

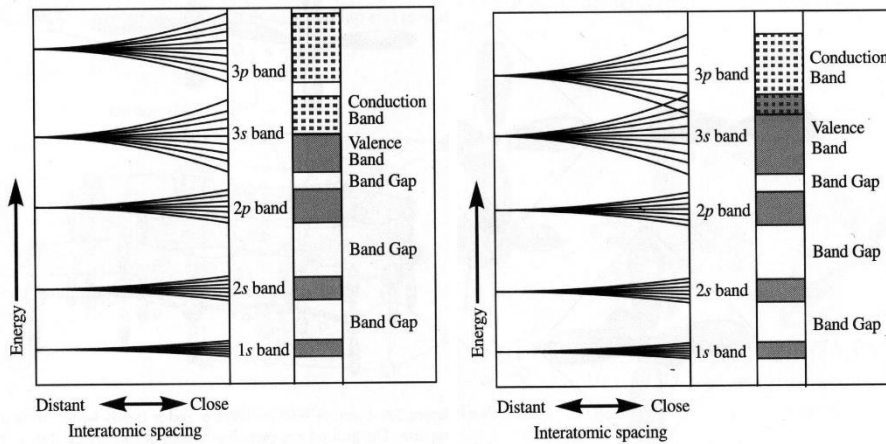
Chemie a fyzika pevných látek – přednáška 11

ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI PEVNÝCH LÁTEK (I)

elektrická vodivost – gradient vnějšího elektrického pole vyvolá přenos náboje volnými nositeli (elektrony, díry, ionty)

měrná vodivost $\sigma = e\mu_n n + e\mu_p p$ [$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$]

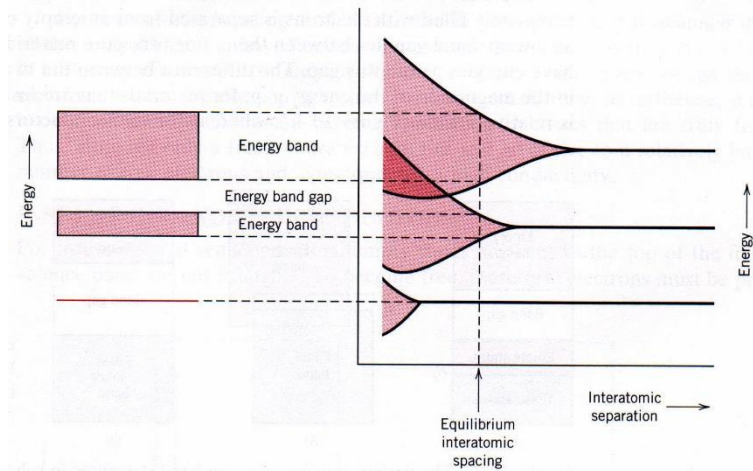
Kovy (vodiče) $\sigma = 10^6 - 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$



Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

pásová struktura krystalu



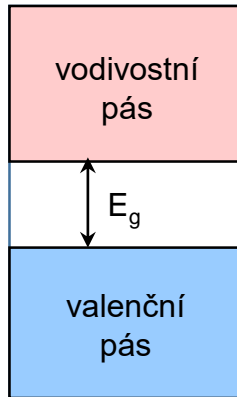
valenční elektrony se mohou v krystalu volně pohybovat, již slabé vnější elektrické pole usměrní přenos náboje

Polovodiče

$$\sigma = 10^{-6} - 10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

valenční pás zcela zaplněný, od vodivostního pásu oddělen úzkým pásem zakázaných energií ($E_g < 3 \text{ eV}$)

tepelná excitace → přechod elektronů do vodivostního pásu
nositelé náboje – elektrony a díry, u příměsových polovodičů určitý typ vodivosti převažuje

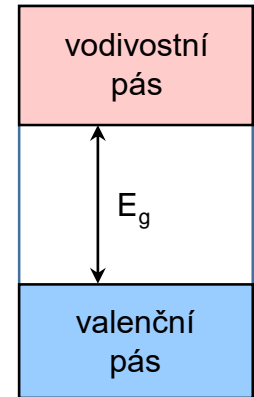


Izolanty (nevodiče)

$$\sigma = 10^{-9} - 10^{-13} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

valenční pás zcela zaplněný, od vodivostního pásu oddělen širokým pásem zakázaných energií ($E_g > 3 \text{ eV}$)

k překonání zakázaného pásu nutné vysoké (průrazné) napětí → porušení struktury



Supravodiče $\sigma = 10^{23} - 10^{25} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

některé prvky a sloučeniny, náhlý pokles elektrického odporu za velmi nízkých teplot ($T < T_c$), odlišný mechanismus vedení proudu (Cooperovy páry elektronů)

Iontové vodiče

některé iontové krystaly, pevné elektrolyty; výrazná vodivost při běžných teplotách → superiontové vodiče ($\sigma = 10^1 - 10^2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)

Elektrické vlastnosti kovů

kovová vazba – sdílení valenčních elektronů více atomy, nemá směrový charakter

valenční elektrony se mohou volně pohybovat krystalem (elektronový plyn)

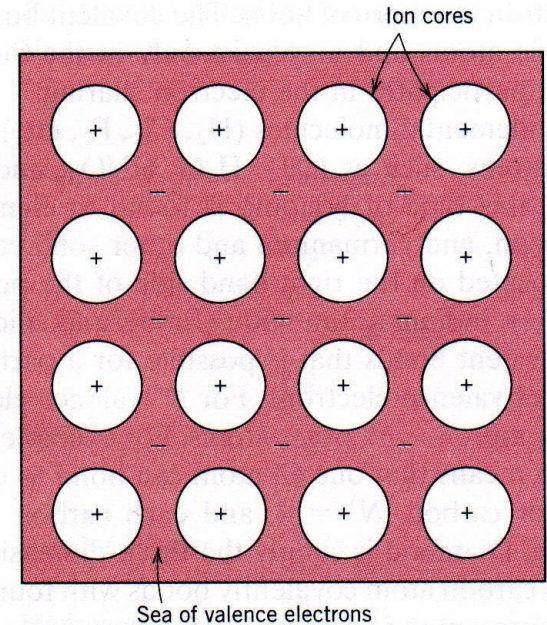
překážky volného pohybu:

- oscilující atomy v mřížce
- mřížkové poruchy (vakance, příměsi, nečistoty, dislokace, hranice zrn)
- vzájemné kolize elektronů

rovnovážná koncentrace poruch a intenzita vibrací se zvyšují s rostoucí teplotou

→ **elektrická vodivost kovů roste s klesající teplotou**

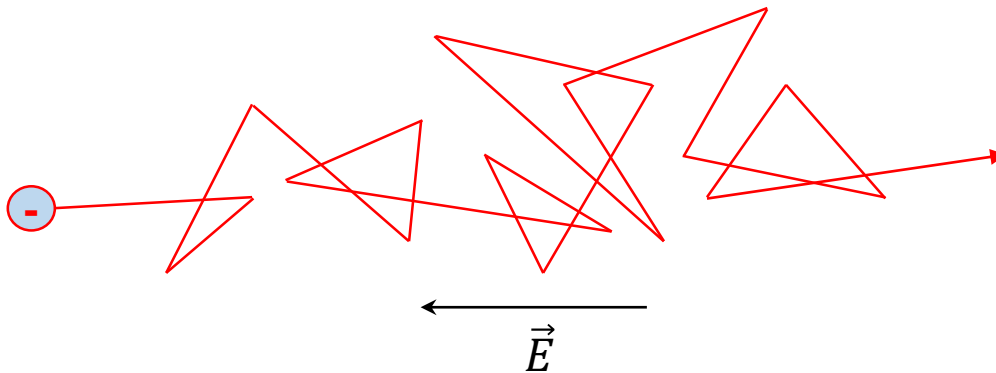
vysvětlení vlastností kovů je založeno na kvantových principech (Sommerfeldův model volných elektronů v kovech)



Ohmův zákon

absence vnějšího elektrického pole – pohyb elektronů všemi směry, celková rychlost nulová

urychlení volných elektronů v kovu působením vnějšího elektrického pole (pohyb ve směru pole); náhodné srážky s jinými elektrony a ionizovanými atomy → náhodné změny směru; unášení elektronu ve směru potenciálového spádu



pohyb elektronů zahrnuje pouze srážky s oscilujícími atomy v mřížce, nečistotami a defekty, lze aplikovat zákonitosti klasické mechaniky (Drudeho model)

síla působící na elektron ve vnějším elektrickém poli $F = -eE = -m_e a$

zrychlení elektronu za čas mezi dvěma srážkami (rychlost Δv je maximální v čase t)

$$a = \frac{\Delta v}{t}, \quad \Delta v = \frac{e E t}{m_e}$$

střední rychlost mezi dvěma srážkami $v_D = \frac{\Delta v}{2} = \frac{e E t}{2m_e} = \frac{e U}{2m_e l} t$

(potenciálový rozdíl U na koncích vodiče o délce l : $U = E l$)

proud protékající vodičem o průřezu A při koncentraci elektronů n

$$I = n A e v_D = \frac{n A e^2 E t}{2m_e} = \frac{n e^2 t A}{2m_e l} U = \frac{1}{R} U$$

Ohmův zákon z teorie elektronového plynu

$$\frac{1}{R} = \frac{n e^2 t A}{2m_e l} , \quad I = \frac{1}{R} U$$

měrná elektrická vodivost (konduktivita)

$$\sigma = \frac{n e^2 t}{2m_e} \quad [\Omega^{-1} m^{-1}]$$

pohyblivost volných nositelů náboje (elektronů)

$$\mu_n = \frac{e t}{2m_e} \quad [m^2 V^{-1} s^{-1}]$$

měrný odpor (rezistivita)

$$\rho = \frac{1}{n e \mu_n} \quad [\Omega m]$$

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = n e \mu_n$$

Fermiho-Diracova kvantová statistika

soubor N nerozlišitelných částic s poločíselným spinem (elektronů) obsazujících jednotlivé energetické hladiny $E_j; j = 1, \dots, s$

každý energetický stav může být obsazen pouze jednou částicí

degenerace energetických hladin \rightarrow svazky energeticky blízkých podhladin (energeticky mírně odlišné stavy) $g_j; j = 1, \dots, s$

(g_j = degenerace j -té hladiny, více možných energetických stavů ve srovnání s atomy)

energetická hladina E_s je degenerována na g_s podhladin a obsazena n_s elektrony

každá podhladina je buď obsazena jedním elektronem nebo je prázdná (Pauliho princip)

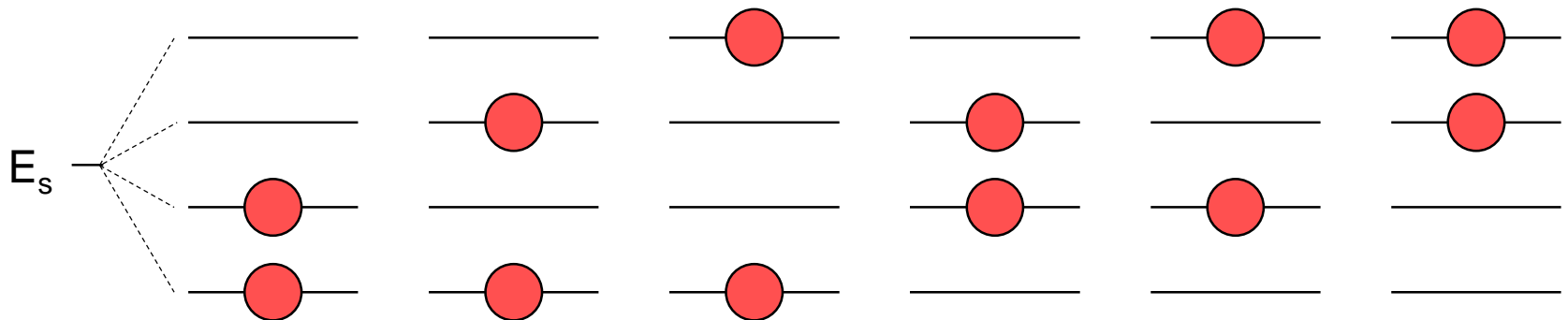
\rightarrow obsazeno n_s podhladin, neobsazeno $(g_s - n_s)$ podhladin, $g_s \geq n_s$

počet mikrostavů na energetické hladině E_s (tj. počet možných rozdělení n_s elektronů na hladině E_s)

$$W_s = \frac{g_s!}{n_s! (g_s - n_s)!}$$

Příklad: počet mikrostavů na hladině E_s degenerované na 4 podhladiny, která je obsazena různým počtem elektronů

stupeň degenerace hladiny (g_s)	počet elektronů na hladině (n_s)	počet mikrostavů na hladině (W_s)
4	0	1
4	1	4
4	2	6
4	3	4
4	4	1



šest mikrostavů na hladině E_s degenerované na čtyři podhladiny a obsazené dvěma elektrony ($g_s = 4, n_s = 2, W_s = 6$)

počet mikrostavů, jimiž lze uskutečnit určité rozdělení v makrostavu zahrnujícím všechny možné energetické hladiny E_j (uspořádání v jednotlivých hladinách jsou na sobě nezávislá)

$$W = \prod_j \frac{g_j!}{n_j! (g_j - n_j)!}$$

nejpravděpodobnější rozdělení dáno nejvyšším počtem mikrostavů realizujících makrostav
→ nalezení maxima W při zachování celkové energie a celkového počtu částic, platí vazné podmínky

$$U = \sum_j n_j E_j \quad N = \sum_j n_j \quad (U \text{ a } N \text{ jsou konstanty})$$

Fermiho-Diracova rozdělovací funkce (f_{FD})

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_j - E_F}{kT}\right) + 1} = f_{FD}$$

pravděpodobnost obsazení energetického stavu E_j elektronem

$$0 \leq f_{FD} \leq 1$$

E_F – Fermiho energie

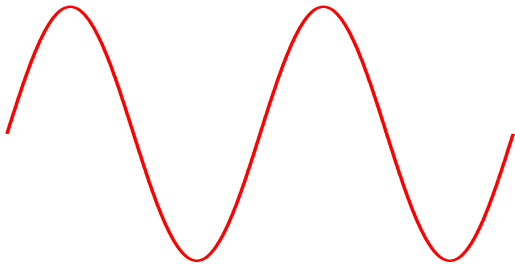
Dualita částice a vlnění

obecná vlnová funkce (v 1D): $\psi(x, t) = A \exp\left[i\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)\right] = A \exp[i(kx - \omega t)]$

částice vykazují vlnové vlastnosti, vlnění souvisí s hybností $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hk}{2\pi} = \hbar k$, (k – vlnový vektor)

vlnová funkce elektronu

$$\psi(x, t) = A \exp[i(kx - \omega t)]$$



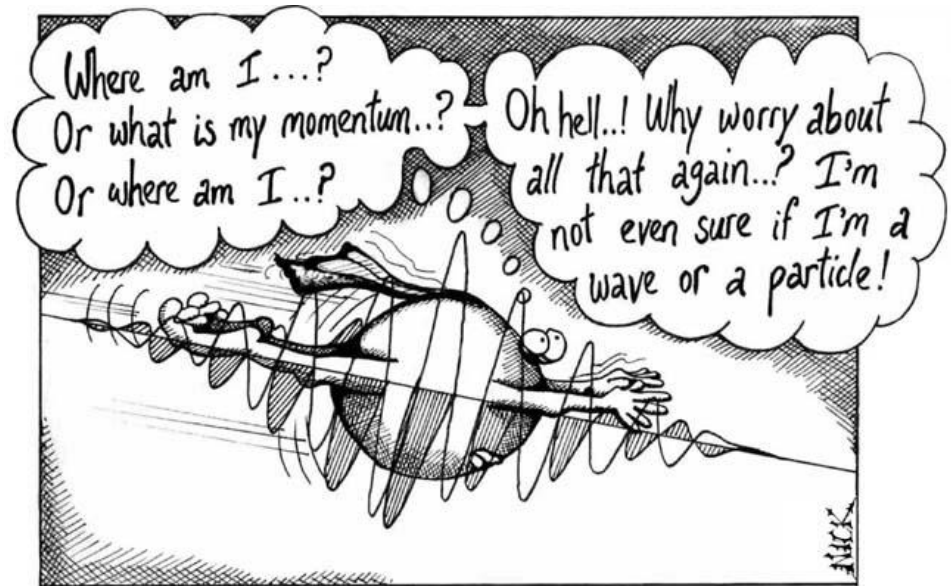
$$\psi(x, t) = A \cos(kx - \omega t) + iA \sin(kx - \omega t)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h}$$

$$\omega = \frac{\omega \hbar}{\hbar} = \frac{E}{\hbar}$$

p – hybnost elektronu
(de Broglieho vztah)

E – energie elektronu
(Planckův vztah)



Základní aproximace v kvantové teorii pevných látek

kvantová teorie pevných látek – řešení Schrödingerovy rovnice pro stacionární stav (pevná látka – soustava N atomů obsahující N jader a NZ elektronů (Z = atomové číslo), interakce mezi všemi částicemi v soustavě)

vlnová funkce $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{NZ}; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$, \vec{r}_k a \vec{R}_i - polohové vektory elektronu a jádra

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

operátor celkové energie (Hamiltonián)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{U} \right] \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\left[-\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_c} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e_r^2}{r_{kl}} + U_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{NZ}; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) + U_3(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \right] \psi = E\psi$$

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e_r^2}{r_{kl}} \quad \text{- potenciální energie párové interakce elektronů, } e_r^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

U_2 - potenciální energie interakce elektronů s jádrem, U_3 - potenciální energie jader

Bornova-Oppenheimerova adiabatická aproximace

systém částic → podsystem elektronů a podsystem jader

$m_e \ll m_c$, elektrony se pohybují v poli stacionárních jader, $U_3 = 0$

$$\left[-\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e_r^2}{r_{kl}} + U_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{NZ}; \vec{R}_1^0, \dots, \vec{R}_N^0) \right] \psi_e = E_e \psi_e$$

Hartreeho-Fockova jednoelektronová aproximace

vzájemná interakce elektronů → interakce elektronu se středním polem ostatních elektronů a všech jader

potenciální energie elektronu v poli stacionárních jader

$$U_2 = \sum_k U_k(\vec{R}_1^0, \dots, \vec{R}_N^0) = \sum_k U_k(\vec{r}_k)$$

potenciální energie elektronu v poli všech ostatních elektronů

$$\frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e_r^2}{r_{kl}} = \sum_k U'(\vec{r}_k)$$

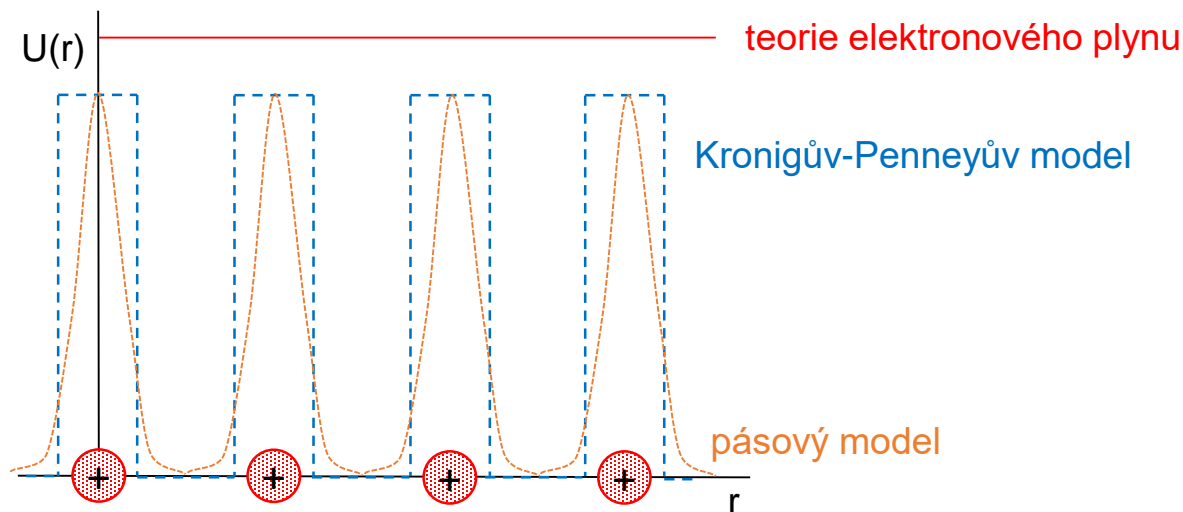
jeden elektron v potenciálovém poli všech stacionárních jader a ostatních elektronů

$$\tilde{U}(\vec{r}_k) = U(\vec{r}_k) + U'(\vec{r}_k)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_k + \tilde{U}(\vec{r}_k) \right] \psi_k = E_k \psi_k$$

Kronigův-Penneyův model

potenciálové pole $\tilde{U}(\vec{r}_k)$ je periodické s periodou mřížky, má tvar nekonečné řady pravoúhlých potenciálových jam

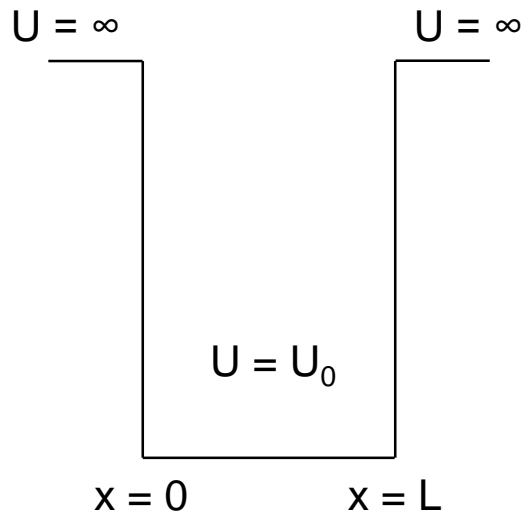
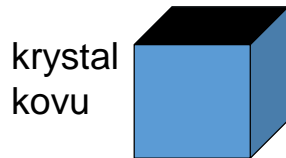


potenciální energie elektronů v pevné látce

Teorie elektronového plynu

Předpoklady:

- neomezený pohyb elektronů uvnitř krystalu kovu (konstantní potenciální energie)
- kvantovaná energie elektronů, obsazování energetických hladin podle Pauliho principu
- pravděpodobnost obsazení hladin při $T > 0$ K podle Fermiho-Diracovy statistiky



potenciálová jáma o hraně L

Schrödingerova rovnice pro elektron v potenciálové jámě

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + U_0 \right] \psi = E\psi$$

vlnová funkce periodická podle x, y, z s periodou L
(Bornovy-Kármánovy okrajové podmínky)

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

$$\psi(\vec{r}) = A \exp(i\vec{k}\vec{r}) \rightarrow \text{hledání vztahu mezi } E \text{ a } \vec{k}$$

\vec{r} – polohový vektor, \vec{k} – vlnový vektor, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $A = konst$

periodicita vlnové funkce: $\exp(ik_x x) = \exp[ik_x(x + L)] = \exp(ik_x L) \exp(ik_x x)$

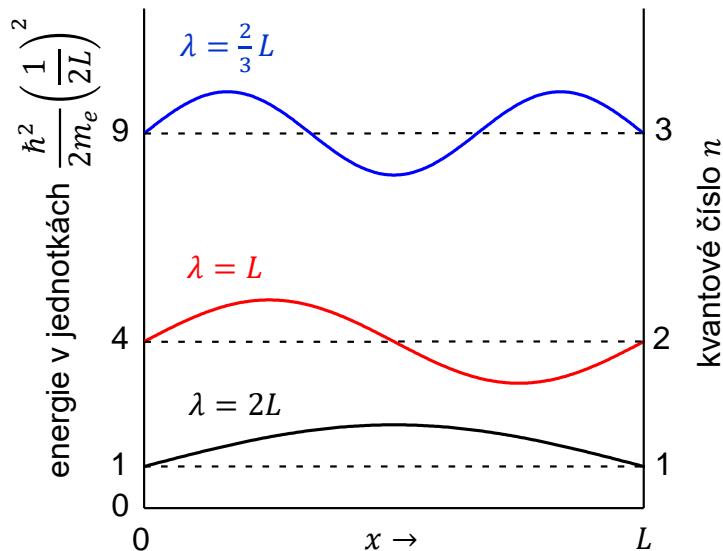
tedy $\exp(ik_x L) = \cos(k_x L) + i \sin(k_x L) = 1$

složka vlnového vektoru $k_x L = 2\pi n_x \Rightarrow k_x = 2\pi n_x / L$, analogicky $k_y = 2\pi n_y / L$, $k_z = 2\pi n_z / L$

n_x, n_y, n_z - kvantová čísla volného elektronu (0, ± 1 , ± 2 , ...)

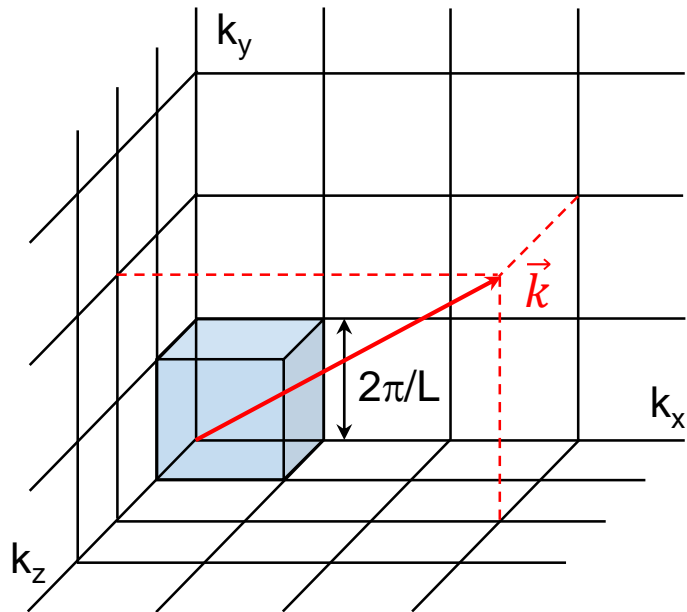
hodnoty energie vztažené k referenční hladině U_0

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



energetické hladiny a vlnové funkce volného elektronu; kvantové číslo udává počet půlvln vlnové funkce

(převzato z Kittel C., Úvod do fyziky pevných látek, Academia Praha 1985)



k-prostor vyplněný buňkami
o objemu $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

jedna buňka v k-prostoru = jedna hladina energie
(uzel) pro dva elektrony s opačným spinem

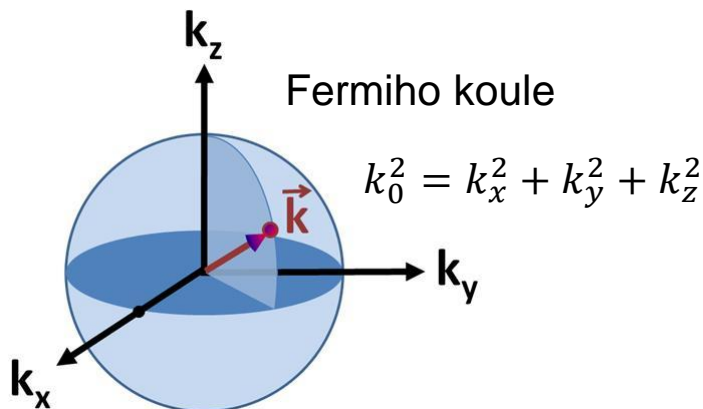
elektrony obsazují energetické hladiny uvnitř
koule o poloměru $k_0 \rightarrow N$ elektronů obsadí $N/2$
buněk

$$\frac{\frac{4}{3}\pi k_0^3}{\frac{8\pi^3}{L^3}} = \frac{L^3 k_0^3}{6\pi^2} = \frac{N}{2} \quad \Rightarrow \quad k_0 = \left(\frac{3\pi^2 N}{L^3}\right)^{\frac{1}{3}}$$

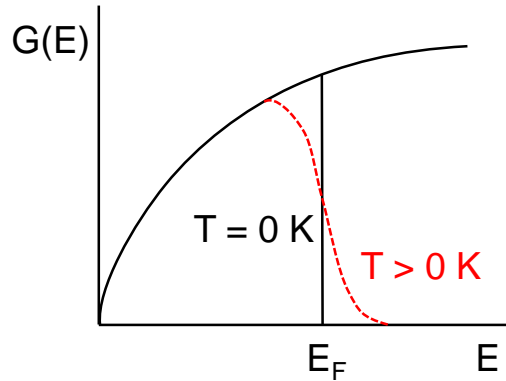
Fermiho hladina

energie nejvyššího obsazeného stavu při
teplotě $T = 0$ K

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 N}{L^3}\right)^{\frac{2}{3}}$$

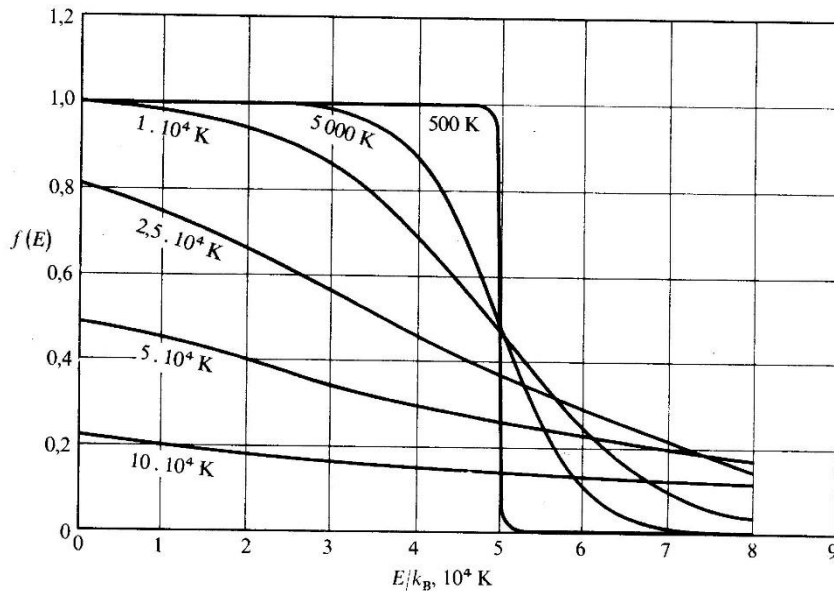
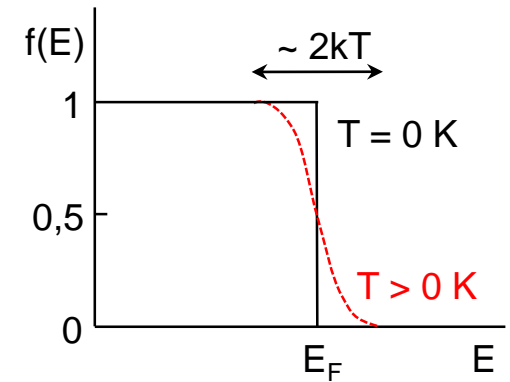


hustota energetických stavů v závislosti na energii: při $T > 0$ K přerozdělení elektronů na energetických hladinách, některé elektrony vystoupí na hladiny $E > E_F$ (celkový počet elektronů se nemění)



přerozdělení se řídí Fermiho-Diracovou statistikou

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$



platí do $T \sim 10^4$ K

při $T \gg 0$ K může být překročena kritická teplota $T_F = E_F/k \rightarrow E - E_F \gg kT$

tepelné excitace se zúčastní všechny elektrony pod Fermiho hladinou

Fermiho-Diracovo rozdělení při různých teplotách

($T_F = E_F/k = 50000$ K; C. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, Academia Praha 1985)

Pohyb elektronu v periodickém potenciálovém poli

teorie elektronového plynu – konstantní průběh potenciálu v krystalové struktuře

3D periodicitata krystalové struktury → potenciálové pole se periodicky mění

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + U(\vec{r}) \right] \psi = E\psi$$

periodická změna potenciální energie $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$, $\vec{T} = T_1\vec{a}_1 + T_2\vec{a}_2 + T_3\vec{a}_3$

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ – základní vektory primitivní mřížky

→ řešení – Blochova funkce $\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r})$

postupující rovinná vlna modulovaná funkcí $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$

funkce $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ závisí na vlnovém vektoru \vec{k} a na průběhu $U(\vec{r})$

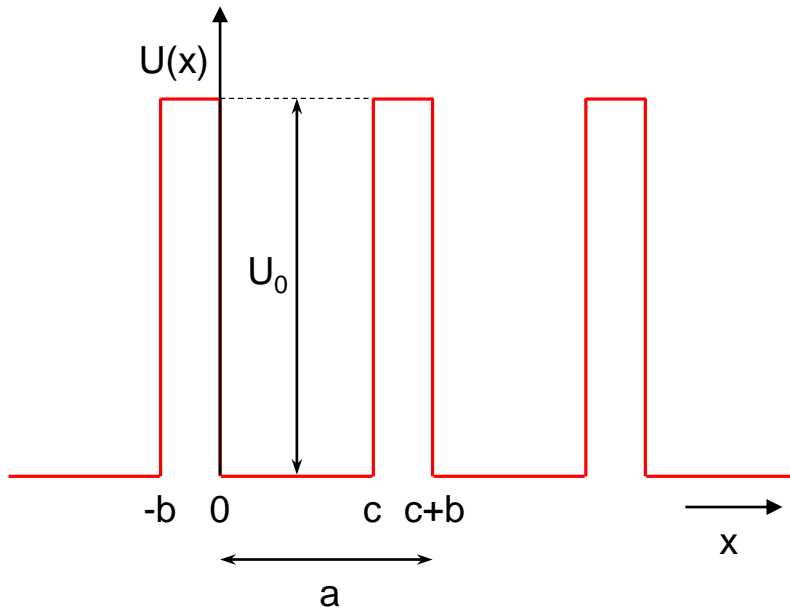
⇒ energie elektronu E má periodický průběh

periodický průběh potenciální energie podle Kronigova-Penneyova modelu

→ pásový model pevných látek

Kronigův-Penneyův model

jednorozměrný průběh periodického potenciálu, nekonečná řada obdélníkových jam konečné hloubky



$$T = a = c + b$$

$$0 < x < c \quad U = 0$$

$$-b < x < 0 \quad U = U_0$$

úprava Schrödingerovy rovnice

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} E\psi = 0 \quad 0 < x < c,$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - U_0)\psi = 0 \quad -b < x < 0$$

řešení – vlnová funkce ψ v Schrödingerově rovnici je nahrazena Blochovou funkcí v jednorozměrném tvaru

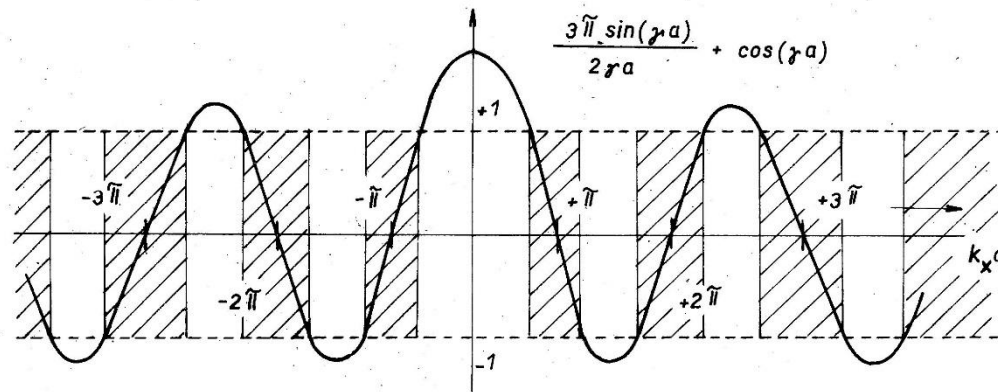
$$\psi(x) = u_{k_x}(x) \exp(ik_x x)$$

(popis řešení rovnic po dosazení Blochovy funkce viz skripta)

→ zjednodušený vztah

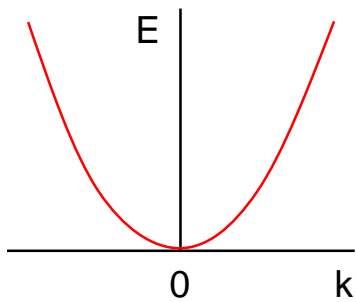
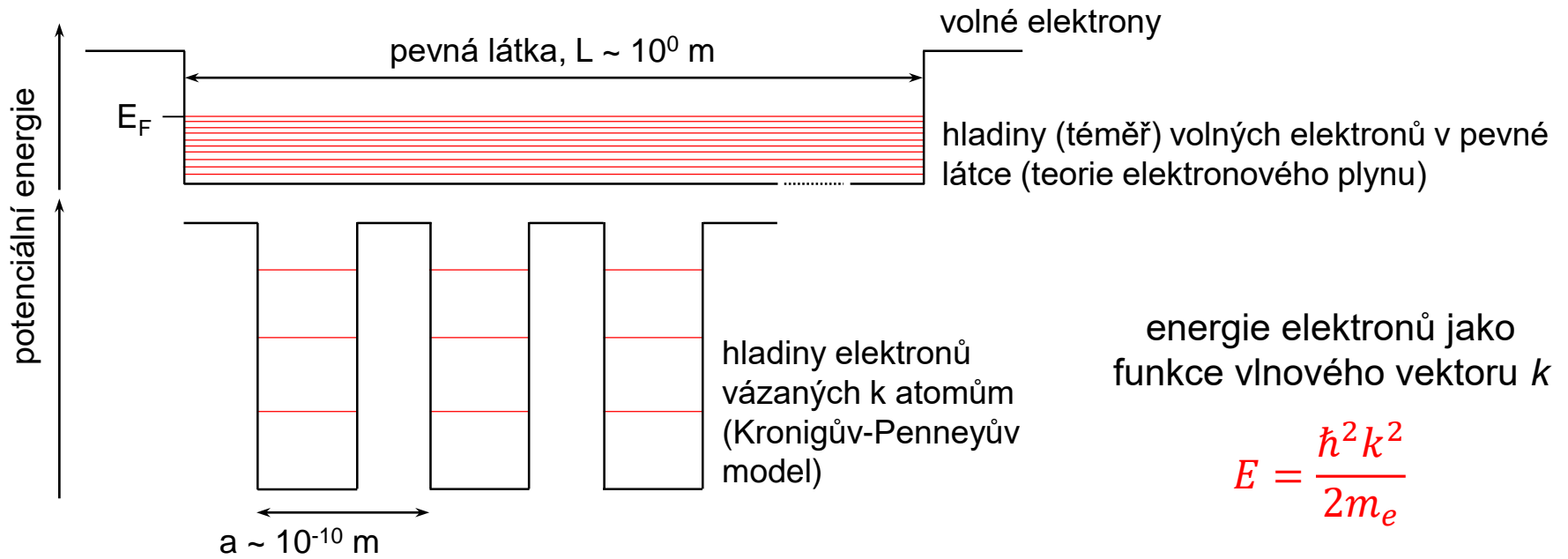
$$P \frac{\sin(\gamma a)}{\gamma a} + \cos(\gamma a) = \cos(k_x a) \quad \gamma^2 = \frac{2m_e E}{\hbar^2} \quad P = \text{konst}$$

$\cos(k_x a)$ může nabývat pouze hodnot od -1 do +1, vztah vyhovuje pouze pro určité hodnoty energií → **dovolené hodnoty energie E** (energetické pásy)

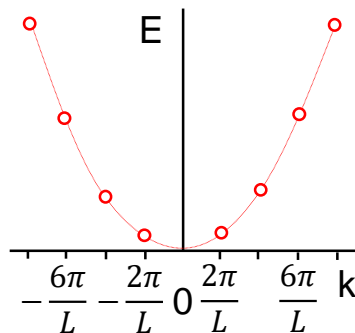


závislost $\left[\frac{\sin(\gamma a)}{\gamma a} + \cos(\gamma a) \right]$ na $k_x a$ pro $P = 3\pi/2$

Energie elektronů a periodická mřížka

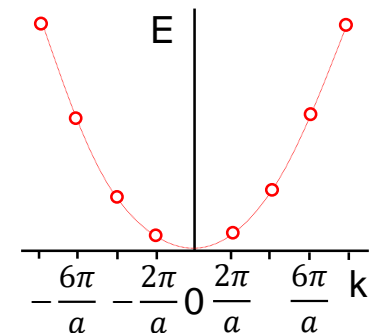


volné elektrony



volné elektrony
v pevné látce

dovolené
hladiny

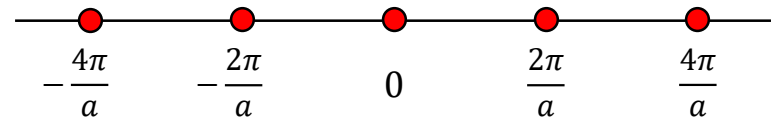


vázané elektrony
 $\frac{n\pi}{a} \gg \frac{n\pi}{L}$

reciproká mřížka → informace o periodicitě mřížky v recipročném prostoru
periodicita v přímém prostoru (meziatomová vzdálenost) $a \rightarrow 2\pi/a$ v recipročném prostoru

dovolené vlnové vektory \vec{k} (dovolené energie elektronu) → v recipročném prostoru velikost v recipročných jednotkách ($\lambda \rightarrow 2\pi/\lambda$)

jednorozměrná mřížka v recipročném prostoru
(periodicita $2\pi/a$)

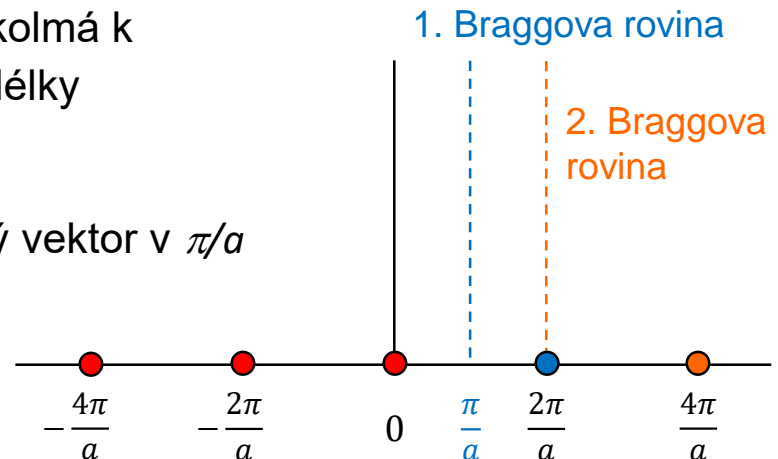


elektron prochází pevnou látkou jako postupná vlna → difrakční jevy při jeho interakci s pravidelně uspořádanými atomy
(λ srovnatelná s periodicitou mřížky)

Braggova rovina - rovina v recipročném prostoru kolmá k vlnovému vektoru \vec{k} , protíná ho v polovině jeho délky

první bod recipročné mřížky v k-prostoru $2\pi/a$

→ první Braggova rovina kolmo protíná mřížkový vektor v π/a

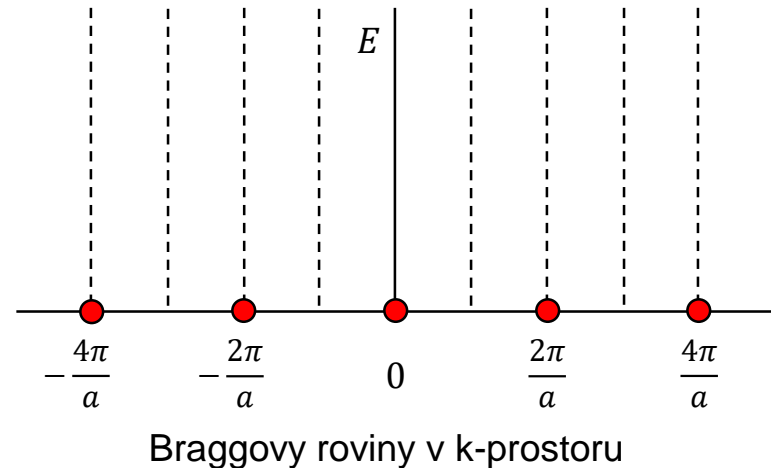


když se konec vlnového vektoru dotkne Braggovy roviny, dojde k difrakci

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

interakce elektronových vln s periodickou mřížkou → difrakce při určitých hodnotách vlnového vektoru \vec{k}

→ pro $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ diskontinuity na Braggových rovinách, funkce $E(\vec{k})$ není spojitá



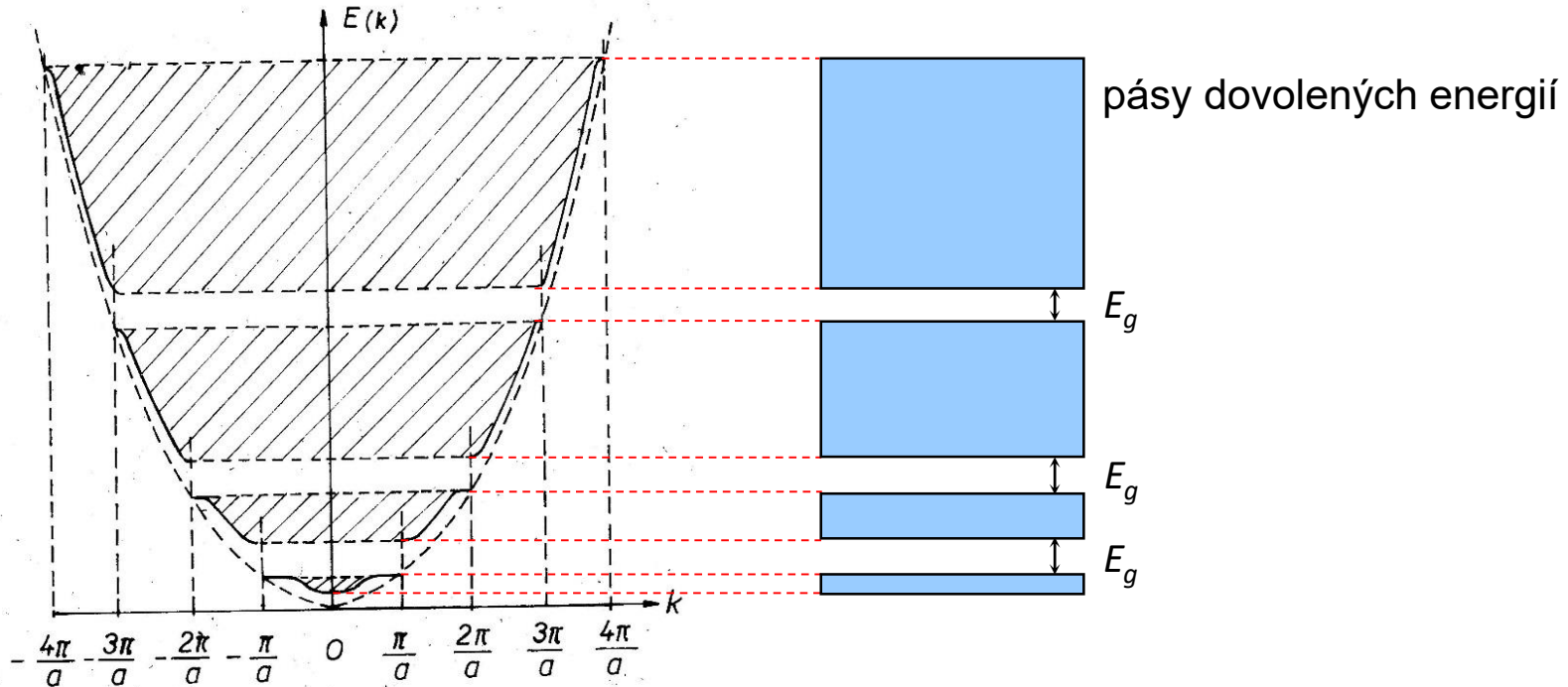
Teorie elektronového plynu

diskrétní hodnoty vlnových vektorů volných elektronů v pevné látce $k = n\pi/L$ o mnoho řádů menší ve srovnání s periodicitou mřížky

→ velmi těsné uspořádání energetických hladin – „kontinuum“

Brillouinovy zóny

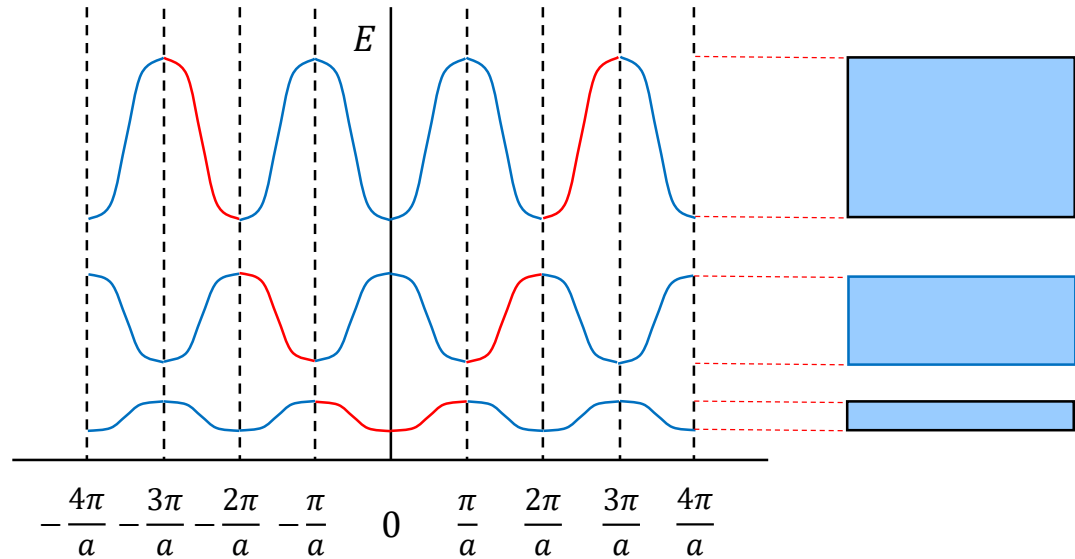
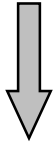
závislost energie E na vlnovém vektoru \vec{k} není spojitá v bodech $k = \pm \frac{n\pi}{a}$, $n = 1, 2, \dots$



první dovolený energetický pás ($n = 1$) pro hodnoty k od $-\pi/a$ do $\pi/a \rightarrow$ 1. Brillouinova zóna
hodnoty k od $-\pi/a$ do $-2\pi/a$ a od π/a do $2\pi/a \rightarrow$ 2. Brillouinova zóna
pás zakázaných energií \rightarrow diskontinuita na hranicích zón

opakování průběhu funkce $E(\vec{k})$ v mřížkových bodech reciproké mřížky s periodicitou $2\pi/a$

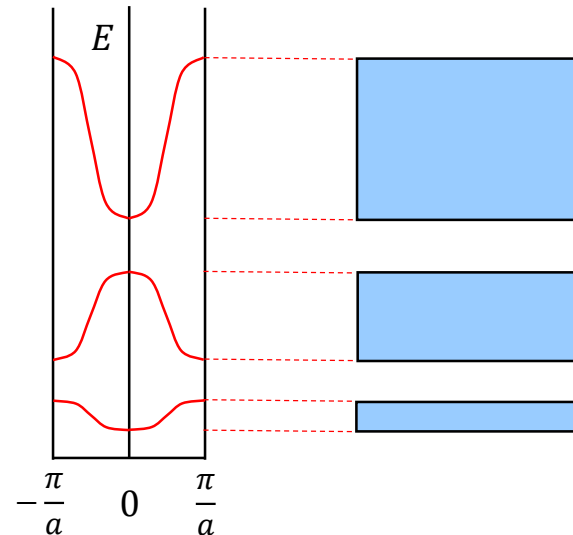
průběh funkce reprezentuje energetický pás



redukované zónové schéma

zobrazuje průběh funkce $E(\vec{k})$ v k-prostoru mezi prvními Braggovými rovinami od počátku (od $-\pi/a$ do $\pi/a \rightarrow 1.$ BZ)

reprezentuje informaci o interakci vlnových vektorů s periodickou mřížkou



Původ pásu zakázaných energií

postupná vlna podél osy x $\psi_{trav} = \exp(ikx)$ nebo $\psi_{trav} = \exp(-ikx)$

elektronová hustota u postupné vlny je konstantní $\rho \sim |\psi_{trav}|^2 = \exp(ikx) \exp(-ikx) = 1$

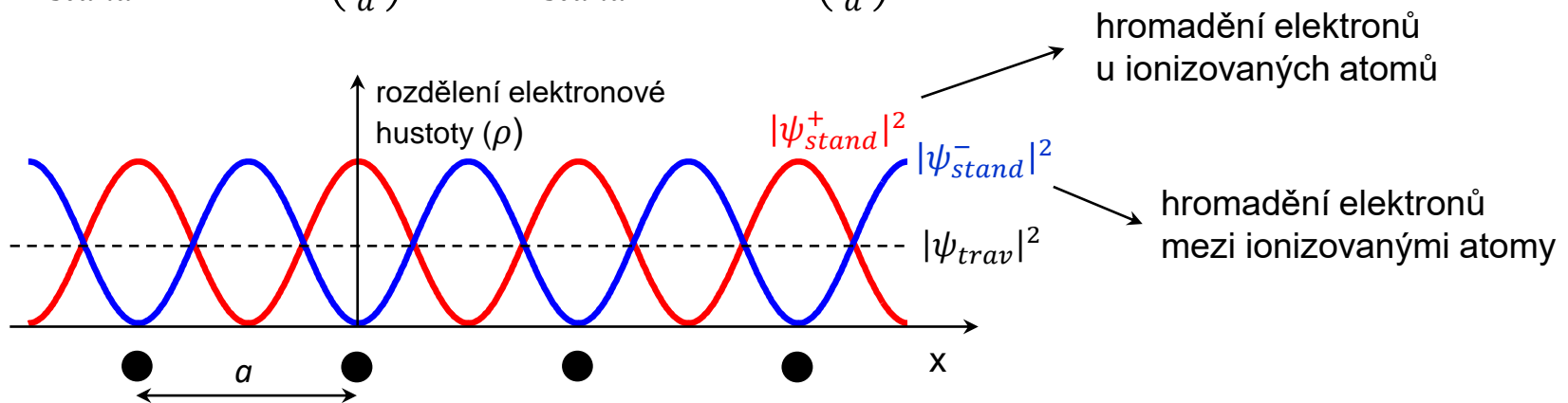
vlna s vlnovým vektorem $k = \pm \frac{\pi}{a}$ → splněna Braggova podmínka, vlna šířící se libovolným směrem je odražena a šíří se opačným směrem, každým dalším odrazem se směr šíření obrací → vzniká stojatá vlna

$$\psi_{stand}^+ = \exp\left(i\frac{\pi x}{a}\right) + \exp\left(-i\frac{\pi x}{a}\right) = \sqrt{2} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$\psi_{stand}^- = \exp\left(i\frac{\pi x}{a}\right) - \exp\left(-i\frac{\pi x}{a}\right) = i\sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

rozdílná distribuce elektronové hustoty u stojatého vlnění

$$\rho \sim |\psi_{stand}^+|^2 = 2\cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right), \rho \sim |\psi_{stand}^-|^2 = 2\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

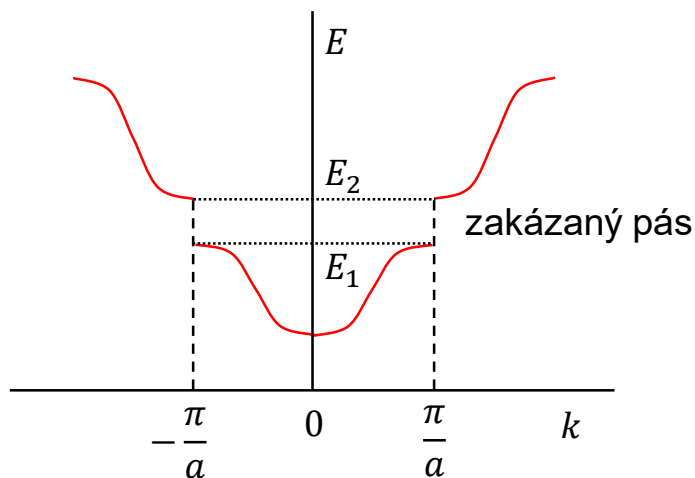


interakce mezi elektrony a ionizovanými atomy → snížení potenciální energie elektronů

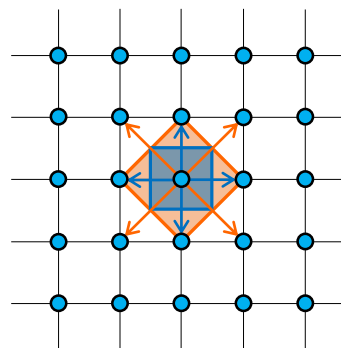
$$E_1(\psi_{stand}^+) < E_2(\psi_{stand}^-)$$

$$E_2 - E_1 = E_g$$

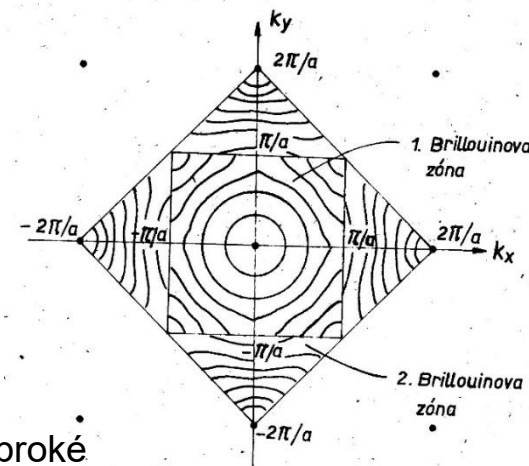
neexistuje jiné řešení pro $k = \pm \frac{\pi}{a}$, žádný elektron nemůže nabýt energii v intervalu mezi E_1 a E_2



vlnový vektor $k < \pi/a$ → volný pohyb elektronu krystalem



Brillouinovy zóny v reciproké 2D čtvercové mřížce



deformace čar spojujících místa o stejné energii blízko hranice 1. BZ – na hranici mezi zónami ($k = \pm \pi/a$) má energie elektronu dvě hodnoty (funkce $E = f(\vec{k})$ není spojitá)

Polovodiče

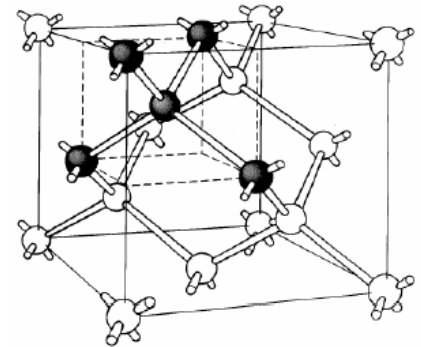
kovalentní vazba mezi atomy → zcela zaplněný valenční pás, prázdný vodivostní pás, odděleny úzkým pásem zakázaných energií ($E_g < \sim 3 \text{ eV}$)

elementární polovodiče (Si, Ge) – kovalentní vazba, strukturní typ diamantu

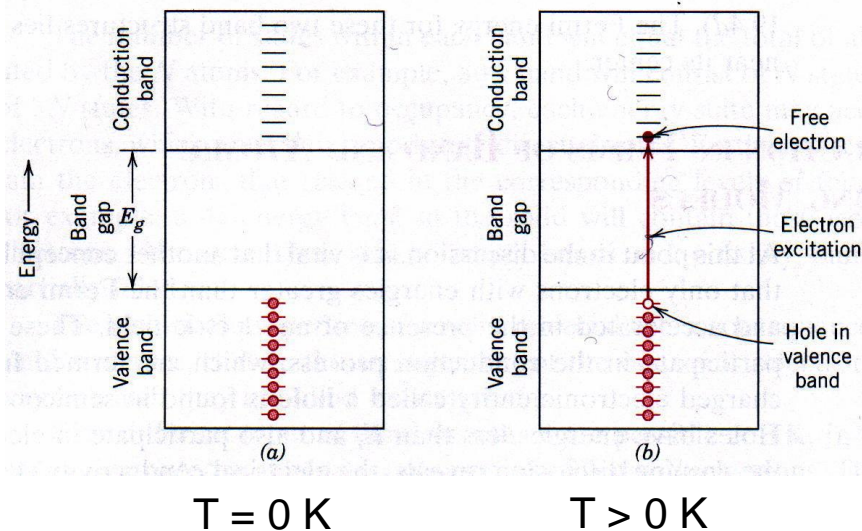
sloučeninové polovodiče – polární vazba, strukturní typ sfaleritu

$A^{III}B^V$ (GaAs, AlAs, InP, ...)

$A^{II}B^{VI}$ (CdS, ZnTe, ...)



Vlastní polovodiče

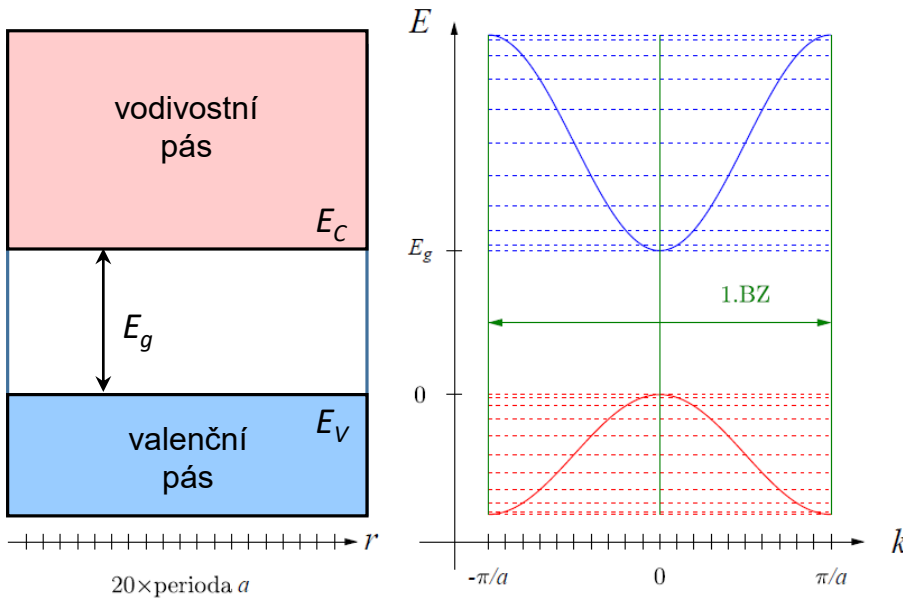


excitace elektronů (e^-) do vodivostního pásu → elektrická vodivost v elektrickém poli

neobsazené hladiny ve valenčním pásu = díry (h^+); přeskočky elektronů ze sousedních vazeb do pozic děr → děrová vodivost

elektron + díra = exciton (kvazičástice)

termodynamická rovnováha: generování párů elektron-díra odpovídá rekombinaci



minimum (hrana) vodivostního pásu (E_C) – vnější elektrické pole udělí elektronu s potenciální energií $E > E_C$ kinetickou energii

maximum valenčního pásu (E_V) – potenciální energie elektronu $E < E_V$; zvýšení potenciální energie díry = zvýšení potenciální energie některého elektronu ve valenčním pásu

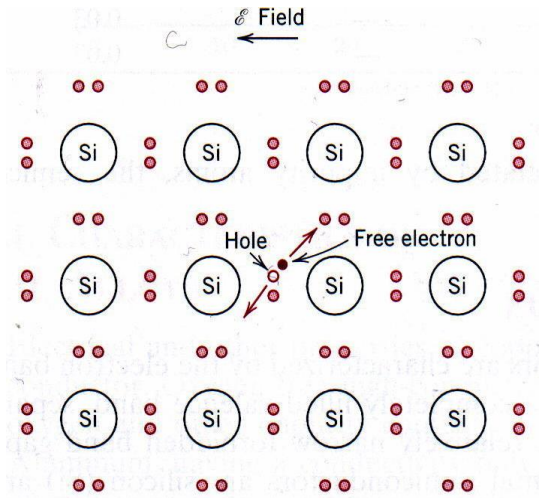
šířka zakázaného pásu $E_g = E_C - E_V$

pásová struktura polovodiče v přímém prostoru a disperzní relace v reciprokém prostoru uvnitř 1.BZ

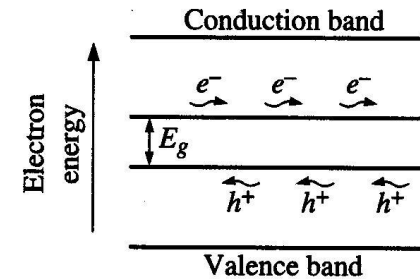
pravděpodobnost obsazení energetického stavu elektronem při $T = 0$ K: $f(E_V) = 1, f(E_C) = 0$

$$\frac{1}{\exp\left(\frac{E_C - E_F}{kT}\right) + 1} = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) + 1} \quad \text{platí pouze pro } E_F = \frac{E_C + E_V}{2}$$

→ pro polovodiče platí $f(E_F) = 0,5$



elektrický proud způsobený oběma nositeli teče ve směru elektrického pole



měrná vodivost: $\sigma = \sigma_n + \sigma_p = n e \mu_n + p e \mu_p$

vlastní polovodič: $n_i = p_i$

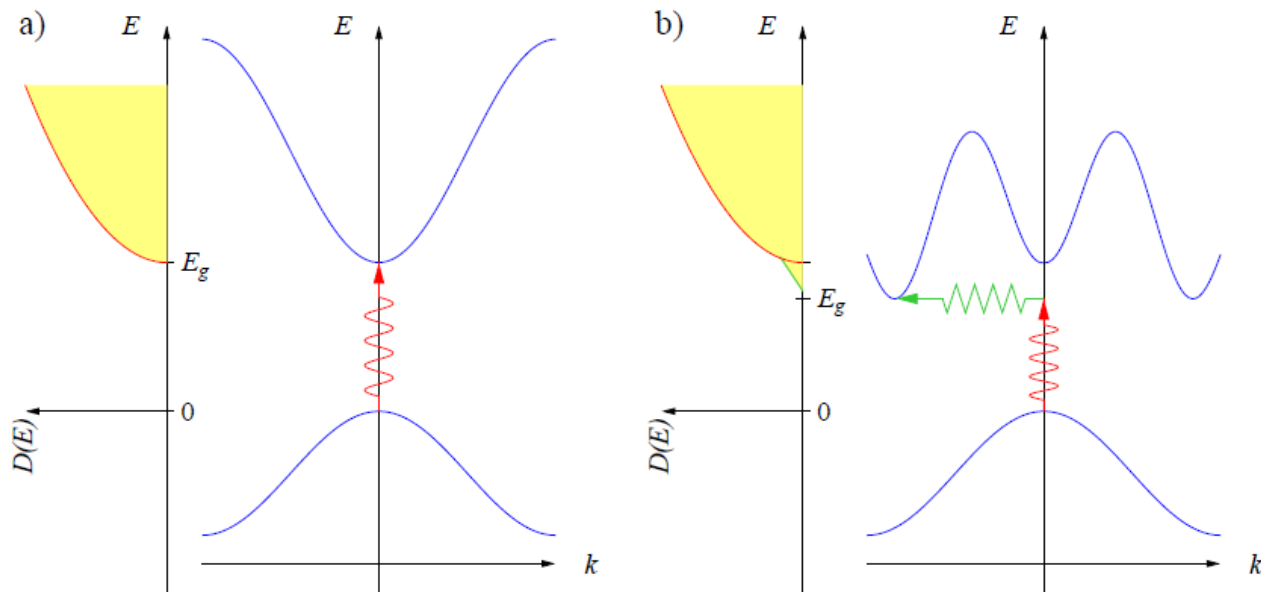
polovodič	E_g [eV]	σ [$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$]	μ_n [$\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	μ_p [$\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
Si	1,11	$4 \cdot 10^{-4}$	0,14	0,05
Ge	0,67	2,2	0,38	0,18
GaP	2,25	-	0,05	0,002
GaAs	1,42	10^{-6}	0,85	0,45
InSb	0,17	$2 \cdot 10^4$	7,7	0,07
CdS	2,40	-	0,03	-
ZnTe	2,26	-	0,03	0,01

Přímá a nepřímá pásová struktura polovodičů

minimum vodivostního pásu a maximum valenčního pásu odpovídají určité hybnosti krystalové struktury (charakteristické hodnoty vlnového vektoru uvnitř 1.BZ)

přímá pásová struktura: minimum vodivostního pásu v k-prostoru nad maximum valenčního pásu → možný vertikální přechod elektronu v k-prostoru (excitace elektronu beze změny vlnového vektoru)

nepřímá pásová struktura: minimum vodivostního pásu vzdálené od maxima valenčního pásu, přechod elektronu mezi energetickými stavy beze změny vlnového vektoru není možný, na přechodu elektronu se podílí ještě další kvazičástice (fonon)



absorpce fotonu v polovodiči s přímou a nepřímou pásovou strukturou

(J. Soubusta, Fyzika pevných látek SLO/PL, Univerzita Palackého v Olomouci, 2012)

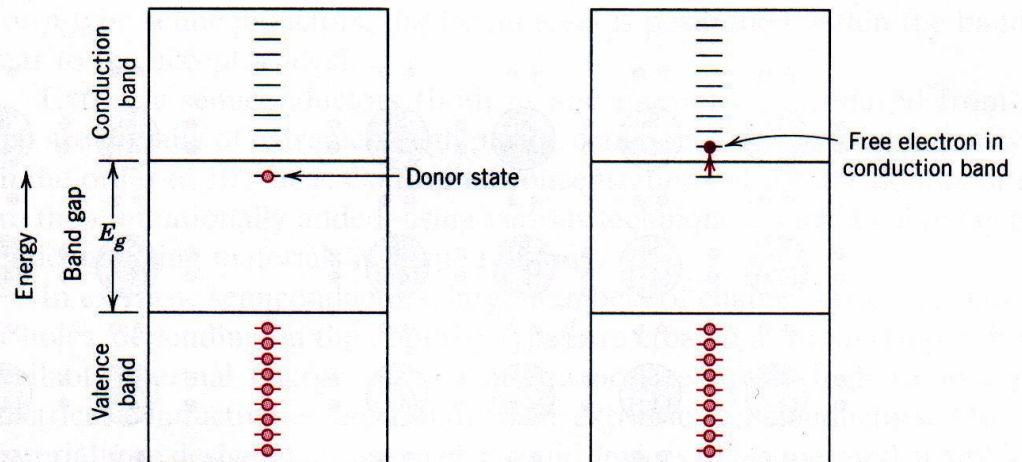
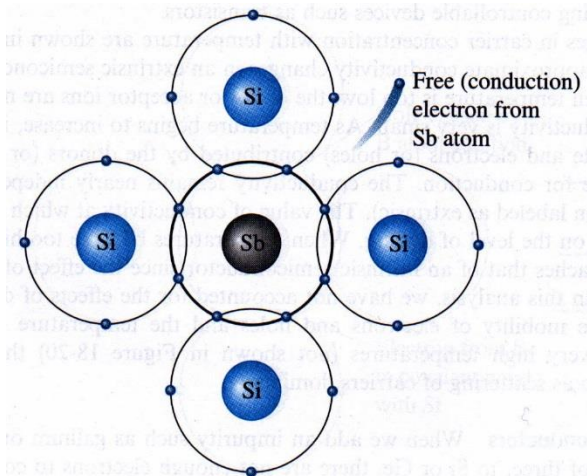
Příměsové polovodiče

elektrická vodivost je ovlivněna poruchami krystalové struktury, substituční atomy s jiným počtem valenčních elektronů (donory nebo akceptory elektronů)

v polovodiči současně donory i akceptory elektronů → typ vodivosti určuje příměs o vyšší koncentraci

polovodič typu n

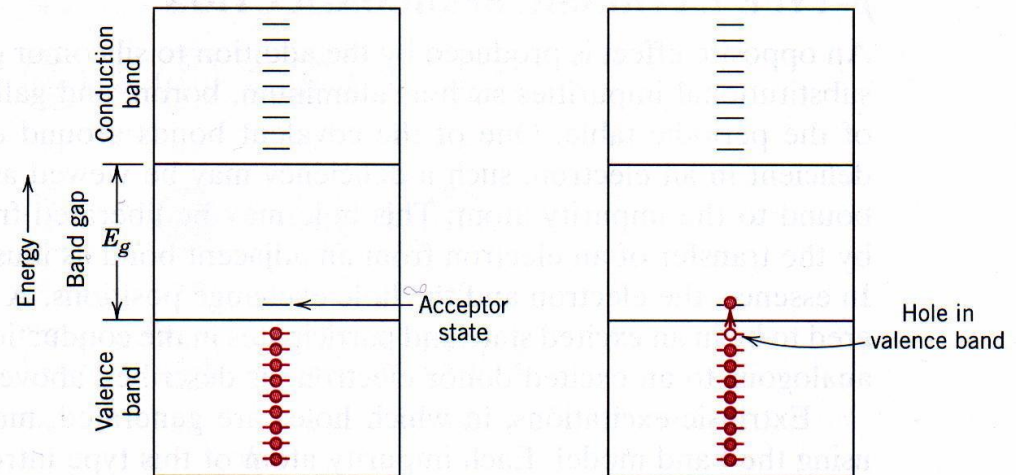
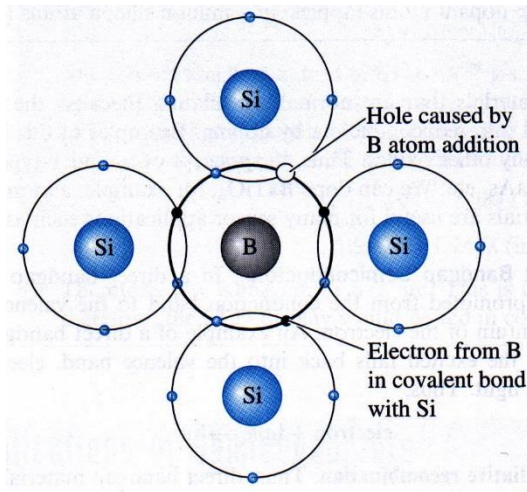
malá energie potřebná k ionizaci donorového atomu, donorová elektronová hladina uvnitř zakázaného pásu v blízkosti vodivostního pásu



polovodič typu p

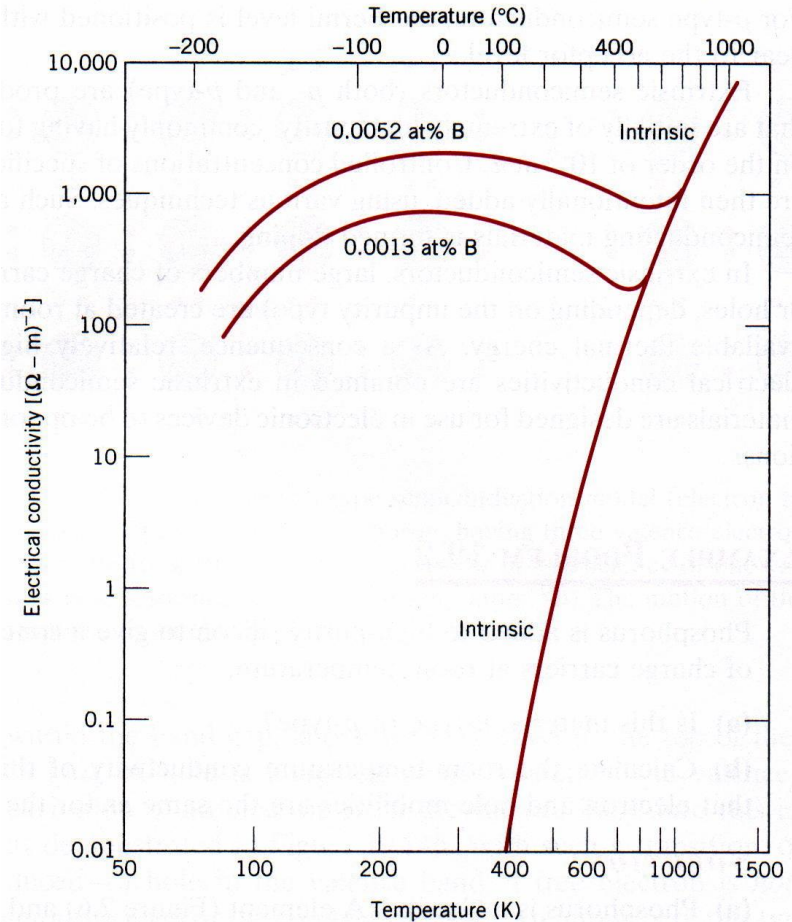
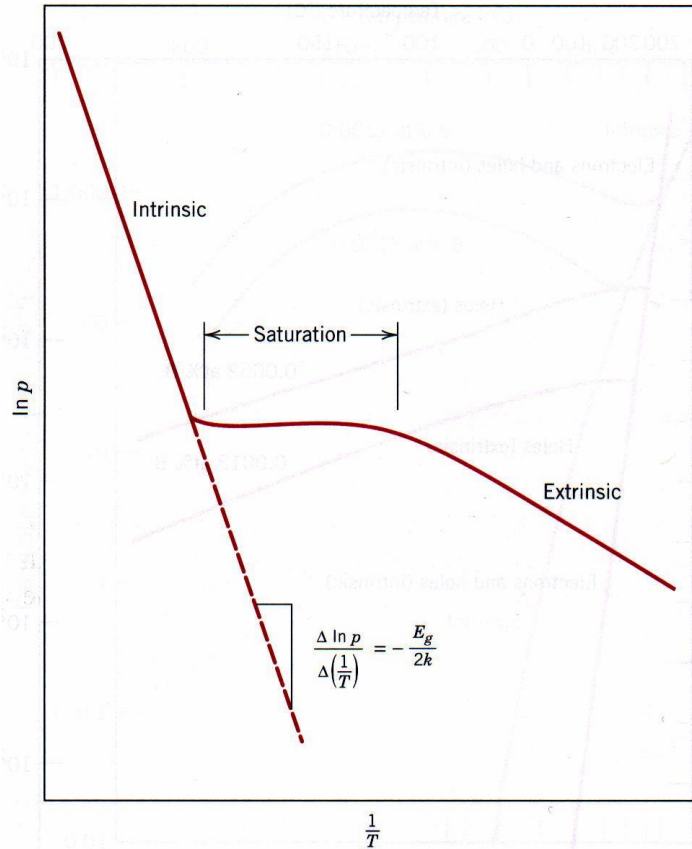
chybějící elektron se doplní elektronem z valenčního pásu krystalu, vznikne volná díra, akceptorová hladina leží uvnitř zakázaného pásu v blízkosti valenčního pásu

dostatečné množství akceptorů v krystalové mřížce → díry jako majoritní nositelé náboje



příměsová polovodiče se jeví elektricky neutrální – volné elektrony blízko ionizovaného donorového atomu, díry sdružené se sousedním negativně nabitým atomem akceptoru

vysoká koncentrace příměsí → chování podobné vodičům (degenerované polovodiče)



teplotní závislost elektrické vodivosti příměsového (Si dotovaný B) a vlastního polovodiče (Si)

(W.D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering, An Introduction. Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000)

po vyčerpání všech donorů nebo po nasycení všech akceptorů elektrony z valenčního pásu se koncentrace nositelů náboje s teplotou nemění, dokud se neprojeví vlastní polovodivost

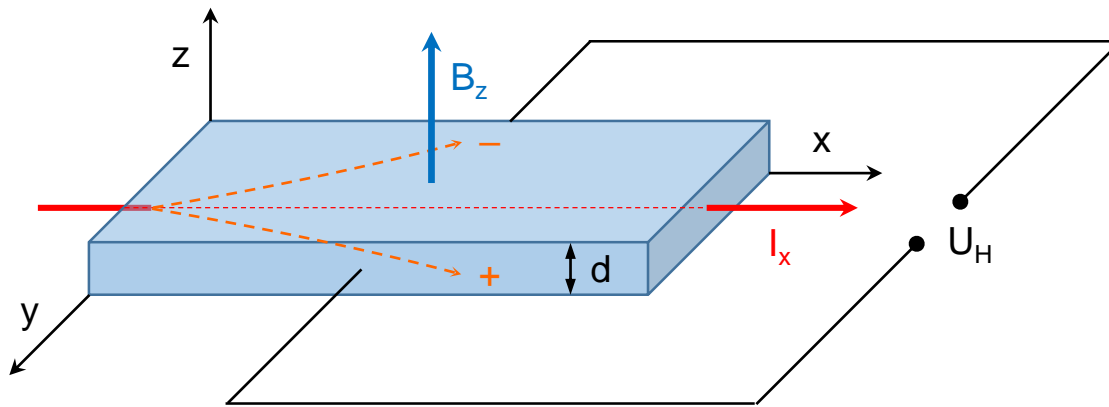
Hallův jev

galvanomagnetický jev – vliv magnetického pole na volné nositele náboje

určení převažujícího typu vodivosti v polovodičích

vzorkem prochází proud v příčném magnetickém poli → vychýlení elektronů z původního směru

napětí vznikající na bocích kompenzuje vliv magnetického pole



$$U_H = \frac{R_H I_x B_z}{d}$$

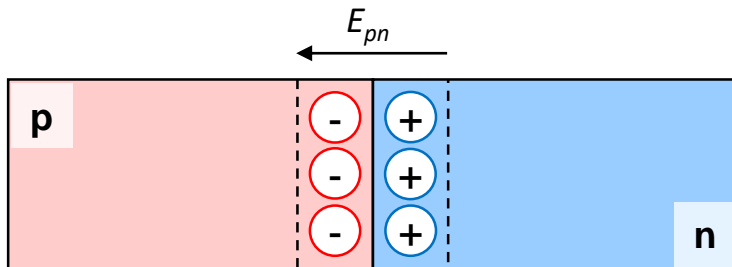
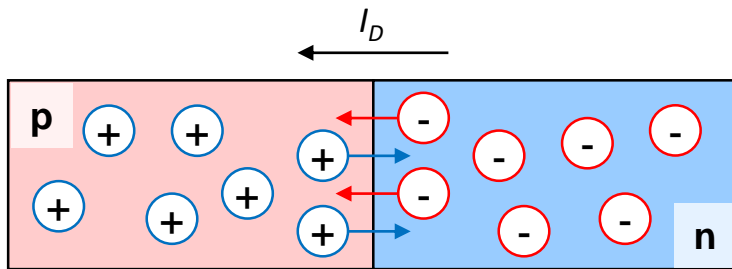
R_H – Hallův koeficient, vyjadřuje reciprokou hodnotu hustoty volných nábojů

$$R_H = -\frac{1}{n e} \quad (\text{typ n}) \quad R_H = \frac{1}{p e} \quad (\text{typ p})$$

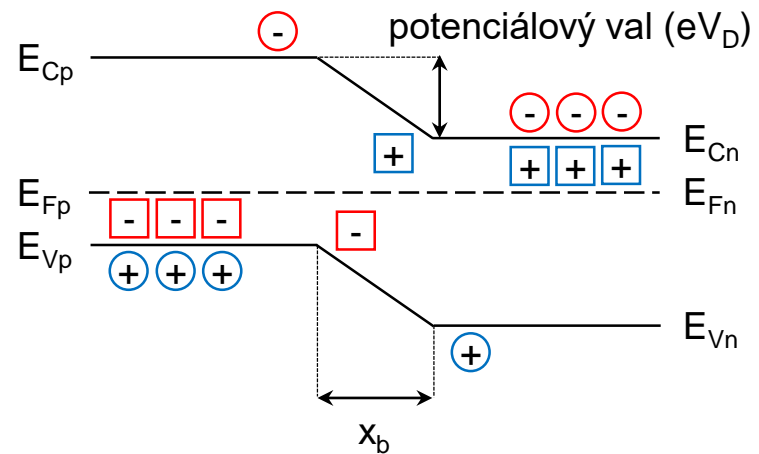
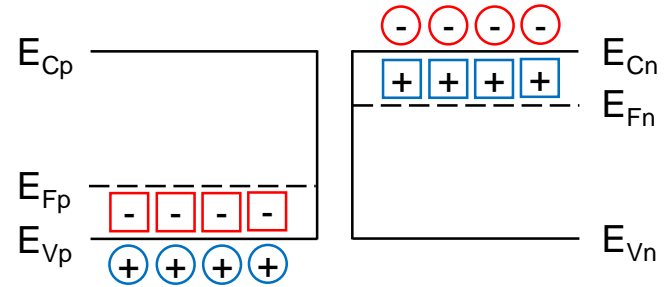
Přechod p-n

difúze majoritních nositelů náboje přes rozhraní mezi částí n a p → difúzní proud (hnací silou je koncentrační gradient)

ionizace donorů v části n a akceptorů v části p → oblast prostorového náboje, zvyšování intenzity vnitřního elektrického pole E_{pn} u přechodu p-n brání vyrovnávání koncentrací elektronů a děr v obou částech



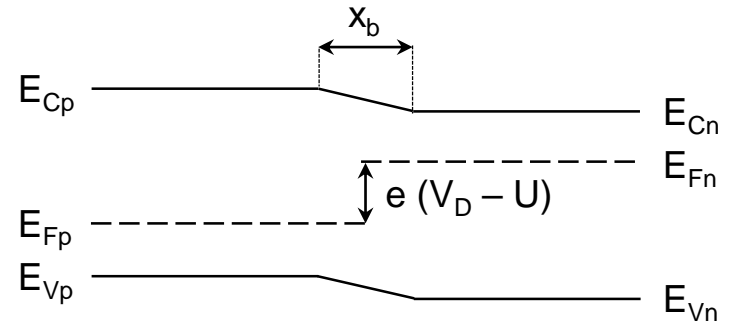
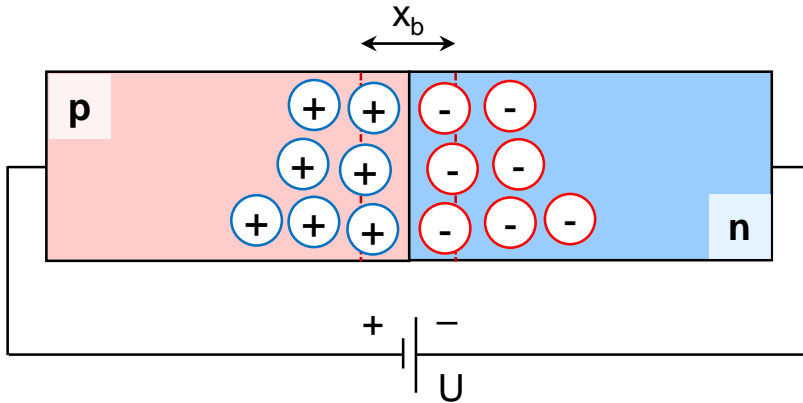
difúzní napětí V_D



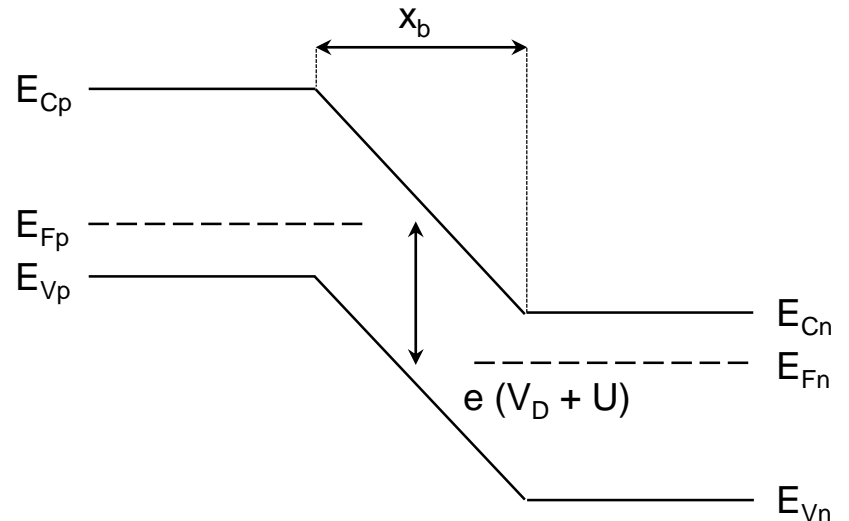
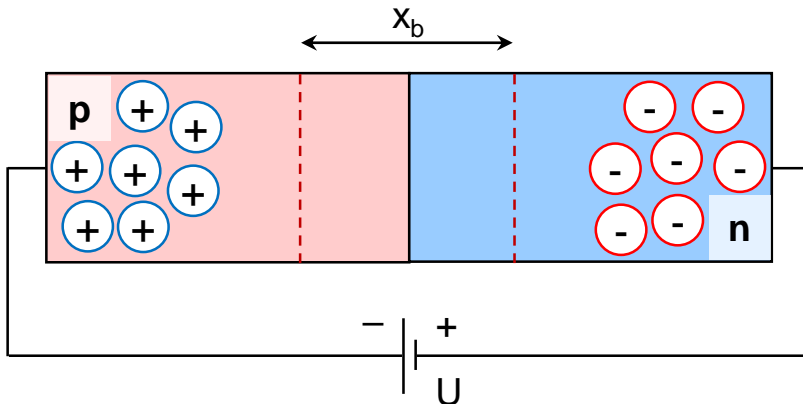
Diodový jev

elektrický odpor přechodu p-n závisí na polaritě vnějšího zdroje napětí

zapojení v propustném směru: nižší potenciálový val, vyšší hodnota difúzního proudu, přes rozhraní prochází velké množství nositelů náboje, má nízký odpor



zapojení v závěrném směru: vtahování nositelů náboje do polovodiče, difúzní proud se snižuje, rozhraní působí izolačně



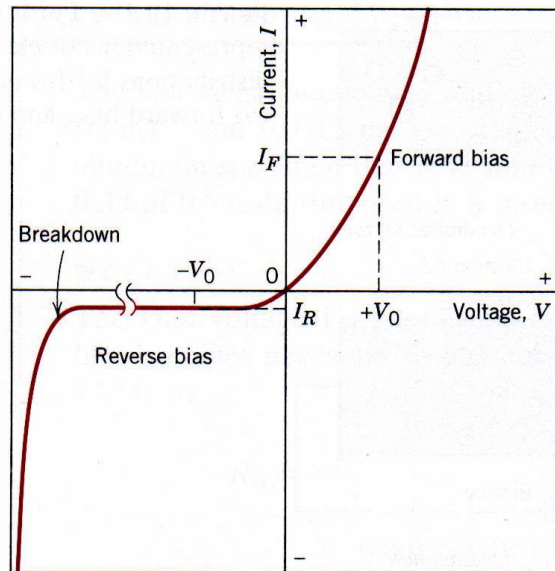
Voltampérová charakteristika přechodu p-n

$$I = I_R \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right]$$

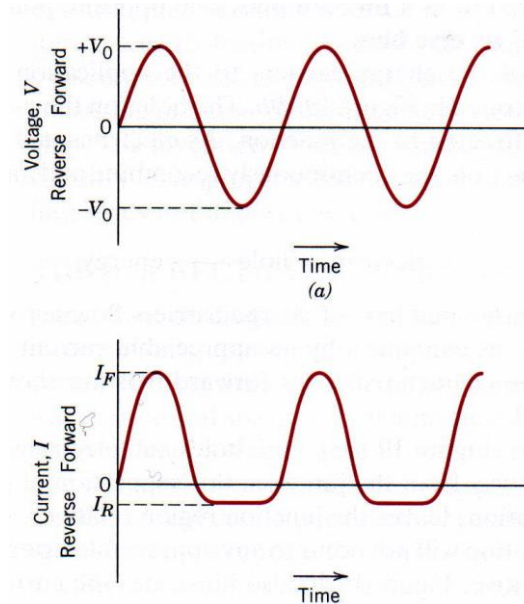
I_R – zbytkový proud, zapojení v propustném směru $U > 0$, zapojení v závěrném směru $U < 0$

při překročení kritického napětí v závěrném směru náhlá excitace elektronů do vodivostního pásu, prudké zvýšení proudu tekoucího přes přechod p-n (průraz)

Zenerova dioda: nedestruktivní průraz při poměrně nízkém napětí, velmi úzká oblast prostorového náboje u přechodu p-n (vysoká koncentrace příměsí), tunelový efekt při přechodu elektronů mezi valenčním pásem části p a vodivostním pásem části n → stabilizace napětí v elektrických obvodech



voltampérová charakteristika přechodu p-n



usměrnění elektrického proudu ze zdroje střídavého napětí polovodičovou diodou

Interakce přechodu p-n s elektromagnetickým zářením

excitace elektronu do vodivostního pásu po interakci s fotonem ($h\nu > E_g$)

Fotoelektrický jev

ozáření fotodiody zapojené v závěrném směru → vznik párů elektron-díra, zvýšení proudu protékajícího elektrickým obvodem

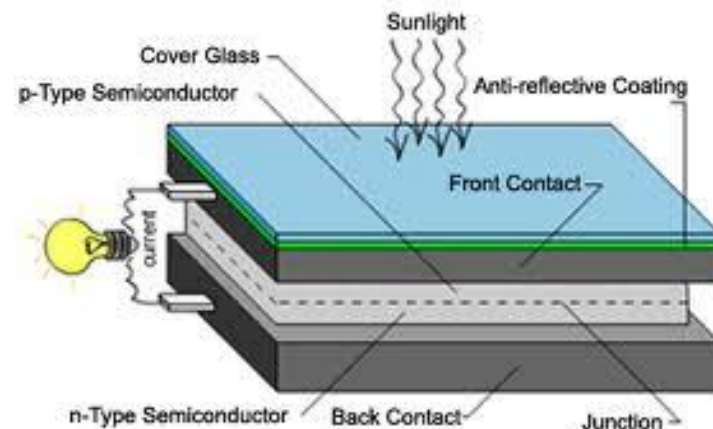
aplikace: konverze optického záření na elektrický signál, detekce záření

Fotovoltaický jev

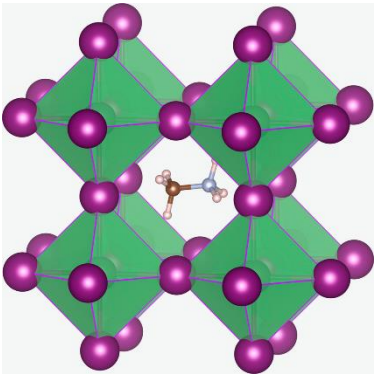
přechod p-n zapojen v propustném směru, elektrony generované dopadem světelného záření procházejí obvodem a jsou přitahovány do volných děr → osvětlený přechod p-n dodává energii do vnějšího obvodu



křemíkový fotovoltaický panel



Pokročilé materiály pro fotovoltaické články

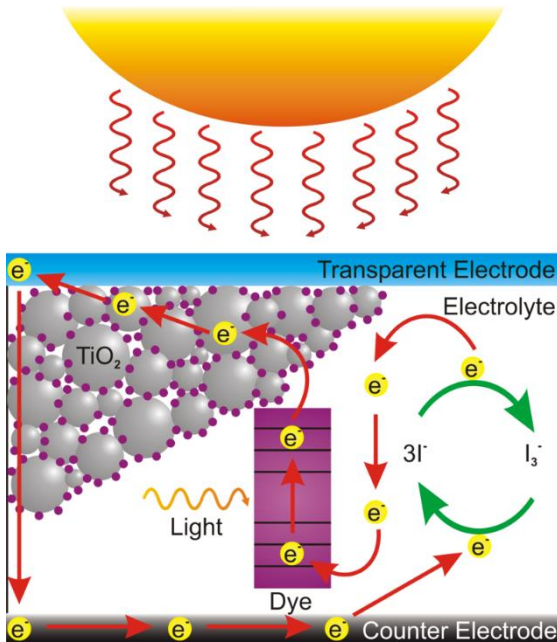


Organicko-anorganické hybridní materiály se strukturou perovskitu

Příklad: perovskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}$ a/nebo Cl) – kation CH_3NH_3^+ je obklopen oktaedry PbX_6 , $E_g = 1,55 - 2,3 \text{ eV}$

(https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_solar_cell)

Barvívem senzitivovaný (Grätzelův) článek



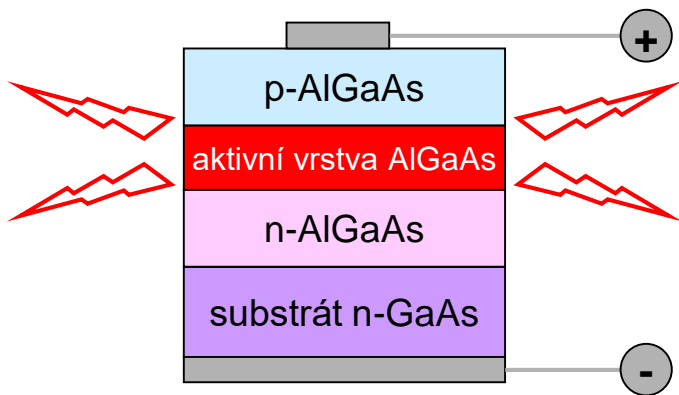
https://en.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized_solar_cell

Využití přechodu p-n jako zdroje záření

elektroluminiscence – vznik fotonů při zářivé rekombinaci párů elektron-díra ($h\nu \sim E_g$)

LED diody

dioda zapojená v propustném směru → fotony jsou produkovány rekombinací elektronů a děr v blízkosti přechodu p-n



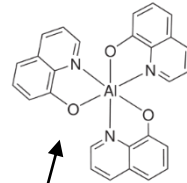
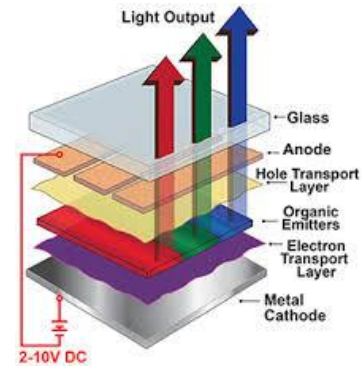
konstrukce AlGaAs LED diody

polovodič	vlnová délka (nm)	účinnost (%)	výkon (lm/W)
GaAs _{0.6} P _{0.4}	650	0,2	0,15
GaAs _{0.35} P _{0.65} :N	630	0,7	1
GaAs _{0.14} P _{0.86} :N	585	0,2	1
GaP:N	565	0,4	2,5
GaP:Zn-O	700	2	0,40
AlGaAs	650	4 – 16	2 – 8
AlInGaP	620	6	20
AlInGaP	585	5	20
AlInGaP	570	1	6
SiC	470	0,02	0,04
GaN	450	2	0,6

OLED (Organic Light Emitting Diodes)

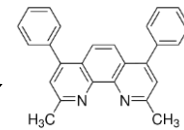
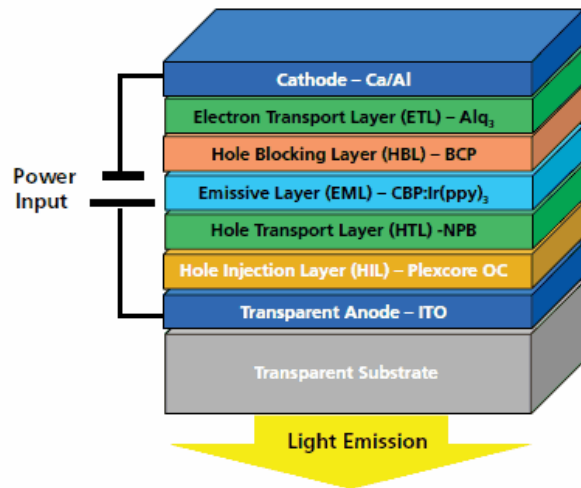
+ malý objem, vysoká jasnost, rychlá odezva

– nízká dlouhodobá chemická a tepelná stabilita, horší mechanické vlastnosti

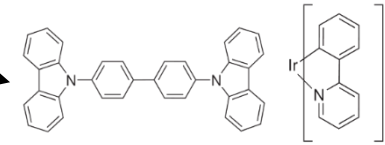


Alq3: tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum

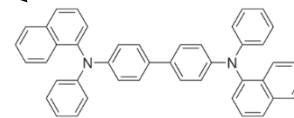
Green Phosphorescent LED (PHOLED)



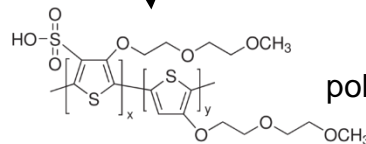
BCP: 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline



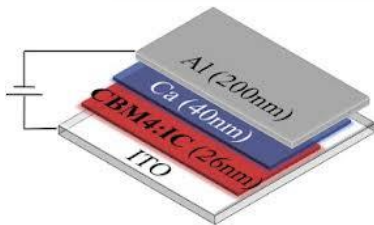
CBP: 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl
Ir(ppy)₃: Tris(2-phenylpyridinato-C²,*N*)iridium(III)



NPB: *N,N'*-Di-[(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine



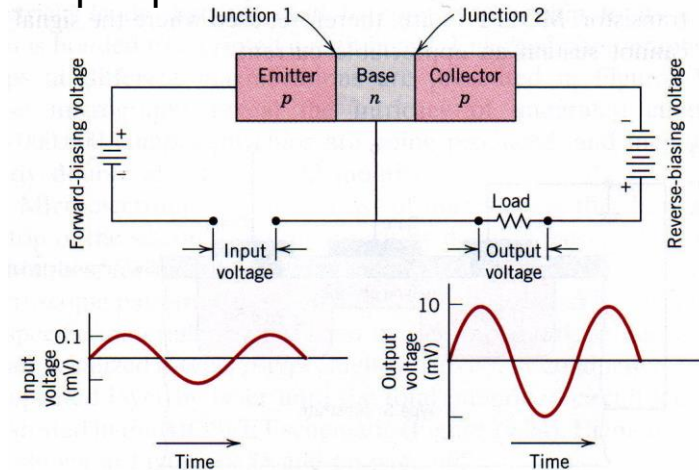
poly(thiophene-3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,5-diyl)



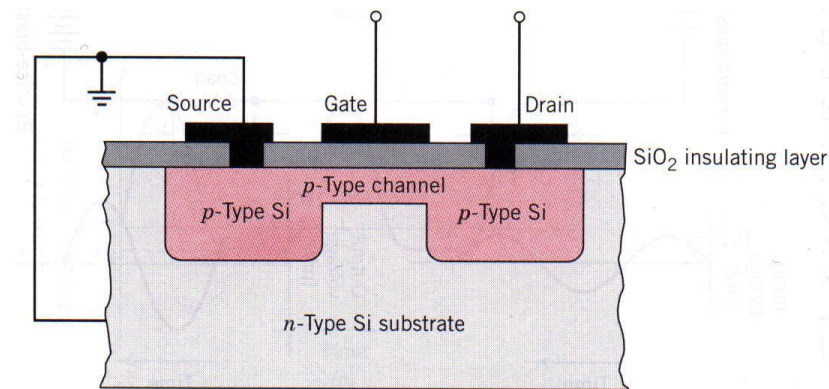
Kombinace přechodů p-n: tranzistorový jev

mezi částmi s jedním typem polovodivosti (emitem a kolektorem) je vložena část s druhým typem polovodivosti (báze) o malé tloušťce: n-p-n nebo p-n-p

většina nositelů náboje z emitoru prochází bází do kolektoru, zvyšuje proud mezi bází a kolektorem (p-n přechod zapojený v závěrném směru)
→ zvýšení výstupního napětí



MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor)



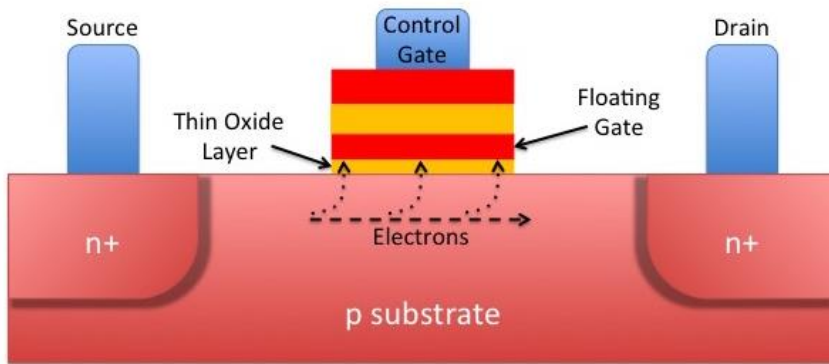
v polovodiči jednoho typu jsou vytvořeny dvě malé oblasti s polovodivostí druhého typu spojené úzkým kanálem; ovládací hradlo je připojeno do obvodu přes povrchovou izolační vrstvu oxidu

aktivní je pouze jeden typ nositelů náboje, proud procházející hradlem je řízen elektrickým polem na ně vloženým (hradlo simuluje bázi)

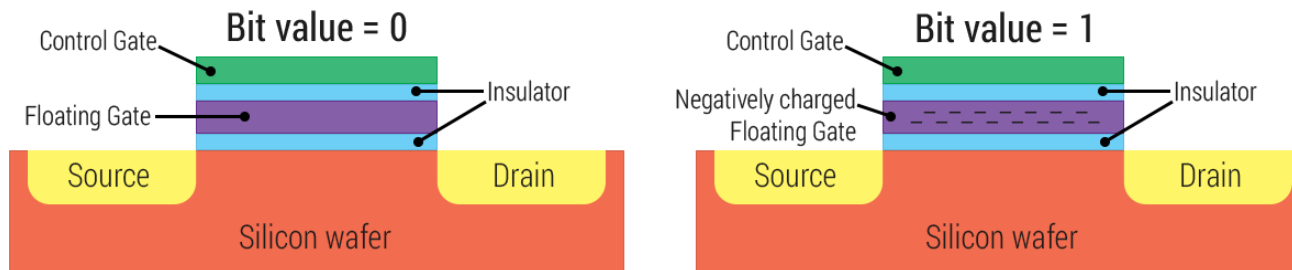
malá změna elektrického pole na hradle způsobí velké změny proudu, proud směřující do hradla je velmi malý a zdrojový signál lze výrazně zesílit

Floating gate MOSFET → záznam dat (flash paměť, SSD)

Plovoucí hradlo je elektricky izolováno od okolí a elektrony do něj převedené jsou zde zachyceny a modifikují elektrické pole přicházející z ovládacího hradla. Tok elektrického proudu kanálem vyžaduje vyšší napětí na ovládacím hradle (buňka je čtena umístěním určitého napětí na ovládací hradlo, elektrický proud tranzistorem buď teče nebo neteče).



(<https://flashdba.com/2015/01/09/understanding-flash-floating-gates-and-wear/>)



Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2021