

Notities College Gecondenseerde Materie

Elektronen in kristallen III: Energie-banden en 'gaps'

- **Geleiders, halfgeleiders en isolatoren kwalitatief.**

QM vrije elektrongas model verklaart kwalitatief waarom metalen geleiden, maar verklaart niet waarom er ook niet-geleiders (isolatoren) of halfgeleiders bestaan.

QM vrije elektronenmodel:

- Schrödinger vergelijking voor vrij deeltje: $H_0 = \frac{p^2}{2m}\tilde{\psi} = E\tilde{\psi}$
- elektrongolffuncties $\tilde{\psi}_{\mathbf{k},0} = A \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$
- bijbehorende energie $E_{\mathbf{k},0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- toegestane \mathbf{k} -vectoren bij kubische doos met ribbe L en periodieke randvoorwaarden $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ met $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2..$
- bij lage T energieniveaus bezet tot het Fermi-niveau E_F

In aanwezigheid van een elektrisch veld (\mathbf{E} -veld) ontstaat er een assymetrie in de toestandsbezetting die overeenkomt met een netto gemiddelde snelheid van de elektronen tegengesteld aan het \mathbf{E} -veld (zie Fig 3.1).

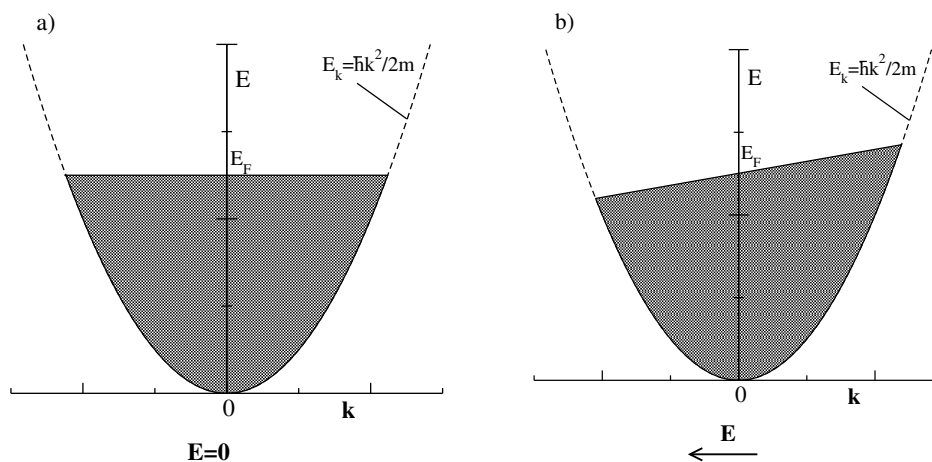


Fig. 3.1. Bezetting van de energieniveaus, schematisch weergegeven door de donker gearceerde gebieden met (a) en zonder (b) elektrisch veld.

Om isolatoren te verklaren moet de interactie met de roosterionen meegenomen worden. In dat geval is de potentiële energiterm in de hamiltoniaan niet nul en moeten we de volgende volgende Schrödinger oplossen:

$$((H_0 + V(\mathbf{r})) \tilde{\psi} = \left(\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \tilde{\psi} = E\tilde{\psi} \quad (1)$$

$V(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = V(\mathbf{r}) = \text{periodieke potentiaal}$
 $\mathbf{a} = \text{roostervector}$

Bij oplossen blijkt dat bepaalde energieën niet meer voorkomen. We krijgen energie-'gaps', zoals geïllustreerd in Fig 3.2.

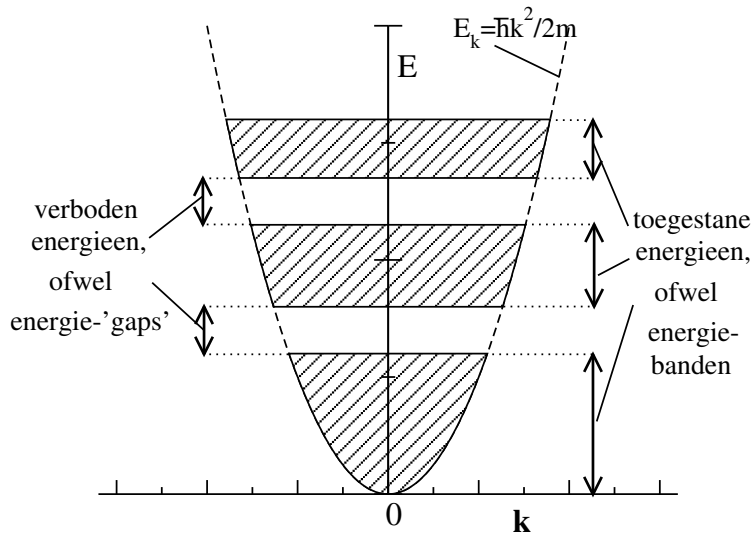


Fig. 3.2. Energie-banden en 'gaps' ontstaan als gevolg van de interactie tussen de elektronen en de roosterionen.

Typen materialen ten aanzien van elektrische geleiding:

> Geleiders

E_F ligt binnen een energieband ligt \rightarrow gemakkelijke excitatie bij aanschakeling van een \mathbf{E} -veld \rightarrow geleiding (Fig. 3.3)

> Isolatoren

E_F ligt tussen twee energiebanden met een 'gap' $\Delta E_g \gg k_B T \rightarrow$ excitatie bij aanschakeling van een \mathbf{E} -veld niet mogelijk of moeilijk \rightarrow toestandsbezetting blijft symmetrisch \rightarrow geen geleiding (Fig. 3.4)

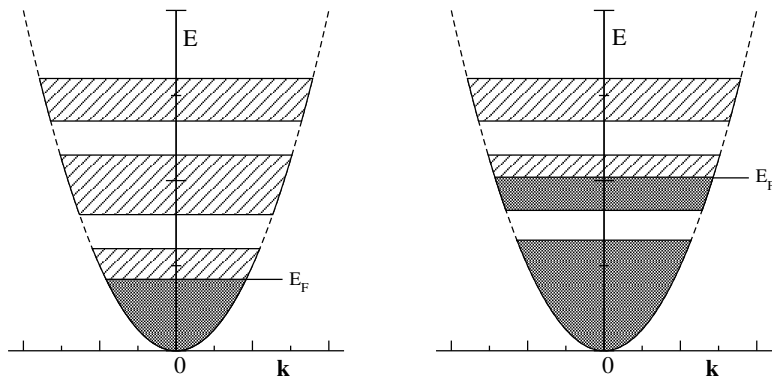


Fig. 3.3. *Typische toestandsbezettingen voor geleiders*

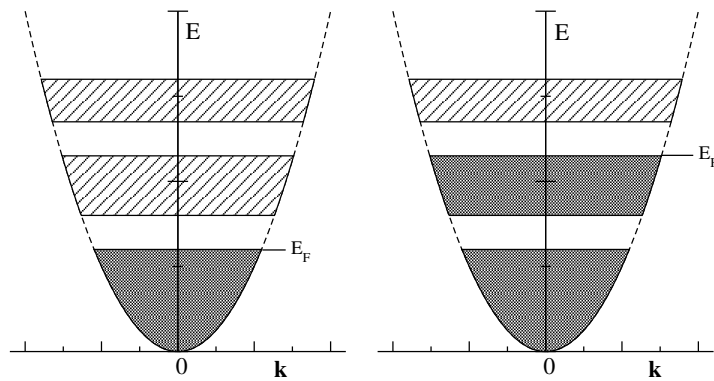


Fig. 3.4. *Typische toestandsbezettingen voor isolatoren*

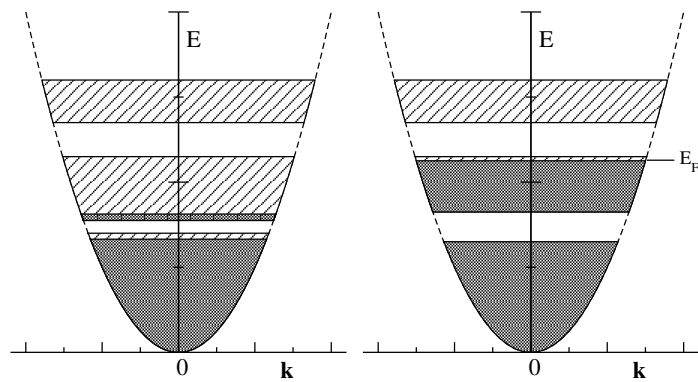


Fig. 3.5. *Mogelijke toestandsbezettingen voor halfgeleiders. Het rechter geval komt voor bij doping van een isolator met een elektron acceptor, waardoor de bezetting van de hoogst bezette band niet volledig is.*

> Halfgeleiders

- E_F ligt tussen twee energiebanden met een relatief kleine 'gap' $\Delta E_g \sim O(k_B T) \rightarrow$ een beperkt aantal elektronen kan 'overspringen' van de volledig bezette naar de eerstvolgende lege band (geleidingsband) \rightarrow beperkte geleiding (Fig. 3.5 links)

- Door doping, ofwel het toevoegen van een kleine fractie van een ander element aan een isolator of halfgeleider dat hetzij extra elektronen levert (donor, bijv. P, As of Sb in Si), hetzij elektronen aan zich bindt (acceptor, bijv. B, Al, Ga and In in Si), komt E_F binnen een band te liggen, en kan een halfgeleider met een gewenst geleidingsvermogen worden geconstrueerd (zie Fig. 3.5 rechts).

Voor halfgeleiders neemt de geleiding toe bij hogere T , aangezien het aantal geleidingselectronen toeneemt, evenredig met $\exp(-\Delta E_g/(k_B T))$. Voor geleiders (metalen) neemt de elektrische geleiding juist af bij hogere T t.g.v. een toename van verstrooiing aan fononen (zie voorgaand college).

• Het ontstaan van energie-'gaps' kwalitatief

Ga uit van een 1d kristal met 1 atoom in de eenheidscel, roosterconstante a en lengte $L = Na$. De elektrongolf functies en bijbehorende energieën zijn dan oplossingen van:

$$(H_0 + V(x)) \tilde{\psi} = E \tilde{\psi} \quad (2)$$

$H_0 = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 =$ vrije deeltjes hamiltoniaan

$V(x) = V(x+a) =$ periodieke potentiaal, elektron-ion interactie

Elektronendichtheid:

$$\rho(x) = |\tilde{\psi}(x)|^2$$

Vanwege de translatiesymmetrie verwachten we dat $\rho(x)$ roosterperiodiek is:

$$\rho(x+a) = \rho(x)$$

We zullen later zien dat dit inderdaad zo is. De lopende golfoplossingen $\tilde{\psi}_{k,0}$ en $\tilde{\psi}_{-k,0}$ van de vrije deeltjes hamiltoniaan H_0 , beiden met energie $E_{k,0} = E_{-k,0} = \hbar^2 k^2 / 2m$, kunnen gecombineerd worden tot twee staande golven die eveneens oplossingen zijn van H_0 met dezelfde energie, namelijk:

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}_k^+(x) &= \frac{C}{2} (\exp(-ikx) + \exp(ikx)) = C \cos(kx) \\ \tilde{\psi}_k^-(x) &= \frac{C}{2} (\exp(-ikx) - \exp(ikx)) = C \sin(kx)\end{aligned}$$

$$C = \sqrt{\frac{2}{L}} = \text{normeringsconstante z.d.d. } \int_0^L |\tilde{\psi}_{k,1}|^2 = \int_0^L |\tilde{\psi}_{k,2}|^2 = 1$$

Dergelijke staande golven kunnen optreden als oplossingen van vgl. (2) met de totale hamiltoniaan $H_0 + V(x)$ indien de bijbehorende elektrodichtheden, $\rho_k^+(x) = (\tilde{\psi}_k^+(x))^2$ en $\rho_k^-(x) = (\tilde{\psi}_k^-(x))^2$, roosterperiodiek zijn. Dit is alleen het geval voor bepaalde discrete waarden van de golfvector k , namelijk voor $k = m\pi/a$ ($m = \pm 1, \pm 2, \dots$). Voor deze k -waarden is $\rho_k^+(x)$ maximaal ter plaatse van de ionen, terwijl $\rho_k^-(x)$ juist maximaal is tussen de ionen. Dit is geïllustreerd in Fig. 3.6 voor $k = \pi/a$. Vanwege de aantrekkende Coulomb interactie tussen de negatief geladen elektronen en de positief geladen ionen zal $\tilde{\psi}_k^+(x)$ een lagere energie hebben dan $\tilde{\psi}_k^-(x)$. Dus de voor H_0 onaan de energieniveaus behorende bij de golf functies $\tilde{\psi}_k^+(x)$ en $\tilde{\psi}_k^-(x)$ worden na toevoeging van de elektron-ion interactie $V(x)$ opgesplitst in twee niveaus, ofwel er ontstaan energie-'gaps' in de oorspronkelijk kwadratische energie curve bij alle $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a, \dots$ (zie fig. 3.7).

De laagst gelegen energie-'gap' treedt dus op aan de rand van de eerste Brillouin zone.

De vorming van staande golven voor $k = m\pi/a$ ($m = \pm 1, \pm 2, \dots$) hangt nauw samen met diffractie. Namelijk, het verschil tussen de golfvectoren $m\pi/a$ en $-m\pi/a$ is precies een reciproke rooster vector $m2\pi/a$. Dit betekent dat er bij elastische verstrooiing van deze golven constructieve interferentie optreedt. Uiteindelijk zal er een balans ontstaan tussen de beide lopende golven in de richtingen k en $-k$, waardoor er staande golven worden gevormd.

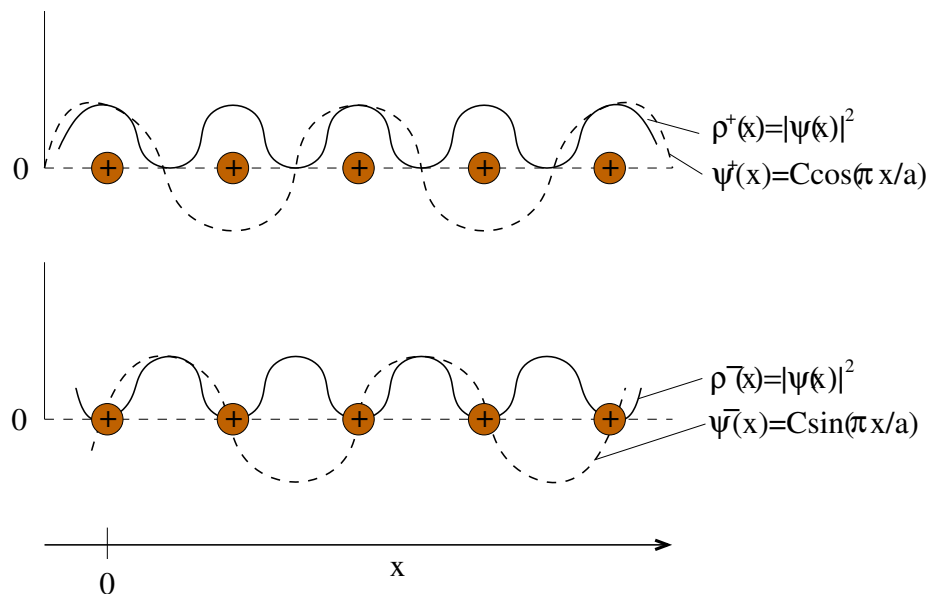


Fig. 3.6. *Staande golfoplossingen voor $k = \pi/a$ met de bijbehorende elektronendichtheden.*

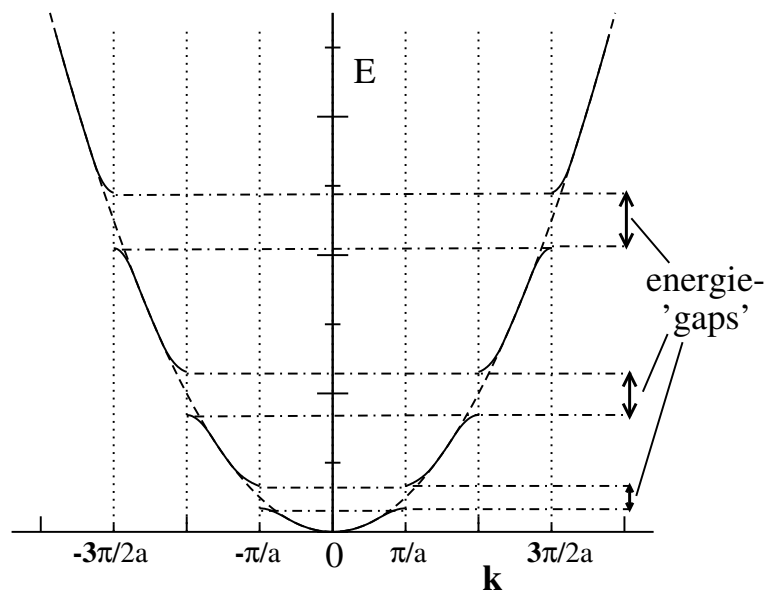


Fig. 3.7. *Energie-'gaps' treden op bij $k = m\pi/a$ ($m = \pm 1, \pm 2..$) t.g.v. de interactie tussen elektronen en de ionen die leidt tot staande golfoplossingen waarvoor de elektronendichtheden precies 'passen' op het rooster van de ionen.*

• **Het oplossen van de Schrödinger vergelijking**

We gaan uit van hetzelfde 1d kristal met lengte $L = Na$ en periodieke randvoorwaarden, en schrijven de oplossing van de Schr. vgl. (2) als een Fourier reeks over de vlakke-golfoplossingen van H_0 :

$$\tilde{\psi}(x) = \sum_k C_k e^{ikx} \quad (3)$$

$$k = \frac{n2\pi}{L} = \frac{n2\pi}{Na} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad \text{zodat} \quad \tilde{\psi}(x + L) = \tilde{\psi}(x)$$

Omdat $V(x)$ periodiek is, kan $V(x)$ geschreven worden als een Fourier reeks over reciproke roostervectoren K :

$$V(x) = \sum_K V_K e^{iKx} \quad (4)$$

$$K = \frac{m2\pi}{a} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

Inderdaad geldt dan:

$$V(x + a) = \sum_K V_K e^{iK(x+a)} = \sum_K V_K e^{iKx} e^{iKa} = \sum_K V_K e^{iKx} = V(x)$$

Omdat $V(x)$ een reële functie moet zijn geldt $V_{-K} = V_K$ met V_K reël. Verder kiezen we $V_0 = 0$. Feitelijk beschrijft de component voor $K = 0$ zoiets als de gemiddelde elektron-ion interactie. De energie bijdrage van deze term valt in eerste benadering weg tegen de bijdrage t.g.v. elektron-elektron interactie, die we tot dusver buiten beschouwing hebben gelaten. Invullen van vgl'en (3) en (4) in de Schr. vgl. (2) levert:

$$\sum_k E_{k,0} C_k e^{ikx} + \sum_K \sum_k V_K C_k e^{i(k+K)x} = E \sum_k C_k e^{ikx}$$

wat herschreven kan worden tot:

$$\sum_k \left((E_{k,0} - E) C_k + \sum_K \sum_k V_K C_{k-K} \right) e^{ikx} = 0$$

Aangezien de functies $\exp(ikx)$ onafhankelijk zijn, volgt:

$$(E_{k,0} - E) C_k + \sum_K V_K C_{k-K} = 0 \quad (5)$$

Deze oneindige set van vergelijkingen koppelt alleen golven met een onderling golfvector verschil gelijk aan een reciproke roostervector K . Dus de oplossingen $\tilde{\psi}$ zijn van de vorm:

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}_k(x) &= \sum_K C_{k+K} e^{i(k+K)x} = e^{ikx} \sum_K C_{k+K} e^{iKx} \Rightarrow \\ \tilde{\psi}_k(x) &= e^{ikx} u_k(x)\end{aligned}\quad (6)$$

waarbij:

$$u_k(x) \equiv \sum_K C_{k+K} e^{iKx}$$

bij definitie een roosterperiodieke functie is. De vorm (6) van de golffunctie $\tilde{\psi}_k$ als oplossing van vgl (2) met een periodieke potentiaal werd ontdekt de F. Bloch, en de $\tilde{\psi}_k$'s van deze vorm worden Bloch functies genoemd. De bijbehorende elektronendichtheid:

$$\begin{aligned}\rho_k(x) &= |\tilde{\psi}_k(x)|^2 = \tilde{\psi}_k^*(x) \tilde{\psi}_k(x) = |u_k(x)|^2 \\ &= |u_k(x+a)|^2 = |\tilde{\psi}_k(x+a)|^2 = \rho_k(x+a)\end{aligned}$$

is inderdaad roosterperiodiek, zoals geanticipeerd in het voorafgaande.

• Afschatting van de energie-'gap'

Aangezien vlg. (5) een oneindig aantal gekoppelde vergelijkingen voorstelt kunnen we deze niet exact oplossen. Echter, in veel gevallen zijn goede benaderingen voor $\tilde{\psi}_k$ samengesteld uit slechts een beperkt aantal Fourier componenten. In het volgende beperken we ons tot benaderingen bestaande uit twee Fourier componenten.

Stel $C_{k'} = 0$ voor alle $k' \neq k, k - K$. Dan levert vgl. (5) twee gekoppelde vergelijkingen:

$$\begin{aligned}(E_{k,0} - E)C_k + V_K C_{k-K} &= 0 \\ V_{-K} C_k + (E_{k-K,0} - E)C_{k-K} &= 0\end{aligned}\quad (7)$$

Determinant van dit stelsel nul stellen:

$$(E_{k,0} - E)(E_{k-K,0} - E) - V_K V_{-K} = 0$$

Deze kwadratische vergelijking heeft twee oplossingen (\pm):

$$E^\pm = \frac{1}{2}(E_{k,0} + E_{k-K,0}) \pm \frac{1}{2} \left((E_{k,0} - E_{k-K,0})^2 + V_K^2 \right)^{1/2} \quad (8)$$

Onderscheid twee gevallen:

i) $E_{k,0} = E_{k-K,0} \Rightarrow k^2 = (k-K)^2 \Rightarrow k = K/2 \Rightarrow k-K = -K/2 = -k$
 $\rightarrow k = \dots - \frac{2\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a} \dots$

Dan, volgens vgl'en (7) en (8):

$$E^\pm = E_{k,0} \pm V_K \quad \text{en} \quad C_{-k}^\pm = \pm C_k$$

Dus, energie-'gaps' bij $k = K/2 = m\pi/a$ ($m = 1, 2, \dots$):

$$\Delta E_g = |E^+ - E^-| = 2|V_K|$$

Bijbehorende golffuncties:

$$\tilde{\psi}^+ = C \cos(kx) \quad , \quad \tilde{\psi}^- = C \sin(kx)$$

en dit zijn precies de eerder gevonden staande golven.

$\tilde{\psi}^+$ heeft laagste energie \rightarrow 'bonding' toestand

$\tilde{\psi}^-$ heeft hogere energie \rightarrow 'anti-bonding' toestand

ii) $E_{k,0} \gg E_{k-K,0}$ (of $E_{k,0} \ll E_{k-K,0}$)

Vgl. (8) kan herschreven worden tot:

$$E^\pm \simeq \frac{1}{2} \left((E_{k,0} + E_{k-K,0}) \pm (E_{k,0} - E_{k-K,0}) \sqrt{1 + \frac{V_k^2}{(E_{k,0} - E_{k-K,0})^2}} \right)$$

Als $(V_k^2 / (E_{k,0} - E_{k-K,0})^2) \ll 1$, dan geldt bij benadering:

$$\begin{aligned} E^+ &\simeq E_{k,0} & \text{met} & \quad C_k^+ \simeq 1, \quad C_{k-K}^+ \simeq 0 \\ E^- &\simeq E_{k-K,0} & \text{met} & \quad C_k^- \simeq 0, \quad C_{k-K}^- \simeq 1 \end{aligned}$$

In dit geval treedt er dus geen menging op van de Fourier componenten k en $k-K$, en blijven de vrije deeltjes energieën ongewijzigd.

Samenvattend: de golffunctie $\tilde{\psi}$ is mengsel van Fourier componenten:
 > die een reciproke rooster vector van elkaar verschillen
 > waarbij er met name menging optreedt van componenten waarvoor de vrije deeltjes energieën ($E_{k,0}$) 'niet te veel' van elkaar verschillen.

Voor het 1d kristal wordt maximaal aan deze eisen voldaan voor de componenten $k = K/2$ en $k = -K/2$, waar overéénkomstig, t.g.v. de menging van Fourier componenten tot staande golven, de energie-'gaps' optreden (zie Fig. 3.7).

• **Karakterisering van de toestanden**

Vgl. (5) koppelt alle Fourier componenten van de vorm $k + K$. Daarmee is de karakterisering van de toestanden behorende bij deze subset van k -vectoren niet meer uniek, zoals bij het vrije elektronengas. We kunnen namelijk de toestanden karakteriseren met elke willekeurige k -vector uit deze subset. Om een unieke karakterisatie te verkrijgen wordt daarom die k -vector genomen die binnen de eerste Brillouin zone ligt, waarvan er binnen elke subset precies één is. Voor het 1-d kristal met roosterparameter a betekent dit $-\pi/a < k \leq \pi/a$. De karakterisering wordt gecompleteerd door het zogenaamde bandgetal n , die alle toestanden behorende bij één bepaalde subset van k -vector op volgorde nummert. In totaal worden de elektronentoestanden dus gekarakteriseerd door de 3 quantumgetallen (k, n, m_s) , waarbij m_s de spintoestand aangeeft. Dus:

$$\psi(x) = \psi_{kns}(x) \quad \text{met energie} \quad E = E_{knm_s}$$

Voor een 3-d kristal:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}ns}(\mathbf{r}) \quad \text{met energie} \quad E = E_{\mathbf{k}nm_s}$$

\mathbf{k} = \mathbf{k} -vector binnen de eerste Brillouin zone

n = bandgetal

m_s = spintoestand

In Fig 3.9 is de elektronbandenstructuur weergegeven in een zogenaamd uitgebreid zone schema, die wordt verkregen door bij k -vector van de vorm $k + K$ de bijbehorende energieën weer te geven. Bijgevolg heeft de bandenstructuur de periodiciteit van het reciproke rooster. In deze weergave blijft

de kwadratische vrij deeltjes curve duidelijk zichtbaar, maar in feite bevat de eerste Brillouinzone reeds alle relevante informatie.

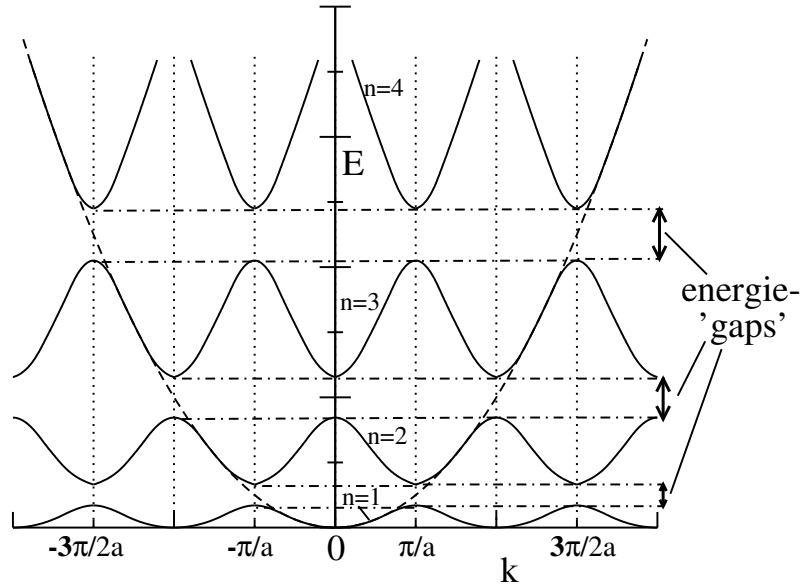


Fig. 3.8. Elektronbandenstructuur in een uitgebreid zone schema. Deze ontstaat door de banden in Fig 3.7 periodiek te copieren over reciproke roostervectoren $K = m\pi/a$. Het bandgetal n is weergegeven binnen de eerste Brillouinzone

• Vulling van de banden

Toegestane k -waarden bij periodieke randvoorwaarden:

$$k = \frac{n2\pi}{L} = \frac{n2\pi}{N_c a}$$

$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ $N_c =$ aantal eenheidscellen

k binnen Brillouin zone $\rightarrow -\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \rightarrow$
 $n = -\frac{N_c}{2} + 1, -\frac{N_c}{2} + 2, \dots, -1, 0, 1, \dots, \frac{N_c}{2} \rightarrow$ in totaal N_c toegestane k -waarden
 binnen een band \rightarrow daarin kunnen $2N_c$ elektronen.

Voor een 3-d kristal gaat het analoog. Neem kubisch kristal met roosterconstante a . Toegestane k -waarden:

$$(k_x, k_y, k_z) = \left(\frac{n_x 2\pi}{N_{cx} a}, \frac{n_y 2\pi}{N_{cy} a}, \frac{n_z 2\pi}{N_{cz} a} \right)$$

$$n_x, n_y, n_z = \pm 1, \pm 2, \dots$$

$N_{cx}, N_{cy}, N_{cz} =$ aantal eenheidscellen langs de x, y, z -richting

Voor een 3d kristal vinden we dat het aantal toegestane \mathbf{k} -vectoren binnen de eerste Brillouinzone gelijk aantal eenheidscellen $N_c = N_{cx} N_{cy} N_{cz}$, zodat er binnen één band $2N_c$ elektronentoestanden liggen.

Indicatieve klassificatie van materialen m.b.t. het geleidingsvermogen:

N_{at}	Z	bandvulling	kwalificatie (indicatief)
1	1	1-ste band half-gevuld	geleider
1	2	1-ste band gevuld	isolator/halfgeleider
2	1	1-ste band gevuld	isolator/halfgeleider
2	4	band 1 t/m 4 gevuld	isolator/halfgeleider

$N_{at} =$ aantal atomen in de eenheidscel

$Z =$ valentie, aantal geleidingselectronen per atoom

Of een materiaal een isolator dan wel een halfgeleider is hangt af van de grootte van de energie-'gap' (zie boven), of van eventuele doping.

Algemeen is voor een isolator/halfgeleider het aantal valentie elektronen per eenheidscel even. Bijv. de halfgeleiders Si of Ge hebben 2 atomen per eenheidscel met elk 4 valentie elektronen \rightarrow 8 geleidingselectronen per eenheidscel \rightarrow halfgeleiders (in dit geval)

De bovenstaande kwalificatie is indicatief. De praktijk van een 3d kristal kan soms anders zijn met name doordat in een 3d \mathbf{k} -ruimte de banden elkaar kunnen overlappen, waardoor er bijvoorbeeld twee halfgevolle banden ontstaan i.p.v. één volledig gevulde band.