}{aN}naj} = e^{i\frac{2\pi}{N}(n-N+N)j} = e^{i\frac{2\pi}{N}(n-N)j}$$

Vidimo, da je stanje z  $k > \frac{\pi}{a}$  enakovredno stanju  $k' = k - \frac{2\pi}{a}$ , ki pa je znotraj prve Brillouinove cone.

Ce se vrnemo k prejšnji energiji. Razvijemo  $W_k$  za majhne vrednosti  $k$ :

$$W_k \approx W_1 - 2J + Ja^2k^2$$

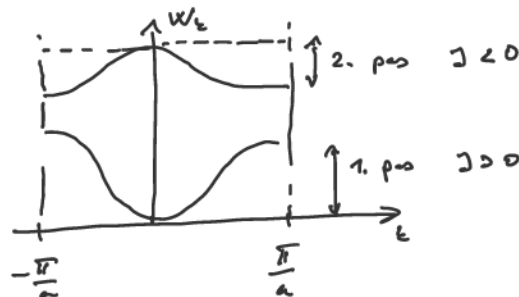
Tu vidimo, da je spremenljivi del energije  $\propto k^2$ , kot pri prostih masivnih delcih  $\hat{T} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Če tisti zadnji del izenačimo kot neko kinetično energijo, lahko zapišemo efektivno maso elektrona. Torej elektron v bližini dna pasu (kjer velja nas razvoj) se vede kot prosti delec z efektivno energijo:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2}$$

Pomembna je obratna sorazmernost z  $J$  (ki ga določa prekrivanje sosednjih atomov). Pasove dobimo iz vseh atomskih stanj. Stanja pod valenčnim imajo **zanemarljivo prekrivanje** in je zato **širina pasu zelo majhna**. Višja stanja se pa bolj prekrivajo in zato (običajno) tvorijo širše pasove. Efektivna masa je očitno lahko tudi negativna. (?)

$J$  je lahko negativna, ce  $\phi$  med sosednjimi atomi spremeni predznak, ker je :

$$J = - \int V_j \phi_j \phi_{j+1}^* dx$$



**Elektronski pasovi v kristalih (približek skoraj prostih elektronov)**

Elektronske pasove v kristalih lahko obravnavamo tudi v nasprotnem približku **skoraj prostih elektronov**.

Vzamemo valovno funkcijo prostih elektronov, torej ravnih valov:

$$\psi = Ae^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}; \quad W = \hat{T} = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Poglejmo si 1D primer.

*Primer: Sipanje elektronov na pravokotnih ravninah kristala*

Na vsaki ravnini, se odvije del valovanja, ki interferira. Gre za **Braggovo sipanje**. Gledamo vrh amplitude (pri kotu  $\theta = \pi$ , ker gledamo odboj, kar je sipanje nazaj):

$$2a \sin \frac{\theta}{2} = n\lambda = n \frac{2\pi}{k}$$

Iz tega dobimo pogoj:  $ka = n\pi$

Pri drugih  $k$  je interferenca zanemarljiva ob sipanju cez  $N \gg 1$  ravnin. Valovna funkcija vpadnega in sipanega vala **v obeh smereh** pri  $k = \frac{n\pi}{a}$  ima dve rešitvi, zato zapišemo:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{2} A \left( e^{i\frac{n\pi}{a}x} \pm e^{-i\frac{n\pi}{a}x} \right) \Rightarrow \psi_{+} = A \cos \frac{n\pi x}{a} \quad \psi_{-} = A \sin \frac{n\pi x}{a}$$

Določimo normalizacijo na celici kristala:

$$\int_0^a \psi_{\pm} \psi_{\pm}^* dx = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

Vpliv potencialne energije polja atomov na ti dve elektronski stanji je:

$$V_{kr}(x) = \sum_j V(x - ja) < 0$$

Ker je **potencial privlačen**. Definiramo pričakovano vrednost potenciala cisto po definiciji:

$$\langle V_{kr} \rangle_{\pm} \equiv \int_0^a \psi_{\pm} V_{kr}(x) \psi_{\pm}^* dx$$

Tu so  $V_{kr}, \psi_{\pm}$  periodične funkcije s periodo  $a$ . Napišemo zahtevo po **ortogonalnosti**:

$$\int_0^a \psi_{+} V_{kr} \psi_{-} = 0$$

ker sta  $\psi_{\pm}$  lastni stanji  $V_{kr}$ . Če izberemo koordinatni sistem tako, da ležijo atomske ravnine pri  $x = 0, a, 2a, \dots$  potem:

$$\langle V_{kr} \rangle_{+} < \langle V_{kr} \rangle_{-}$$

$\psi_{\pm}$  **ob prisotnosti kristalne mreže nista degenerirani**.  $W = \hat{T} + V_{kr}$

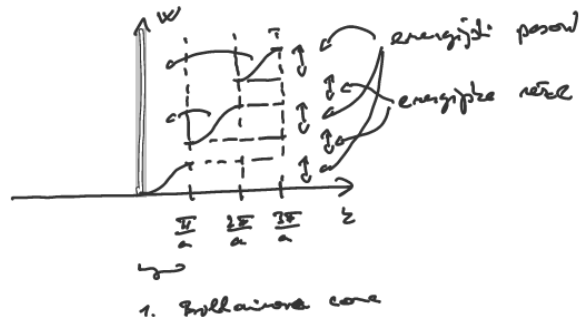
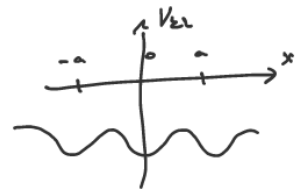
Pri vrednostih  $k = \frac{n\pi}{a}$  dobimo **energijsko režo**:

$$\Delta W = \langle V_{kr} \rangle_{-} - \langle V_{kr} \rangle_{+}$$

Vsa stanja izven prve Brillouinove cone lahko preslikamo v ekvivalentna stanja v prvi Brillouinovi coni.

Možna stanja elektronov dobro opišejo ravni valovi oz. elektroni kot skoraj prosti delci. Efektivna masa elektrona je:

$$m^* = \frac{d^2 W_k}{dk^2}$$



## Gibanje elektronov v zunanjem polju

Hitrost prostih elektronov zapišemo kot in iz tega kinetično energijo:

$$v = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m} \Rightarrow W_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Tako vidimo, da lahko zapišemo hitrost spet kot:

$$\Rightarrow v = \frac{1}{\hbar} \frac{dW_{kin}}{dk}$$

Torej lahko »klasično hitrost delca« približno enačimo z grupno hitrostjo vala verjetnostne amplitude. To relacijo lahko uporabimo tudi za elektrone v kristalu. Recimo, da kristal postavimo v zunanje polje, kar povzroči prisotnost zunanje sile  $F$ . Ta sapa povzroči spremembo energije elektronskih stanj:

$$dW_k = F ds = F v dt = \frac{1}{\hbar} F \frac{dW_{kin}}{dk} dt$$

Iz tega dobimo efektivno obliko »Newtonovega 2. zakona za elektrone v kristalu«:

$$\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} F$$

### Primer: Zunanje EM polje

Približek je dober ko je  $\frac{dW_k}{W_k} \ll 1$  torej je relativna sprememba energije majhna na medatomske skali. To pomeni, da ne velja za močna EM polja in da velja za stanja globoko znotraj prve Brillouinove cone  $k \ll \frac{\pi}{a}$ , kjer se elektron obnaša kot klasičen delec z maso  $m^*$  in gibalno količino  $p = \hbar k = m^* v$ .

## Izolatorji in kovine

Bistveno je polnjenje pasov z elektroni. Zadnji (največje energijsko ležeči pas) oz. **valenčni pas** je delno ali v celoti zaseden. Zasedenost bistveno vpliva na obnašanje materiala.

### Primer: Kristal NaCl

Atom  $Na$  ima en  $3s$  elektron. Valenčni pas lahko sprejme torej  $2N$  (2 zaradi spina) elektronov. Zaseden je le do polovice.

### Fermijeva energija

Pri nizki temperaturi so zasedena vsa stanja do **Fermijeve energije**  $W_F$ . To je energija najvišje ležečega stanja (ki je zasedeno). Pod to energijo so vsa nižja stanja popolnoma zasedena, nad to energijo pa ni zasedeno nobeno stanje. Izhaja iz Paulijeve prepovedi za fermione.

Ce je valenčni pas v kristalu v celoti zaseden, je Fermijeva energija nekje med valenčnim in naslednjim pasom po energiji navzgor.

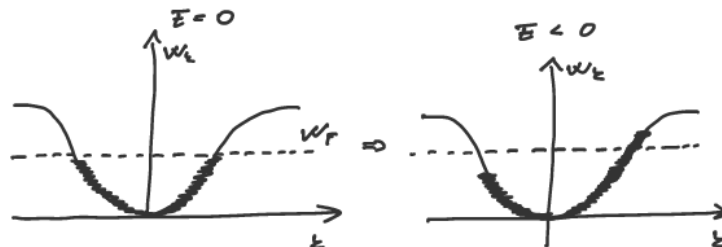
## Snov z delno zapolnjenim valenčnim pasom v zunanjem električnem polju

Postavimo tako snov v zunanjo električno polje kjer čuti silo:

$$\vec{F} = -e\vec{E}$$



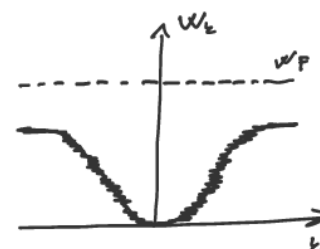
Elektronom se povečuje  $k$  v smeri polja  $\vec{E}$ . Pospešujejo se lahko le elektroni pri  $W_F$ . Ti elektroni sprostijo stanja pri manjših  $k$ , ki se zato lahko zapolnijo. Dobimo kot en premik zasedbe elektronov oz. dobimo **električni tok**.



**To pomeni, da je snov z delno zapolnjenim valenčnim pasom prevodnik-kovina.**

**Snov z zasedenim valenčnim pasom v zunanjem električnem polju**

Noben elektron nima prostih sosednjih stanj in ker to pomeni, da se elektroni ne morejo nikamor prestaviti tudi ne pride do pospeševanja elektronov. **Nimamo** električnega toka.



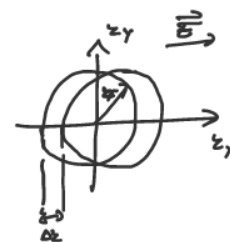
**To pomeni, da je snov z zasedenim valenčnim pasom izolator.**

**Struktura elektronskih pasov v 3D**

V treh dimenzijah je struktura elektronskih pasov lahko bolj zapletena. Pasovi v nekaterih smereh  $\vec{k}$  so na robu Brillouinove cone različno visoki (Recimo lahko je snov anizotropna in je v eni smer izolator v drugi smeri pa prevodnik). Stanja s Fermijevo energijo tvorijo potem ploskev – **Fermijevo ploskev**.

Ta ploskev je v enostavnih kovinah približno krogla oz. sfera. Če zapišemo  $k_F^2$  kot kvadrat velikost valovnega vektorja pri  $W_F$  lahko zapišemo:

$$W_k \propto |\vec{k}|^2 \rightarrow W_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot k_F^2$$



**Zunanje polje  $\vec{E}$  povzroči premik Fermijeve krogle.**

Prosti elektroni bi v zunanjem konstantnem  $\vec{E}$  enakomerno pospeševali. V kristalu (pri končni temperaturi) pa je prisotno sipanje na kristalni mreži (nihanje na mreži, necistoce). To skupaj zapisemo kot:

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -eE - \frac{\langle p \rangle}{\tau}$$

kjer je  $\tau$  povprečni čas med trki na necistocah oz. nihajocih atomih kristala. Pomembno je, da smo sipanje na pravilni staticni kristalni mreži ze upostevali v opisu pasov (disperzija, energijska reza).

$\langle p \rangle$  meri premik celotne Fermijeve krogle. Gibalna kolicina in s tem hitrost posamicnih elektronov se le malo zamakneta.

**Giblljivost elektronov v prevodniku**

V stacionarnem stanju lahko zapišemo:  $\langle p \rangle = m^* \langle v \rangle = -e\tau E$

$$\Rightarrow \langle v \rangle = -\frac{e\tau}{m^*} E = -\beta E$$

kjer je  $\beta$  **giblljivost elektronov v prevodniku**.

Gostota električnega toka in prevodnost kovine

$$j_e = -en_e \langle v \rangle = \frac{e^2 n_e \tau}{m^*} E = \sigma_e E$$

kjer je  $n_e$  številčna gostota valenčnih elektronov v prevodniku in  $\sigma_e$  **prevodnost kovine**. Prevodnost je povezana z gibljivostjo elektronov:

$$\sigma_e = en_e \beta_e$$

Povprečna prosta pot elektronov

Vzamemo približek, da se sipajo le elektroni na površini Fermijeve krogle:

$$l_e = \frac{v_F}{\tau}; \quad v_F = \sqrt{\frac{2W_F}{m^*}}$$

Sipanje zaradi termičnih nihanj atomov v kristalu in ocena prevodnosti

Vzamemo  $R_t^2$  kot povprečni kvadrat odmika atoma iz ravnovesne lege in  $n_a$  kot številčno gostoto atomov. Definiramo lahko presek za sipanje na posameznem atomu kot  $\pi R_t^2$ . Tako lahko zapišemo povprečno prosto pot kot:

$$l_e = \frac{1}{\pi R_t^2 n_a}$$

Za dovolj velike temperature, torej  $T > T_D$ , kjer je  $T_D$  Debyjeva temperatura lahko uporabimo klasični ekviparticijski izrek:

$$\frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{1}{2} M \omega^2 R_t^2; \quad \omega \approx \omega_D = \frac{k_B T_D}{\hbar}$$

kjer je  $M$  masa atoma in  $\omega_D$  Debyjeva frekvenca. Iz tega lahko izrazimo kvadrat odmika oz. potem povprečno prosto pot:

$$R_t^2 = \frac{k_B T}{M \omega_D^2} \Rightarrow l_e = \frac{M \omega_D^2}{\pi k_B T n_a}$$

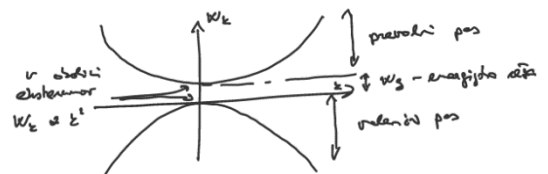
In lahko sedaj zapišemo tudi **specifično upornost kovine** kot:

$$\zeta = \frac{1}{\sigma_e} = \frac{\pi m^* v_F n_a k_B T}{e^2 n_e M \omega_D^2}$$

ki je **linearno odvisna od temperature**.

## Polprevodniki

Polprevodniki so **izolatorji**, pri katerih pa je energijska reza dovolj majhna, da je pri zmerni temperaturi del elektronov v energijskem pasu nad valenčnim. Ta naslednji pas je zato le **delno zaseden**, kar pomeni da **prevaja električni tok**. Pravimo mu **prevodni pas**. Pri prevodnikih se prevodnost manjša z večanjem temperature zaradi sipanj. Pri polprevodnikih pa le dovolj velika temperatura omogoči prevodnost.



## Cisti polprevodniki

### Ocena st. elektronov v prevodnem pasu

V bližini dna pasu obravnavamo elektrone v približku prostega Fermijevega plina. Vzamemo Fermijevo statistiko:

$$f(W) = \frac{1}{\exp(\beta(W - W_F)) + 1}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Tako je število prevodnih elektronov:

$$N_e = \int_{W_F}^{\infty} f(w) dg_p$$

kjer je gostota stanj:

$$dg_p = \frac{4\pi(2m_e^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{W - W_g} dW = A_p \sqrt{W - W_g} dW$$

Ce želimo izračunati polprevodniške lastnosti snovi potrebujemo vrednost  $W_F$ . Dobimo jo iz pogoja ohranitve števila elektronov:

$$N = N_v + N_{ev}$$

kjer je  $N_v$  število vrzeli (kar se izkaže da je enako kot število elektronov v prevodnem pasu) in  $N_{ev}$  število elektronov v valenčnem pasu. Tako lahko zapišemo potem:

$$N_v = N - N_{ev} = \int_{-\infty}^0 dg_v - \int_{-\infty}^0 f(w) dg_v = \int_{-\infty}^0 (1 - f(w)) dq_v$$
$$1 - f(w) = 1 - \frac{1}{\exp(\beta(W - W_F)) + 1} = \frac{1}{\exp(-\beta(W - W_F)) + 1}$$

$$dg_v = \frac{4\pi(2|m_v^*|)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{W_{ref} - W} dW = \frac{4\pi(2|m_v^*|)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{-W} dW = A_v \sqrt{-W} dW = A_v \sqrt{W'} dW$$

Kjer smo izbrali  $W_{ref} = 0$  in proglasili  $-W = W'$ . Tako dobimo:

$$N_v = A_v \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{W'}}{\exp(\beta(W' + W_F)) + 1} dW'$$

Sedaj lahko se vpeljemo  $W'' = W - W_g$  in dobimo:

$$N_v = A_v \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{W''}}{e^{\beta(W'' + W_g - W_F)} + 1} dW''$$

Tu uporabimo pogoj, da je število elektronov v prevodnem pasu enako številu vrzeli v valenčnem pasu:

$$N_e = N_v$$

Ce so efektivne mase elektronov in vrzeli v kristalu enaki velja:

$$A_p = A_v \Rightarrow W_F = W_g - W_F$$

Tako dobimo, da je **Fermijeva energija v sredini energijske reze**:

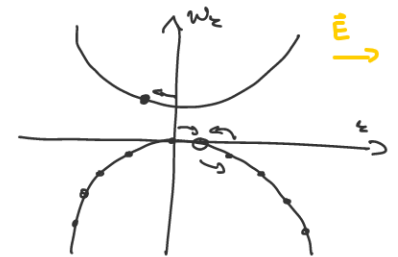
$$W_F = \frac{1}{2} W_g$$

Ce pa ne velja  $m_e^* \neq |m_v^*|$  bi pa lahko pokazali da dobimo:

$$W_F = \frac{1}{2} W_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{|m_v^*|}{m_e^*} \right)$$

### Električni tok v polprevodniku

Električni tok v polprevodniki nosijo elektroni v prevodnem pasu ter prazna mesta/vrzeli v valenčnem pasu. V zunanjem polju se prazno mesto premakne k neničelnemu valovnemu številu  $|\vec{k}| \neq 0$ . To pomeni, da se **skupna energija pasu poveča**.



$$\Delta W = W_v = 0 - \left( -\frac{\hbar^2 k^2}{2|m_v^*|} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2|m_v^*|}$$

Kjer smo upoštevali približno kvadratno disperzijo v bližini ekstrema pasu. Dobili smo »kinetično energijo delca z maso  $|m_v^*| = -m_v^*$ «. **Valenčni pas pridobi neničelno gibalno količino.**

- i) Pri  $k = 0$  imamo  $p = 0$
- ii) Pri  $k \neq 0$  imamo  $p = -\hbar k$

Vidimo, da se prazno mesto giblje v nasprotno smer od elektronov. Torej se prazno mesto vede kot (kvazidelec) delec s pozitivnim nabojem in maso  $|m_v^*|$ . Temu kvazidelcu pravimo **vrzel**.

### Skupna gostota električnega toka

Skupna gostota električnega toka je vsota gostote toka elektronov v prevodnem pasu in gostote toka vrzeli v valenčnem pasu:

$$j = j_e + j_v$$

$$j_e = -en_e \langle v_e \rangle = en_e \beta_e E$$

$$j_v = +en_v \langle v_v \rangle = en_v \beta_v E$$

### Polprevodniki tipa n (donorske primesi)

V recimo *Si* kristal dodamo **pet-valentno primes** (*As*, *P*). Atomi primesi se vgradijo v kristalno mrežo. En elektron na atom primesi ostane odveč in nima prostora v valenčnem pasu. Pri nizkih temperaturah ostane vezan na pozitivni ion primesi (pozitivni ion ker 4 od 5 elektronov odda v kristalno strukturi) in ne gre v prevodni pas.

Vezavno energijo lahko ocenimo podobno kot za prosti vodikov atom:

$$W_0 = -\frac{e^4 m_e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Zaradi vezave je torej odvečni elektron v pasu malo nižje kot prevodni pas:

$$W_g - W_d \equiv \Delta W_d = -\frac{e^4 m_e^*}{32\pi^2 (\epsilon\epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

kjer je  $W_d$  energija donorskega elektrona in kjer smo uvedli dielektrično konstantno da z njo efektivno upoštevamo efekt, da naboj inducira električno polarizacijo.

Donorski elektroni so torej v stanju z  $\Delta W_d$  energijo pod prevodnim pasom. Pri  $T \neq 0$  oz.  $k_B T \gg |\Delta W_d|$  se iz donorskega stanja ekcitrirajo elektroni v prevodni pas.

**Zgodi se nam premik efektivne Fermijeve energije zaradi primesi ( $k_B T \ll W_g, k_B T \gg |\Delta W_d|$ )**

Število elektronov in vrzeli v polprevodniku tipa n

Kot prej napišemo:

$$N_e = A_p \int_0^\infty \frac{\sqrt{W}}{e^{\beta(W+W_g-W_F)} + 1} dW$$

kjer se zaradi prisotnosti donorskega stanja spremeni  $W_F$  ( $W_F > \frac{W_g}{2}$ ). Razvijemo, ker  $e^{\beta(W_g-W_F)} \gg 1$ . in tako dobimo:

$$N_e \approx \int_0^\infty \sqrt{W} e^{-\beta(W+W_g-W_F)} dW = A_p (k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta(W_g-W_F)} = V n_0 e^{-\beta(W_g-W_F)}$$

kjer je  $n_0$  številčna gostota atomov. Podobno lahko naredimo za vrzeli, kjer že upoštevamo približek  $A_p \approx A_v$  in naredimo isti razvoj kot prej:

$$N_v = A_p \int_0^\infty \frac{\sqrt{W}}{e^{\beta(W+W_F)} + 1} dW \approx V n_0 e^{-\beta W_F}$$

Tako dobimo izraženo neodvisno od  $W_F$  in od gostote in tipa primesi:

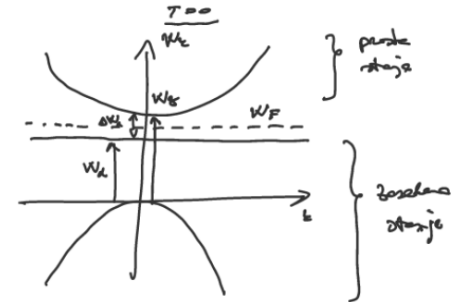
$$n_e n_v = n_0^2 e^{-\frac{W_g}{k_B T}}$$

Napišemo lahko tudi (zdi se mi, da ohranitev delcev):

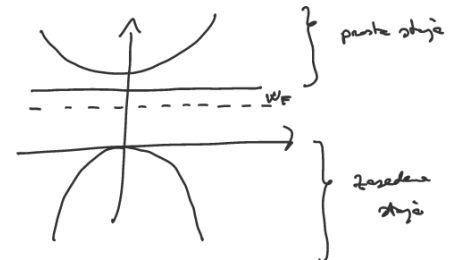
$$n_e = n_v + n_d [1 - f(W_d)] = n_v + \frac{n_d}{e^{-\beta(W_d-W_F)} + 1}$$

Pri sobni temperaturi je večina donorskih atomov ionizirana, vrzeli skoraj ni:

$$\Rightarrow e^{-\beta(W_d-W_F)} \ll 1; n_d \gg n_v$$



$$T \neq 0: z_B T \gg |\Delta W_d|$$



Prejšnji izraz lahko tako poenostavimo:

$$n_e \approx n_d = n_0 e^{-\beta(W_g - W_F)}$$

Tako lahko izrazimo Fermijevo energijo za  $n_0 > n_d$ :

$$W_F = W_g - k_B T \ln \frac{n_0}{n_d}$$

Fermijeva energija je premaknjena blizu  $W_g$  in je lahko daleč nad polovico energijske reze. **Elektroni so večinski nosilci naboja:**

$$\sigma \sim e_0 n_d \beta_e$$

### Polprevodnik tipa p (akceptorske primesi)

Ce pogledamo obraten primer, ko dodamo **tri-valentno primes** (*Al, Ga*) se enako atomi vgradijo v kristalno mrežo en elektron primesi pa "manjka" in iz tega nastane **vrzel**. Vrzel je vezana na atom primesi in je v stanju nad valenčnim pasom. Negativni ion (primer in 4 okoliški elektroni) in pozitivno nabita vrzel tvorita vodikovemu atomu podoben vezan sistem:

$$W_a = \frac{e^4 m_v^*}{32 \pi^2 (\epsilon \epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

### Število elektronov in vrzeli v polprevodniku tipa p

Podoben razmislek, kot za tip n nam da:

$$n_a \approx n_v = n_0 e^{-\beta W_F}$$

$$\Rightarrow W_F = k_B T \ln \frac{n_0}{n_a}; \sigma \sim e_0 n_a \beta_v$$

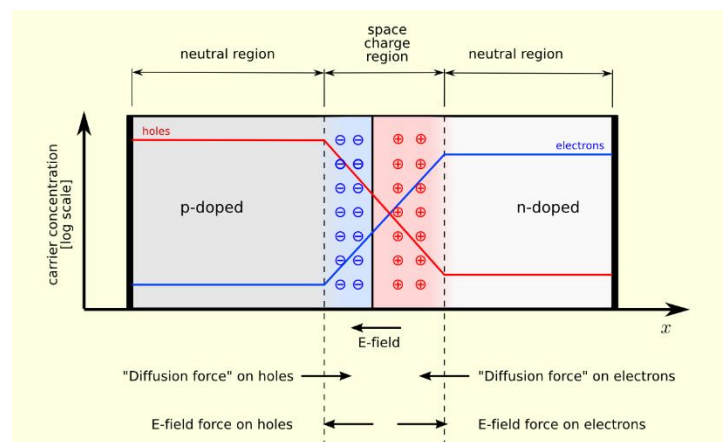
**Večinski nosilci naboja so vrzeli.**

### Skupne lastnosti dopiranih polprevodnikov (tipa n ali p):

- Prevodnost pri sobni temperaturi se lahko znatno poveča
- Primesi tipa p in n znotraj istega polprevodnika se medsebojno izničijo

### Stik p-n

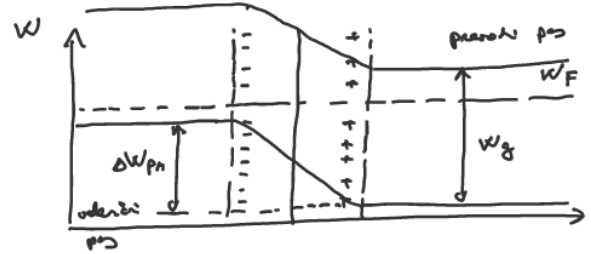
Skupaj staknemo p dopiran in n dopiran polprevodnik. Elektroni iz n dopirane strani difundirajo na p dopirano stran kjer se rekombinirajo z vrzeljo. Na n dopirani strani tako pustijo primanjkljaj pozitivnega naboja. Na sredi dobimo **območje rekombinacije** oz. ko dosežemo ravnovesje, **izpraznjen sloj** kjer ni prostih nosilcev naboja. Vezani naboji donorskih in akceptorskih ionov ustvarijo električno polje, ki povzroči **skok potencialne energije**. Nastalo električno polje (v ravnovesju)



preprečuje nadaljnjo difuzijo elektronov ali pa vrzeli skozi stik. Skok potencialne energije je:

$$\Delta W_{pn} = W_{F_n} - W_{F_p} \approx W_d - W_a$$

V ravnovesju mora biti  $W_F$  enaka na obeh straneh, sicer bi elektroni/vrzeli se naprej difundirali čez stik.



## Tokovi naboja čez p-n stik

Elektroni

*Na strani p: manjšinski nosilci*

$$n_{ep} = n_0 e^{-\beta(W_g - W_{F_p})}$$

Imamo difuzijo/tok proti strani n:

$$I_{ep} = A n_0 e^{-\beta(W_g - W_{F_p})}$$

kjer je  $A$  geometrijski pred faktor.

*Na strani n: elektroni morajo premagati potencialno bariero  $\Delta W_{pn}$*

$$I_{en} = A n_{en} e^{-\beta \Delta W_{pn}} = A n_0 e^{-\beta(\Delta W_{pn} + W_g - W_{F_n})}$$

Iz ohranitve naboja (toka morata biti izenačena) dobimo:

$$\Rightarrow W_g - W_{F_p} = \Delta W_{pn} - W_g - W_{F_n}$$

$$\Delta W_{pn} = W_{F_n} - W_{F_p}$$

Vrzeli

$$I_{vn} = A' n_0 e^{-\beta W_{F_n}} \quad I_{vp} = A' n_0 e^{-\beta(\Delta W_{pn} + W_{F_p})}$$

(Zdi se mi da dobimo isto)

## Stik p-n pod zunanjo napetostjo (Usmerniška dioda)

Poglejmo si situacijo, ko je  $V > 0$  (torej pozitivni priključek priključimo na strani p dopiranega). **Skok potencialne energije se zmanjša z  $V$ .**

Tok večinskih elektronov iz strani n na stran p ( $I_{en}$ ) se poveča za faktor  $e^{\beta eV}$ . Tok manjšinskih elektronov se ne spremeni:

$$I_e = I_{ep} e^{\beta eV} - I_{ep} = I_{ep} \left( e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1 \right)$$

Podobno za vrzeli:

$$I_v = I_{vn} \left( e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1 \right)$$

Skupaj pa dobimo tok:

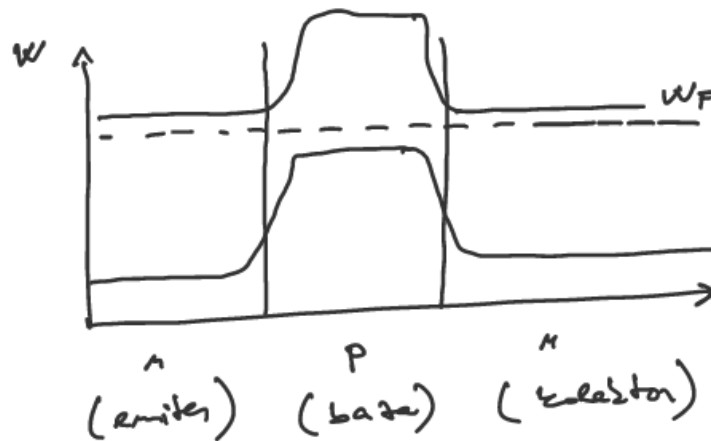
$$I = I_0 \left( e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1 \right)$$

**Tok bo tek v eno smer** (v tisti smeri kjer zmanjšamo potencial) zato temu pravimo **usmerniška dioda**. Tko pri napetostih v odprti smeri narašča eksponentno. V zaporni smeri pa je tok omejen na  $I_0$  in je zato zanemarljiv.

## Tranzistor

Tranzistor je zaporedje n-p-n ali p-n-p polprevodniških kosov.

Narišemo shemo energijskih pasov (brez zunanje napetosti) za NPN tranzistor:



Na emitor damo negativno napetost glede na bazo. Kot pri vodi se tok poveča, vendar, če je baza ozka večina elektronov z difuzijo pride v kolektor.

$$V_B > V_E \sim V_C$$

$$\frac{I_{E,C}}{I_B} \equiv \beta \gg 1$$

Dobimo tokovni ojačevalnik (recimo v uporabi v radijih ali pa recimo tranzistor based guitar distortion). S spreminjanjem napetostne razlike med  $V_B$  in  $V_{E,C}$  dobimo **električno stikalo**, ki je osnova logični vezji in računalnikov. (Pozor na sliki gledamo tok elektronov, električni tok teče v drugo smer kot tok elektronov.)

