

Wybrane własności kryształów

Fonony w kryształach

Elektronowa struktura pasmowa

Własności elektryczne. Podział materiałów na metale, półprzewodniki i izolatory

Nadprzewodnictwo (dodatek)

Fonony w kryształach

Drgania termiczne atomów

Fale opisującą drgania atomów o częstości kołowej ω i amplitudzie A_i rozchodzące się w kryształach można opisać wzorem, którego część rzeczywista lub urojona może opisywać wychylenie z położenia równowagi atomów znajdujących się w położeniu $\vec{R}_n$

$$\Delta \vec{R}(\vec{R}_n) = A_i \vec{e}_i \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t))$$

$\vec{q}$ - wektor falowy, $\vec{e}_i$ - wersor określający kierunek drgań

Składowe wektora falowego są wielkościami o quasi-ciągłym zbiorze wartości, jednakże liczba dozwolonych wektorów falowych opisujących możliwe rodzaje fal jest równa liczbie komórek elementarnych w kryształach (przy ograniczeniu wektora $\vec{q}$ do pierwszej strefy Brillouina = komórki Wignera-Seitza dla sieci odwrotnej).

W kryształach o s atomach w komórce elementarnej drgania o określonym wektorze falowym można przedstawić ponadto jako złożenie $3s$ modów drgań zachodzących w trzech prostopadłych kierunkach:

s modów równoległych do kierunku rozchodzenia się fali (drgania podłużne) i $2s$ modów o drganiach zachodzących w kierunkach prostopadłych do kierunku rozchodzenia się fali (drgania poprzeczne).

Można dowolne drganie w kryształach opisać więc jako złożenie tzw. $3N$ drgań normalnych scharakteryzowanych m.in. przez częstość kołową i wektor falowy (N -liczba atomów w kryształach).

Ograniczenie zakresu zmian wektor falowego

Analizując zależność częstości kołowej drgań od wektora falowego $\vec{q}$ można ograniczyć się do wektorów $\vec{q}$ leżących w zakresie tzw. pierwszej strefy Brillouina (komórki Wignera-Seitz'a w sieci odwrotnej). Dla kryształu jednowymiarowego jednoatomowego o stałej sieci a możemy przyjąć iż

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

Dla takiego kryształu fala opisująca drgania może być opisana wzorem

$$\Delta x(x_n = na, q) = A \exp(i(qna - \omega t))$$

Zamiana wektora falowego $q \rightarrow q + \frac{2\pi}{a}$ nie zmienia postaci fali opisującej drgania

$$\Delta x\left(x_n = na, q + \frac{2\pi}{a}\right) = A \exp(i(qna - \omega t + 2\pi n)) = A \exp(i(qna - \omega t))$$

co uzasadnia możliwość ograniczenia zakresu zmian q do przedziału

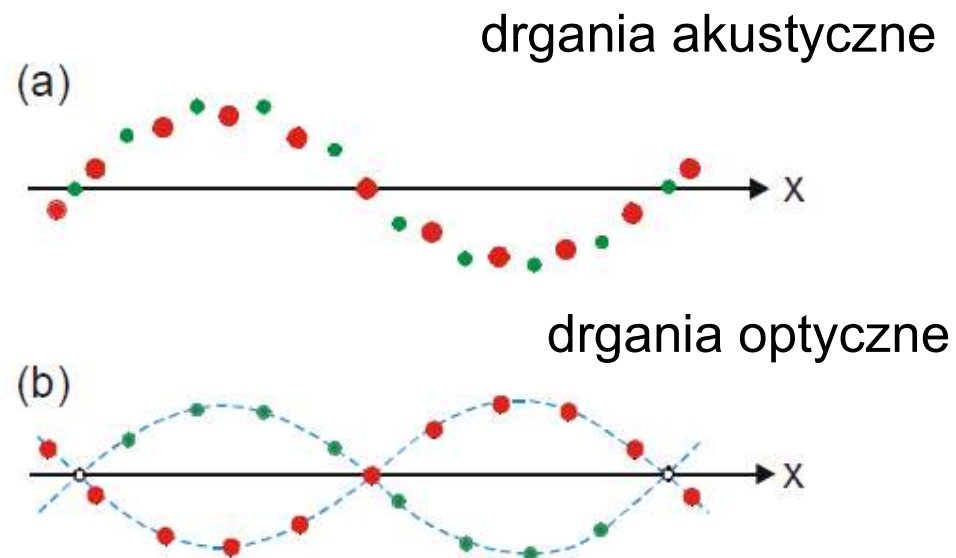
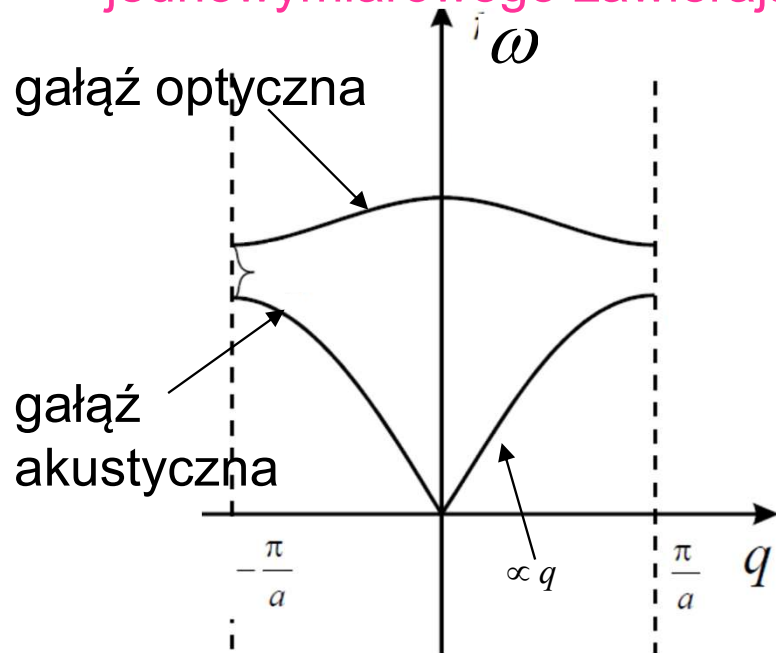
$$-\frac{\pi}{a} < q < \frac{\pi}{a}$$

Drgania akustyczne i optyczne

Dla opisu drgań istotne jest wyznaczenie zależności częstości kołowej drgań od wektora falowego $\omega(\vec{q})$. Dla kryształu zawierającego s atomów w komórce elementarnej wyróżniamy 3 gałęzie akustyczne (jedną gałąź w przypadku jednowymiarowym) dla których $\lim_{q \rightarrow 0} \omega(\vec{q}) = 0$ oraz $3s-3$ gałęzie optyczne ($s-1$ w przypadku jednowymiarowym) dla których $\lim_{q \rightarrow 0} \omega(\vec{q}) \neq 0$ charakteryzujące się słabą zależnością od wektora falowego. W kryształach bez bazy zawierających 1 atom w komórce elementarnej nie ma gałęzi optycznych.

W przypadku drgań z gałęzi akustycznej dla $q \rightarrow 0$ sąsiednie atomy drgają w fazie, zaś dla drgań z gałęzi optycznej w przeciwfazie i może im towarzyszyć powstanie zmiennego w czasie dipolowego momentu elektrycznego, przez co mogą oddziaływać z promieniowaniem elektromagnetycznym.

Zależność częstości drgań od wektora falowego w przypadku kryształu jednowymiarowego zawierającego dwa atomy w komórce elementarnej



Fonony-kwanty energii drgań sieci

Energie związaną z drganiami atomów w kryształach można zapisać jako sumę energii drgań normalnych (reprezentujących kolektywne drgania wszystkich atomów w kryształach)

Do określenia energii drgania normalnego wykorzystujemy wzór na energie drgań kwantowego oscylatora harmonicznego

$$U = \sum_i \sum_{\vec{q}} \hbar \omega(\vec{q}) \left(n_{\vec{q},i} + \frac{1}{2} \right)$$

gdzie $n_{\vec{q},i}$ określa stopień wzbudzenia danego modu drgania, równy ilości quasi-cząstek zwanych fononami, będących bezspinnymi bozonami o energii $E_{fon} = \hbar \omega$ i quasi-pędzie $\vec{p}_{fon} = \hbar \vec{q}$

Sumowanie po i dotyczy sumowania po różnych modach drgań opisanych przez ten sam wektor falowy $\vec{q}$

Funkcja gęstości stanów dla fononów

Dla fononów można wprowadzić funkcję gęstości stanów $D(\omega)$ określającą ilość drgań normalnych o częstości kołowej z zakresu $(\omega, \omega + d\omega)$ w kryształach

W przybliżeniu Debye'a zakładając iż zachodzi zależność $\omega = V|\vec{q}|$ (V - prędkość rozchodzenia się fal opisujących drgania atomów) obowiązująca w rzeczywistości dla fononów akustycznych dla małych q funkcja gęstości stanów wyraża się dla $\omega < \omega_{\max}$ wzorem $D(\omega) = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 V^3} V_{ob}$ (V_{ob} -objętość kryształu

N -liczba atomów w kryształce)

przy czym maksymalną częstość $\omega_{\max}$ wyznaczamy z warunku $\int_0^{\omega_{\max}} D(\omega) d\omega = 3N$

co prowadzi do wniosku iż $\omega_{\max} = \sqrt[3]{6\pi^2 NV^3 / V_{ob}}$

Wyznaczenie średniej energii termicznej drgań i ciepła molowego

Ponieważ fonony można traktować jako bozony o potencjale chemicznym $\mu=0$ to średnią energię związaną z drganiami atomów możemy wyznaczyć z równania (pomijamy energie drgań zerowych)

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} \hbar \omega D(\omega) N(\omega) d\omega$$

gdzie $N(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}$ - wzór wynikający z rozkładu

Bosego-Einsteina określający średnią liczbę fononów w temperaturze T w konkretnym drganiu normalnym o energii $\hbar \omega$, k_B -stała Boltzmannna

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} \hbar \omega \frac{3\omega^2}{2\pi^2 V^3} V_{ob} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega$$

W granicy wysokich temperatur można przyjąć iż $\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega}$
i wówczas można pokazać iż

$$U = \frac{3k_B T V_{ob}}{2\pi^2 V^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega = \frac{k_B T V_{ob}}{2\pi^2 V^3} \omega_{\max}^3 = \frac{k_B T V_{ob}}{2\pi^2 V^3} \cdot \frac{6\pi^2 N V^3}{V_{ob}} = 3Nk_B T$$

A zatem zgodnie z zasadą ekwipartycji energii ciepło molowe (pojemność cieplna $C_v = \frac{dU}{dT}$ 1 mola) przy stałej objętości

jest niezależne od temperatury i równe

$$C_v = 3k_B N_A \quad N_A \text{-liczba Avogadro}$$

W niskich temperaturach $T \ll \theta$ można przy liczeniu U zastąpić $\omega_{\max}$ przez ∞ i wówczas można pokazać iż

$$C_v = \frac{12}{5} \pi^4 k_B N_A \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad \text{gdzie} \quad \theta = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k_B} \quad \text{temperatura Debye'a}$$

Dodatek-Wyznaczenie funkcji gęstości stanów dla fononów akustycznych przy założeniu liniowej relacji dyspersji

$$\omega = Vq$$

Po zróżniczkowaniu obustronnym powyższej zależności otrzymujemy relację: $d\omega = Vdq$

Liczba drgań normalnych o energiach o częstościach z zakresu $(\omega, \omega + d\omega)$ jest proporcjonalna do objętości cienkiej warstwy kulistej w przestrzeni wektorów falowych o promieniu $q = \frac{\omega}{V}$ i grubości $dq = \frac{1}{V}d\omega$

Objętość tej warstwy jest równa $4\pi q^2 dq = \frac{4\pi \cdot \omega^2}{V^3} d\omega$

W celu obliczenia liczby drgań normalnych trzeba podzielić tą objętość przez objętość przypadającą na jeden wektor falowy w rozważanej przestrzeni równą $\tilde{V}_{\vec{q}} = \frac{(2\pi)^3}{V_{ob}}$

i pomnożyć przez 3 ze względu na to iż zakładamy iż każdemu wektorowi mogą odpowiadać 3 mody drgań

Ostatecznie otrzymujemy $D(\omega) = \frac{4\pi \cdot \omega^2}{V^3} \cdot \frac{V_{ob}}{8\pi^3} \cdot 3 = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 V^3} V_{ob}$

Elektron w kryształe-wyjście
poza przybliżenie
elektronów swobodnych

Funkcja falowa elektronów w kryształach

Wewnątrz kryształu elektrony poruszają się w potencjale periodycznym wytworzonym przez jadra atomowe i pozostałe elektrony.

Funkcje falową elektronu w kryształach o efektywnym potencjale periodycznym

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T})$$

można zapisać w postaci (funkcja Blocha)

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (*)$$

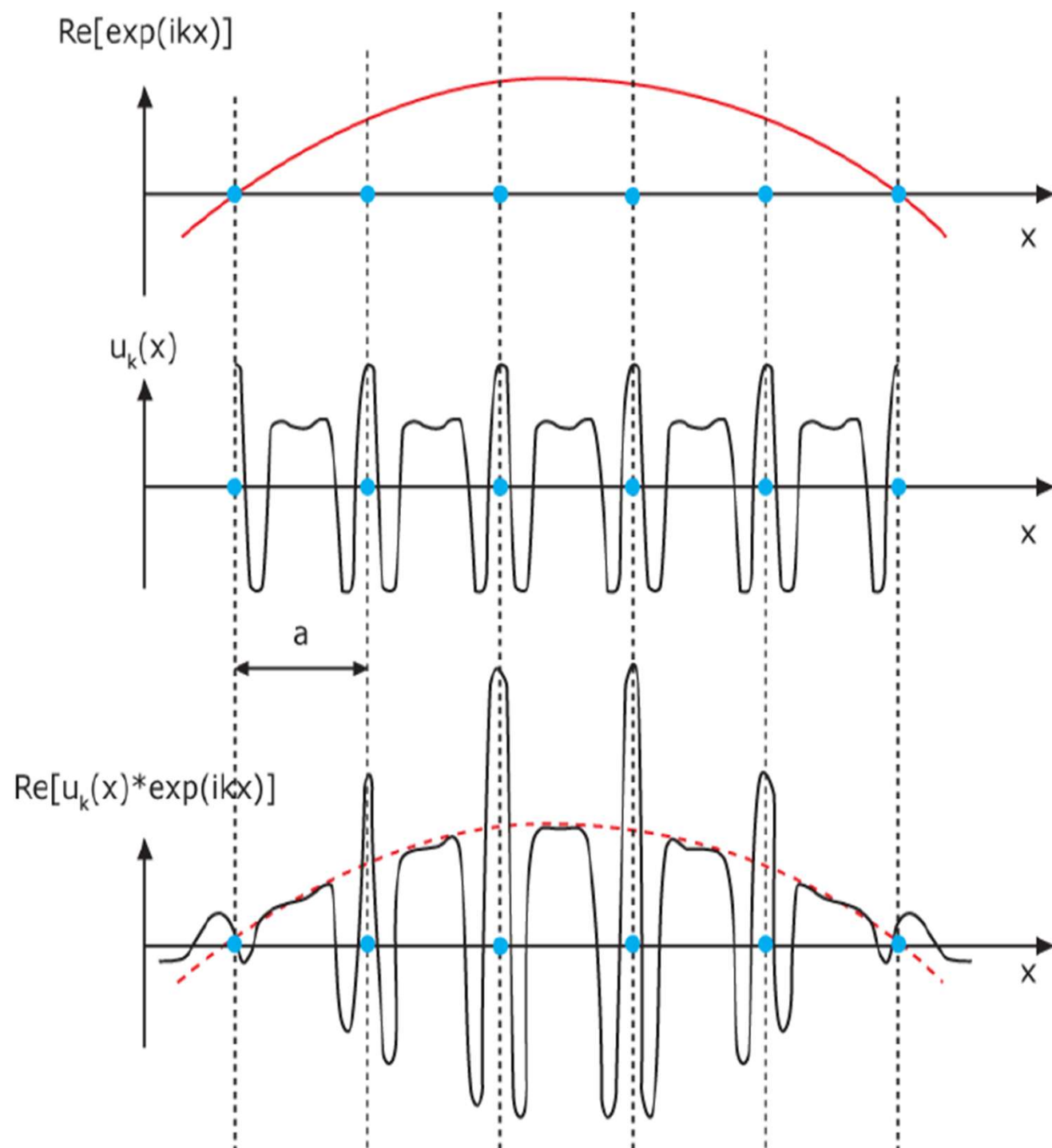
gdzie funkcja $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ jest funkcją periodyczną $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$

W przypadku gdy założymy iż $V(\vec{r}) = \text{const}$ to trzeba przyjąć iż $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \text{const}$. Wówczas funkcja (*) opisuje elektron swobodny.

Składowe wektora falowego $\vec{k}$ w funkcji (*) w ogólności muszą być liczbami rzeczywistymi co wynika z faktu iż wielkości opisujące własności fizyczne elektronu takie w szczególności jak gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu $\rho_{\vec{k}}(\vec{r}) = |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2$ muszą być opisane funkcją periodyczną

o własności $\rho_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \rho_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Gdy $\vec{k}$ jest rzeczywisty to $\rho_{\vec{k}}(\vec{r}) = |u_{\vec{k}}(\vec{r})|^2$



Własności funkcji Blocha. Ograniczenie zakresu zmian $\vec{k}$

$$1) \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Dowód

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{T})) u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$2) \quad \psi_{\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r} + \vec{T}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$$

$\vec{G}$ -Wektor sieci odwrotnej

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = 2\pi p$$

Dowód

$$\psi_{\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r} + \vec{T}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$$

Wniosek: Własności translacyjne funkcji falowej nie ulegają zmianie po zamianie $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{G}$, czyli wektor $\vec{k}$ określający funkcję falową wyznaczamy z dokładnością do wektora sieci odwrotnej. Przy poszukiwaniu funkcji falowych elektronu można ograniczyć się do wektorów falowych leżących w tzw. 1 strefie Brillouina. Strefę tę stanowi komórka Wignera –Seitza w sieci odwrotnej. W przypadku kryształu jednowymiarowego o stałej sieci a zakres zmian k ograniczamy do przedziału $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$

Warunki Borna Karmana

Skończone rozmiary kryształu wprowadzają dodatkowe ograniczenia na dozwolone wartości wektora falowego $\vec{k}$. Zwykle gdy nie interesują nas własności kryształu związane z jego powierzchnią przyjmujemy tzw. warunki Borna-Karmana, zakładając iż badany układ składa się z wielu identycznych kryształów, przy czym każdy zajmuje wnętrze sześcianu o krawędzi o długości L . Wówczas na funkcje falową nakładamy warunki

$$\psi(x+L, y+L, z+L) = \psi(x, y, z)$$

Z uwagi na to że rozmiary kryształu są znacznie większe od długości stałych sieci kryształu to można dla uproszczenia przyjąć iż

$$u_k(x+L, y+L, z+L) = u_k(x, y, z)$$

a wówczas musi zachodzić relacja

$$\exp(ik_x L) \exp(ik_y L) \exp(ik_z L) = 1$$

wprowadzająca ograniczenie na dozwolone wartości k_x, k_y, k_z

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x; k_y = \frac{2\pi}{L} n_y; k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad n_x, n_y, n_z \text{ -liczby całkowite}$$

Składowe wektora falowego przyjmują dyskretne wartości ale w granicy $L \rightarrow \infty$ różnice dozwolonych wartości tych składowych dążą do zera. Natomiast liczba dozwolonych wartości pozostaje stała (choć bardzo duża). Można pokazać iż liczba różnych wektorów falowych w pierwszej strefie Brillouina jest równa liczbie komórek elementarnych w kryształce.

Elektronowa struktura pasmowa

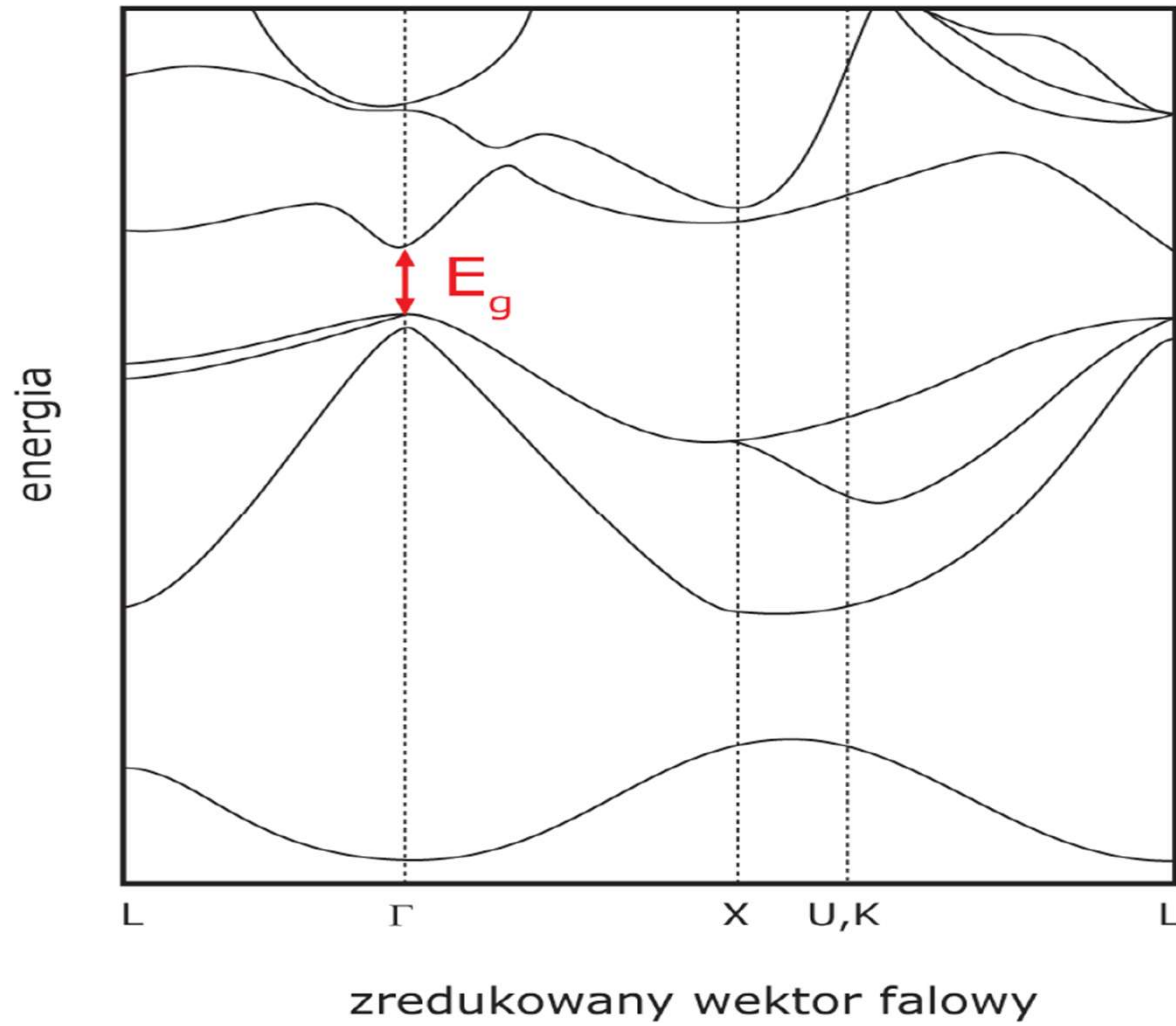
Wyznaczenie elektronowej struktury pasmowej kryształu polega na wyznaczeniu dozwolonych energii elektronów poruszających się w kryształ (pochodzących z wysoko leżących w skali energii powłok elektronowych atomów tworzących kryształ) poprzez wyznaczenie wartości własnych operatora Hamiltona opisującego pojedynczy elektron z pewnym efektywnym potencjałem periodycznym $V_{ef}(\vec{r}) = V_{ef}(\vec{r} + \vec{T})$ i funkcją falową opisującą elektron przyjętą w postaci funkcji Blocha.

$$\hat{H}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \qquad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_{ef}$$

Danemu wektorowi $\vec{k}$ odpowiada zwykle wiele dozwolonych poziomów energetycznych numerowanych liczbą n , przy czym zakres zmian $\vec{k}$ ograniczamy do tzw. I strefy Brillouina, w obrębie której można znaleźć wszystkie wektory falowe niezbędne do opisu własności funkcji falowej elektronu.

Postać otrzymanego rozwiązania sugeruje grupowanie się tych poziomów (otrzymanych dla jednakowych i różnych wektorów $\vec{k}$ służących do opisu funkcji falowej kryształu) w pasma energetyczne czyli zakresy energii dozwolone dla elektronów rozdzielonych przez przerwy energetyczne wyznaczające zakres energii niedozwolony dla elektronów.

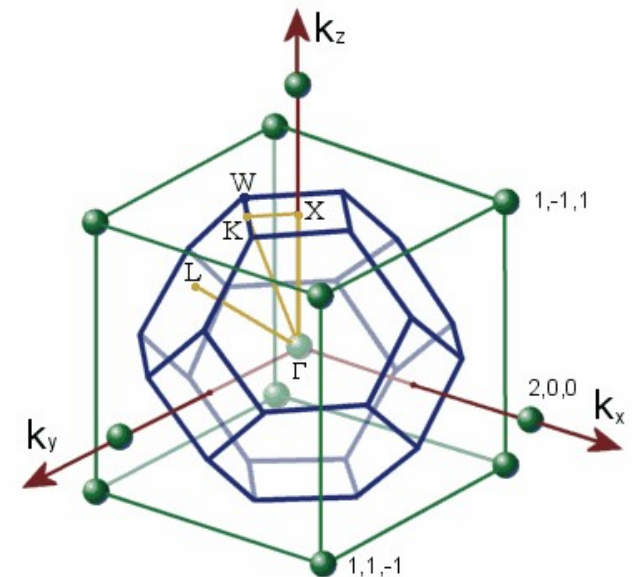
Struktura pasmowa arsenku galu GaAs



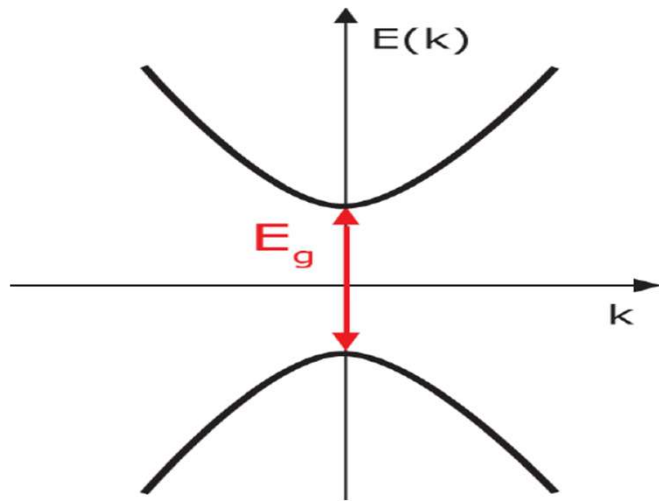
Punkt Γ $\vec{k} = [0,0,0]$

Punkt X $\vec{k} = [1,0,0]k$

Punkt L $\vec{k} = [1,1,1]k$

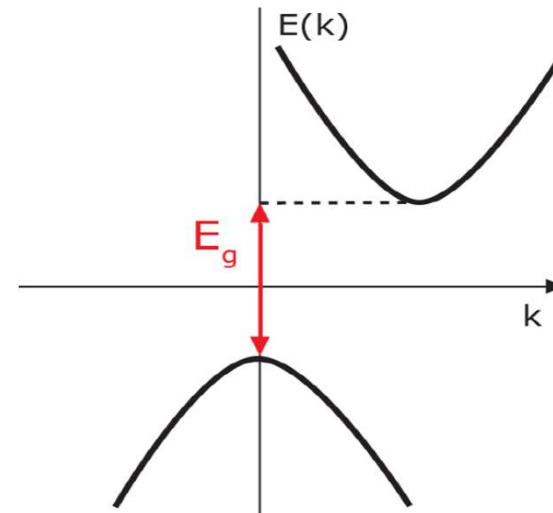


Przerwa prosta



GaAs, CdS, CdSe

Przerwa skośna

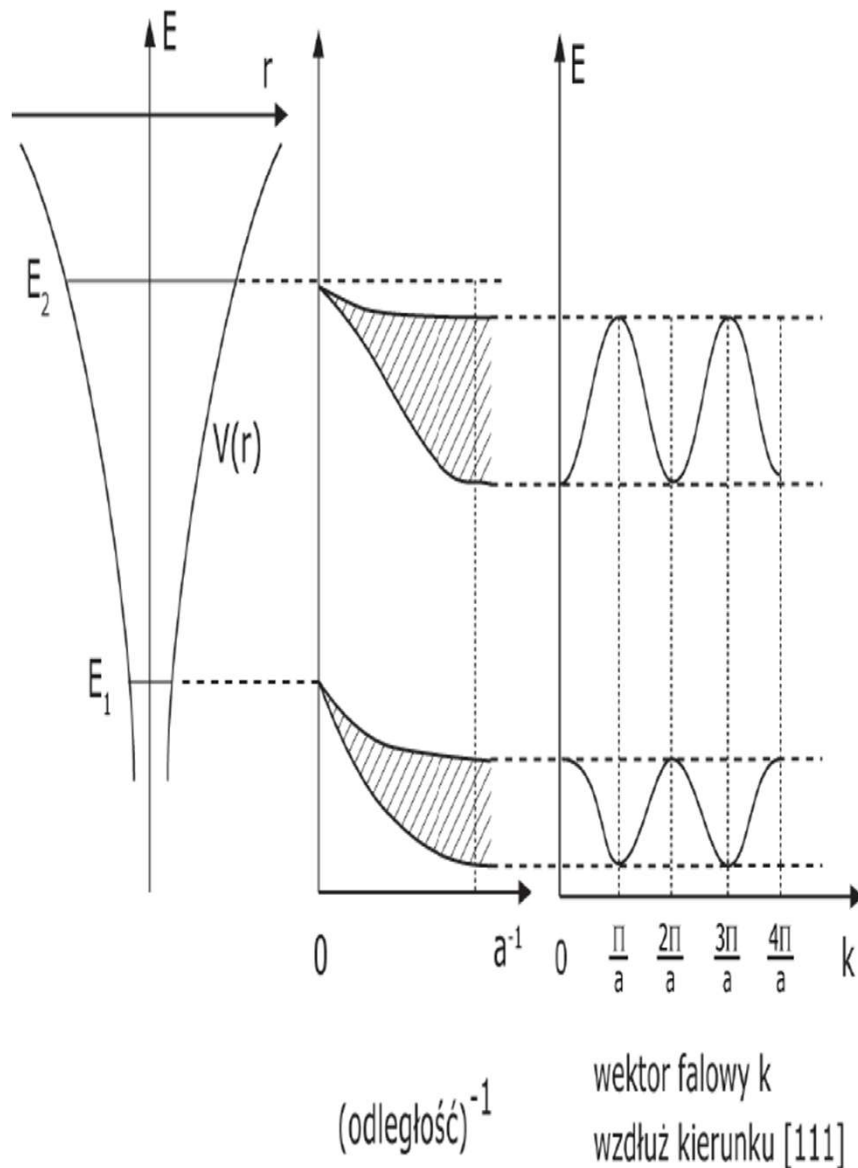


S, Ge

W przypadku przerwy prostej istnieje możliwość przenoszenia elektronów pomiędzy pasmami na drodze zwyczajnej absorpcji lub emisji fotonów promieniowania elektromagnetycznego. W innym przypadku wymagany jest udział w procesie dodatkowych obiektów (np. fononów –kwantów drgań sieci) , które są potrzebne z celu spełnienia zasady zachowania pędu .

Półprzewodniki z przerwą prostą oddzielającą pasma obsadzone przez elektrony od nieobsadzonych w $T=0K$ wykorzystuje się w zastosowaniach optycznych np. do wytworzenia laserów.

Mechanizm powstawania pasm energetycznych –model ciasnego wiązania



U przyczyn powstania pasm elektronowych leży rozszczepienie atomowych poziomów energetycznych. W przypadku cząsteczki złożonej z 2 atomów każdy poziom ulega rozszczepieniu na dwa poziomy. W przypadku kryształu złożonego z N atomów następuje N -krotne rozszczepienie poziomu energetycznego. Stany powstałe przez rozszczepienie pojedynczego poziomu tworzą pasmo złożone z N stanów.

Szerokość pasma nie zależy od ilości atomów w kryształ, natomiast w zasadzie rośnie ze wzrostem energii stanu z którego pasmo powstaje (najszerze pasma odpowiadają poziomom zajmowanym przez elektrony walencyjne).

Często obserwuje się dodatkowo nakładanie kilku pasm utworzonych z sąsiednich poziomów energetycznych, które tworzą wspólne pasma elektronowe.

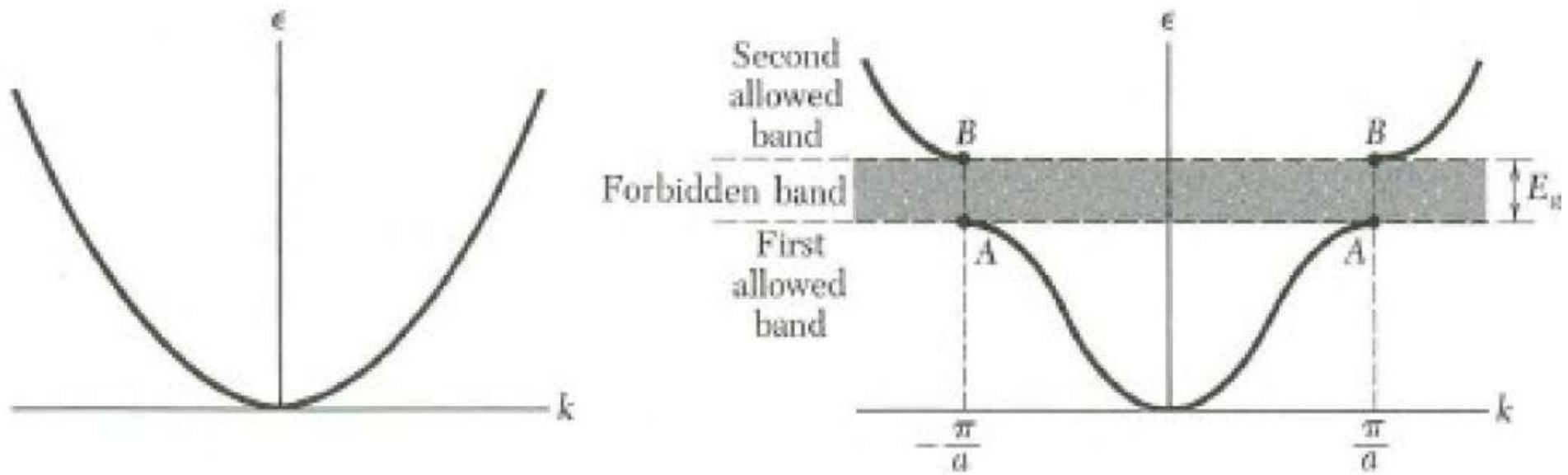
Podstawowe cechy struktury pasmowej

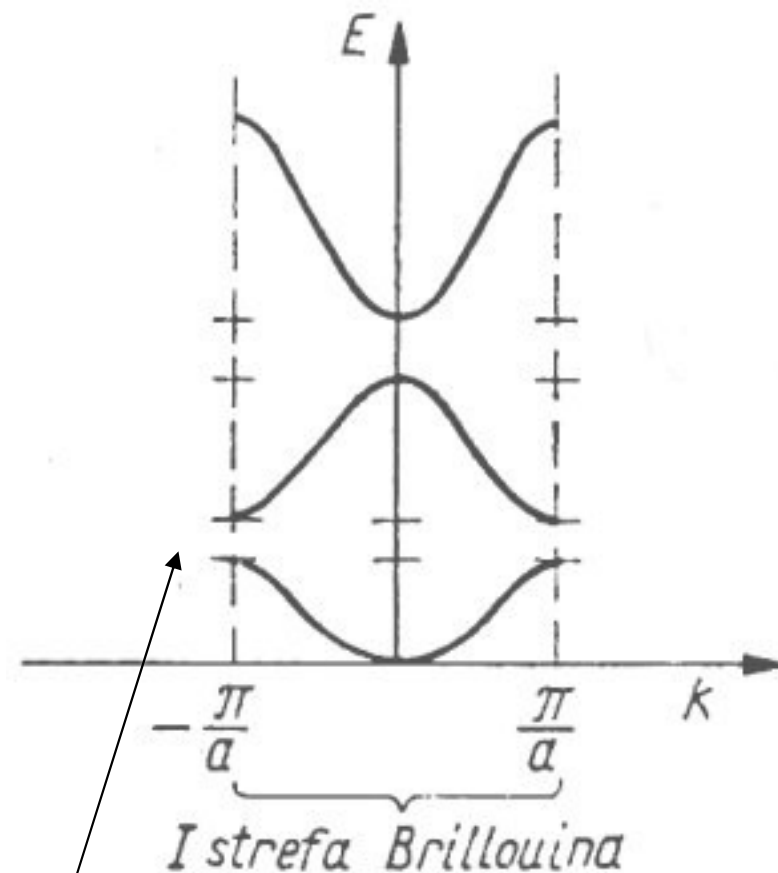
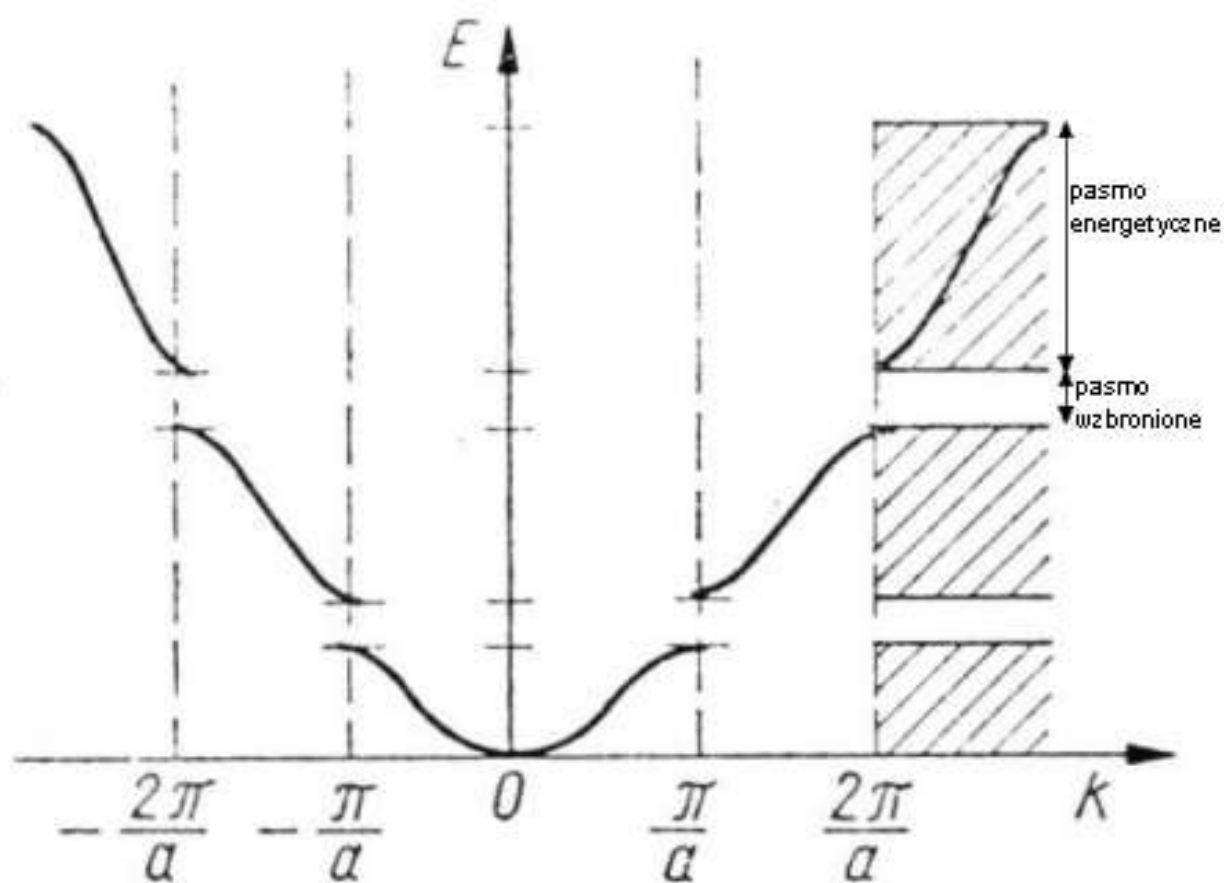
W przybliżeniu gdy zmiany potencjału efektywnego nie są zbyt duże w obrębie kryształu to zależność E od k jest opisana funkcją kwadratową podobnie jak w przypadku elektronów swobodnych za wyjątkiem wektorów leżących blisko granicy strefy Brillouina, $\vec{k} \approx \pm \vec{G}/2$ dla których powstaje przerwa energetyczna na skutek konstruktywnej interferencji fal elektronowych o wektorach falowych różniących się o wektor $\vec{G}$

Dla kryształu jednowymiarowego $G = \frac{2\pi}{a}m$ (m -liczba całkowita)

A zatem przerwa energetyczna powstająca dla wektora falowego k z granicy 1 strefy Brillouina występuje dla $k = \pm \frac{\pi}{a}$

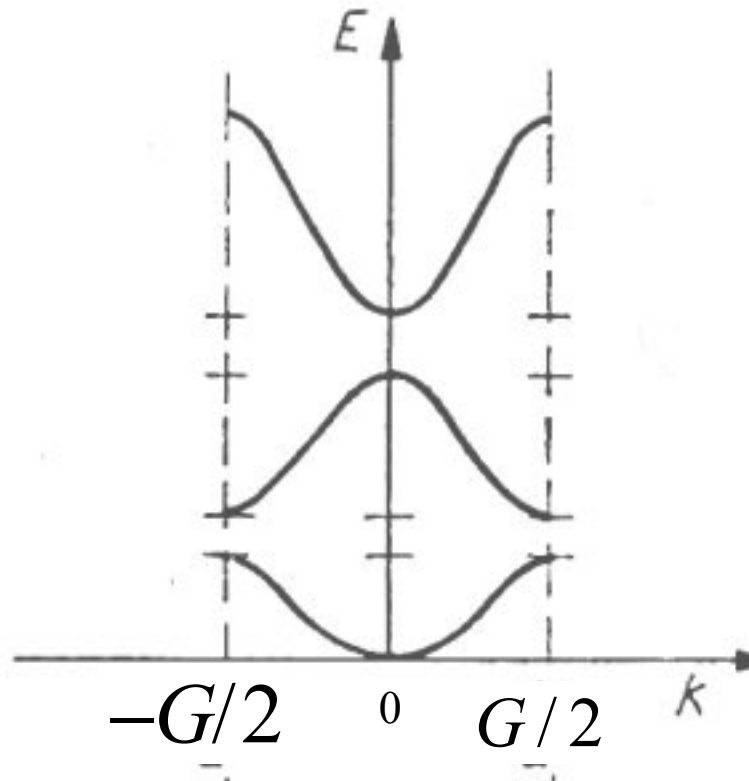
Dla wektorów k leżących daleko od granicy 1 strefy Brillouina zależność $E(k)$ ma często podobny charakter jak dla elektronu swobodnego





Jeżeli chcemy ograniczyć zakres zmian wektora falowego do 1 strefy Brillouina to struktura pasmowa kryształu jednowymiarowego w tym przybliżeniu będzie miała postać

Masa efektywna



Zależność energii od wektora falowego wokół punktów $k=0$ można opisać dla danego pasma przybliżonym wzorem

$$E = E(k=0) + \frac{\partial E}{\partial k}(k=0)k + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}(k=0)k^2 + \dots \approx$$

$$E(k=0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}(k=0)k^2 = E(k=0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

gdzie $m^* = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}_{k=0}$ -masa efektywna

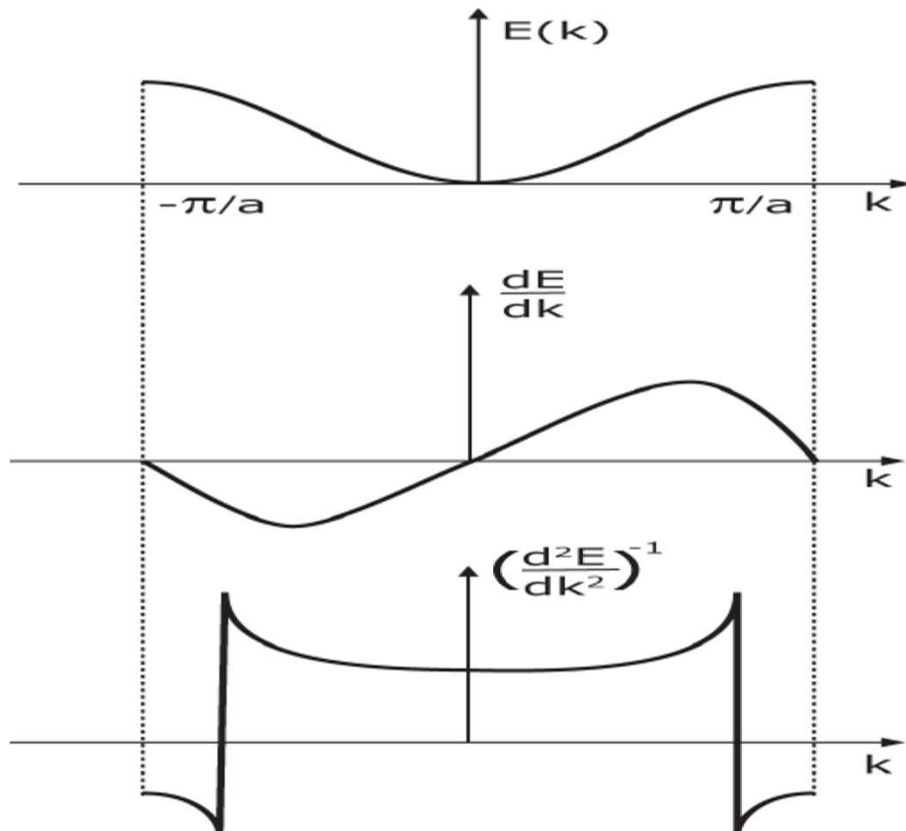
Analogicznie można postąpić dla punktów $k = \pm \frac{G}{2}$ po dokonaniu zamiany $k \rightarrow k \mp \frac{G}{2}$

Analogicznie można postąpić również dla k położonych wokół innych punktów w których $E(k)$ osiąga ekstremum

Operacje taką przeprowadza się również dla kryształu trójwymiarowego, z tym że w takim przypadku gdy zależność E od $\vec{k}$ nie jest sferycznie symetryczna to masa efektywna jest tensorem i może przyjmować inne wartości przy rozpatrywaniu zależności E od $\vec{k}$ dla różnych kierunków wektora $\vec{k}$

W zasadzie można wprowadzić masę efektywną dla dowolnego wektora falowego $k=k_0$ w I strefie Brillouina w oparciu o wzór

$$m^* = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}_{k=k_0}$$



W punktach w których $E(\vec{k})$ osiąga maksimum (w ramach danego pasma elektronowego) masa efektywna staje się ujemna. Zwykle dla ustalonego $\vec{k}$ masa efektywna jest mniejsza w pasmach szerszych (o większym zakresie zmian energii przy zmianach $\vec{k}$) niż w węższych

Transport elektronowy w kryształach-podział materiałów na metale, izolatory i nadprzewodniki

Transport elektronowy w kryształach

Przepływ prądu w kryształach jest możliwe po przyłożeniu do niego pola elektrycznego. Gdy przepływ prądu jest związany z ruchem elektronów to jest on możliwy wówczas gdy liczba cząstek (np. elektronów) o dodatniej składowej wektora falowego w kierunku przeciwnym do kierunku wektora natężenia pola $\mathbf{E}$ jest wyższa niż elektronów o przeciwnej składowej wektora falowego. Dlatego nie jest on możliwy gdy najwyżej zajęte pasmo jest całkowicie zajęte elektronami, a energia jaką może uzyskać elektron na drodze przyspieszenia w polu elektrycznym w chwilach pomiędzy zderzeniami nie jest wystarczająca do tego żeby przeszedł on do pasma o wyższej energii. Przewodność właściwą kryształu w którym transport prądu jest związany z ruchem elektronów można wyznaczyć ze wzoru
$$\sigma = n|e|\mu$$

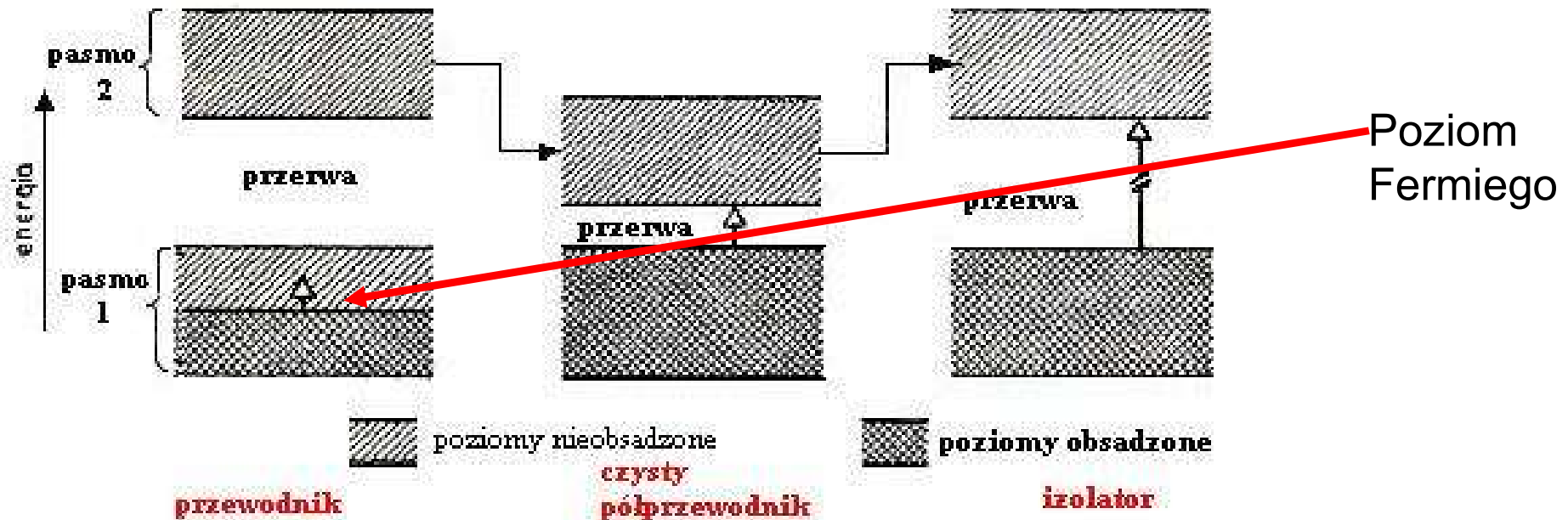
n - koncentracja elektronów biorących udział w transporcie
 μ - ruchliwość nośników którą można wyznaczyć ze wzoru
$$\mu = \frac{V_{dr}}{E} = \frac{|e|\tau}{m^*}$$

 V_{dr} zwana prędkością dryfu określa średnią prędkość nośnika w kierunku przeciwnym do kierunku wektora $\mathbf{E}$ jaką nabywa on między aktami rozpraszania zachodzącymi na defektach sieci i drganiach sieci (fononach) średnio w odstępie czasu określonym przez czas relaksacji τ . *Elektron poruszający się w sieci doskonale periodycznej złożonej z nieruchomych atomów nie ulega rozproszeniu. Częstość rozpraszania na fononach rośnie ze wzrostem temperatury co prowadzi zwykle do spadku ruchliwości ze wzrostem temperatury. Ruchliwość ta zależy też silnie od masy efektywnej elektronów*

Wpływ elektronowej struktury pasmowej na właściwości elektryczne materiałów.

a) **metale** – tworzą je kryształy w których pasmo energetyczne o najwyższych energiach jest częściowo wypełnione elektronami.

Poziom Fermiego metali znajduje się w obszarze najwyższego częściowo obsadzonego pasma dozwolonego i oddziela stany obsadzone od nieobsadzonych przez elektrony w stanie równowagi. W transporcie uczestniczą elektrony znajdujące się w stanach bliskich poziomowi Fermiego, które na skutek wzrostu energii w polu elektrycznym mogą przejść do stanów o energiach nieco wyższych od energii Fermiego o właściwym kierunku wektora falowego i uczestniczyć w transporcie. Ich koncentracja nie zależy od temperatury



Wpływ struktury pasmowej na własności elektryczne materiałów.

b) **izolatory** – tworzą je kryształy w których pasmo energetyczne o najwyższej energii jest całkowicie wypełnione elektronami. Elektrony z tego pasma nie uczestniczą w transporcie elektronowym. Kolejne pasmo energetyczne jest położone w znacznej odległości (>5 eV) w skali energii powyżej pasma wypełnionego tak iż w temperaturach pokojowych praktycznie elektron nie może zyskać odpowiednio wysokiej energii by przejść do tego pasma i w zasadzie wszystkie stany w tym pasmie są nieobsadzone. Odległość pomiędzy pasmem wypełnionym i pustym określa się mianem przerwy energetycznej. Dla typowego izolatora jakim jest diament szerokość przerwy wynosi $E_g=7$ eV. Izolatory charakteryzują się bardzo wysoką wartością oporności właściwej .

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \approx 10^{10} \Omega m - 10^{16} \Omega m$$

Wpływ struktury pasmowej na własności elektryczne materiałów.

c) **półprzewodniki** – tworzą je kryształy o strukturze pasmowej podobnej do struktury izolatorów w których jednakże szerokość przerwy energetycznej (odległość między pasmem walencyjnym i przewodnictwa w temperaturze $T=0K$) jest nieduża $E_g \rightarrow 4 \text{ eV}$.

Opór właściwy półprzewodników waha się zwykle w zakresie $\rho \approx 10^{-2} \Omega m - 10^9 \Omega m$ (dla metali jest zwykle rzędu $\rho \approx 10^{-8} \Omega m$)

Poziom Fermiego leży w przerwie energetycznej (w przybliżeniu w jednakowej odległości od obu pasm).

W temperaturach odpowiednio wysokich (w tym w szczególności w temperaturze pokojowej) znaczna część elektronów może na skutek wzbudzeń termicznych zyskać na tyle wysoką energię by przejść do nieobsadzonego w $T=0K$ pasma o wyższej energii (pasma przewodnictwa) z obsadzonego pasma walencyjnego. Elektrony te (z pobliża dna pasma przewodnictwa) mogą uczestniczyć w przewodzeniu prądu elektrycznego. Również elektrony z pobliża wierzchołka pasma walencyjnego mogą uczestniczyć w transporcie prądu. Opis transportu elektronowego w paśmie walencyjnym znacznie ułatwia wprowadzenie pojęcia dziur.

Dziury

Dziura-puste miejsce po elektronie w paśmie walencyjnym

Transport elektronowy w paśmie prawie całkowicie zapełnionym można opisać prościej przyjmując iż jest realizowany przez dziury

Można pokazać iż wielkości fizyczne, które należy przypisać dziurze można powiązać z własnościami elektronu, który zajmował by stan nieobsadzony

W szczególności $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$ $m_h^* = -m_e^*$

Masy dziur są dodatnie gdyż masy elektronów w stanach leżących blisko wierzchołka pasma są ujemne. Dziury zachowują się jak cząstki obdarzone dodatnim ładunkiem elektrycznym równym co modułu ładunkowi elektronu. Poruszają się one w przeciwnym kierunku niż elektrony z dna pasma przewodnictwa.

Wzór przewodność właściwą półprzewodnika z dziurami należy zmodyfikować w ten sposób by uwzględnić ich wkład do prądu elektrycznego $\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h$

n -koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa

p -koncentracja dziur w paśmie walencyjnym

μ_e -ruchliwość elektronów

μ_h -ruchliwość dziur

Zależność koncentracji elektronów i dziur w półprzewodniku samoistnym od temperatury

$$n = p = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} \exp \left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right)$$

$E_g = E_c - E_v$ - szerokość przerwy energetycznej

T - temperatura

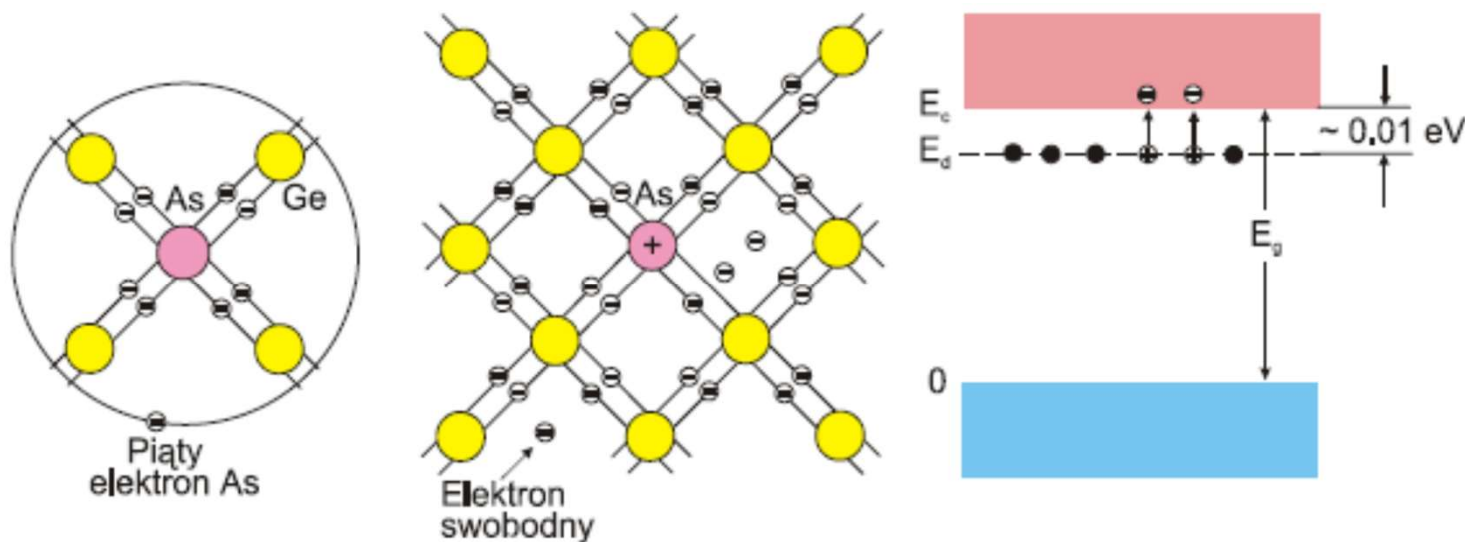
m_e (m_h) –masy efektywne elektronów i dziur

k_B -stała Boltzmannna

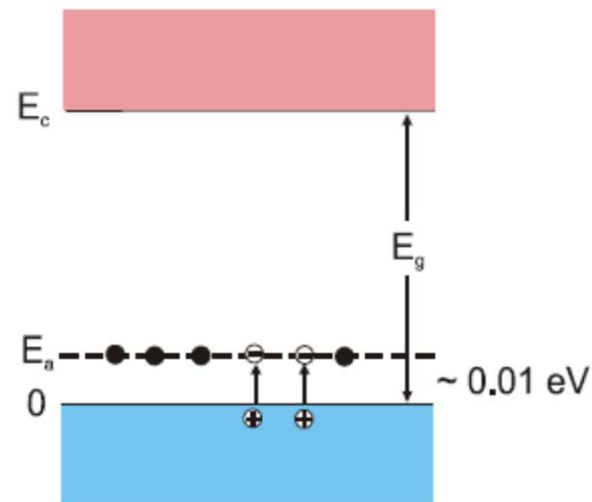
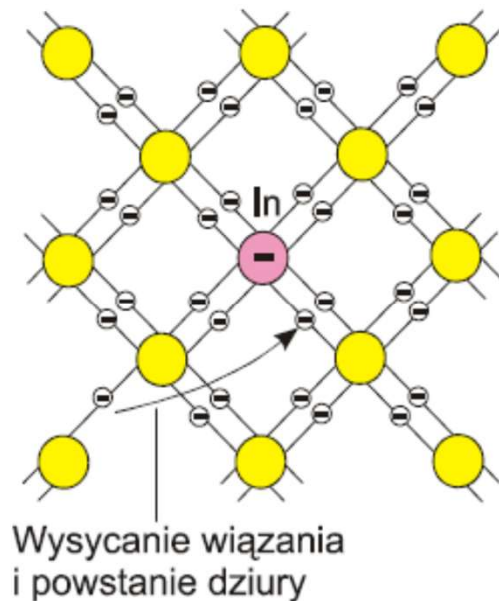
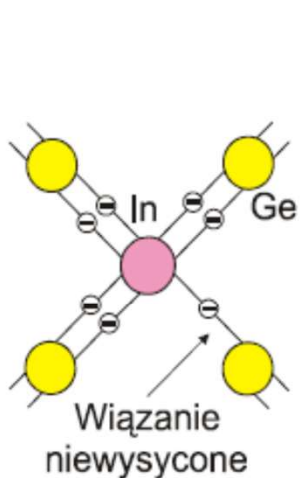
Liczba elektronów w paśmie przewodnictwa i dziur w paśmie walencyjnym maleje wykładniczo ze wzrostem szerokości przerwy energetycznej i rośnie wykładniczo ze wzrostem temperatury. Zależność od temperatury ilości nośników w półprzewodniku jest silniejsza od zależności ruchliwości elektronów i dziur od temperatury i decyduje o wykładniczym wzroście przewodności półprzewodnika przy wzroście temperatury

Przewodniki domieszkowe.

Półprzewodnik typu n – powstaje po zastąpieniu w półprzewodniku pewnej liczby atomów macierzystych (np. krzemu Si, germanu Ge) przez atomy domieszkowe o wartościowości wyższej o jeden (donory) (np. fosforu P w Si, arsenu As w Ge). Dodatkowy elektron walencyjny nie bierze udziału w wiązaniu z sąsiednimi atomami i jest bardzo słabo związany z atomem. W teorii pasmowej oznacza to powstanie poziomu zlokalizowanego donorowego w odległości E_d poniżej dna pasma przewodnictwa (dla P w Si $E_d=45\text{meV}$). Elektrony z poziomu donorowego mogą łatwo przechodzić do pasma przewodnictwa (w temperaturach niższych niż te z pasma walencyjnego) i brać udział w transporcie ładunku. Ich liczbę w odpowiednio niskich temperaturach opisuje wzór $n_d \propto \sqrt{N_D} \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right)$ (N_D – koncentracja donorów)



Półprzewodnik typu p – powstaje po zastąpieniu w półprzewodniku pewnej liczby atomów macierzystych (np. krzemu Si, germanu Ge) przez atomy domieszkowe o wartościowości mniejszej o jeden (akceptory) (np. bor B w Si, ind In w Ge). Brak elektronu walencyjnego do utworzenia wiązania z innymi atomami powoduje możliwość łatwego przyjęcia potrzebnego elektronu z innego wiązania. W teorii pasmowej oznacza to powstanie pustego poziomu zlokalizowanego akceptorowego w odległości E_a powyżej wierzchołka pasma walencyjnego. (dla B w Si $E_a=45\text{meV}$). Elektrony z pasma walencyjnego mogą łatwo przechodzić na poziom akceptorowy (w temperaturach niższych niż do pasma przewodnictwa) i pozostawiać w paśmie walencyjnym dziury biorące udział w transporcie ładunku. Ich liczbę w odpowiednio niskich temperaturach opisuje wzór $p_a \propto \sqrt{N_A} \exp\left(-\frac{E_a}{2k_B T}\right)$ (N_a - koncentracja akceptorów)

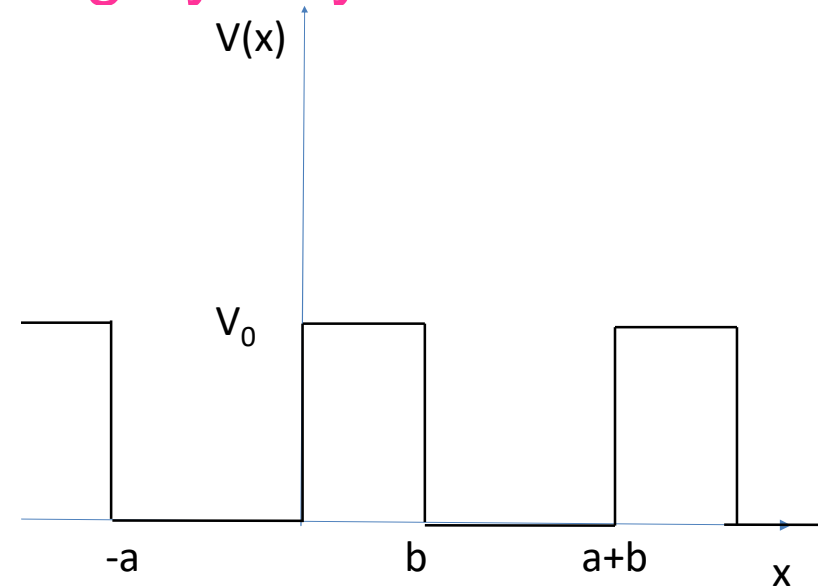


Dodatki (dla zainteresowanych)

Mechanizm powstawania pasm energetycznych –model Kroniga-Penneya

Potencjał opisujący kryształ przybliżamy przez układ złożony z prostokątnych studni i barier potencjału opisanych potencjałem

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } -a + n(a+b) < x < (a+b)n \\ V_0 & \text{dla } (a+b)n < x < (a+b)n + b \end{cases}$$



Funkcja falowa opisująca elektron poruszający się w kryształach ma postać

a) W obszarze 1 studni $-a < x < 0$

gdzie $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

$$\psi(x) = \psi_1(x) = A \exp(ik_1 x) + B \exp(-ik_1 x)$$

b) W obszarze 1 bariery $0 < x < b$

gdzie $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$

$$\psi(x) = \psi_2(x) = C \exp(\kappa x) + D \exp(-\kappa x)$$

c) W pozostałych obszarach może być określona w oparciu o wynikającą z równania Blocha relację

W szczególności w obszarze $b < x < a+b$ $\psi(x) = \psi(x - T) \exp(ikT)$ $T = a + b$

$$\psi(x) = \psi_3(x) = \exp(ik(a+b)) [A \exp(ik_1(x-a-b)) + B \exp(-ik_1(x-a-b))]$$

Wiadomo ponadto iż $u_k(x) = \exp(-ikx) \psi_k(x)$

Z ciągłości funkcji falowej i jej pochodnej na granicy $x=0$ wynikają relację
 $\psi_1(x=0) = \psi_2(x=0) \rightarrow A + B = C + D$

$$\frac{d\psi_1}{dx}(x=0) = \frac{d\psi_2}{dx}(x=0) \rightarrow ik_1(A - B) = \kappa(C - D)$$

Z ciągłości funkcji falowej i jej pochodnej na granicy $x=b$ wynikają relację

$$\psi_2(x=b) = \psi_3(x=b) \rightarrow$$

$$C \exp(\kappa b) + D \exp(-\kappa b) = \exp(ik(a+b)) [A \exp(-ik_1 a) + B \exp(ik_1 a)]$$

$$\frac{d\psi_2}{dx}(x=b) = \frac{d\psi_3}{dx}(x=b) \rightarrow$$

$$\kappa(C \exp(\kappa b) - D \exp(-\kappa b)) = (ik_1) \exp(ik(a+b)) [A \exp(-ik_1 a) - B \exp(ik_1 a)]$$

Znaleziony układ równań stanowi układ 4 równań jednorodnych na współczynniki A, B, C, D .

$$A + B - C - D = 0$$

$$ik_1(A - B) - \kappa(C - D) = 0$$

$$C \exp(\kappa b) + D \exp(-\kappa b) - \exp(ik(a+b)) [A \exp(-ik_1 a) + B \exp(ik_1 a)] = 0$$

$$\kappa(C \exp(\kappa b) - D \exp(-\kappa b)) - (ik_1) \exp(ik(a+b)) [A \exp(-ik_1 a) - B \exp(ik_1 a)] = 0$$

Ma on niezerowe rozwiązanie gdy znika wyznacznik utworzony z wyrazów stojących przy tych współczynnikach

Warunek na znikanie wyznacznika prowadzi do równania

$$\frac{\kappa^2 - k_1^2}{2\kappa k_1} \sinh(\kappa b) \sin(k_1 a) + \cosh(\kappa b) \cos(k_1 a) = \cos(k(a+b))$$

W celu łatwiejszej interpretacji równania zakładamy dalej iż wysokości barier dążą do nieskończoności $V_0 \rightarrow \infty$, a ich szerokości do zera $b \rightarrow 0$ tak że ich iloczyn pozostaje skończony. Dokładniej zakładamy iż $\kappa b \rightarrow 0$ a $\kappa^2 b$ pozostaje skończone. Wówczas $\cosh(\kappa b) \approx 1$; $\sinh(\kappa b) \approx \kappa b$ $\cos(k(a+b)) \approx \cos(ka)$ a równanie przyjmuje postać

$$P \frac{\sin(k_1 a)}{k_1 a} + \cos(k_1 a) = \cos(ka)$$

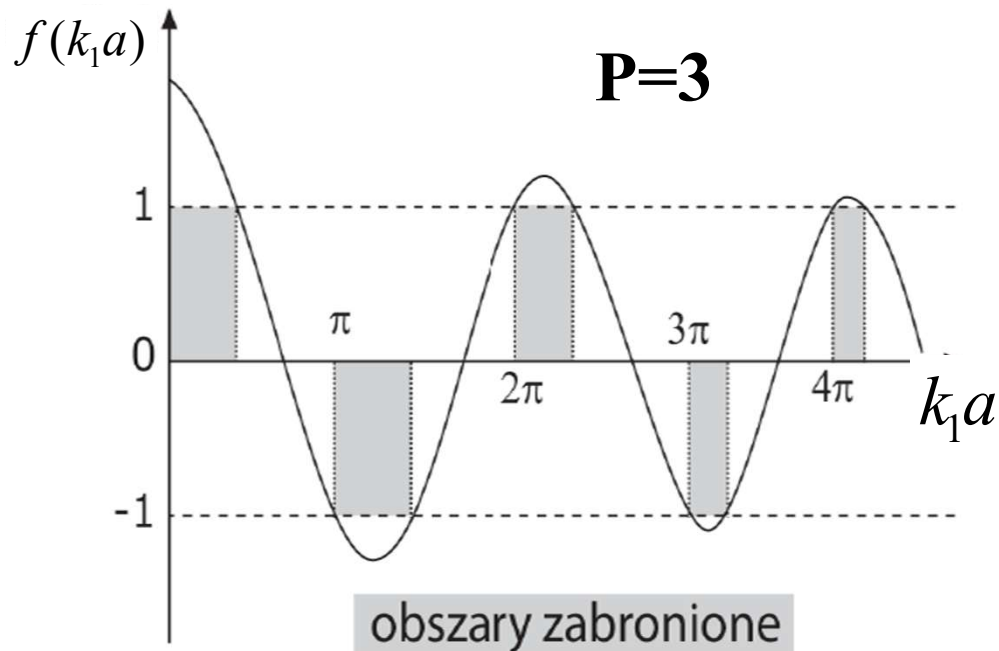
$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

gdzie
$$P = \frac{(\kappa^2 - k_1^2)ab}{2} \approx \frac{V_0 mab}{\hbar^2}$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

$$P \frac{\sin(k_1 a)}{k_1 a} + \cos(k_1 a) = \cos(ka)$$

$$f(k_1 a) = \cos(ka) \quad \text{gdzie} \quad f(k_1) = P \frac{\sin(k_1 a)}{k_1 a} + \cos(k_1 a)$$



$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

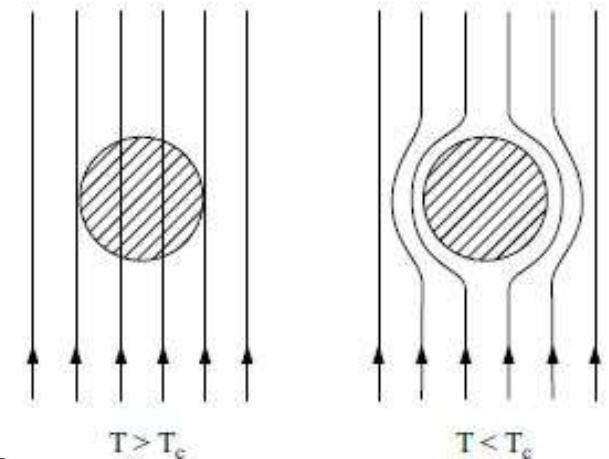
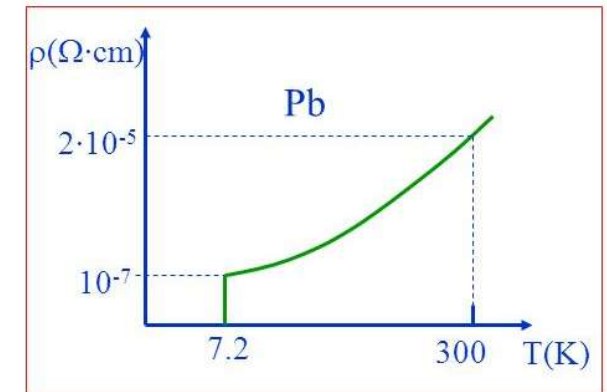
Dla k rzeczywistego prawa strona powyższego równania może przyjmować wartości z zakresu $(-1,1)$, co narzuca warunek na dozwolone wartości $k_1 a$, a zatem i energii elektronu, która może przyjmować wartości z określonych przedziałów. Szerokość dozwolonych pasm energetycznych rośnie ze wzrostem energii.

Nadprzewodnictwo

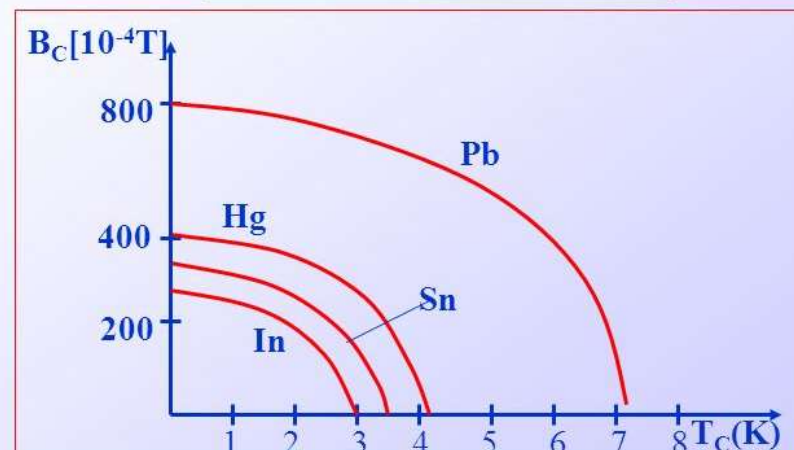
Nadprzewodnictwo I rodzaju

Cechy charakterystyczne zjawiska nadprzewodnictwa na przykładzie nadprzewodników I rodzaju

- 1) W temperaturze niższej od temperatury krytycznej T_C opór właściwy materiału maleje do zera
- 2) W stanie nadprzewodzącym pole magnetyczne nie wnika do wnętrza materiału (a dokładniej zanika bardzo szybko przy wchodzeniu w głąb obszaru nadprzewodnika) czyli nadprzewodnik I rodzaju jest idealnym diamagnetykiem.
U przyczyn tego stoi pojawienie się prądów wirowych na brzegach próbki otaczających obszar nadprzewodzący wytwarzających pole magnetyczne o przeciwnym zwrocie indukcji B_n do pola zewnętrznego, kompensujące pole zewnętrzne



- 3) Wartość temperatury krytycznej T_C maleje ze wzrostem indukcji pola. W polu o indukcji krytycznej B_C temperatura T_C osiąga zero (znika stan nadprzewodzący)



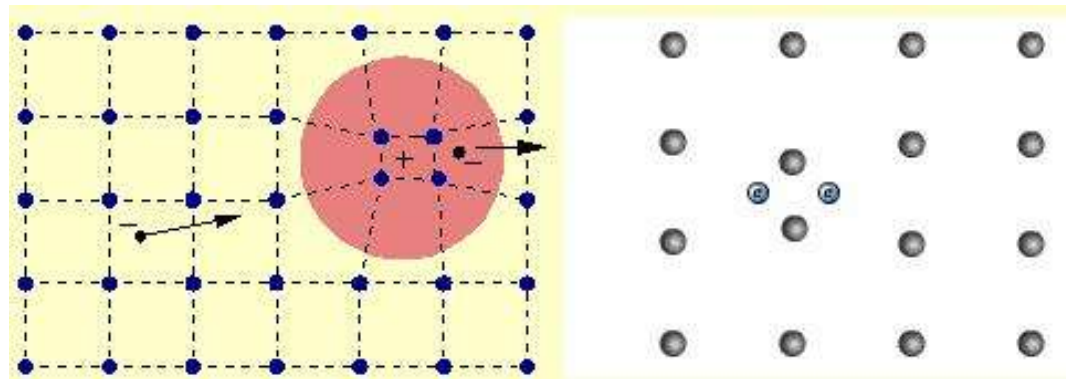
Dodatkowe informacje o nadprzewodnikach I rodzaju:

- 1) W nadprzewodnikach I rodzaju B_C jest nieduża ($B_C \leq 0,21 \text{ T}$), jak i T_C jest nieduże ($T_C \leq 10 \text{ K}$)
- 2) Nadprzewodnikami I rodzaju są niektóre czyste metale , np. niob o $T_C = 9,2 \text{ K}$
- 3) Lepszymi nadprzewodnikami są te materiały, które wykazują wyższy opór w wyższych temperaturach o większej masie jonów sieci krystalicznej > nadprzewodnictwo wiąże się z oddziaływaniem elektronów z drganiami sieci krystalicznej

Zarys podstaw teorii BCS opisującej nadprzewodnictwo I rodzaju

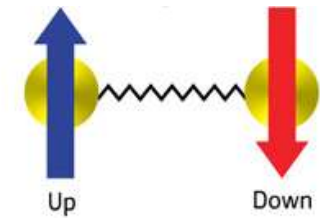
Nazwa teorii pochodzi od nazwisk jej autorów Johna Bardena, Leona Coopera i Boba Schreifferra

- Pomędzy elektronami występują oddziaływania przyciągające w których pośredniczą naładowane dodatnio jony sieci krystalicznej.
- Ich występowanie związane jest z tym iż elektron dzięki przyciągającemu oddziaływaniu z dodatnio naładowanymi jonami związanymi z siecią krystalograficzną może powodować deformacje sieci krystalicznej prowadzącą do lokalnego zbliżenia się do siebie jonów co prowadzi do lokalnego wzrostu gęstości dodatniego ładunku. Deformacja ta na skutek możliwości wystąpienia drgań atomów sieci propaguje w kryształ i związany z nią ładunek dodatni może przyciągać inny elektron.
- Według teorii BCS przyciągające oddziaływanie jest przenoszone więc przez fale związane z drganiami, których energia jest skwantowana w postaci fononów, które mogą być emitowane i absorbowane przez elektrony.



Zarys podstaw teorii BCS opisującej nadprzewodnictwo I rodzaju

- Oddziaływania opisane między elektronami mogą w pewnych warunkach okazać się silniejsze od kulombowskiego ich odpychania i mogą prowadzić do pojawienia się par Coopera złożonych z dwóch elektronów o przeciwnym rzucie spinu na os wyróżnioną i skorelowanych ze sobą pędach.



- Pary Coopera nie podlegają zakazowi Pauliego i dzięki temu wszystkie mogą zajmować stan o najniższej energii. Stan ten oddziela od pozostałych wąska przerwa energetyczna o szerokości w $T \approx 0K$ rzędu $10^{-4}eV - 10^{-3}eV$, której szerokość maleje ze wzrostem temperatury i spada do zera w temperaturze krytycznej (za co odpowiada wzrost z temperaturą ilości kwantów drgań sieci-fononów wzbudzanych termicznie)
- Elektrony tworzące pary Coopera pod wpływem pola elektrycznego i zderzeń z innymi parami nie uzyskują wystarczającej energii by przejść do dostępnych stanów o wyższej energii (czemu towarzyszy rozerwanie pary Coopera). Z uwagi na brak dostępnych dla par Coopera wyżej leżących w skali energii stanów o innym wektorze falowym (pędzie) pary nie mogą ulegać rozpraszaniu co decyduje o zerowym oporze materiału.

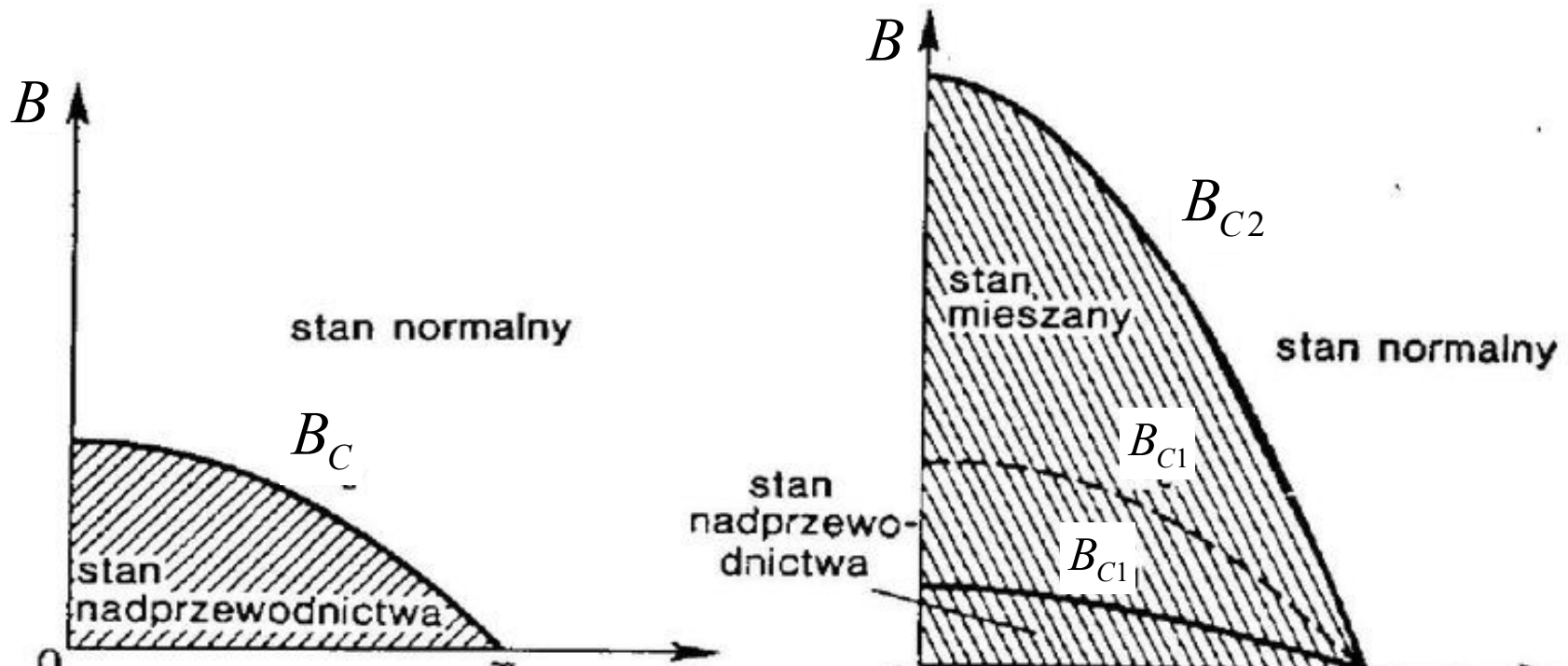
Nadprzewodniki II rodzaju:

W nadprzewodnikach II rodzaju wartość krytyczna indukcji pola B_{C2} , powyżej której przewodnik zaczyna wykazywać opór elektryczny jest znacznie większa niż odpowiednia indukcja pola krytycznego B_{C1} w nadprzewodnikach I rodzaju.

W polach o mniejszej wartości indukcji $B_{C1} < B < B_{C2}$ obserwuje się występowanie braku oporu próbki, ale pole magnetyczne częściowo wnika w jej obszar (stan mieszany).

Klasycznymi nadprzewodnikami II rodzaju są głównie stopy metaliczne (np. Nb_3Ge)

T_C w tych nadprzewodnikach może być wyższa niż w nadprzewodnikach I rodzaju i osiągać kilkadziesiąt kelwinów (dla MgB_2 $T_C=39\text{K}$). B_{C2} w takich materiałach jest znacznie wyższe niż B_{C1} i może sięgać kilkadziesiąt tesli (w MgB_2 $B_{C2}=34\text{T}$).



Wyjaśnienie cech nadprzewodnictwa II rodzaju

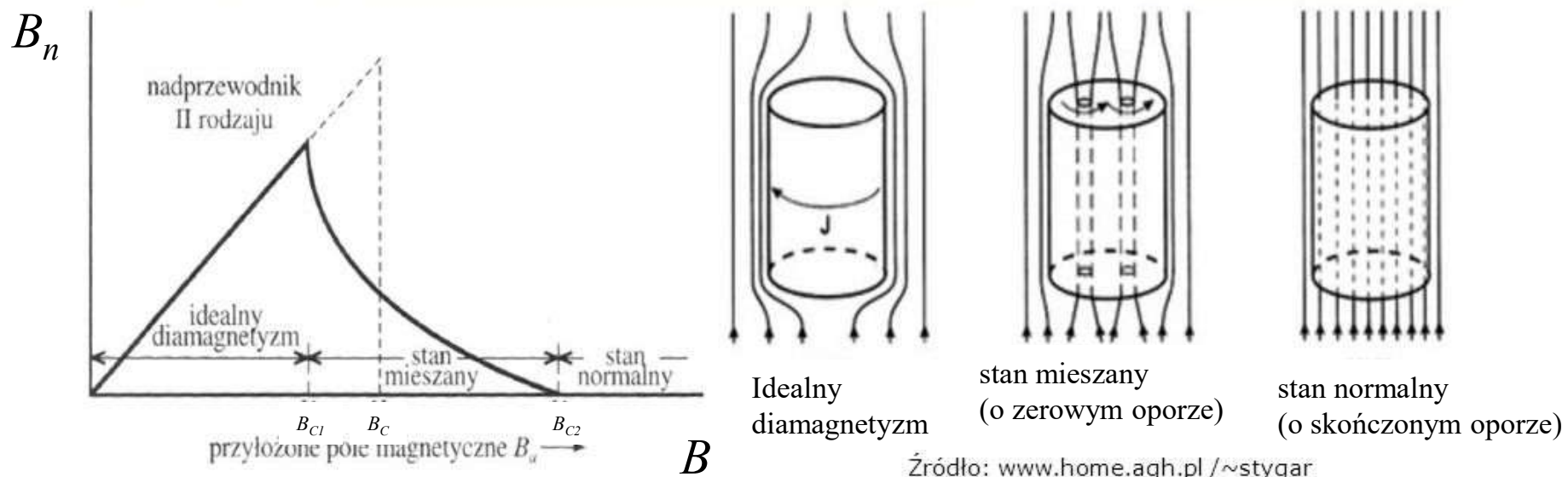
1) Dla pól magnetycznych o indukcji z zakresu $B_{C1} < B < B_{C2}$ próbka znajduje się w stanie mieszanym i dzieli się na dwa typy obszarów:

- a) obszary znajdujące się w fazie nadprzewodzącej do których pole nie wnika
- b) obszary w postaci nici przenikających próbkę, w których materiał przechodzi do fazy normalnej o niezerowym oporze

2) Z uwagi na występowanie obszarów w fazie nadprzewodzącej przenikających przez całą próbkę, opór jej dla $B_{C1} < B < B_{C2}$ jest nadal równy zeru.

3) Przez obszary znajdujące się w fazie normalnej przenika strumień pola magnetycznego, którego wartość jest skwantowana i równa wielokrotności $h/2e$

4) Istnienie obszarów znajdujących się w fazie normalnej tłumaczy to iż dla $B_{C1} < B < B_{C2}$ nadprzewodnik II rodzaju nie jest idealnym diamagnetykiem



Nadprzewodniki wysokotemperaturowe

- 1) Nadprzewodniki wysokotemperaturowe to specjalny rodzaj nadprzewodników II rodzaju w których temperatura krytyczna T_C jest znacznie podwyższona i może osiągnąć temperatury bliskie 200 K
- 2) B_{C2} w tych materiałach może sięgać nawet 100T .
- 3) Do tego rodzaju materiałów należą głównie złożone materiały ceramiczne zawierające tlen (np. $\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$).
- 4) Model BCS nie wyjaśnia wszystkich własności tych nadprzewodników

Zastosowania nadprzewodników II rodzaju

- 1) Nadprzewodniki II rodzaju stosuje się do konstrukcji solenoidów wytwarzających silne pola magnetyczne
- 2) Wytwarzanie przez nadprzewodniki silnego pola magnetycznego kompensującego pole zewnętrzne i wynikające stąd silne oddziaływanie odpychające nadprzewodnika ze źródłami pola zewnętrznego (np. ferromagnetykami) wykorzystuje się przy konstrukcji nowoczesnych kolejek, w których pojazd lewituje nad podłożem.
- 3) Układy typu SQUID wykorzystuje się do dokładnego określania indukcji słabych pól magnetycznych
Są to układy w kształcie pętli złożone z dwóch nadprzewodzących przewodników z dwoma złączami tunelowymi-złączami Josephsona przez które następuje tunelowanie par Coopera. W układach tych obserwuje się silną zależność natężenia płynącego prądu od indukcji pola magnetycznego w którym układ się znajduje z uwagi na wpływ pola na interferencje fal opisujących pary Coopera tunelujące przez dwa różne złącza tunelowe.

