



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

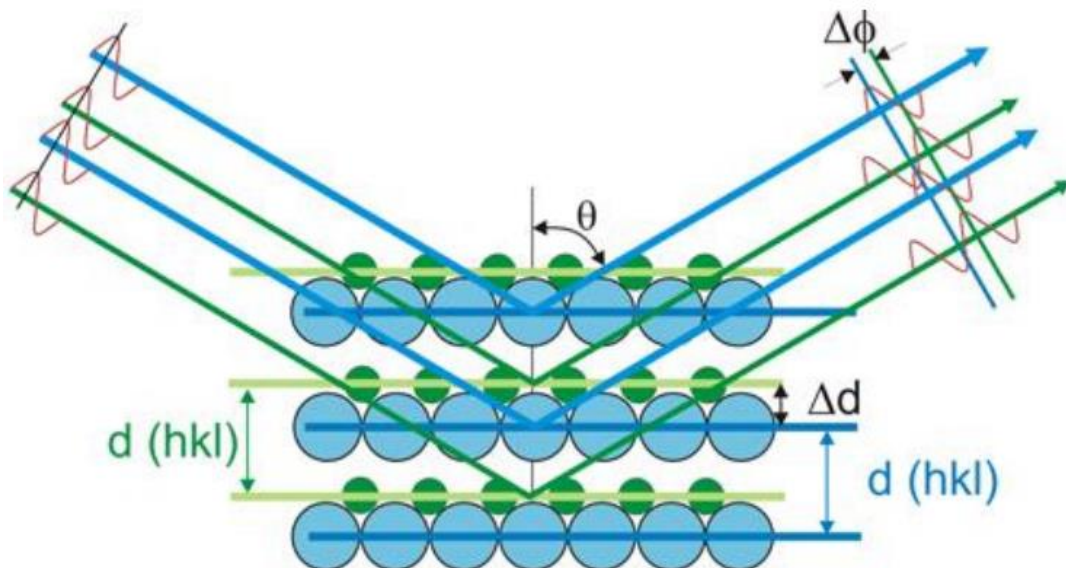
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

Δομή Κρυστάλλου και Διάδοση Ηλεκτρονίου σε Κρυσταλλικό Πλέγμα



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του Παναγιώτη Νέου

Επιβλέπονες: Γιώργος Κουτσούμπας, Κωστής Παρασκευαΐδης

Αθήνα, Ιούνιος, 2021

Δηλώνω υπεύθυνα ότι δεν έχω υποπέσει σε περιπτώσεις λογοκλοπής ή αντιγραφής, όπως αυτές διασαφηνίζονται παρακάτω

Νέος Παναγιώτης

Οδηγίες αποφυγής Λογοκλοπής και Αντιγραφής [απόσπασμα από

<http://www.samos.aegean.gr/actuar/dlekkas/reports/OdigiesEPO12.pdf>]

1. Μην παραθέτετε κομμάτια βιβλίων ή άρθρων ή εργασιών άλλων αυτολεξεί χωρίς να τα περικλείετε σε εισαγωγικά και χωρίς να αναφέρετε το συγγραφέα, τη χρονολογία, τη σελίδα. Η αυτολεξεί παράθεση χωρίς εισαγωγικά χωρίς αναφορά στην πηγή, είναι λογοκλοπή. Πέραν της αυτολεξεί παράθεσης, λογοκλοπή θεωρείται και η παράφραση εδαφίων από έργα άλλων, συμπεριλαμβανομένων και έργων συμφοιτητών σας, καθώς και η παράθεση στοιχείων που άλλοι συνέλεξαν ή επεξεργάστηκαν, χωρίς αναφορά στην πηγή.

Πρέπει να αναφέρετε πάντοτε με πληρότητα την πηγή κάτω από τον πίνακα ή σχέδιο, όπως στα παραθέματα.

2. Η αυτολεξεί παράθεση χωρίς εισαγωγικά, ακόμα κι αν συνοδεύεται από αναφορά στην πηγή σε κάποιο άλλο σημείο του κειμένου ή στο τέλος του, είναι αντιγραφή. Η αναφορά στην πηγή στο τέλος π.χ. μιας παραγράφου ή μιας σελίδας, δεν δικαιολογεί συρραφή εδαφίων έργου άλλου συγγραφέα, έστω και παραφρασμένων, και παρουσίασή τους ως δική σας εργασία. Αυτό τιμωρείται ως αντιγραφή.

3. Υπάρχει επίσης περιορισμός στο μέγεθος και στη συχνότητα των παραθεμάτων που μπορείτε να εντάξετε στην εργασία σας εντός εισαγωγικών. Κάθε μεγάλο παράθεμα (π.χ. σε πίνακα ή πλαίσιο, κλπ), προϋποθέτει ειδικές ρυθμίσεις, και όταν δημοσιεύεται προϋποθέτει την άδεια του συγγραφέα ή του εκδότη. Το ίδιο και οι πίνακες και τα σχέδια. Εσείς μπορείτε να χρησιμοποιείτε τέτοιο υλικό, με μέτρο, γιατί οι εργασίες είναι μικρού μεγέθους και πρέπει πάντα να κυριαρχούν οι δικές σας ιδέες.

4. Αυστηρά τιμωρείται επίσης η παρουσίαση έργου άλλων ως προσωπικής εργασίας.

Πλάτων

«Παίζων μη βία δίδασκε τους παίδας»

Ηράκλειτος

«Κόσμον τόνδε, τον αυτόν απάντων, ούτε τις θεών ούτε ανθρώπων εποίησεν, αλλά ην αει και έστιν και έσται πυρ αιζων, απτόμενον μέτρα και αποσβεννύμενον μέτρα»

«Τον κόσμο αυτό, που είναι ο ίδιος για όλους, δεν τον έπλασε κανείς, ούτε θεός ούτε άνθρωπος, αλλά υπήρχε, υπάρχει και θα υπάρχει πάντα, είναι μια φωτιά ζωντανή που ανάβει και σβήνει σύμφωνα με ορισμένα μέτρα»

Περίληψη

Η μελέτη της δομής των κρυστάλλων και το πώς ακριβώς διαδίδονται στο εσωτερικό τους διάφορα σωματίδια, οδήγησε στην κατανόηση του φαινομένου της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα κρυσταλλικά υλικά και στην δραματική εξέλιξη της τεχνολογίας των ημιαγωγικών διατάξεων, με αποτέλεσμα την αλματώδη ανάπτυξη στο χώρο των τηλεπικοινωνιών και των υπολογιστών και την επανάσταση στο πεδίο της Ηλεκτρονικής τα τελευταία 80 χρόνια. Επομένως η μελέτη της τεχνολογίας των κρυσταλλικών στερέων και των φαινομένων που συνδέονται με αυτά αποκτά ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον θεωρητικής μελέτης και ανάλυσης.

Ο σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι να εξετάσουμε την κίνηση ενός ηλεκτρονίου μέσα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Ξεκινάμε με μια παράθεση διαφόρων βασικών εννοιών πάνω στους κρυστάλλους καθώς και την δημιουργία των ενεργειακών ζωνών μέσα σε αυτά. Μετα εξετάζουμε την διάδοση ενός ηλεκτρονίου μέσα σε ένα τέλειο μονοδιάστατο και κατόπιν τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα. Τέλος εξετάζουμε τι συμβαίνει όταν το πλέγμα δεν είναι τέλειο αλλά παρουσιάζει μια ατέλεια ή ανωμαλία σε κάποιο σημείο του.

Λέξεις Κλειδιά

Κρύσταλλος, πλέγμα, ηλεκτρόνιο, περίθλαση, διάδοση, ενεργός μάζα, ατέλεια, αγωγός, μονωτής, ημιαγωγός.

Abstract

The study of the structure of crystals and how exactly various particles propagate inside them, led to the understanding of the phenomenon electric conduction in crystalline materials and the dramatic evolution of the technology of semiconductor devices, resulting in rapid growth in telecommunications and computers and the revolution in the field of Electronics in the last 80 years. Therefore, the study of the technology of crystalline solids and the phenomena associated with them acquires a special interest in theoretical study and analysis.

The purpose of this thesis is to examine the motion of an electron through a crystal lattice. We begin with a list of various basic concepts on crystals, as well as the creation of energy zones within them. We then examine the propagation of an electron in a perfect one-dimensional and then three-dimensional crystal lattice. Finally, we examine what happens when the lattice is not perfect but the anomaly at some point shows a defect.

Keywords

Crystal, lattice, electron, diffraction, propagation, effective mass, imperfection, conductor, insulator, semiconductor.

Πρόλογος

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται ανάλυση της διάδοσης ενός ηλεκτρονίου μέσα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό έγινε δυνατό με την εφαρμογή της κβαντικής φυσικής στην μελέτη της ύλης σε μικροσκοπικό επίπεδο η οποία κρύβεται πίσω από πολλά φυσικά φαινόμενα και οδήγησε στην ανάπτυξη του κλάδου της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης.

Η Φυσική Στερεάς Κατάστασης αποτελεί τον τομέα της Φυσικής που μελετά τις ιδιότητες της ύλης σε στερεά φάση μέσω της Κβαντομηχανικής, και ασχολείται με την μελέτη των ιδιοτήτων των στερεών υλικών ως αποτέλεσμα των ιδιοτήτων των ατόμων από τα οποία αποτελούνται, παρέχοντας το θεωρητικό υπόβαθρο της επιστήμης υλικών και τις βασικές έννοιες από τις οποίες αναπτύχθηκαν η τεχνολογία των ημιαγωγών των διόδων των τρανζίστορ και μετέπειτα των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

Η μελέτη της δομής των κρυστάλλων και το πώς ακριβώς διαδίδονται μέσα σε αυτά διάφορα σωματίδια, οδήγησε στην κατανόηση του φαινομένου της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα κρυσταλλικά υλικά και στην δραματική εξέλιξη της τεχνολογίας των ημιαγωγικών διατάξεων, με αποτέλεσμα την αλματώδη ανάπτυξη στο χώρο των τηλεπικοινωνιών και των υπολογιστών και την επανάσταση στο πεδίο της Ηλεκτρονικής στα τελευταία 80 χρόνια.

Στο 1^ο κεφάλαιο κάνουμε μια εισαγωγή σε βασικά χαρακτηριστικά ενός κρυσταλλικού στερεού δίνοντας κάποιες βασικές έννοιες που είναι απαραίτητες για την κατανόηση της λειτουργίας της κρυσταλλικής δομής. Κατόπιν θα χρησιμοποιήσουμε απλές κβαντομηχανικές έννοιες και μεθόδους, για την περιγραφή των ενεργειακών ζωνών και των ενεργειακών καταστάσεων των ηλεκτρονίων σε ένα περιοδικό δυναμικό. Αυτό είναι αναγκαίο να γίνει διότι ένα ηλεκτρόνιο μέσα σε έναν κρύσταλλο διαδίδεται κινούμενο μέσα σε ένα τέτοιας μορφής δυναμικό.

Στο 2^ο κεφάλαιο εξετάζεται η διάδοση ενός ηλεκτρονίου μέσα από ένα μονοδιάστατο αρχικά και τρισδιάστατο τελικά κρυσταλλικό πλέγμα. Η ανάλυση γίνεται με βάση την μεθοδολογία που ακολουθεί ο Feynman εξετάζοντας τις διάφορες παραμέτρους που εμπλέκονται στην όλη διαδικασία. Προσθέτουμε επιπλέον διευκρινήσεις αλλά και κάποιες μικρές διορθώσεις που πιστεύουμε ότι είναι απαραίτητες να γίνουν.

Στο 3^ο κεφάλαιο εξετάζεται η κίνηση του ηλεκτρονίου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα λαμβάνοντας υπόψη και τις όποιες ατέλειες υπάρχουν σε αυτόν.

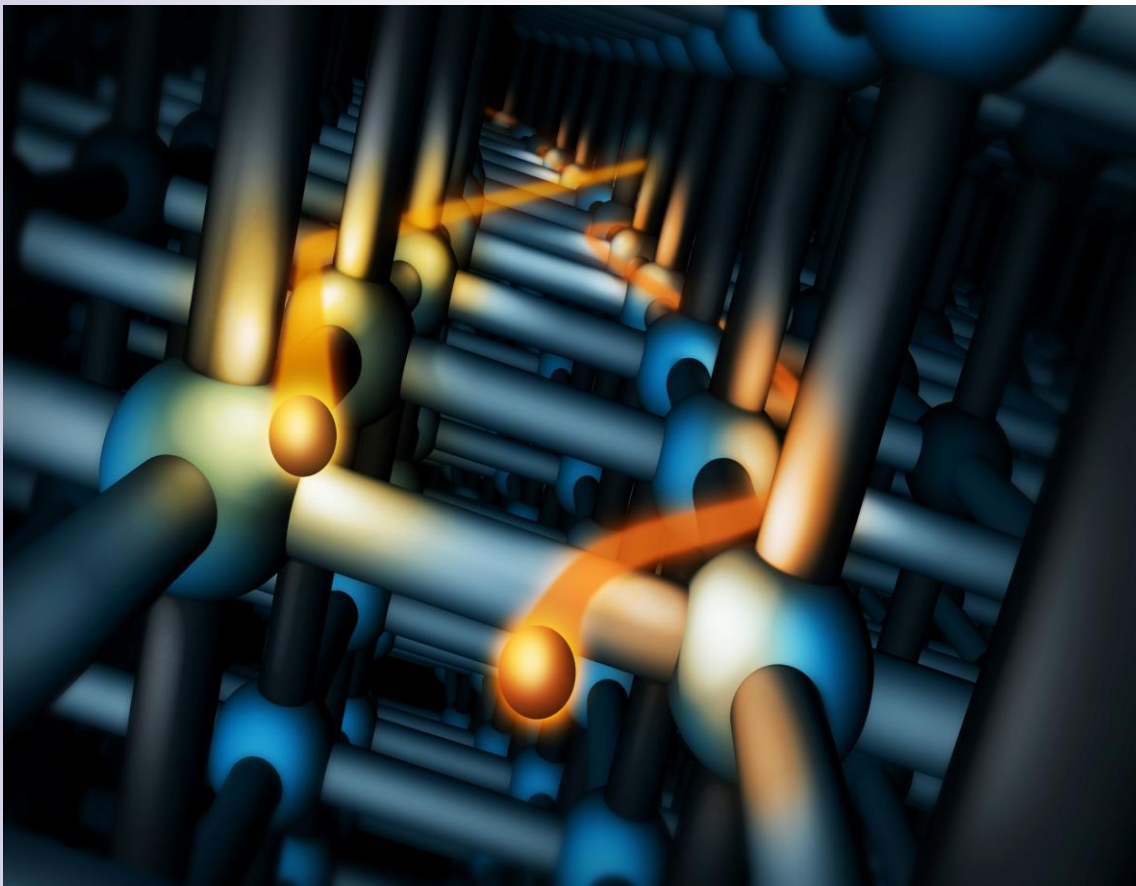
Ξεκινάμε με την αναφορά στην ταξινόμηση των κρυσταλλικών ατελειών ή προσμίξεων, και κατόπιν κάνουμε ανάλυση της διάδοσης του ηλεκτρονίου μέσα σε ένα μονοδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα μέσα στο οποίο υπάρχει μια ατέλεια εντοπισμένη σε μια συγκεκριμένη θέση.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή στα Στερεά και Ενεργειακές Ζώνες.....	9
1.1 Καταστάσεις της Υλης.....	10
1.1.1 Διάκριση Στερεών και Κρυστάλλων.....	10
1.1.2 Βασικά Στοιχεία της Κρυσταλλικής Δομής.....	13
1.1.3 Στοιχεία Κρυσταλλικής Συμμετρίας.....	16
1.1.4 Κρυσταλλικά πλέγματα Bravais.....	17
1.1.5 Τύποι Κρυσταλλικών Δομών.....	19
1.1.6 Περίθλαση Ακτίνων Χ και Συνθήκη Bragg.....	20
1.2 Ανάλυση Ενεργειακών Ζωνών	23
1.2.1 Ταξινόμηση Στερεών με Βάση τις Ενεργειακές Ζώνες.....	23
1.2.2 Ηλεκτρόνια Μέσα στο Κρυσταλλικό Πλέγμα.....	25
1.2.3 Πρότυπο Kronig – Penney.....	26
1.2.4 Η Προσέγγιση του Σχεδόν Ελεύθερου Ηλεκτρονίου.....	33
1.2.5 Η Προσέγγιση του Ισχυρού Δεσμού στα Στερεά.....	35
1.3 Αγωγοί Μονωτές και Ημιαγωγοί.....	39
1.3.1 Αγωγοί	39
1.3.2 Μονωτες.....	40
1.3.3 Ενδογενείς Ημιαγωγοί.....	42
2. Καταστάσεις για ένα Ηλεκτρόνιο σε Κρυσταλλικό Πλέγμα.....	45
2.1 Διάδοση σε μονοδιάστατο πλέγμα	46
2.1.1 Σκοπός της Αναλυσης.....	46
2.1.2 Διάδοση ηλεκτρονίου σε Μονοδιάστατο Πλέγμα.....	47
2.1.3 Εξισώσεις του Hamilton.....	47
2.1.4 Πλάτος μεταπήδησης του Ηλεκτρονίου.....	48
2.1.5 Καταστάσεις Καθορισμένης Ενέργειας	53
2.1.6 Η Προσέγγιση Μικρής Γωνίας.....	57
2.1.7 Χρονοεξαρτώμενες Καταστάσεις.....	58
2.1.8 Ενεργός Μάζα Ηλεκτρονίου.....	60
2.2 Διάδοση σε Τρισδιάστατο Πλέγμα.....	64
3. Σκέδαση από Ατέλειες Πλέγματος.....	68
3.1 Κρυσταλλικές Ατέλειες.....	69
3.1.1 Είδη Ατελειών της Κρυσταλλικής Δομής.....	70
3.1.2 Σημειακές Ατέλειες ή Ατέλειες μηδενικής Διάστασης.....	70
3.1.3 Ατέλειες γραμμής, ή γραμμικές Ατέλειες.....	71
3.1.4 Ατέλειες Επιπέδου.....	71
3.2 Ημιαγωγοί Προσμίξεων.....	72
3.2.1 Ημιαγωγοί Προσμίξεων Τύπου n.....	73
3.2.2 Ημιαγωγοί Προσμίξεων Τύπου p.....	74
3.3 Σκέδαση Από Ατέλεια Πλέγματος.....	77
3.3.1 Βήμα Δυναμικού.....	77
3.3.2 Κίνηση Ηλεκτρονίου σε Κρύσταλλο με μια Ατέλεια.....	79
Βιβλιογραφία.....	84

Κεφάλαιο Πρώτο

Εισαγωγή στα Στερεά και στις Ενεργειακές Ζώνες



[29]

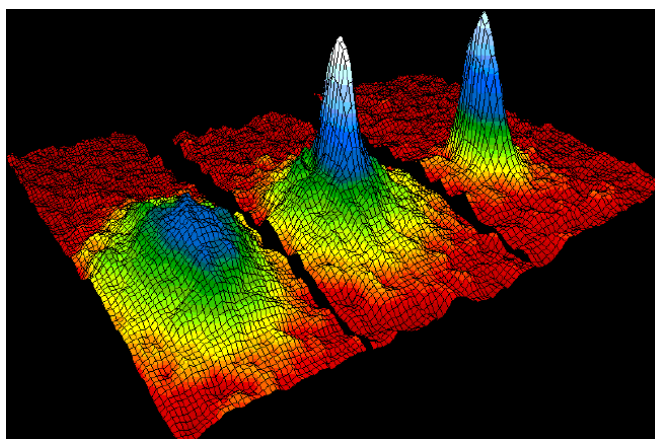
Στο κεφάλαιο αυτό θα κάνουμε μια εισαγωγή στα στερεά και κυρίως τους κρυστάλλους και θα δούμε κάποια χαρακτηριστικά γνωρίσματα των κρυσταλλικών πλεγμάτων. Κατόπιν μέσα σε αυτά τα στερεά θα μελετήσουμε το φαινόμενο της δημιουργίας των ενεργειακών ζωνών και πως με βάση αυτές τις ζώνες ταξινομούνται τα διάφορα υλικά.

1.1

Καταστάσεις της Ύλης

Ως καταστάσεις της ύλης ονομάζουμε τις μορφές που μπορεί να πάρει η ύλη με τις πλέον γνωστές από αυτές να είναι η στερεά, η υγρή, η αέρια καθώς επίσης και το πλάσμα.

Εκτός από αυτές υπάρχουν και άλλες καταστάσεις που δεν τις αντιλαμβανόμαστε στην απτή καθημερινότητα μας όπως για παράδειγμα η διάταξη των δομικών λίθων που δημιουργούν το κβαντικό φαινόμενο Hall, και το συμπύκνωμα Bose-Einstein.



Σχήμα 1.1 Διανομή ταχυτήτων (τρεις εικόνες) για ένα αέριο από άτομα ρουβιδίου, επιβεβαιώνοντας την ανακάλυψη μια νέας φάσης της ύλης, του συμπυκνώματος Bose-Einstein [1]

Στη στερεά κατάσταση οι δομικοί λίθοι -άτομα, μόρια και ιόντα- βρίσκονται σε καθορισμένες θέσεις εξαιτίας της επίδρασης των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους, με δεδομένες τις εξωτερικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Μακροσκοπικά, τα στερεά έχουν και διατηρούν καθορισμένο σχήμα και όγκο. [2]

1.1.1

Διάκριση Στερεών – Κρυσταλλών

Τα στερεά διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- Κρυσταλλοί ή περιοδικοί κρυσταλλοί.
- Απεριοδικοί κρυσταλλοί όπως οι ιονικοί κρυσταλλοί.
- Μορφοκλάσματα - fractals.
- Άμορφα ή μη κρυσταλλικά στερεά. [3]

Ως κρύσταλλο καλούμε το τμήμα της στερεάς ύλης, που σε όλη του την έκταση παρουσιάζει την ίδια, συνεχή κρυσταλλική δομή.

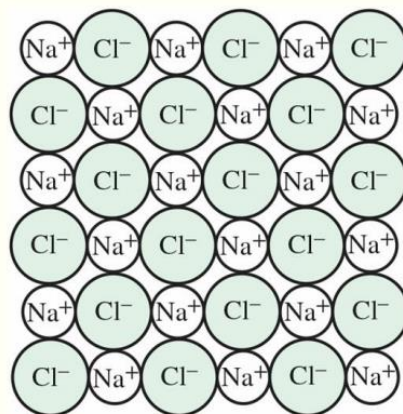
➤ **“Τέλειος” Κρύσταλλος**

Τα άτομα καταλαμβάνουν μία διάταξη στο χώρο που παρουσιάζει μια περιοδικότητα στις τρεις διαστάσεις σε θερμοκρασία 0 Κ. Τα άτομα μπορούν και ταλαντώνονται. [4]
Το δυναμικό μέσα σε έναν τέτοιο κρύσταλλο είναι περιοδικό.

➤ **“Πραγματικός” Κρύσταλλος**

Δεν καταλαμβάνονται όλες οι θέσεις μέσα στον κρύσταλλο, και τα άτομα μετακινούνται από τις ιδανικές θέσεις. Οι ατέλειες μεταβάλλουν τις ιδιότητες του κρυστάλλου. Υπάρχουν αποκλίσεις από την τέλεια περιοδικότητα που αντιμετωπίζονται ως μικρές διαταραχές. [5]

Επίσης μπορούμε να πούμε ότι ένα οποιοδήποτε υλικό χαρακτηρίζεται ως κρυσταλλικό όταν τα άτομά του συνδέονται με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν στο χώρο μια περιοδική διάταξη, όπως στο σχήμα 1.2 ο κρύσταλλος NaCl.



Σχήμα 1.2 Περιοδική διάταξη των ατόμων στον κρύσταλλο NaCl [6]

Σήμερα θεωρούμε ως κρυστάλλους όλα τα υλικά που παρουσιάζουν μια καθορισμένη εικόνα περιθλάσεως έτσι ώστε το μεγαλύτερο μέρος της εντάσεως αυτής να συγκεντρώνεται σε απότομες κορυφές συμπεριλαμβανομένων τόσο των περιοδικών όσο και των απεριοδικών κρυστάλλων, και αποτελούν μια εξιδανίκευση, όπου οι δομικοί λίθοι είναι διατεταγμένοι στον τρισδιάστατο χώρο με μια τέλεια τάξη και περιοδικότητα.

Η καλύτερη προσέγγιση που μπορούμε να έχουμε σε αυτό που λέμε κρύσταλλο, είναι ένας μονοκρύσταλλος όπου η τάξη και η περιοδικότητα τερματίζονται στις επιφάνειές του. Ένας μονοκρύσταλλος αποτελεί μια προσέγγιση ενός ιδανικού κρυστάλλου και διαφέρει από αυτόν στο ότι η περιοδικότητα τερματίζεται στις επιφάνειες του κρυστάλλου. Σε έναν μονοκρύσταλλο έχουμε περιοδικότητα μακράς εμβέλειας ενώ σε έναν ιδανικό κρύσταλλο άπειρης εμβέλειας.

Και είναι αυτή η τάξη και η περιοδικότητα που έχουν ως συνέπεια οι μεγάλοι μονοκρύσταλλοι να μπορούν να ταυτοποιηθούν από το μακροσκοπικό γεωμετρικό τους σχήμα που παρουσιάζει έδρες με χαρακτηριστικούς προσανατολισμούς.

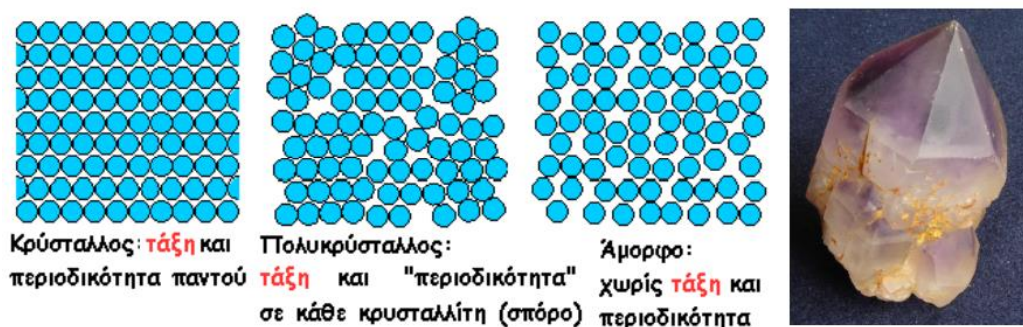
Ένας μονοκρύσταλλος διαφέρει από έναν πολυκρυσταλλικό ή άμορφο στερεό ως προς την κλίμακα μήκους που οι δομικοί λίθοι είναι συνδεδεμένοι παρουσιάζοντας τα χαρακτηριστικά της περιοδικότητας και τάξης. [7]

Η πραγματική δοκιμασία κρυσταλλικότητας δεν είναι η επιφανειακή εμφάνιση ενός μεγάλου δείγματος, αλλά εάν στο μικροσκοπικό επίπεδο τα ιόντα είναι διατεταγμένα σε μια περιοδική σειρά. Αυτή η υποκείμενη μικροσκοπική κανονικότητα της κρυσταλλικής ύλης θεωρήθηκε ως ο προφανής τρόπος να ληφθούν υπόψη οι απλές γεωμετρικές κανονικότητες των μακροσκοπικών κρυστάλλων, όπου οι επίπεδες όψεις δημιουργούν συγκεκριμένες γωνίες μεταξύ τους.

Βεβαίως η τέλεια περιοδικότητα αποτελεί μια εξιδανίκευση. Στην πράξη τα πραγματικά στερεά δεν είναι ποτέ απόλυτα καθαρά και στην περιοχή που βρίσκονται τα άτομα πρόσμιξης το στερεό δεν παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με τις περιοχές του κρυστάλλου που δεν υπάρχουν αυτά τα άτομα.

Επιπλέον, υπάρχει πάντα μια μικρή -εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία- πιθανότητα εύρεσης ιόντων που λείπουν ή δεν έχουν τοποθετηθεί σωστά και τα οποία καταστρέφουν την τέλεια συμμετρία ακόμη και ενός απολύτως καθαρού κρυστάλλου. [5]

Αλλά ακόμα και σε έναν τέτοιο κρύσταλλο, παρότι η τάξη και η περιοδικότητα τερματίζονται στις επιφάνειες του, υπάρχουν αποκλίσεις από την περιοδικότητα, και κάθε απόκλιση από την τέλεια περιοδική δομή αποτελεί μια ατέλεια. Συνηθισμένες ατέλειες αποτελούν οι κενές πλεγματικές θέσεις, τα επιπλέον άτομα σε μεσοπλεγματικές θέσεις, καθώς και η παρουσία ξένων ατόμων, οι λεγόμενες προσμίξεις. Στο πιο κάτω σχήμα 1.3 παρουσιάζονται σχηματικά ένας κρύσταλλος, ένας πολυκρύσταλλος και ένα άμορφο υλικό.



Σχήμα 1.3 Αριστερά ένας κρύσταλλος, ένας πολυκρύσταλλος και ένα άμορφο. Δεξιά ένας ολιγοκρυσταλλικός αμέθυστος χαλαζίας. [1]

Συνήθως ο όρος κρύσταλλος χρησιμοποιείται καταχρηστικά για μονοκρυστάλλους και ολιγοκρυστάλλους. Η μελέτη των χαρακτηριστικών γνωρισμάτων και ιδιοτήτων των κρυστάλλων ονομάζεται κρυσταλλογραφία και η ανάπτυξη κρυστάλλων καλείται κρυστάλλωση. Συνήθεις κρύσταλλοι είναι μεταξύ άλλων το διαμάντι, το -επιτραπέζιο ή ορυκτό- άλας, ο πάγος και οι χιονονιφάδες.

Στα στερεά υλικά οι περισσότερες από τις ιδιότητες που παρουσιάζουν - όπως μηχανικές, οπτικές, μαγνητικές, ηλεκτρονικές - μπορούν να αποδοθούν στην παραπάνω κατηγοριοποίηση σε κρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά και άμορφα. [1]

1.1.2

Βασικά Στοιχεία της Κρυσταλλικής Δομής

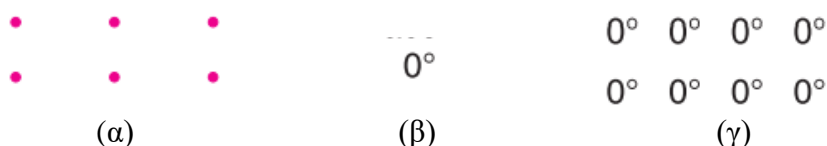
θα δώσουμε μερικούς βασικούς ορισμούς που αφορούν τα κρυσταλλικά στερεά.

Το κρυσταλλικό Πλέγμα

Ένας κρύσταλλος ουσιαστικά δομείται από την άπειρη επανάληψη στο χώρο ίδιων δομικών μονάδων, όπως είναι για παράδειγμα τα άτομα, μόρια ή ιόντα, και κάθε τέτοια μονάδα μπορεί να αντικατασταθεί από ένα γεωμετρικό σημείο. Επομένως αποτελεί μια άπειρη περιοδική διάταξη γεωμετρικών σημείων στο χώρο.

Αυτό έχει ως συνέπεια να δημιουργείται ένα μοτίβο σημείων που έχουν τις ίδιες γεωμετρικές ιδιότητες με τον κρύσταλλο. Το γεωμετρικό αυτό σχέδιο που περιγράφει την τρισδιάστατη διάταξη των σωματιδίων σε μια κρυσταλλική δομή καλείται κρυσταλλικό πλέγμα, ενώ τα σημεία ονομάζονται πλεγματικά σημεία. [8]

Το πιο κάτω σχήμα 1.4 (α) αντιπροσωπεύει μια διάταξη σημείων σε δύο διαστάσεις. Το περιβάλλον ανάμεσα στα οποιαδήποτε δύο σημεία παραμένει το ίδιο και δεν αλλάζει. Ως εκ τούτου, το σχήμα αντιπροσωπεύει ένα πλέγμα.



Σχήμα 1.4 (α) Ένα κρυσταλλικό πλέγμα (β) Βάση αποτελούμενη από δυο διαφορετικά ιόντα (γ) κρυσταλλική δομή [8]

Βάση

Μια κρυσταλλική δομή σχηματίζεται συσχετίζοντας το κάθε σημείο του πλέγματος με μια συγκεκριμένη διάταξη ατόμων ή μορίων που είναι όμοια στη σύνθεση. Αυτή η διάταξη ονομάζεται βάση. Ουσιαστικά η βάση αποτελεί τον δομικό λίθο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, δηλαδή το κάθε άτομο μόριο η ιόν, που είναι τοποθετημένο με καθορισμένο προσανατολισμό σε κάθε πλεγματικό σημείο. [9]

Μια βάση που σχηματίζεται από μια συγκεκριμένη διάταξη δύο διαφορετικών ιόντων φαίνεται στο σχήμα 1.4 (β). Ο αριθμός ατόμων μέσα στη βάση μπορεί να αποτελείται από ένα μόνο άτομο - όπως για παράδειγμα συμβαίνει σε πολλά μέταλλα - αλλά υπάρχουν κρυσταλλικές δομές στις οποίες η βάση υπερβαίνει τα 1000 άτομα. [8]

Κρυσταλλική Δομή

Μια κρυσταλλική δομή προκύπτει από το πλέγμα αν τοποθετήσουμε σε κάθε σημείο του πλέγματος μια πανομοιότυπη ομάδα ατόμων, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4 (γ), και άρα μια τέτοια δομή σχηματίζεται με την προσθήκη μιας βάσης σε κάθε πλεγματικό σημείο δηλαδή:

$$\text{Πλέγμα} + \text{Βάση} = \text{Κρυσταλλική δομή.}$$

Η κρυσταλλική δομή είναι πραγματική ενώ το πλέγμα είναι φανταστικό. Το σχήμα 1.4 απεικονίζει σαφώς τη διαφορά μεταξύ του κρυσταλλικού πλέγματος, της βάσης και της κρυσταλλικής δομής. Η κρυσταλλική δομή σχηματίζεται με την

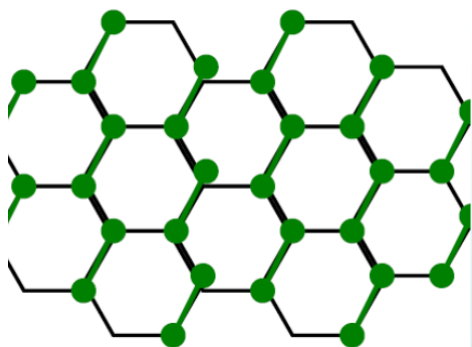
προσθήκη της βάσης (β) σε κάθε πλεγματοτικό σημείο του κρυσταλλικού πλέγματος (α). Στο σχήμα 1.4 (γ) μπορούμε αφού έχουμε αναγνωρίσει τη βάση να αφαιρέσουμε τα πλεγματοτικά σημεία. [6]

Μοναδιαία Κυψελίδα

Σε έναν κρύσταλλο τα άτομα είναι διατεταγμένα σε μια περιοδική διάταξη. Επομένως είναι δυνατή η απομόνωση μιας αντιπροσωπευτικής μοναδιαίας κυψελίδας σε κάθε τύπο κρυστάλλου. Αυτή μπορεί να είναι μια ομάδα ατόμων, μορίων ή ιόντων. [10]

Επομένως η μικρότερη δυνατή διάταξη ενός κρυστάλλου που μπορεί να παράγει ολόκληρο τον πλήρη κρύσταλλο επαναλαμβάνοντας τις δικές του διαστάσεις σε διάφορες κατευθύνσεις ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα. [7]

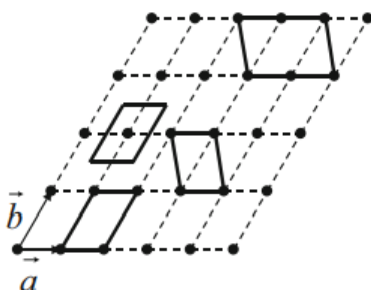
Η επαναληψιμότητα της μοναδιαίας κυψελίδας παράγει όλον τον κρύσταλλο. Έτσι στο πιο κάτω σχήμα 1.5 η δισδιάστατη κρυσταλλική δομή προκύπτει από την μεταφορά δυο γειτονικών ατόμων, τα οποία σχηματίζουν μια μοναδιαία κυψελίδα.



Σχήμα 1.5 Δισδιάστατη κρυσταλλική δομή πλέγματος [11]

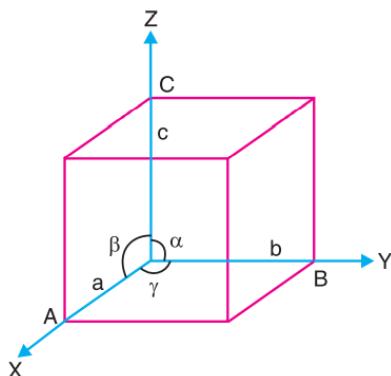
Αυτή είναι με λίγα λόγια η βασική μικροοντότητα της κρυσταλλικής δομής, και φέρει στο ακέραιο τις ιδιότητες του κρυστάλλου στον οποίο είναι ενσωματωμένη.

Δεδομένου ότι υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τρόποι επιλογής των διανυσμάτων μετατοπίσεως, η επιλογή μιας μοναδιαίας κυψελίδας δεν είναι μοναδική και όλες οι μοναδιαίες κυψελίδες δεν χρειάζεται να έχουν τον ίδιο όγκο. Το Σχήμα 1.6 δείχνει πολλά παραδείγματα επιλογής μοναδιαίων κυψελίδων για ένα δισδιάστατο πλέγμα. Η ίδια αρχή μπορεί να εφαρμοστεί κατά την επιλογή μιας μοναδιαίας κυψελίδας για ένα τρισδιάστατο πλέγμα.



Σχήμα 1.6 Τρία παραδείγματα επιλογής πιθανών μοναδιαίων κυψελίδων για ένα δισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα. Οι μοναδιαίες κυψελίδες στο σχήμα οροθετούνται σε συμπαγείς γραμμές. Η ίδια αρχή μπορεί να εφαρμοστεί για την επιλογή μιας μοναδιαίας κυψελίδας σε τρεις διαστάσεις. [12]

Μια μοναδιαία κυψελίδα όπως αυτή στο σχήμα 1.7 ορίζεται από το μήκος των άκρων της και από τις γωνίες μεταξύ τους. Οι αποστάσεις $OA = a$, $OB = b$ και $OC = c$ είναι οι διαστάσεις της. [8]

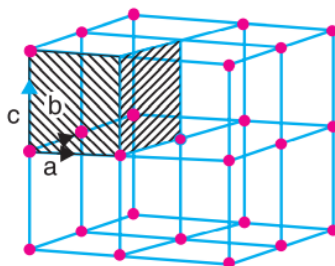


Σχήμα 1.7 Μοναδιαία κυψελίδα [8]

Τα διανύσματα a , b , c καθορίζουν τους άξονες του κρυστάλλου. Για να περιγράψουμε την γεωμετρία μιας μοναδιαίας κυψελίδας χρησιμοποιούμε ένα παραλληλεπίπεδο. [9]

Θεμελιώδης Κυψελίδα

Το παραλληλεπίπεδο όπως φαίνεται στο σχήμα 1.8 το οποίο ορίζεται από τους θεμελιώδεις άξονες a , b , c καλείται θεμελιώδης κυψελίδα.



Σχήμα 1.8 Θεμελιώδης κυψελίδα [8]

Η θεμελιώδη κυψελίδα ορίζεται από τα λεγόμενα θεμελιώδη διανύσματα μετατοπίσεως και αυτή είναι ευθύγραμμο τμήμα σε μια διάσταση, παραλληλόγραμμο σε δυο διαστάσεις και πρίσμα σε τρεις διαστάσεις. Η θεμελιώδης αυτή κυψελίδα έχει τις εξής ιδιότητες:

- Η επανάληψη της με την βοήθεια των θεμελιωδών ανυσμάτων μετατοπίσεως γεμίζει όλο το χώρο χωρίς ενδιάμεσα κενά ή επικαλύψεις.
- Σε κάθε θεμελιώδη κυψελίδα αντιστοιχεί ένα πλεγματοτικό σημείο.

Στους περιοδικούς κρυστάλλους η θεμελιώδης κυψελίδα είναι μία αν και η επιλογή της δεν είναι μοναδική. Δηλαδή μπορεί να υπάρχει και άλλη θεμελιώδης κυψελίδα. [7]

Η θεμελιώδης κυψελίδα αποτελεί έναν τύπο μοναδιαίας κυψελίδας ελάχιστου όγκου, η οποία θα γεμίσει όλο το χώρο για την δημιουργία του κρυστάλλου. [9]

1.1.3

Στοιχεία Κρυσταλλικής Συμμετρίας

Οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν διάφορες συμμετρίες. Το κρυσταλλικό πλέγμα είναι ένα σύνολο μαθηματικών σημείων r που εμφανίζει μια περιοδικότητα στο χώρο που δημιουργείται παίρνοντας σε γραμμικό συνδυασμό ακέραιες φορές (n_1, n_2, n_3) τα γραμμικώς ανεξάρτητα θεμελιώδη ανύσματα μεταφοράς ή μετατοπίσεως του πλέγματος a_1, a_2, a_3 :

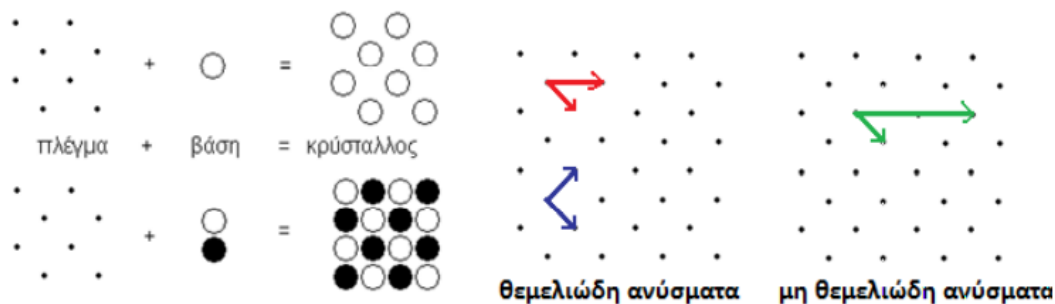
$$r = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1-1)$$

Τυπικά αν οι τιμές των ακεραίων είναι οι $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ τότε προκύπτει η αρχή των αξόνων η οποία ταυτίζεται με κάποιο πλεγματικό σημείο. Εφ' όσον τα a_1, a_2, a_3 , είναι θεμελιώδη, τότε για το οποιοδήποτε σημείο A του κρυσταλλικού πλέγματος, θα υπάρχουν ακέραιοι n_1, n_2, n_3 τέτοιοι ώστε να ισχύει:

$$OA = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1-2)$$

Αλλά και αντίστροφα ισχύει ότι για την κάθε τριάδα ακεραίων n_1, n_2, n_3 , το σημείο $n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ ανήκει στο πλέγμα. Ανάλογα των διαστάσεων χρειαζόμαστε και τον αντίστοιχο αριθμό θεμελιωδών διανυσμάτων μετατοπίσεως. Να σημειωθεί ότι συνήθως υπάρχουν αρκετά σύνολα πιθανών θεμελιωδών ανυσμάτων. [13]

Ένα παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα 1.9. Λόγω της κατασκευής του κρυσταλλικού πλέγματος από τα θεμελιώδη ανύσματα μεταφοράς, οι κρύσταλλοι έχουν την λεγόμενη μεταφορική συμμετρία και είναι ακριβώς αυτό που τους διαχωρίζει από τους απεριοδικούς κρυστάλλους και τα άμορφα.



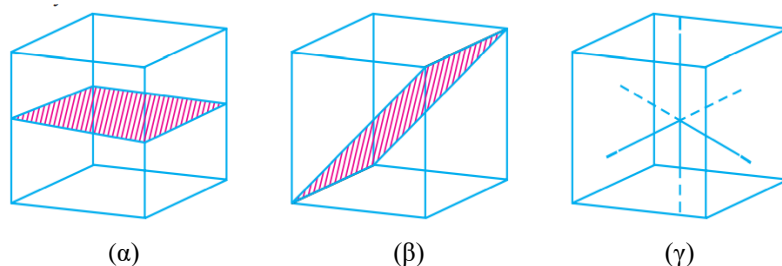
Σχήμα 1.9 Αριστερά. Εξήγηση σε δύο διαστάσεις της κατασκευής κρυστάλλου από το συνδυασμό πλέγματος και βάσεως. Οι τελείες αντιπροσωπεύουν τα πλεγματικά σημεία. Όπως φαίνεται προκύπτει διαφορετικός κρύσταλλος αν στο ίδιο πλέγμα τοποθετήσουμε διαφορετική βάση. Δεξιά. Θεμελιώδη και μη θεμελιώδη ανύσματα πλέγματος του δισδιάστατου αυτού κρυστάλλου. Όλα τα πλεγματικά σημεία μπορούν να περιγραφούν από ένα γραμμικό (ακέραιο) συνδυασμό των θεμελιωδών πλεγματικών ανυσμάτων. Η εκλογή των θεμελιωδών ανυσμάτων δεν είναι αναγκαστικά μοναδική. Στην εικόνα σημειώνονται δύο πιθανά ζεύγη θεμελιωδών διανυσμάτων: ένα ερυθρό και ένα γαλανό. Το πράσινο ζεύγος τέρμα αριστερά δεν αποτελείται από θεμελιώδη διανύσματα. [1]

Λέγοντας μεταφορική συμμετρία εννοούμε ότι αν βρισκόμαστε σε κάποιο πλεγματικό σημείο και μετατοπιστούμε με τη βοήθεια του γραμμικού συνδυασμού $n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ σε ένα άλλο πλεγματικό σημείο, το περιβάλλον που αντικρύζουμε είναι ταυτόσημο με τον ίδιο προσανατολισμό. Ένας κρύσταλλος μπορεί να παρουσιάζει

και άλλου είδους συμμετρίες όπως για παράδειγμα συμμετρία αντιστροφής ως προς σημείο, συμμετρία περιστροφής και συμμετρία ανακλάσεως σε επίπεδο. [1]

Γενικά, η συμμετρία στους κρυστάλλους παράγεται από την επανάληψη, και αυτή η επανάληψη στην κρυσταλλική μορφολογία επιτυγχάνεται με τα στοιχεία συμμετρίας. Αυτά τα στοιχεία συμμετρίας είναι οι άξονες συμμετρίας, τα επίπεδα συμμετρίας και το κέντρο συμμετρίας.

- ❖ **Επίπεδο συμμετρίας.** Λέμε ότι ένας κρύσταλλος έχει επίπεδο συμμετρίας όταν διαιρείται από ένα φανταστικό επίπεδο σε δυο τμήματα που έχουν μεταξύ τους σχέση αντικειμένου προς κατοπτρικό είδωλο σε σχέση με το επίπεδο αυτό. Για παράδειγμα, ένας κύβος έχει εννέα επίπεδα συμμετρίας. Στο σχήμα 1.10 (α) φαίνεται ένα επίπεδο συμμετρίας παράλληλο προς τις έδρες ενός κύβου. Υπάρχουν τρία τέτοια επίπεδα. Το σχήμα 1.10 (β) αντιπροσωπεύει ένα από τα έξι διαγώνια επίπεδα συμμετρίας.



Σχήμα 1.10 (α) Επίπεδο συμμετρίας (β) Ένα από έξι διαγώνια επίπεδα συμμετρίας (γ) Τρεις άξονες συμμετρίας [8]

- ❖ **Άξονας συμμετρίας.** Αποτελεί μια ευθεία η οποία περνάει από το κέντρο του κρυστάλλου, και όταν ο κρύσταλλος περιστρέφεται γύρω από αυτήν κατά μια συγκεκριμένη γωνία ταυτίζεται με τον εαυτό του. Για παράδειγμα, το σχήμα 1.10 (γ) δείχνει τους τρεις άξονες συμμετρίας ενός κύβου.
- ❖ **Κέντρο συμμετρίας.** Ουσιαστικά πρόκειται για ένα σημείο το οποίο ταυτίζεται με το κέντρο του κρυστάλλου, τέτοιο ώστε οποιαδήποτε γραμμή που σχεδιάζεται μέσω αυτού του σημείου να συναντά την επιφάνεια του κρυστάλλου σε ίσες αποστάσεις και από τις δύο πλευρές. [14]

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε εδώ ότι ένας κρύσταλλος μπορεί να διαθέτει έναν αριθμό επιπέδων ή αξόνων συμμετρίας, αλλά μπορεί να έχει μόνο ένα κέντρο συμμετρίας. Για παράδειγμα ένας κύβος έχει ένα μόνο κέντρο συμμετρίας στο κέντρο του. [9]

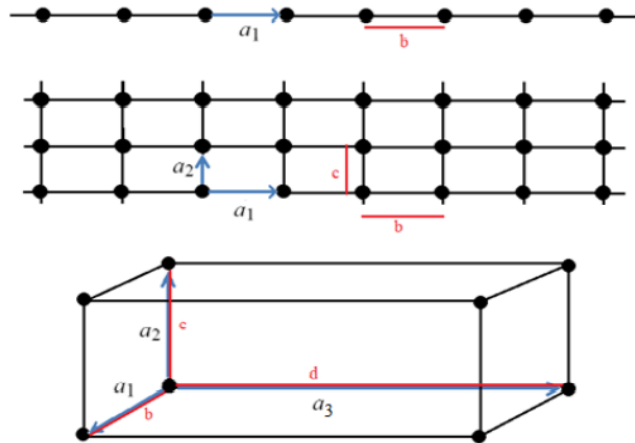
1.1.4

Κρυσταλλικά πλέγματα Bravais

Μια θεμελιώδης έννοια στην περιγραφή οποιουδήποτε κρυσταλλικού στερεού είναι αυτή του πλέγματος Bravais, η οποία καθορίζει την περιοδική διάταξη μέσα στην οποία είναι διατεταγμένες οι επαναλαμβανόμενες μονάδες ενός κρυστάλλου. [13]

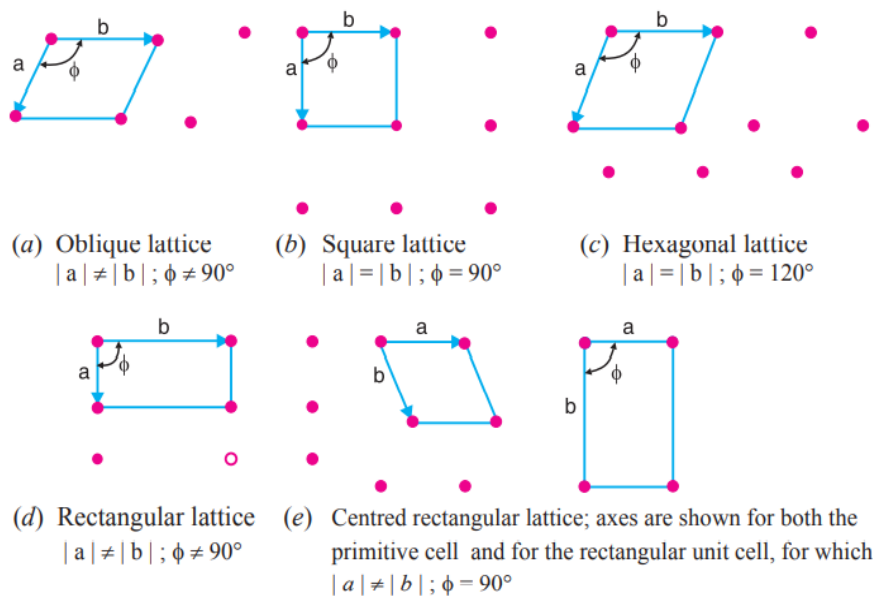
Αυτές οι μονάδες μπορεί να είναι μεμονωμένα άτομα, ομάδες ατόμων, μόρια η ιόντα αλλά το πλέγμα Bravais αποκαλύπτει μόνο τη γεωμετρία της υποκείμενης περιοδικής δομής, ανεξάρτητα από το ποιες μπορεί να είναι αυτές οι πραγματικές μονάδες. [5]

Το κρυσταλλικό πλέγμα ή πλέγμα Bravais στους κρυστάλλους αποτελεί μια άπειρη διάταξη σημείων με συμμετρία μετατοπίσεως. Επομένως το κρυσταλλικό πλέγμα φαίνεται ίδιο από όποιο πλεγματοεικό σημείο κι αν το κοιτάζει κανείς με τον ίδιο προσανατολισμό. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 1.11.



Σχήμα 1.11 Παραδείγματα πλεγμάτων Bravais σε μία και σε δύο διαστάσεις, αλλά και μια κυψελίδα ενός πλέγματος Bravais σε τρεις διαστάσεις. [1]

Υπάρχουν πέντε τύποι κρυσταλλικών πλεγμάτων Bravais σε δύο διαστάσεις όπως φαίνεται στο σχήμα 1.12, ενώ σε 3 διαστάσεις υπάρχουν 14 πλέγματα Bravais, που χωρίζονται σε 7 κρυσταλλικά συστήματα καθώς μόνο 14 τύποι κρυσταλλικού πλέγματος είναι δυνατοί.



Σχήμα 1.12 Πέντε τύποι κρυσταλλικών πλεγμάτων Bravais σε δύο διαστάσεις [8]

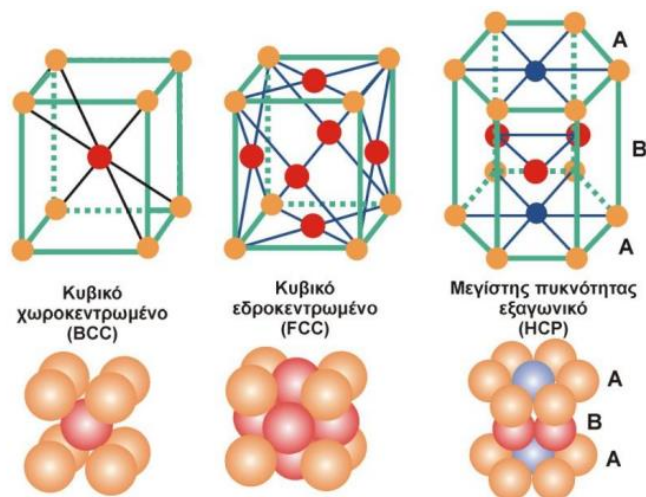
1.1.5

Τύποι Κρυσταλλικών Δομών

Η πλειοψηφία των μετάλλων κρυσταλλώνεται στους ακόλουθους τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής: [15]

- Εδροκεντρωμένη Κυβική Δομή (Face-Centered Cubic, FCC)
Αποτελεί μια κρυσταλλική δομή πυκνής διάταξης, και τα άτομα διατάσσονται όσο το δυνατόν πλησιέστερα μεταξύ τους. Τα άτομα βρίσκονται σε καθεμία από τις γωνίες και στα κέντρα όλων των εδρών της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας. Τέτοια δομή παρουσιάζουν πάρα πολλά μέταλλα.
- Χωροκεντρωμένη Κυβική Δομή (Body-Centered Cubic, BCC).
Περιλαμβάνει άτομα που είναι τοποθετημένα στις οκτώ κορυφές της κυψελίδας και ένα άτομο στο κέντρο βάρους αυτής. Τα άτομα βρίσκονται σε καθεμία από τις γωνίες και στο κέντρο της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας.
- Εξαγωνική Δομή Πυκνής Διάταξης (Hexagonal Close-Packed, HCP)
Έξι άτομα, που σχηματίζουν ένα κανονικό εξάγωνο, περιβάλλουν ένα άτομο που βρίσκεται στο κέντρο.

Στο πιο κάτω σχήμα 1.13 βλέπουμε τους τρεις βασικές κρυσταλλικές δομές στα μέταλλα. [9]



Σχήμα 1.13 Τα κρυσταλλικά πλέγματα των μετάλλων [15]

1.1.6

Περίθλαση Ακτίνων X και Συνθήκη Bragg

Πιθανώς το πιο γνωστό αποτέλεσμα της περιοδικής φύσης της κρυσταλλικής δομής είναι η περίθλαση των ακτίνων X και των ηλεκτρονίων. Το 1912 οι Friedrich και Knipping, που εργάζονταν υπό τον von Laue, παρήγαγαν τα πρώτα μοτίβα περίθλασης ακτίνων X θέτοντας τα θεμέλια της σύγχρονης κρυσταλλογραφίας, και επαληθεύοντας πειραματικά την πεποίθηση που υπήρχε μέχρι τότε ότι οι κρύσταλλοι αποτελούνται από συνηθισμένες συστοιχίες ατόμων.

Μάλιστα από τον δέκατο έβδομο αιώνα η όμορφη συμμετρία των φυσικών κρυστάλλων είχε οδηγήσει τους ορυκτολόγους να κάνουν εικασίες σχετικά με το μέγεθος και τη φύση των δομικών στοιχείων από τα οποία ήταν δομημένοι οι κρύσταλλοι.

Όταν οι Friedrich και Knipping έλαβαν τα μοτίβα περίθλασης ακτίνων X, κατέστη σαφές ότι η απόσταση μεταξύ των ατόμων σε κρυστάλλους ήταν της τάξης των μηκών κύματος των ακτίνων X, δηλαδή περίπου 10^{-10} m. Διαπιστώθηκε ότι τα απλά μέταλλα όπως για παράδειγμα ο χαλκός το αλουμίνιο και το ασήμι αποτελούνταν από μια στενή διάταξη ατόμων, τα οποία συσκευάζονται στο χώρο με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιείται η συνολική ενέργεια της συστοιχίας. [10]

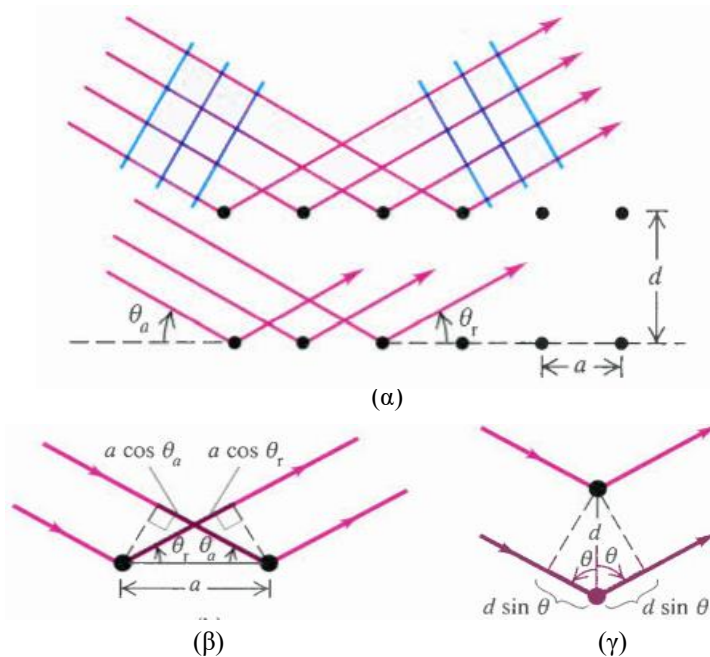
Η μελέτη και διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής γίνεται με την βοήθεια του φαινομένου της περίθλασης των ακτίνων X, και αποτελεί το πλέον σημαντικό πειραματικό εργαλείο σε σχέση με άλλες μεθόδους. Αυτή η μέθοδος μας δίνει την δυνατότητα να μετρήσουμε με μεγάλη ακρίβεια τις αποστάσεις των ατόμων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς και να προσδιορίσουμε την πλεγματική δομή σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής περιπλοκότητας

Αν ακτίνες X διέρχονται από έναν κρύσταλλο, τότε σχηματίζεται μια εικόνα περιθλάσεως, κάτι το οποίο σημαίνει ότι η προσπίπτουσα ακτίνα X έχει υποστεί περίθλαση από τα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα. Αυτό το πείραμα απέδειξε ότι:

- ❖ Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα.
- ❖ Τα άτομα ενός κρυστάλλου είναι διατεταγμένα σε ένα κανονικό τρισδιάστατο πλέγμα.

Επομένως όταν οι μονοχρωματικές ακτίνες X προσκρούουν πάνω στα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος, κάθε άτομο ενεργεί ως πηγή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας του ίδιου μήκους κύματος. Ο κρύσταλλος δρα ως μια σειρά από παράλληλα ανακλώμενα επίπεδα. [7]

Έστω μια διάταξη σκέδασης σε δυο διαστάσεις όπως αυτή που απεικονίζεται στο σχήμα 1.14 (α), στην οποία ένα επίπεδο κύμα για παράδειγμα ακτίνες X προσπίπτει σε ένα δισδιάστατο ορθογώνιο πλέγμα κέντρων σκέδασης όπως είναι για παράδειγμα μια δισδιάστατη συστοιχία ατόμων.



Σχήμα 1.14 (α) Σκέδαση κυμάτων από μια ορθογώνια συστοιχία πλέγματος. (β) Η συμβολή των κυμάτων που σκεδάστηκαν από γειτονικά άτομα μιας σειράς είναι ενισχυτική αν ισχύει η σχέση $a \cos \theta_{\alpha} = a \cos \theta_{\rho}$ δηλαδή όταν οι γωνίες πρόσπτωσης θ_{α} και ανάκλασης θ_{ρ} είναι ίσες. (γ) Η συμβολή από γειτονικές σειρές ατόμων είναι επίσης ενισχυτική όταν η διαφορά δρόμου $2d \sin \theta$ είναι ίση προς ένα ακέραιο αριθμό μηκών κύματος. [16]

Επειδή οι αποστάσεις των σκεδαζόμενων κυμάτων από την πηγή είναι διαφορετικές αυτά δεν είναι όλα σε φάση. Θα πρέπει να θεωρήσουμε για τα σκεδαζόμενα κύματα τις συνολικές διαφορές δρόμου, συμπεριλαμβανομένων τόσο της απόστασης πηγής-σκεδαστή όσο και της απόστασης σκεδαστή-παρατηρητή για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε το διαμόρφωμα της συμβολής.

Σύμφωνα με το σχήμα 1.14 (β), το μήκος του δρόμου από την πηγή ως τον σκεδαστή είναι το ίδιο για όλους τους σκεδαστές της ίδιας σειράς αν οι δυο γωνίες θ_{α} και θ_{ρ} είναι ίσες. Αν για γειτονικές σειρές η διαφορά δρόμου είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος τότε η σκεδαζόμενη ακτινοβολία από γειτονικές σειρές είναι επίσης σε φάση. Στο σχήμα 1.14 (γ) φαίνεται ότι αυτή η διαφορά δρόμου είναι ίση με την ποσότητα $2d \sin \theta$. [16]

Επομένως μπορούμε να πούμε ότι οι συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται ώστε η ακτινοβολία που προέρχεται από όλη τη συστοιχία να φθάσει στον παρατηρητή σε φάση είναι οι εξής:

- Η γωνία πρόσπτωσης πρέπει να είναι ίση προς τη γωνία σκέδασης.
- Η διαφορά δρόμου για δύο γειτονικές σειρές πρέπει να είναι ίση προς $m\lambda$, όπου ο αριθμός m είναι ακέραιος.

Μπορούμε να διατυπώσουμε την δεύτερη αυτή συνθήκη υπό μορφή εξίσωσης, ως εξής:

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (m = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (1-3)$$

Ένα έντονο μέγιστο στο διαμόρφωμα συμβολής παρατηρείται στις κατευθύνσεις που επαληθεύουν τη συνθήκη αυτή. Μπορούμε να κάνουμε την ανάλυση αυτή θεωρώντας μια τρισδιάστατη συστοιχία χρησιμοποιώντας επίπεδα -αντί για σειρές- σκεδαστών. Κύματα προερχόμενα από όλους τους σκεδαστές ενός επιπέδου συμβάλλουν ενισχυτικά αν οι γωνίες πρόσπτωσης και σκέδασης είναι ίσες.

Θα υπάρξει και εδώ ενισχυτική συμβολή μεταξύ των επιπέδων αν ικανοποιείται η εξίσωση (1-3), όπου το d είναι τώρα η απόσταση μεταξύ γειτονικών επιπέδων, και υπάρχουν επίσης πολλές τιμές του d και πολλά σύνολα γωνιών που δίνουν ενισχυτική συμβολή για το σύνολο του κρυσταλλικού πλέγματος, και αυτό διότι υπάρχουν πολλά διαφορετικά σύνολα παράλληλων επιπέδων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ανάκλαση Bragg και η εξίσωση (1-3) καλείται συνθήκη Bragg. [17]

1.2

Ανάλυση Ενεργειακών Ζωνών

1.2.1

Ταξινόμηση στερεών με βάση τις ενεργειακές ζώνες

Τα στερεά μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες με βάση κάθε φορά διαφορετικά κριτήρια, όπως για παράδειγμα την χημική τους σύσταση και την ατομική τους δομή (μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή) την συνθετότητα τους (π.χ. βιολογικά, προηγμένα, σύνθετα υλικά), την χρήση τους, την προέλευση τους.

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες στερεών, με βάση τις αγωγικές ιδιότητές τους: αγωγοί, ημιαγωγοί και μονωτές. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου είναι αρκετά διαφορετική για καθένα από αυτά τα τρία είδη στερεών. Τα μέταλλα και τα κράματα έχουν τις υψηλότερες αγωγιμότητες, ακολουθούμενα από ημιαγωγούς και στη συνέχεια μονωτές.

Το μοντέλο του ελεύθερου ηλεκτρονίου δεν ισχύει για ημιαγωγούς και μονωτές. Αυτά τα υλικά δεν διαθέτουν αρκετά ελεύθερα ηλεκτρόνια για να άγουν. Στην πραγματικότητα υπάρχει ένας διαφορετικός μηχανισμός αγωγιμότητας για τους ημιαγωγούς από τους κανονικούς αγωγούς. Αν και η θεωρία των ελεύθερων ηλεκτρονίων προβλέπει σωστά μια γραμμική αύξηση της αντίστασης με τη θερμοκρασία, οι ημιαγωγοί γενικά εμφανίζουν μειωμένη αντίσταση με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Χρειαζόμαστε μια νέα θεωρία, γνωστή ως θεωρία των ενεργειακών ζωνών, για να εξηγήσουμε αυτήν και άλλες ιδιότητες των ημιαγωγών. Το βασικό χαρακτηριστικό της θεωρίας αυτής είναι ότι οι επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις για τα ηλεκτρόνια είναι σχεδόν συνεχείς σε συγκεκριμένες περιοχές, που ονομάζονται ενεργειακές ζώνες, με απαγορευμένα ενεργειακά κενά μεταξύ των ζωνών. [18]

Αρα θα εξετάσουμε την ταξινόμηση των υλικών σε σχέση με την γενική μορφή της πυκνότητας των ιδιοκαταστάσεων τους, η οποία σημαίνει πόσες επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις υπάρχουν ανά μονάδα ενέργειας σε όλη την περιοχή των δυνατών ενεργειών του στερεού σώματος. Στα στερεά υπάρχουν:

- Ενεργειακές ζώνες που αποτελούν περιοχές ενέργειας όπου κβαντομηχανικά επιτρέπεται στα ηλεκτρόνια να βρεθούν και συνθέτουν τις λεγόμενες επιτρεπτές ενεργειακές ζώνες.
- Ενεργειακά χάσματα ή κενά, δηλαδή περιοχές ενέργειας χωρίς επιτρεπόμενες κβαντομηχανικά καταστάσεις για τα ηλεκτρόνια.

Οι επιτρεπτές ενεργειακές ζώνες είναι οι εξής:

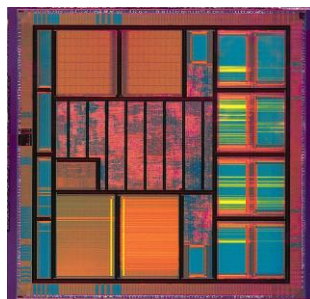
- ❖ Η ζώνη σθένους όπως καλείται η ανώτερη κατειλημμένη ζώνη στην θερμοκρασία $T = 0 \text{ K}$.

- ❖ Η ζώνη Αγωγιμότητας όπως καλείται η κατώτερη άδεια από ηλεκτρόνια ενεργειακή ζώνη.
- ❖ Το ενεργειακό χάσμα E_g , που αποτελεί την ενεργειακή απόσταση μεταξύ των προηγούμενων δυο ενεργειακών ζωνών. [1]

Με βάση αυτή τη μορφή της πυκνότητας των ιδιοκαταστάσεων τα στερεά χωρίζονται σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Πιο συγκεκριμένα:

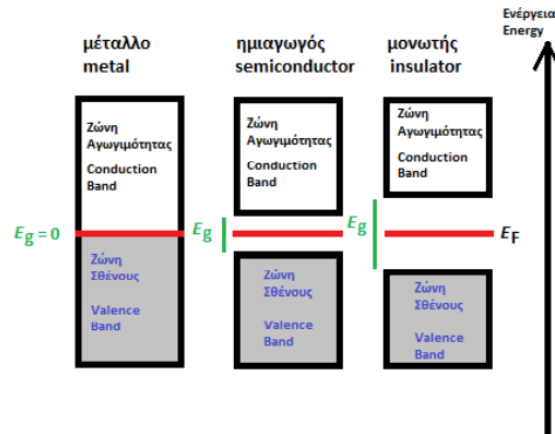
- ❖ **Μέταλλα.**
Χαρακτηρίζονται τα στερεά εκείνα όπου δεν υπάρχει ενεργειακό κενό μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Σε χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχει μεγάλος αριθμός από σχεδόν ελεύθερα ηλεκτρόνια που δεν είναι δεσμευμένα σε άτομα και βρίσκονται στην ζώνη αγωγιμότητας. Εξαιτίας της παρουσίας αυτών των ηλεκτρονίων τα μέταλλα είναι εξαιρετικά καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος και της θερμότητας.
- ❖ **Μονωτές.**
Είναι τα στερεά εκείνα που το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους είναι αρκετά μεγάλο, με αποτέλεσμα ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου να υπάρχουν ελάχιστα μη εντοπισμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Το διαμάντι (κρυσταλλική μορφή του άνθρακα) με ενέργεια χάσματος $E_g \approx 5.5 \text{ eV}$ αποτελεί ένα τυπικό παράδειγμα μονωτή.
- ❖ **Ημιαγωγοί.**
Είναι τα στερεά εκείνα όπου υπάρχει ένα σχετικά μικρό ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους. Σε θερμοκρασία $T = 0 \text{ K}$ συμπεριφέρονται ως μονωτές καθώς δεν υπάρχουν αρκετά ελεύθερα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας, ενώ σε θερμοκρασία δωματίου συμπεριφέρονται ως «φτωχοί» αγωγοί αφού ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι παρόντα στην ζώνη αυτή. Άρα οι ηλεκτρικές ιδιότητες τους βρίσκονται μεταξύ των μετάλλων και των μονωτών, και επιπλέον είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στην παρουσία μικρών συγκεντρώσεων προσμίξεων.

Ειδικά για τα ημιαγωγικά υλικά η τεχνολογία τους είχε ως αποτέλεσμα την αλματώδη εξέλιξη της τεχνολογίας στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών και των υπολογιστών με την εμφάνιση των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (IC).



Σχήμα 1.15 – Ολοκληρωμένο κύκλωμα (IC) [31]

Η διαφορά μεταξύ μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών ως προς το ενεργειακό χάσμα που παρουσιάζουν, φαίνεται στο σχήμα 1.16.



Σχήμα 1.16 Διαφορά μεταξύ μετάλλων, αγωγών και ημιαγωγών [1]

Στα μέταλλα, η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη σε θερμοκρασία $T = 0 \text{ K}$, καλείται ενέργεια Fermi. Στους μονωτές και στους καθαρούς ημιαγωγούς η ενέργεια αυτή συμπίπτει με το μέσον του ενεργειακού χάσματος. [1]

1.2.2

Ηλεκτρόνια μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα

Ο χώρος της παραδοσιακής Φυσικής της Στερεάς Κατάστασης ορίζεται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Οι κύριοι συντελεστές εδώ είναι οι στοιχειώδεις διεγέρσεις σε αυτό το πλέγμα, όπως είναι για παράδειγμα τα φωνόνια που είναι τα κβάντα των ταλαντώσεων του πλέγματος, και τα ηλεκτρόνια που είναι ίσως ο κύριος παράγοντας σε όλη τη Φυσική της Στερεάς Κατάστασης.

Μιλώντας για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα στερεό θα εννοούμε κάτι το ελάχιστο διαφορετικό από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, και θα αναφερόμαστε σε ένα ηλεκτρόνιο συν ορισμένες από τις αλληλεπιδράσεις του. Έτσι θα διαπιστώσουμε ότι είναι συχνά βολικό να αντιστοιχίσουμε μια ενεργό μάζα στο ηλεκτρόνιο μέσα στο στερεό. [17]

Επίσης με την κβαντομηχανική μπορούμε να εξηγήσουμε το ενεργειακό φάσμα ενός ηλεκτρονίου σε ένα άτομο και γενικότερα σε ένα μονοδιάστατο δυναμικό πηγάδι. Η μοντελοποίηση όμως της συμπεριφοράς ενός ηλεκτρονίου μέσα σε ένα στερεό είναι πολύ πιο περίπλοκη υπόθεση, επειδή συνδυάζει το συνολικό ηλεκτροστατικό δυναμικό όλων των ιόντων πλέγματος και των υπολοίπων ηλεκτρονίων.

Παρ' όλα αυτά, το συνολικό δυναμικό που ενεργεί στα ηλεκτρόνια σε ένα στερεό κατέχει τη συμμετρία του πλέγματος και αντικατοπτρίζει έτσι την περιοδικότητά του μέσα στον κρύσταλλο. Αυτό απλοποιεί τη μαθηματική αντιμετώπιση του προβλήματος και μας επιτρέπει να κατανοήσουμε πώς το ενεργειακό φάσμα, οι κυματοσυναρτήσεις και άλλα δυναμικά χαρακτηριστικά -όπως η μάζα- των

ηλεκτρονίων μέσα σε ένα στερεό τροποποιούνται σε σχέση με την περίπτωση της κίνησης ελεύθερων σωματιδίων στο χώρο. [12]

Θα δούμε λοιπόν πως στα στερεά δημιουργούνται οι επιτρεπόμενες και απαγορευμένες ενεργειακές ζώνες εξαιτίας της κίνησης των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα περιοδικό πλέγμα. Μέσα στο υλικό αυτό, το ηλεκτρόνιο κινείται σε μια περιοχή που χαρακτηρίζεται από ένα περιοδικά μεταβαλλόμενο δυναμικό - το οποίο αντιστοιχεί στην περιοδικότητα του πλέγματος - εξαιτίας της παρουσίας των ιοντικών πυρήνων στα πλεγματικά σημεία, συν τη μέση ενέργεια όλων των άλλων ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Θα ξεκινήσουμε την ανάλυση χρησιμοποιώντας μια απλοποίηση του περιοδικού αυτού δυναμικού, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά και αναφέρεται ως το πρότυπο Kronig-Penney. Στο πρότυπο αυτό ο κρύσταλλος θεωρείται άπειρος, και θα δούμε πως ένα ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται μέσα στο πραγματικό δυναμικό ενός κρυστάλλου. Στη συνέχεια θα δούμε τις προσεγγίσεις του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου και το μοντέλο της ισχυρής σύζευξης για τα ηλεκτρόνια σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. [8]

1.2.3

Πρότυπο Kronig - Penney

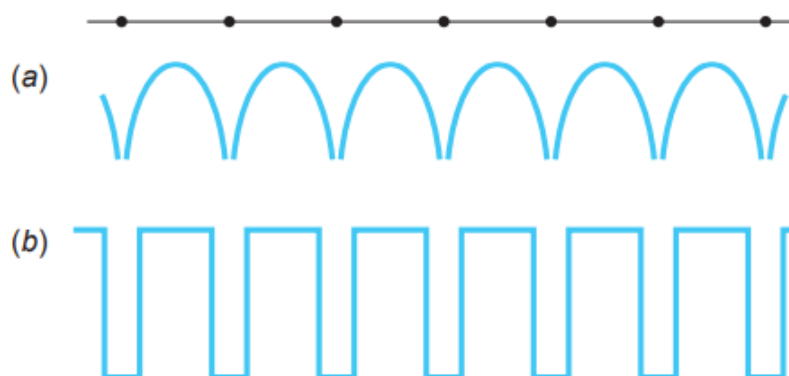
Θα εξετάσουμε αρχικά την συμπεριφορά ενός και μόνο ηλεκτρονίου το οποίο κινείται μέσα σε ένα περιοδικό δυναμικό. Για αυτό το ηλεκτρόνιο που κινείται μέσα στον κρύσταλλο σε ένα τέτοιας μορφής δυναμικό, και όταν το μήκος κύματος de Broglie του ηλεκτρονίου αντιστοιχεί στην περιοδικότητα της απόστασης μεταξύ των ιόντων, τότε το ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά έντονα με το πλέγμα έχοντας ως αποτέλεσμα να περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές ορμών και αντίστοιχα, σε συγκεκριμένες περιοχές ενέργειας (ενεργειακές ζώνες).

Γνωρίζουμε ότι το μήκος κύματος de Broglie ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου ορμής p δίνεται από την σχέση:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1-4)$$

Τα αδέσμευτα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας είναι σε θέση να κινούνται ελεύθερα μέσα στο πλέγμα με την προϋπόθεση ότι τα μήκη κύματός τους είναι μεγάλα σε σχέση με την απόσταση που υπάρχει μεταξύ των ιοντικών πυρήνων του πλέγματος. [18]

Το δυναμικό που υπάρχει μέσα στον κρύσταλλο περιγράφεται από την συνάρτηση δυναμικής ενέργειας για ένα πλέγμα θετικών ιόντων σε μια διάσταση όπως φαίνεται στο σχήμα 1.17(α), και είναι περιοδικό. Επίσης στο σχήμα 1.17(β) φαίνεται ένα απλούστερο περιοδικό δυναμικό που αποτελείται από τετραγωνικά πηγάδια περιοδικού δυναμικού.



Σχήμα 1.17 (α) Μονοδιάστατη δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε κρύσταλλο. Η $U(x)$ προσεγγίζει το $-\infty$ στις θέσεις των ατόμων. (β) Απλοποιημένο (Kronig-Penney) πρότυπο δυναμικής ενέργειας ενός ηλεκτρονίου μέσα στον κρύσταλλο. [19]

Ένα τέτοιο θεωρητικό πρότυπο το οποίο:

- Βασίζεται σε τέτοιας μορφής δυναμικό ονομάζεται πρότυπο Kronig-Penney. [28]
- Έχει το σημαντικό χαρακτηριστικό της περιοδικότητας και είναι ευκολότερο να μελετηθεί από μαθηματικής άποψης.

Για το πρότυπο αυτό απαιτείται η μαθηματική λύση της εξίσωσης Schrödinger. Και για τις δύο αυτές πιθανές συναρτήσεις της δυναμικής ενέργειας που φαίνονται στο σχήμα 1-17, για συγκεκριμένες ενεργειακές περιοχές θα υπάρχουν λύσεις για την εξίσωση Schrödinger που έχουν την μορφή οδοντωτών κυμάτων. Άρα σε μια διάσταση θα έχουν την μορφή:

$$\psi(x) = u_k(x)e^{jkx} \quad (1-5)$$

Για την συνάρτηση $u_k(x)$ θα ισχύει ότι:

$$u_k(x) = u_k(x+a+b) = u_k(x + n(a+b)) \quad (1-6)$$

όπου $a+b$ είναι η περιοδική απόσταση των τετραγωνικών πηγαδιών δυναμικού και το n είναι ένας ακέραιος. [10]

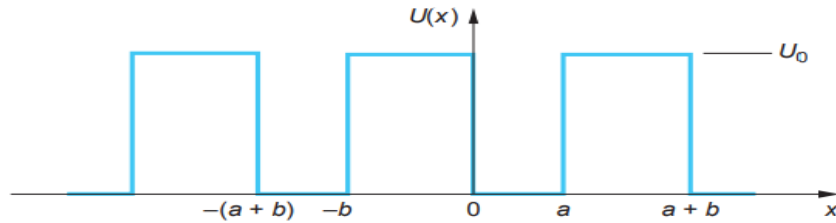
Η συνάρτηση e^{jkx} αντιπροσωπεύει ένα επίπεδο κύμα, δηλαδή ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο με κυματαριθμό:

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

Επομένως, απαιτούμε οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger που έχει τη μορφή:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (1-7)$$

όπου η δυναμική ενέργεια $U(x)$ είναι το δυναμικό Kronig-Penney των περιοδικών τετραγωνικών πηγαδιών δυναμικού καθώς και η κυματοσυνάρτηση $\Psi(x)$ έχουν τη μορφή της συνάρτησης Bloch που δίνεται από την εξίσωση (1-5).



Σχήμα 1.18 Το σχήμα δείχνει ένα μέρος του δυναμικού Kronig-Penney του σχήματος 1.17b και φαίνεται το πλάτος των τετραγωνικών πηγαδιών δυναμικού a και η περιοδική τους απόσταση που είναι ίση με $a+b$. [19]

Η λύση της εξίσωσης Schrödinger για την περιοχή $0 < x < a$ στο σχήμα 1-18 είναι:

$$\Psi(x) = A_1 e^{jk'x} + A_2 e^{-jk'x} \quad (1-8)$$

όπου:

$$k' = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar^2}$$

Στην περιοχή $-b < x < 0$ οι λύσεις θα είναι της μορφής:

$$\Psi(x) = B_1 e^{\alpha x} + B_2 e^{-\alpha x} \quad (1-9)$$

όπου:

$$\alpha = \frac{[2m(U_0 - E)]^{1/2}}{\hbar^2}$$

[18]

Η απαίτηση ότι η κυματοσυνάρτηση $\Psi(x)$ θα πρέπει να έχει τη μορφή της εξίσωσης (1-5) σημαίνει ότι:

$$\begin{aligned} \Psi(x+a+b) &= u_k(x+a+b) e^{jk(x+a+b)} \\ \Psi(x+a+b) &= u_k(x) e^{jkx} e^{jk(a+b)} \\ \Psi(x+a+b) &= \Psi(x) e^{jk(a+b)} \end{aligned} \quad (1-10)$$

όπου $a+b$ είναι η περιοδική απόσταση των τετραγωνικών πηγαδιών. Γενικά:

$$\Psi(x+n(a+b)) = \Psi(x) e^{jkn(a+b)} \quad (1-11)$$

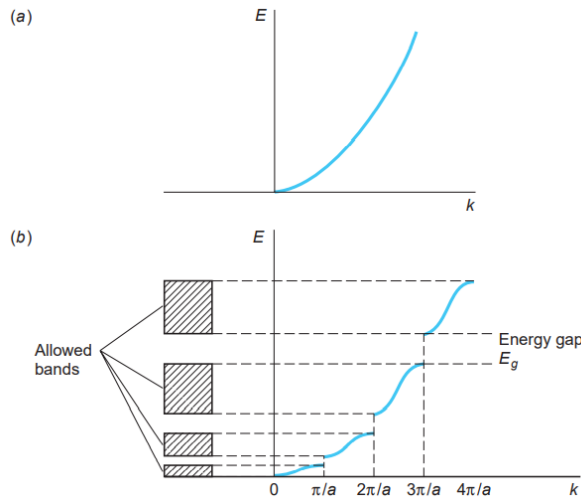
Σε αυτές τις λύσεις που πήραμε, οι σταθερές A_1 , A_2 , B_1 και B_2 επιλέγονται έτσι ώστε να γίνουν οι συναρτήσεις $\Psi(x)$ και $\frac{d\Psi(x)}{dx}$ συνεχής στα σημεία $x = 0$ και $x = a$.

Το τελικό αποτέλεσμα που μας ενδιαφέρει είναι ότι για να ικανοποιηθεί η απαίτηση της εξίσωσης (1-11), τα ηλεκτρόνια επιτρέπεται να βρίσκονται μόνο σε αυστηρώς συγκεκριμένες και καθορισμένες περιοχές ενεργειών.

Αυτές οι ενεργειακές περιοχές που ονομάζονται ενεργειακές ζώνες, διαχωρίζονται μεταξύ τους από τις απαγορευμένες ενεργειακές περιοχές που ονομάζονται ενεργειακά κενά ή ενεργειακά χάσματα, και μέσα στις οποίες δεν μπορεί να μεταδίδεται κανένα οδεύον κύμα.

Στο πιο κάτω σχήμα 1.19(a) φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η ενέργεια σε σχέση με τον κυματαριθμό k για ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, και πρόκειται για το γράφημα της σχέσης:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$



Σχήμα 1.19 (α) Ενέργεια ως προς k για ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο. (β) Ενέργεια ως προς k για ένα σχεδόν ελεύθερο ηλεκτρόνιο στο μονοδιάστατο περιοδικό δυναμικό του Σχήματος 10-18 με $b = 0$ και $U_0 \rightarrow \infty$. Τα ενεργειακά κενά εμφανίζονται σε αυτές τις τιμές του k που ικανοποιούν την συνθήκη ανάκλασης Bragg. Σε κάθε περίπτωση εμφανίζονται στο σχήμα μόνο τα τμήματα εκείνα όπου το $k > 0$. Το γράφημα είναι συμμετρικό γύρω από το $k = 0$. [19]

Αντίθετα στο σχήμα 1.19(b) φαίνεται πώς μεταβάλλεται η ενέργεια E ως προς τον κυματαριθμό k για ένα ηλεκτρόνιο το οποίο δεν κινείται ελεύθερα στο χώρο, αλλά βρίσκεται μέσα στο περιοδικό δυναμικό του σχήματος 1.18. Τότε τα ενεργειακά κενά εμφανίζονται για αυτές τις τιμές του κυματαριθμού k για τις οποίες ισχύει η σχέση:

$$ka = \pm n\pi \quad (1-12)$$

όπου το n είναι ακέραιος και a είναι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σημείων του πλέγματος.

Επίσης μπορούμε να κατανοήσουμε αυτό το αποτέλεσμα που βγάλαμε μέσω του φαινομένου της ανάκλασης Bragg των κυμάτων των ηλεκτρονίων. Έστω ότι η ενέργεια E είναι μικρή (σχεδόν μηδέν στο σχήμα 1.19(b)) έτσι ώστε ο κυματαριθμός k να είναι μικρός, και άρα η τιμή του μήκος κύματος λ να είναι μεγάλη.

Καθώς η τιμή της E αυξάνεται, η τιμή του κυματικού αριθμού k τελικά γίνεται αρκετά μεγάλη, και το λ γίνεται αρκετά μικρό ώστε να υπάρξει το φαινόμενο της ανάκλασης Bragg -ενισχυτική συμβολή- από το πλέγμα. Είδαμε ότι η ανάκλαση Bragg εκφράζεται με την συνθήκη ανάκλασης Bragg:

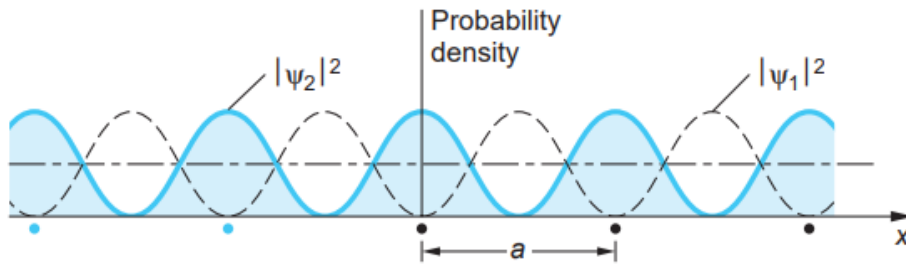
$$n\lambda = 2a \sin\theta \quad (n=1,2,3,\dots)$$

Σε ένα μονοδιάστατο σύστημα όπως εξετάζουμε εδώ, η ανάκλαση σημαίνει ότι η γωνία θ γίνεται ίση με 90° . Δεδομένου ότι $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, η εξίσωση 1-12 γίνεται η απαραίτητη συνθήκη για την ανάκλαση Bragg.

Ο λόγος που τα οδεύοντα κύματα δεν μπορούν να υπάρχουν σε αυτές τις τιμές κυματαριθμών είναι ότι το πλάτος της ανάκλασης από ένα άτομο στην αλυσίδα γίνεται ίσο σε πλάτος και σε φάση με το εμπρόσθιο κύμα του ηλεκτρονίου από το προηγούμενο άτομο, έτσι ώστε να σχηματίζονται στάσιμα κύματα.

Στο σχήμα 1.20 φαίνεται ένα γράφημα της πυκνότητας πιθανότητας $|\Psi|^2$ των ηλεκτρονίων για τους δύο τύπους στάσιμων κυμάτων για το χαμηλότερο ενεργειακό κενό, όπου ισχύει ότι $k = \frac{\pi}{a}$ με τις κυματοσυναρτήσεις να είναι οι:

$$\Psi_1 = \sin kx = \sin \frac{\pi x}{a} \quad \text{και} \quad \Psi_2 = \cos kx = \cos \frac{\pi x}{a}$$



Σχήμα 1.20 Πυκνότητα πιθανότητας (ανάλογη με την κατανομή φορτίου) για στάσιμα κύματα με τιμή κυματικού αριθμού $k = \frac{\pi}{a}$ σε μονοδιάστατο κρύσταλλο. Η συμπαγής καμπύλη $|\Psi_2|^2$ είναι στο μέγιστο στις θέσεις των ιόντων πλέγματος και έχει χαμηλότερη δυναμική ενέργεια από την διακεκομμένη καμπύλη $|\Psi_1|^2$. [19]

Δεδομένου ότι η κυματοσυνάρτηση Ψ_2 δίνει υψηλότερη πυκνότητα φορτίου ηλεκτρονίων κοντά στις θέσεις ιόντων από ότι η κυματοσυνάρτηση Ψ_1 , η δυναμική ενέργεια είναι μικρότερη για την Ψ_2 από ότι για την Ψ_1 . Η διαφορά στις δυναμικές αυτές ενέργειες αντιστοιχεί στο πλάτος του ενεργειακού χάσματος. [19]

Προφανώς η $|\Psi_1|^2$ έχει τα ελάχιστα της στα σημεία του πλέγματος που καταλαμβάνουν τα θετικά ιόντα (στις θέσεις $x = 0, \pm a, \pm 2a, \dots$), ενώ η $|\Psi_2|^2$ παρουσιάζει τα μέγιστα σε αυτά τα σημεία του πλέγματος. Η πυκνότητα φορτίου που αντιστοιχεί στην κυματοσυνάρτηση Ψ ενός ηλεκτρονίου είναι $e|\Psi|^2$.

Η πυκνότητα φορτίου στην περίπτωση της Ψ_1 συγκεντρώνεται μεταξύ των θετικών ιόντων. Στην περίπτωση του Ψ_2 , συγκεντρώνεται στα θετικά ιόντα. Η δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε ένα πλέγμα θετικών ιόντων είναι μέγιστη στο μέσο της απόστασης μεταξύ κάθε ζεύγους ιόντων και ελάχιστη πάνω στα ιόντα.

Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο για τιμή $k = \frac{\pi}{a}$ μπορεί να έχει δύο διαφορετικές ενέργειες E_1 και E_2 που σχετίζονται με τα στάσιμα κύματα Ψ_1 και Ψ_2 .

Δεν είναι δυνατές άλλες λύσεις όταν $k = \pm \frac{\pi}{a}$, και συνεπώς κανένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να έχει ενέργεια μεταξύ E_1 και E_2 . Η διαφορά $E_2 - E_1$ είναι το ενεργειακό κενό. Αυτή είναι η προέλευση όλων των ενεργειακών χασμάτων. [8]

Μέσα στις ενεργειακές ζώνες η ενέργεια παρουσιάζει ένα συνεχές εύρος τιμών εφόσον ο αριθμός των ατόμων μέσα στην αλυσίδα του πλέγματος είναι άπειρος. Για N σε αριθμό άτομα, θα υπάρχουν N επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες μέσα σε κάθε ζώνη.

Σε ένα στερεό σώμα και επειδή ο αριθμός των ατόμων είναι πάρα πολύ μεγάλος οι ενεργειακές ζώνες μπορούν να θεωρηθούν συνεχείς. Οι υπολογισμοί στις τρεις διαστάσεις θα είναι πιο πολύπλοκοι, αλλά τα αποτελέσματα είναι παρόμοια. [19]

Είδαμε λοιπόν ότι για ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο η ενέργεια σχετίζεται με τον κυματαριθμό του k μέσω της σχέσης:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1-13)$$

Και τα ενεργειακά χάσματα εμφανίζονται για τις εξής τιμές του κυματαριθμού k :

$$k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a}, \pm \frac{4\pi}{a}, \dots$$

Για τις παραπάνω τιμές του κυματαριθμού k έχουμε ενεργειακά χάσματα, ενώ για όλες τις άλλες τιμές οι ενέργειες μοιάζουν πολύ με αυτές ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου. Οι επιτρεπόμενες περιοχές του κυματαριθμού k ονομάζονται ζώνες Brillouin. [19]

Για παράδειγμα για την τιμή $k = \frac{\pi}{a}$ η ενέργεια E έχει δύο τιμές, η χαμηλότερη που ανήκει στην πρώτη ζώνη Brillouin και η υψηλότερη στη δεύτερη ζώνη. Ως πρώτη ζώνη Brillouin καλείται η περιοχή στο χώρο τιμών του κυματικού αριθμού k (εδώ πρόκειται για ένα φανταστικό επίπεδο του οποίου οι ορθογώνιες συντεταγμένες είναι k_x και k_y) που μπορούν να καταλάβουν τα ηλεκτρόνια χαμηλού k χωρίς να υποστούν περίθλαση. [8]

Η αλλιώς μπορεί να ορισθεί ως το σύνολο των σημείων στο χώρο των k που μπορούμε να τα φτάσουμε ξεκινώντας από την αρχή ($k=0$) χωρίς να διασχίσουμε κανένα επίπεδο Bragg. [20]

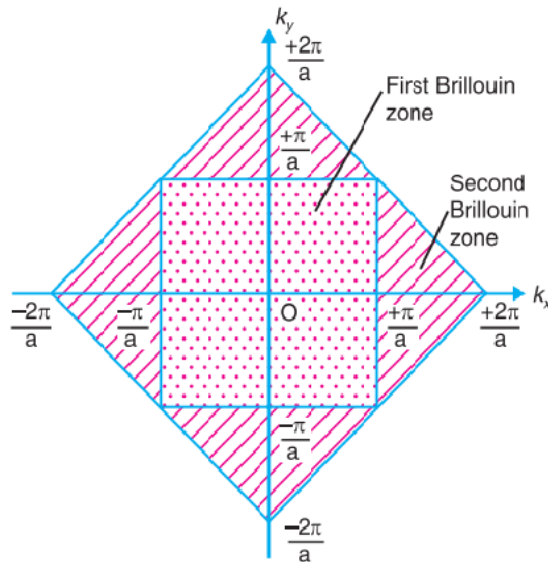
Αναφερόμενοι στο Σχήμα 1.19b, για την πρώτη ζώνη Brillouin ισχύει:

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

Η δεύτερη ζώνη Brillouin περιέχει ηλεκτρόνια με τιμή $k > \frac{\pi}{a}$ που δεν ταιριάζουν στην πρώτη ζώνη, αλλά που έχουν επαρκώς μικρούς κυματικούς αριθμούς για να αποφευχθεί η περίθλαση από τα διαγώνια σύνολα ατομικών επιπέδων.

Η δεύτερη ζώνη περιέχει ηλεκτρόνια με τιμές k από $\frac{\pi}{a}$ έως $\frac{2\pi}{a}$ για ηλεκτρόνια που κινούνται προς τις κατευθύνσεις $\pm x$ και $\pm y$ και άρα για τη δεύτερη αυτή ζώνη ισχύει $-\frac{2\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{a}$ και $\frac{\pi}{a} < k < \frac{2\pi}{a}$ κ.ο.κ [19]

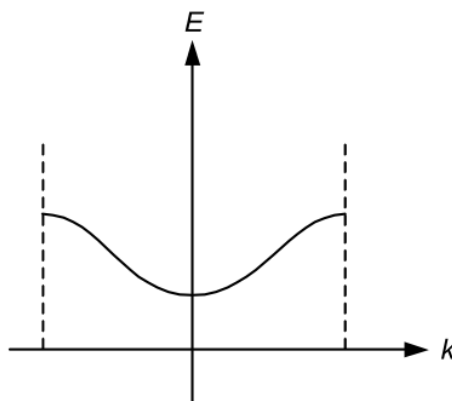
Η πρώτη και η δεύτερη ζώνη Brillouin ενός δισδιάστατου τετραγωνικού δικτυωτού πλέγματος φαίνονται στο σχήμα 1.21



Σχήμα 1.21 Οι πρώτες δυο ζώνες Brillouin ενός δισδιάστατου τετραγωνικού πλέγματος [8]

Υπάρχει ένα σαφές κενό μεταξύ των πιθανών ενεργειών στην πρώτη και τη δεύτερη ζώνη Brillouin. Αυτό το ενεργειακό χάσμα αντιστοιχεί σε μια απαγορευμένη ζώνη. Τα κύματα που αντιστοιχούν στις τιμές k που δεν ικανοποιούν την παραπάνω κατάσταση ταξιδεύουν σχεδόν ελεύθερα. Όσα ικανοποιούν την παραπάνω κατάσταση, ωστόσο, αντανακλώνται με αποτέλεσμα την εμφάνιση στάσιμων κυμάτων. [8]

Στο πιο κάτω σχήμα 1.22 έχουμε μια γραφική παράσταση παρόμοια για την πρώτη ενεργειακή ζώνη όπως σχεδιάστηκε στην πρώτη ζώνη Brillouin. Άλλες ενεργειακές ζώνες θα μπορούσαν να ληφθούν παρομοίως.



Σχήμα 1.22 Η πρώτη ενεργειακή ζώνη στο μοντέλο Kronig-Penney [17]

Το Σχήμα 1.22 μοιάζει κάπως με τη γραφική παράσταση της σχέσης διασποράς για μετάδοση των δονήσεων σε μονοδιάστατο πλέγμα. Αυτό δεν είναι τυχαίο. Και στις δύο περιπτώσεις έχουμε κύματα που διαδίδονται μέσω περιοδικών μέσων. [17]

1.2.4

Η Προσέγγιση του Σχεδόν Ελεύθερου Ηλεκτρονίου

Η λεπτομερής ανάλυση των ενεργειακών ζωνών είναι γενικά μια πολύπλοκη διαδικασία γιατί περιέχει αρχές κβαντομηχανικής θεωρίας. [21]

Το πρότυπο Kronig-Penney που είδαμε δεν είναι η μόνη μέθοδος για τον προσδιορισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών στους κρυστάλλους, αλλά είναι η πιο απλή και οδηγεί σε μια ολοκληρωμένη αναλυτική λύση. Έχουν αναπτυχθεί πολλές άλλες μέθοδοι οι οποίες μπορούν να χωριστούν μεθοδολογικά σε δύο ομάδες:

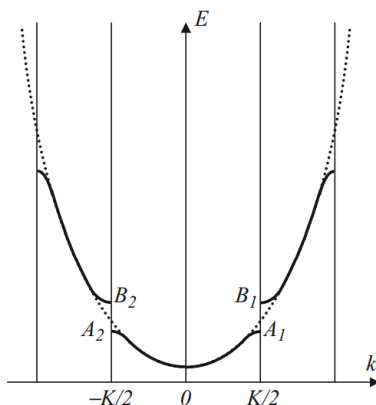
- ❖ Το μοντέλο του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου - οι συνέπειες του περιοδικού κρυσταλλικού δυναμικού.
- ❖ Η προσέγγιση του ισχυρού δεσμού.

Ωστόσο, οδηγούν σε παρόμοια αποτελέσματα, καθώς αποτελούν απλώς διαφορετικές περιγραφές των ίδιων φαινομένων. Θα δούμε την προσέγγιση του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου.

Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην υπόθεση ότι το περιοδικό δυναμικό μέσα στον κρύσταλλο εισάγει μια μικρή διαταραχή στην κατάσταση του ελεύθερου ηλεκτρονίου, δηλαδή ένας όρος διαταραχής προστίθεται στην δυναμική ενέργεια στην εξίσωση Schrödinger, στις κυματοσυναρτήσεις και στην ενέργεια του ελεύθερου σωματιδίου για να εξηγηθεί αυτή η συμπεριφορά. Αν και αυτές οι διαταραχές είναι μικρές, η μαθηματική ανάλυση που γίνεται μας δίνει σημαντικές αλλαγές στο ενεργειακό φάσμα ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου.

Ο λόγος είναι ότι το περιοδικό δυναμικό σκεδάζει τα ηλεκτρόνια, και μόνο η ενισχυτική συμβολή των κυμάτων επιβιώνει και μπορεί να διαδοθεί στο πλέγμα ως μια συνάρτηση Bloch. [10]

Το ενεργειακό διάγραμμα στην αναπαράσταση εκτεταμένης ζώνης απεικονίζεται στο σχήμα 1.23 -συμπαγής γραμμή- και συγκρίνεται με αυτό ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου -διακεκομμένες γραμμές-.



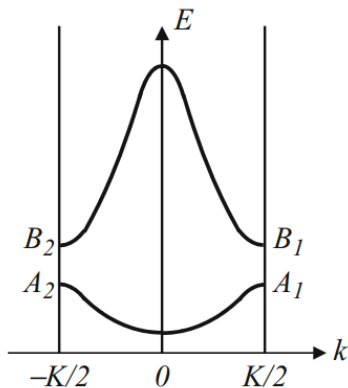
Σχήμα 1.23 Η ενέργεια των ηλεκτρονίων στο πλέγμα (συνεχής καμπύλη) και το ενεργειακό Φάσμα των ελεύθερων ηλεκτρονίων (διακεκομμένη καμπύλη). Η απόκλιση από το παραβολικό σχήμα εμφανίζεται στα όρια της ζώνης Brillouin [12]

Η ασυνεχής καμπύλη προκύπτει από τις «αντανάκλασεις» που τα κύματα ηλεκτρονίων με ορμή $\pm \hbar K/2$ υφίσταται από τα ατομικά επίπεδα του πλέγματος, όπου το K είναι ένα διάνυσμα στο αντίστροφο πλέγμα. Στο απλό κυβικό πλέγμα το $|K| = 2\pi/d$ όπου d είναι η σταθερά του πλέγματος.

Αυτές οι θέσεις αντιστοιχούν στα όρια των ζωνών Brillouin. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των τμημάτων στα σημεία A_1 και B_1 (A_2 και B_2) είναι το ενεργειακό κενό που εμφανίζεται ως αποτέλεσμα του περιοδικού δυναμικού στο πλέγμα.

Η τιμή του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από το πλάτος του περιοδικού δυναμικού. Όταν το περιοδικό δυναμικό μειώνεται στο μηδέν, τα ενεργειακά κενά ελαχιστοποιούνται και το φάσμα γίνεται παρόμοιο με αυτό ενός ελεύθερου σωματιδίου.

Το ενεργειακό διάγραμμα της ζώνης μπορεί επίσης να σχεδιαστεί στην αναπαράσταση μειωμένου πλάτους ζώνης όπου το ενεργειακό φάσμα ελαττώνεται στη μικρότερη πρώτη ζώνη Brillouin της περιοχής $[-\frac{K}{2}, +\frac{K}{2}]$ όπως φαίνεται στο σχήμα 1.24.[12]



Σχήμα 1.24 Ενέργεια ηλεκτρονίων στην πρώτη ζώνη Brillouin [12]

Επομένως, και ξεκινώντας από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στο κενό, η εισαγωγή ενός ασθενούς περιοδικού δυναμικού τροποποιεί τις σχέσεις ενέργειας-κυματοανύσματος (επίλυση εξίσωσης Shrodinger για ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε περιοδικό δυναμικό του κρυστάλλου) κυρίως για τιμές με $k=n\frac{\pi}{a}$, $n=1,2,3\dots$ και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενεργειακών χασμάτων.

Άρα στο πρότυπο των ελεύθερων ηλεκτρονίων, οι επιτρεπτές τιμές της ηλεκτρονικής ενέργειας $E(k)$ είναι διακριτές και επεκτείνεται από το μηδέν ως το άπειρο σύμφωνα με την σχέση::

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Από την προσέγγιση του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι:

- Μέσα στο πλέγμα του κρυστάλλου δεν διαδίδονται όλα τα ηλεκτρονικά κύματα. Τα κύματα μπορούν να ανακλαστούν και να περιθλαστούν όταν συμβάλλουν τα ανακλώμενα κύματα προσθετικά.
- Αυτό συμβαίνει για τιμές του $k = n\frac{\pi}{a}$, $n=1,2,3\dots$ δηλ. τα ηλεκτρονικά κύματα παθαίνουν ανακλάσεις Bragg και δεν μπορούν να διαδοθούν στον κρύσταλλο.

Το περιοδικό κρυσταλλικό δυναμικό δημιουργεί ενεργειακά χάσματα στη συνεχή μεταβολή του $E(k)$ για $k_x = \pm\frac{\pi}{a}$ για μονοδιάστατο κρύσταλλο. [21]

1.2.5

Η προσέγγιση του ισχυρού δεσμού στα στερεά

Η άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται συνήθως για τον προσδιορισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών σε έναν κρύσταλλο, η προσέγγιση του ισχυρού δεσμού, χρησιμοποιεί τις κυματοσυναρτήσεις των ατόμων ως τη βάση για την κατασκευή της πραγματικής κυματοσυνάρτησης ενός ηλεκτρονίου. [12]

Το θεωρητικό μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων μας δίνει μια καλή περιγραφή των ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων των αγωγών, εφόσον το σμήνος των ηλεκτρονίων αντιμετωπίζεται ως ένα αέριο Fermi και οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων και του πλέγματος αντιμετωπίζονται ως σκέδαση κυμάτων ηλεκτρονίων. Όμως αυτό το μοντέλο δεν δίνει καμία ένδειξη γιατί ένα υλικό συμπεριφέρεται ως αγωγός και ένα άλλο ως μονωτής.

Μεγέθη όπως η αγωγιμότητα στα υλικά αυτά και η αντίσταση παρουσιάζουν μια σημαντική μεταβολή και διακύμανση από τους καλύτερους μονωτές έως τους καλύτερους αγωγούς. Έτσι η αντίσταση ενός τυπικού μονωτή (όπως του χαλαζία) είναι της τάξης των $10^{16} \Omega\cdot m$, ενώ αυτή ενός τυπικού αγωγού (τα περισσότερα μέταλλα) είναι της τάξης των $10^{-8} \Omega\cdot m$ και αυτή ενός υπεραγωγού είναι μικρότερη από $10^{-19} \Omega\cdot m$.

Για να κατανοήσουμε αυτήν την αλλαγή στην συμπεριφορά των στερεών σωμάτων και γιατί ορισμένα υλικά συμπεριφέρονται ως αγωγοί και άλλα όχι, θα πρέπει να εξετάσουμε πώς επιδρά το κρυσταλλικό πλέγμα στις ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων, βελτιώνοντας έτσι το θεωρητικό μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Στην θεωρητική μελέτη του προσδιορισμού των ενεργειακών σταθμών των ηλεκτρονίων μέσα σε έναν κρύσταλλο υπάρχουν δύο τυπικές προσεγγίσεις.

- ❖ Η πρώτη προσέγγιση είναι να προσδιορίσουμε τις πιθανές ενέργειες του ηλεκτρονίου που κινείται στο περιοδικό δυναμικό του πλέγματος λύνοντας την εξίσωση Schrödinger.
- ❖ Η δεύτερη προσέγγιση είναι να βρούμε τις ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων, μελετώντας μέσα σε ένα στερεό τη συμπεριφορά των ενεργειακών επιπέδων των μεμονωμένων ατόμων καθώς αυτά πλησιάζουν το ένα με το άλλο για να το σχηματίσουν.

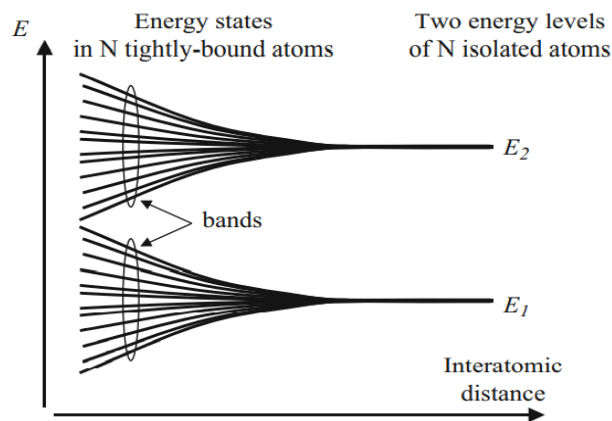
Ανεξάρτητα από ποια προσέγγιση θα χρησιμοποιήσουμε, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι οι ενεργειακές στάθμες ομαδοποιούνται σε επιτρεπόμενες και απαγορευμένες ζώνες, και το αν ένα υλικό θα χαρακτηριστεί ως αγωγός, μονωτής ή ημιαγωγός εξαρτάται ισχυρά από τα χαρακτηριστικά της δομής αυτών των ζωνών. Εδώ θα ακολουθήσουμε την πρώτη προσέγγιση. [19]

Όταν τα αρχικώς απομονωμένα άτομα με διακριτές ενεργειακές στάθμες ηλεκτρονίων συγκεντρώνονται και τακτοποιούνται σε ένα πλέγμα με μικρές διατομικές αποστάσεις (συνήθως 3-6 Å), το δυναμικό κάθε ατόμου θα παραμορφωθεί λόγω της επίδρασης των άλλων ατόμων.

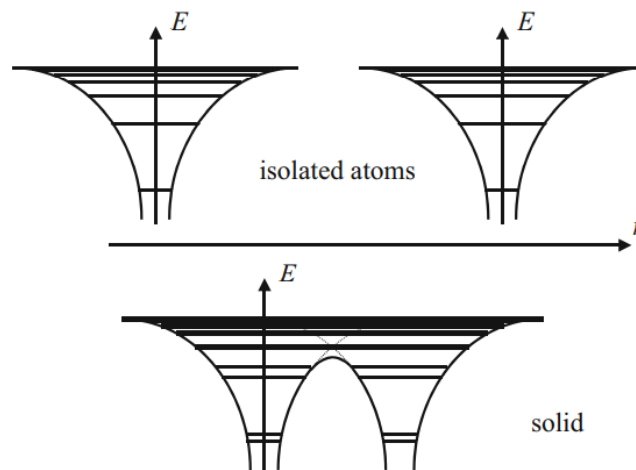
Ταυτόχρονα, οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων από διαφορετικά άτομα θα αλληλεπικαλύπτονται, δηλαδή η πιθανότητα παρουσίας ηλεκτρονίων από διαφορετικά άτομα θα είναι μη μηδενική στην ίδια θέση στο χώρο. Αυτή η κατάσταση θα οδηγήσει σε μια μη μηδενική πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να διαφύγει από ένα άτομο στον πλησιέστερο γείτονα.

Αυτό προκαλεί την διεύρυνση του αρχικά διακριτού ενεργειακού φάσματος και δημιουργεί ενεργειακές ζώνες με πεπερασμένο πλάτος. Με άλλα λόγια, ένα ηλεκτρόνιο δεν «ζει» σε μια συγκεκριμένη ατομική ενεργειακή στάθμη για άπειρο χρόνο, αλλά ταξιδεύει από τοποθεσία σε τοποθεσία που ισοδυναμεί με την κίνηση ηλεκτρονίων σε μια ενεργειακή ζώνη. [12]

Για τα ηλεκτρόνια σθένους που μας ενδιαφέρουν συνήθως, η επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων είναι μεγάλη, έτσι το πλάτος της ενεργειακής ζώνης φτάνει αρκετά eV, δηλαδή είναι της τάξης και υπερβαίνει ακόμη και το διάστημα μεταξύ των διαδοχικών ενεργειακών σταθμών ενός απομονωμένου ατόμου. Για τα ηλεκτρόνια στις εσωτερικές στιβάδες, το επίπεδο διεύρυνσης είναι μικρότερο, έτσι οι ενεργειακές στάθμες παραμένουν ουσιαστικά στενές. Το επίπεδο διεύρυνσης απεικονίζεται στα σχήματα 1.25 και 1.26.



Σχήμα 1.25 Διεύρυνση των ατομικών ενεργειακών σταθμών μέσα σε ένα στερεό. Όταν τα άτομα είναι απομονωμένα, όλα έχουν τις ίδιες επιτρεπόμενες διακριτές ενεργειακές στάθμες. (π.χ. E_1 και E_2). Όταν η διατομικές αποστάσεις μειώνονται, τα άτομα αλληλοεπιδρούν το ένα με το άλλο και οι επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες χωρίζονται: μερικές αυξάνονται ενώ μερικές άλλες μειώνονται. [12]



Σχήμα 1.26 Αλλαγή του ενεργειακού φάσματος από μεμονωμένα άτομα σε ένα στερεό. Κάθε μια από τις διακριτές ενεργειακές στάθμες σε δύο απομονωμένα άτομα χωρίζεται σε δύο ξεχωριστά ενεργειακά επίπεδα ενέργειας όταν τα άτομα συνδέονται μέσα στο στερεό. [12]

Η συνένωση των ατόμων και η τροποποίηση των ενεργειακών σταθμών τους είναι η μεθοδολογία της προσέγγισης του ισχυρού δεσμού η σύζευξης, επειδή ξεκινάμε από ισχυρά συζευγμένα ηλεκτρόνια στα άτομα.

Αυτό έρχεται σε αντίθεση με το προηγούμενο μοντέλο της προσέγγισης των σχεδόν ελεύθερων ηλεκτρονίων, όπου ξεκινήσαμε με το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων και προχωρήσαμε προσθέτοντας ένα περιοδικό δυναμικό ως μια διαταραχή.

Επομένως με την προσέγγιση αυτή, καταλήγουμε σε μια ποιοτικά παρόμοια εικόνα των ενεργειακών ζωνών με αυτή που λαμβάνεται με το μοντέλο της προσέγγισης των σχεδόν ελεύθερων ηλεκτρονίων. [12]

Ξεκινάει από τα μεμονωμένα άτομα και εξετάζει ποιοτικά πώς η προσέγγιση μεγάλου αριθμού ατόμων (10^{22} - 10^{23} cm⁻³) σε απόσταση συγκρίσιμη ή μικρότερη από τη χωρική έκταση των ηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων για το σχηματισμό του στερεού, τροποποιεί τις κυματοσυναρτήσεις, οι οποίες σχηματίζουν ενεργειακές ταινίες (ή ζώνες) από ένα μεγάλο αριθμό καταστάσεων, τόσο κοντά σε ενέργεια η μία από την άλλη ώστε να θεωρούμε ότι είναι συνεχόμενες.

Στον υπολογισμό των ενεργειακών ζωνών υποθέτουμε γραμμικό συνδυασμό των ατομικών κυματοσυναρτήσεων παίρνοντας υπόψη την περιοδική δυναμική ενέργεια του κρυστάλλου και προσεγγιστικές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger.

Η ενέργεια που αντιστοιχεί στην υψηλότερη συμπληρωμένη κατάσταση στους 0 K ονομάζεται ενέργεια Fermi και συμβολίζεται ως E_{FO} . Όταν αυξάνει η θερμοκρασία ορισμένα ηλεκτρόνια διεγείρονται και μεταβαίνουν σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Η πιθανότητα που υπάρχει να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε ένα ενεργειακό επίπεδο E , δίνεται από τη στατιστική των σωματιδίων (Fermi-Dirac). [21]

Ενώ υπάρχουν πολύ πιο ισχυρές τεχνικές διαθέσιμες για υπολογισμούς της ηλεκτρονικής δομής, η μέθοδος του ισχυρού δεσμού έχει πολλά πλεονεκτήματα από μόνη της. Αυτά περιλαμβάνουν τα εξής:

- Επιτρέπει την περιγραφή και ανάλυση, με διαισθητικό τρόπο, των ενεργειακών ζωνών και δεσμών σε μια μεγάλη ποικιλία συστημάτων που χαρακτηρίζονται από μια περιοδικότητα.
- Παρουσιάζει μια άμεση σύνδεση με τη χημεία του υλικού, έτσι ώστε να φαίνονται εύκολα τα αποτελέσματα του σχήματος και της συμμετρίας των ατομικών τροχιακών.
- Μπορεί να τροποποιηθεί αρκετά εύκολα για να επιτρέπεται η περιγραφή ασύμβατων και ισχυρά διαταραγμένων συστημάτων.
- Επιτρέπει μια τοπική περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς. (Όταν εξετάζεται τοπικά, το ηλεκτρικό δυναμικό είναι πεπερασμένο και εύκολο στην ανάλυση.)
- Παρέχει εξαιρετικές παραμετροποιήσεις της ηλεκτρονικής δομής ενός στερεού.

Στηρίζομαστε στη δημιουργία θεωρητικών μοντέλων για την ενσωμάτωση της βασικής φυσικής και το μοντέλο της προσέγγισης του ισχυρού δεσμού παρέχει μια απλή και διαφανή παραμετροποίηση της δομής της ενεργειακής ζώνης, στην οποία μπορούν εύκολα να προστεθούν όροι αλληλεπίδρασης. [22]

1.3

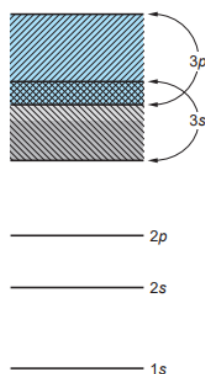
Αγωγοί, Μονωτές και Ημιαγωγοί

Με βάση την ανάλυση που κάναμε ως προς τις ενεργειακές ζώνες ως εξηγήσουμε πλέον αναλυτικά τον διαχωρισμό των στερεών σε αγωγούς μονωτές και ημιαγωγούς.

1.3.1

Αγωγοί

Μπορούμε τώρα να κατανοήσουμε καλύτερα γιατί ορισμένα στερεά είναι αγωγοί και άλλα είναι μονωτές. Για παράδειγμα το νάτριο στο οποίο υπάρχει χώρος για δύο ηλεκτρόνια στην κατάσταση $3s$ κάθε ατόμου, αλλά κάθε άτομο νατρίου έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο $3s$. Επομένως, όταν N άτομα νατρίου είναι ενωμένα σε δεσμούς σε ένα στερεό, η ενεργειακή ζώνη $3s$ γεμίζει μόνο κατά το ήμισυ. Επιπλέον, η στάθμη $3p$ που είναι κενή επικαλύπτει τη στάθμη $3s$. Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες του νατρίου φαίνονται στο Σχήμα 1.27.



Σχήμα 1.27 Δομή ενεργειακών ζωνών του νατρίου. Η κενή ζώνη $3p$ επικαλύπτει την κατειλημμένη στο ήμισυ ενεργειακή ζώνη $3s$. Ακριβώς πάνω από τις συμπληρωμένες καταστάσεις υπάρχουν πολλές κενές καταστάσεις στις οποίες τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταβούν διεγερμένα από ένα ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι το νάτριο είναι ένα αγωγός. [19]

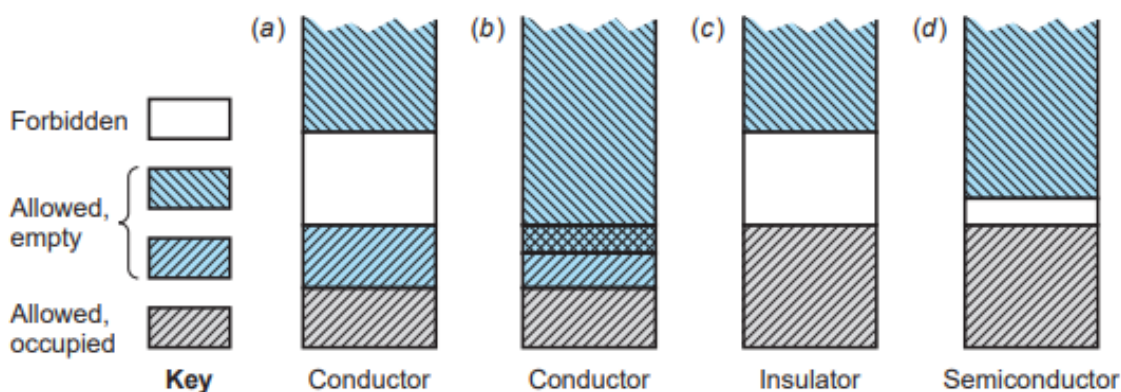
Παρατηρούμε ότι υπάρχουν διαθέσιμες πολλές επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις ακριβώς πάνω από την κατειλημμένη κατά το ήμισυ κατώτερη στάθμη $3s$, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια σθένους να μπορούν εύκολα να μεταβούν σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση όταν για παράδειγμα εφαρμόζουμε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Άρα το νάτριο είναι ένας καλός αγωγός.

Άλλο παράδειγμα είναι το μαγνήσιο που έχει δύο $3s$ ηλεκτρόνια, οπότε η στάθμη $3s$ είναι συμπληρωμένη. Ωστόσο, όπως το νάτριο, η κενή στάθμη $3p$ επικαλύπτει την $3s$, και έτσι το μαγνήσιο είναι επίσης αγωγός. Η ζώνη που καταλαμβάνεται από τα ηλεκτρόνια σθένους ονομάζεται ζώνη σθένους.

Η επόμενη υψηλότερη ενεργειακά επιτρεπόμενη ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας. Επομένως ένας αγωγός είναι ένα στερεό όπου:

- η ζώνη σθένους είναι εν μέρει γεμάτη.
- ή η ζώνη αγωγιμότητας επικαλύπτει τη ζώνη σθένους.

Σε κάποια στοιχεία, όπως για παράδειγμα το αντιμόνιο, το αρσενικό και το βισμούθιο, η ζώνη σθένους επικαλύπτεται αλλά ελάχιστα από την ζώνη αγωγιμότητας, περιορίζοντας τον αριθμό των διαθέσιμων κενών καταστάσεων. Αυτά τα υλικά ονομάζονται ημιμεταλλικά (βλέπε σχήματα 1.28 (α) και (β)).



Σχήμα 1.28 Τέσσερις πιθανές δομές ζωνών για ένα στερεό. (α) Η επιτρεπόμενη ζώνη είναι μόνο εν μέρει γεμάτη, έτσι τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταβούν διεγερμένα στις κοντινές ενεργειακές καταστάσεις. Σε θερμοκρασία 0 K το επίπεδο Fermi βρίσκεται στην κορυφή των κατειλημμένων καταστάσεων. (α) είναι αγωγός (β) είναι αγωγός επειδή οι επιτρεπόμενες ζώνες αλληλεπικαλύπτονται. Στο (c) υπάρχει μια απαγορευμένη ζώνη με μεγάλο ενεργειακό εύρος μεταξύ της κατειλημμένης ζώνης και της επόμενης επιτρεπόμενης ζώνης, και αυτό είναι ένας μονωτής. (δ) Το ενεργειακό κενό μεταξύ της κατειλημμένης ζώνης και της επόμενης επιτρεπόμενης ζώνης είναι πολύ μικρό, οπότε ορισμένα ηλεκτρόνια είναι διεγερμένα στη ζώνη αγωγιμότητας σε κανονικές θερμοκρασίες, αφήνοντας οπές στη ζώνη σθένους. Η στάθμη Fermi είναι περίπου στη μέση του ενεργειακού χάσματος. (δ) είναι ημιαγωγός. [19]

1.3.2 ΜΟΝΩΤΕΣ

Η διάκριση μεταξύ μετάλλων και μονωτών βασίζεται στην ηλεκτρονική κατανομή στον χώρο των k , η οποία καθορίζει ποια από τα πιθανά επίπεδα k καταλαμβάνονται. Ωστόσο, έχει μεγάλη χρησιμότητα να κάνουμε περαιτέρω διακρίσεις, μέσα στην οικογένεια των μονωτών, με βάση τη κατανομή των ηλεκτρονίων στις στοιβάδες. [5]

Ένα στερεό καλείται μονωτής αν η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη και το ενεργειακό κενό που την χωρίζει από την κενή ζώνη αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερο από περίπου 2 eV, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.28 (γ). Για παράδειγμα οι ιοντικοί κρύσταλλοι είναι μονωτές.

Υπάρχουν τρία ευρέως αναγνωρίσιμα είδη μονωτικών στερεών με σαφώς διακριτούς τύπους ηλεκτρονικής κατανομής. Οι κατηγορίες δεν μπορούν να προσδιοριστούν

αυστηρά και θα συναντήσουμε οριακές περιπτώσεις, αλλά τα πρωτότυπα κάθε τάξης ορίζονται εύκολα.

❖ Ομοιοπολικοί κρύσταλλοι.

Αυτοί μπορούν να περιγραφούν ως έχοντες ηλεκτρονική κατανομή όχι τόσο διαφορετική από τα μέταλλα, αλλά χωρίς μερικώς γεμάτες ζώνες στον χώρο των k . Έτσι, τα ηλεκτρόνια στους ομοιοπολικούς κρυστάλλους δεν χρειάζεται να εντοπίζονται στη γειτονιά των ιοντικών πυρήνων.

Από την άλλη πλευρά, οι κρύσταλλοι αυτοί δεν είναι πιθανό να έχουν την σχεδόν ομοιόμορφη κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στην χαρακτηριστική διάμεση περιοχή των απλών μετάλλων, των οποίων οι κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου είναι σχεδόν επίπεδα κύματα μεταξύ των ιόντων.

❖ Μοριακοί κρύσταλλοι

Τα εξαιρετικά παραδείγματα μοριακών κρυστάλλων είναι τα στερεά ευγενή αέρια. Στην ατομική κατάσταση έχουν πλήρως κατειλημμένες τις ηλεκτρονικές στοιβάδες, μια πολύ σταθερή διαμόρφωση που διαταράσσεται μόνο ασθενώς στο στερεό. Υπάρχει πολύ μικρή ηλεκτρονική πυκνότητα μεταξύ των ιοντικών πυρήνων, και όλα τα ηλεκτρόνια παραμένουν καλά εντοπισμένα στη γειτονιά των γονικών ιόντων τους.

Για πολλούς σκοπούς, ολόκληρη η θεωρία της δομής των ενεργειακών ζωνών είναι κάπως κοντά για τέτοια στερεά, καθώς όλα τα ηλεκτρόνια μπορούν να θεωρηθούν ως ηλεκτρόνια που δεν έχουν ξεφύγει από το μητρικό άτομο. [17]

❖ Ιοντικοί κρύσταλλοι

Αυτοί οι κρύσταλλοι, όπως το χλωριούχο νάτριο είναι ενώσεις που αποτελούνται από ένα μεταλλικό και ένα μη μεταλλικό στοιχείο. Όπως οι μοριακοί κρύσταλλοι, οι ιοντικοί έχουν κατανομές ηλεκτρονικού φορτίου που εντοπίζονται σε μεγάλο βαθμό στη γειτονιά των ιοντικών πυρήνων. Ωστόσο, στους μοριακούς κρυστάλλους όλα τα ηλεκτρόνια παραμένουν πολύ κοντά στα γονικά τους άτομα, ενώ στους ιοντικούς ορισμένα ηλεκτρόνια έχουν απομακρυνθεί τόσο μακριά από τα άτομα τους ώστε να συνδέονται στενά με το στοιχείο του αντίθετου τύπου. [5]

Η δομή της ενεργειακής τους ζώνης, είναι πολύ διαφορετική από αυτήν ενός μετάλλου. Οι ενεργειακές ζώνες προκύπτουν από τα ενεργειακά επίπεδα των ιόντων. Υπάρχει ένα μεγάλο ενεργειακό κενό μεταξύ της πλήρους κατειλημμένης ζώνης και αυτής της κενής ζώνης.

Τυπικά ηλεκτρικά πεδία που εφαρμόζονται σε τέτοιο κρύσταλλο θα είναι πολύ αδύναμα για να διεγείρουν ένα ηλεκτρόνιο ώστε να μεταβεί από τις ανώτερες ενεργειακές στάθμες της γεμάτης ζώνης σθένους κατά μήκος του μεγάλου ενεργειακού χάσματος στις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες της κενής ζώνης αγωγιμότητας.

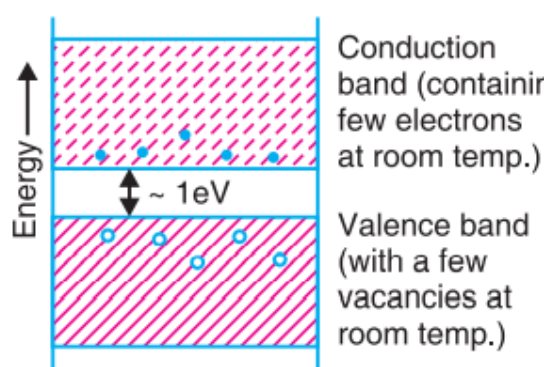
Όταν ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά ισχυρό για να προκαλέσει την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου στην κενή ζώνη αγωγιμότητας, έχουμε το φαινόμενο που ονομάζεται διηλεκτρική κατάρρευση. [19]

1.3.3

Ενδογενείς Ημιαγωγοί

Εάν σε ένα στερεό, το ενεργειακό χάσμα μεταξύ μιας πλήρους κατειλημμένης ζώνης σθένους και της κενής ζώνης αγωγιμότητας είναι μικρό, τότε το στερεό αυτό καλείται ημιαγωγός. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ημιαγωγού αποτελεί το πυρίτιο που παρουσιάζει μια κρυσταλλική δομή που μοιάζει με αυτή του διαμαντιού. Όπως και στο διαμάντι, ένα ενεργειακό χάσμα διαχωρίζει την κορυφή της πλήρους ενεργειακής ζώνης σθένους από μια κενή υψηλότερη ζώνη αγωγιμότητας. [23]

Αλλά το πλάτος της απαγορευμένης ζώνης όπως φαίνεται στο σχήμα 1.29 για το πυρίτιο είναι μόνο 1,1 eV.



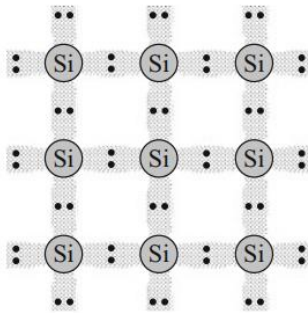
Σχήμα 1.29 Ενεργειακές ζώνες στον ενδογενή κρύσταλλο πυριτίου [8]

Η δομή των ενεργειακών ζωνών των ημιαγωγών που έχουν συζητηθεί μέχρι στιγμής αντιστοιχούν σε αυτές ενός ενδογενούς ημιαγωγού, ο οποίος είναι ένας καθαρός και τέλειος κρύσταλλος, χωρίς ατέλειες στη δομή του.

Σε θερμοκρασία ίση με το απόλυτο μηδέν (0 K), η ζώνη σθένους ενός τέτοιου κρυστάλλου είναι πλήρως γεμάτη με ηλεκτρόνια και δεν υπάρχει κανένα στη ζώνη αγωγιμότητας. Πράγματι, η ενέργεια Fermi ενός ημιαγωγού βρίσκεται μέσα σε ένα απαγορευμένο ενεργειακό κενό. Δεδομένου ότι η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac έχει ένα ακριβές σχήμα βήματος σε θερμοκρασία $T = 0$ K δεν υπάρχει ηλεκτρόνιο με ενέργεια $E > E_F$, συμπεριλαμβανομένης της ζώνης αγωγιμότητας, και όλα βρίσκονται σε ενέργεια $E < E_F$.

Αυτό το φαινόμενο προκύπτει άμεσα από το γεγονός ότι η εξωτερική στοιβάδα κάθε ατόμου ενός ημιαγωγού είναι κατειλημμένη με τέσσερα ηλεκτρόνια. Μετρώντας τον αριθμό στους τέσσερις κοινούς δεσμούς τότε δίνει συνολικά οκτώ ηλεκτρόνια.

Για παράδειγμα, στην περίπτωση ενός κρυστάλλου πυριτίου, που απεικονίζεται στο σχήμα 1.30 κάθε άτομο πυριτίου συνδέεται μέσω ομοιοπολικών δεσμών με τέσσερα γειτονικά άτομα του ίδιου στοιχείου.



Σχήμα 1.30 Κρύσταλλος ενδογενούς πυριτίου Si που δείχνει την κατανομή ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα σθένους του κάθε ατόμου πυριτίου. Κάθε άτομο έχει οκτώ ηλεκτρόνια σε αυτήν την στοιβάδα: τέσσερα από την εξωτερική του στοιβάδα και ένα από καθένα από τα τέσσερα πλησιέστερα άτομα με τα οποία συνδέεται μέσω ομοιοπολικών δεσμών. [12]

Ένα τέτοιο άτομο έχει αρχικά τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα, καθένα από τα οποία τα μοιράζεται με ένα διαφορετικό γειτονικό άτομο, άρα το κάθε άτομο έχει συνολικά οκτώ ηλεκτρόνια δηλαδή τα αρχικά του τέσσερα και ένα ηλεκτρόνιο από καθένα από τα τέσσερα γειτονικά άτομα.

Όλα τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας μοιράζονται σε δεσμούς και έτσι δεν υπάρχει επιπλέον ελεύθερο ηλεκτρόνιο που να μπορεί να κινηθεί, άρα η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός καθαρού ημιαγωγού είναι «χαμηλή» (μόνο οι διεγερμένες καταστάσεις μπορούν να άγουν). Για αυτό ένας καθαρός ημιαγωγός είναι μονωτής σε θερμοκρασία $T = 0 \text{ K}$. [12]

Επομένως σε χαμηλές θερμοκρασίες, η αγωγιμότητα του πυριτίου θα είναι πολύ μικρή. Δεδομένου ότι το πλάτος του ενεργειακού χάσματος είναι μικρό, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες δωματίου ένα μικρό ποσοστό ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους έχουν επαρκή κινητική ενέργεια λόγω θερμικής κίνησης για να διασχίσουν το στενό αυτό ενεργειακό χάσμα και να εισέλθουν στη ζώνη αγωγιμότητας πάνω από αυτό. Αυτά τα ηλεκτρόνια είναι επαρκή έτσι ώστε να έχουμε μια περιορισμένη ροή ηλεκτρικού ρεύματος όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο. [8]

Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία δεν είναι μηδενική, υπάρχει πιθανότητα ορισμένα ηλεκτρόνια να διεγείρονται θερμικά κατά μήκος του ενεργειακού κενού στις χαμηλότερες μη κατειλημμένες ζώνες οι οποίες καλούνται, σε αυτό το πλαίσιο, οι ζώνες αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω μη κατειλημμένες στάθμες στις υψηλότερες καταληφθείσες ζώνες που ονομάζονται ζώνες σθένους. Τα θερμικώς διεγερμένα ηλεκτρόνια είναι ικανά να λειτουργούν ως φορείς αγωγιμότητας. Το εάν αυτή η θερμική διεγερση οδηγεί σε σημαντική αγωγιμότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος του ενεργειακού κενού, γιατί το κλάσμα των ηλεκτρονίων που διεγείρονται κατά μήκος του χάσματος στη θερμοκρασία T είναι περίπου της τάξης

$$\text{του } e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}.$$

Με ένα ενεργειακό χάσμα των 4 eV σε θερμοκρασία δωματίου ($k_B T \approx 0,025 \text{ eV}$) αυτός ο παράγοντας είναι $e^{-80} \approx 10^{-35}$ και ουσιαστικά κανένα ηλεκτρόνιο δεν είναι διεγερμένο κατά μήκος του ενεργειακού χάσματος. Εάν ωστόσο το E_g είναι 0,25 eV, τότε ο συντελεστής σε θερμοκρασία δωματίου είναι $e^{-5} \approx 10^{-2}$ και θα παρατηρηθεί μια

σημαντική αγωγιμότητα. Άρα στους ημιαγωγούς η θερμική διέγερση μπορεί να οδηγήσει σε παρατηρήσιμη αγωγιμότητα.

Δεδομένου ότι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που διεγείρεται θερμικά στη ζώνη αγωγιμότητας (και συνεπώς ο αριθμός των κενών θέσεων που αφήνουν πίσω στη ζώνη σθένους) μεταβάλλεται εκθετικά κατά τον παράγοντα $1/T$, η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού θα πρέπει να είναι μια πολύ γρήγορα αυξανόμενη μεταβλητή συνάρτηση της θερμοκρασίας. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την περίπτωση των μετάλλων, αφού γνωρίζουμε πως η αγωγιμότητα ενός μετάλλου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. [5]

Το πυρίτιο έχει μια ηλεκτρική αντίσταση ανάμεσα σε αυτή που παρουσιάζουν οι αγωγοί και μονωτές και για αυτό ονομάζεται ημιαγωγός. Επομένως στερεά όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο συμπεριφέρονται ως αγωγοί σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρόλο που είναι μονωτές σε πολύ χαμηλές. Σε έναν μεταλλικό αγωγό, η αύξηση της θερμοκρασίας παρεμποδίζει τη ροή ηλεκτρονίων λόγω της προκύπτουσας μεγαλύτερης θερμικής κίνησης των ιοντικών πυρήνων του πλέγματος του στερεού και συνεπώς μειώνεται η αγωγιμότητα.

Στους ημιαγωγούς, αυτό το φαινόμενο υποβαθμίζεται από την ικανότητα όλο και περισσότερων ηλεκτρονίων να ξεπερνούν το ενεργειακό χάσμα λόγω των αυξημένων θερμικών ενεργειών τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες, και επίσης η αύξηση του αριθμού των φορέων φορτίου υπερβαίνει το φαινόμενο της αύξησης της αντίστασης λόγω της αυξημένης σκέδασης των ηλεκτρονίων από τα ιόντα πλέγματος εξαιτίας θερμικών κινήσεων. [23]

Η αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού, επομένως, αυξάνεται με τη θερμοκρασία, και οι ημιαγωγοί έχουν επομένως αρνητικό θερμοκρασιακό συντελεστή ειδικής αντίστασης. Το εάν ένα στερεό με μια πλήρης ζώνης σθένους θα είναι ημιαγωγός ή μονωτής εξαρτάται κύρια από το πλάτος του ενεργειακού χάσματος.

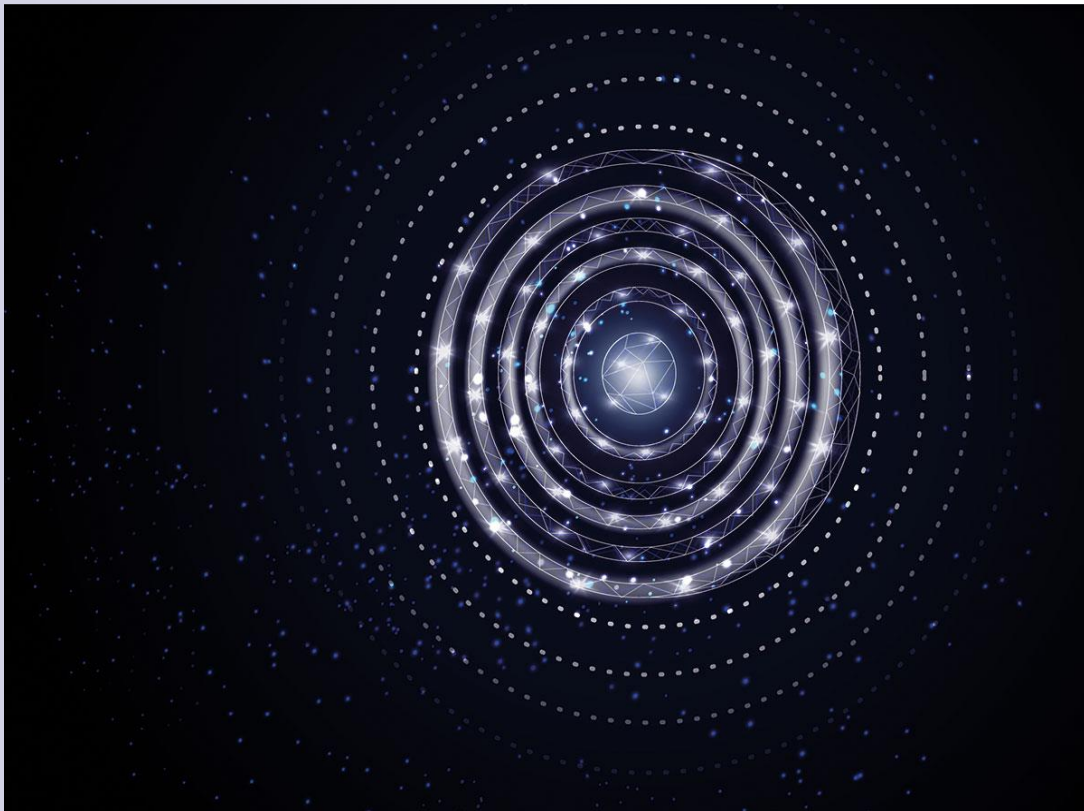
Η τεχνολογική σημασία των ημιαγωγών οφείλεται στην ευελιξία των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους. Για παράδειγμα, η αντίσταση μπορεί να κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών από $10^{-5} \Omega \cdot m$ έως $10^7 \Omega \cdot m$ κάνοντας μικρές αλλαγές στην πυκνότητα προσμείξεων. (Αυτοί οι αριθμοί μπορούν να συγκριθούν με την αντίσταση των τυπικών μετάλλων, $\rho \sim 10^{-8} \Omega \cdot m$ και των μονωτών όπου $\rho \sim 10^{20} \Omega \cdot m$.)

Ο υψηλός βαθμός μεταβολής οφείλεται στην μεγάλη ευαισθησία των ημιαγωγών σε φορτισμένα άτομα στοιχείων προσμείξεων, και αυτό αρχικά καθυστέρησε την ορθή κατανόηση των ημιαγωγικών υλικών έως ότου μπορούσαν να παραχθούν υψηλής ποιότητας και χαμηλής πρόσμιξης κρύσταλλοι.

Σε ημιαγωγούς υψηλής ποιότητας, η αντίσταση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Αυτό είναι μια μοναδική συνέπεια του τρόπου με τον οποίο σχηματίζονται φορείς φορτίου σε ημιαγωγούς - από θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, τα οποία αφήνουν οπές στη ζώνη σθένους. [22]

Κεφάλαιο Δεύτερο

Καταστάσεις για Ηλεκτρόνιο σε Κρυσταλλικό Πλέγμα



[30]

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε τη διάδοση ενός ηλεκτρονίου μέσα από ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Αρχικά θα δούμε την κίνηση σε μονοδιάστατο πλέγμα και θα καθορίσουμε τις καταστάσεις του μέσα σε αυτό. Κατόπιν θα εξετάσουμε την κίνηση και σε ένα τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα.

2.1

Διάδοση σε Μονοδιάστατο Πλέγμα

Στο κεφάλαιο αυτό θα εφαρμόσουμε τη ερμηνεία της κβαντικής μηχανικής για να κάνουμε την ανάλυση της μηχανικής της διάδοσης ενός ηλεκτρονίου μέσω ενός αρχικά μονοδιάστατου κρυσταλλικού πλέγματος και κατόπιν ενός τρισδιάστατου.

2.1.1

Σκοπός της Ανάλυσης

Οι διαλέξεις του Feynman σχετικά με το πώς ένα ηλεκτρόνιο - ή μια διέγερση ή κάποια άλλη ανωμαλία - μπορεί να κινηθεί μέσω μιας μονοδιάστατης, δισδιάστατης ή τρισδιάστατης διάταξης ατόμων αποδίδει κάποιους λογικούς τύπους, με έναν τύπο για τη ζώνη αγωγιμότητας ως το βασικό αποτέλεσμα.

Θα προσπαθήσουμε να δούμε καλύτερα την όλη διαδικασία διερευνώντας τους πιθανούς ορισμούς των διαφόρων εννοιών που χρησιμοποιούνται. Τι ακριβώς είναι αυτό συγκεκριμένα που προσπαθούμε να κάνουμε;

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του Feynman μπορούν να συνοψιστούν σε μερικές βασικές σχέσεις, και θα προσπαθήσουμε να δούμε πώς αυτές οι σχέσεις προκύπτουν. Για παράδειγμα γνωρίζουμε τον τύπο για την ενεργειακή ζώνη αλλά ο τύπος που θέλουμε να κατανοήσουμε - όχι κατά προσέγγιση αλλά με ακριβή τρόπο - είναι όπως θα δούμε στην ανάλυση ο τύπος για την κινητική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου καθώς κινείται με ταχύτητα v μέσω του κρυσταλλικού πλέγματος:

$$E = E_v = \frac{1}{2} m_{ev} v^2 = \frac{pv}{2} \quad (2-1)$$

$$\text{με } m_{ev} = \frac{p}{v} = \frac{\hbar k}{v} = \frac{\hbar^2}{2Ab^2} \Rightarrow k = \frac{\hbar v}{2Ab^2} \quad (2-2)$$

Ο παράγοντας m_{ev} είναι η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου καθώς κινείται μέσω του πλέγματος. Οι μεταβλητές A και b είναι οι δοσμένες παράμετροι του συστήματος, το A είναι ένα πλάτος το οποίο θα εξετάσουμε στη συνέχεια, και το b είναι η απόσταση ανάμεσα στα άτομα μέσα στο πλέγμα, επομένως πρέπει να εξηγήσουμε αναλυτικά την ενεργό μάζα, την ταχύτητα μετατόπισης του ηλεκτρονίου v και το k που είναι ο κυματαριθμός.

Ο Feynman αναφέρεται στην ενεργό μάζα γράφοντας τα εξής:

“Η ενεργός μάζα δεν έχει καμία σχέση με την πραγματική μάζα ενός ηλεκτρονίου. Αυτή μπορεί να είναι τελείως διαφορετική, παρόλο που στους πραγματικούς κρυστάλλους συχνά αποδεικνύεται πως είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, και πιο συγκεκριμένα από 2 έως 20 φορές την μάζα του ηλεκτρονίου στον ελεύθερο χώρο.” [24]

Ας ξεκινήσουμε λοιπόν την ανάλυση.

2.1.2

Διαδοση ηλεκτρονίου σε μονοδιάστατο πλέγμα

Μέσα σε έναν κρύσταλλο, και εφόσον το πλέγμα είναι τέλει, τα ηλεκτρόνια μπορούν και κινούνται ομαλά και αρκετά γρήγορα όπως θα έκαναν αν διαδίδονταν μέσα στο κενό.

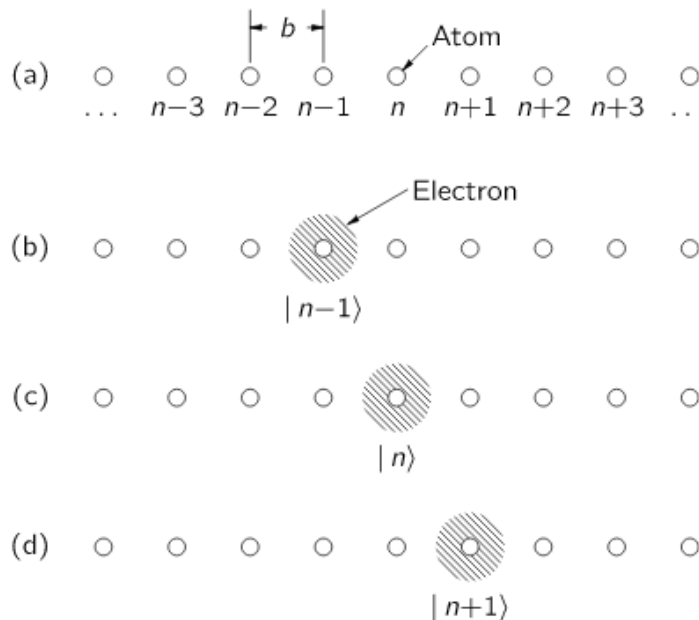
Σε ένα σύστημα δυο καταστάσεων υπάρχει ένα πλάτος μετάβασης ώστε ένα ηλεκτρόνιο να μεταβεί από τη μια θέση στην άλλη. Τα πλάτη αυτά είναι σταθερά ως προς τον χρόνο ενώ οι φάσεις τους μεταβάλλονται χρονικά και με την ίδια συχνότητα. Έστω ότι έχουμε ένα τέλει κρυσταλλικό πλέγμα όπου το ηλεκτρόνιο μπορεί να τοποθετηθεί σε μια κοιλότητα σε κάποιο άτομο.

Αρχικά θα υπολογίσουμε τις εξισώσεις του Hamilton και στην συνέχεια από τις εξισώσεις αυτές θα βρούμε τα πλάτη εύρεσης του ηλεκτρονίου σε κάποιο άτομο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα

2.1.3

Εξισώσεις του Hamilton

Ας θεωρήσουμε ένα μονοδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα το οποίο αποτελείται από μια μεγάλου μήκους γραμμή ατόμων όπως φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα 2.1, όπου τα άτομα βρίσκονται σε ίσες αποστάσεις μεταξύ τους. Η απόσταση μεταξύ δυο ατόμων είναι b .



Σχήμα 2.1 Οι βασικές καταστάσεις ενός ηλεκτρονίου σε ένα μονοδιάστατο κρύσταλλο [24]

Τι αλλαγές θα συμβούν αν τοποθετήσουμε ένα ηλεκτρόνιο κάπου μέσα στον μονοδιάστατο αυτό κρύσταλλο;

Το ηλεκτρόνιο έχει τη δυνατότητα να μετακινείται από ένα άτομο σε ένα άλλο έχοντας κάποιο συγκεκριμένο πλάτος. Θέλουμε σε αυτό το σύστημα να βρούμε τις βασικές του καταστάσεις. Σκεφτόμαστε ως εξής:

- Αν το ηλεκτρόνιο είναι στο n άτομο θα αντιστοιχίσω την βασική κατάσταση $|n\rangle$
- Αν το ηλεκτρόνιο είναι στο $n+1$ άτομο θα αντιστοιχίσω την κατάσταση $|n+1\rangle$
- Αν το ηλεκτρόνιο είναι στο $n-1$ άτομο θα αντιστοιχίσω την κατάσταση $|n-1\rangle$

[24]

Αυτές είναι οι τρεις βασικές καταστάσεις για τις αντίστοιχες θέσεις, και ανάλογα με τη θέση του ηλεκτρονίου μέσα στο πλέγμα έχουμε και την αντίστοιχη βασική κατάσταση. Με γνώμονα αυτές τις βασικές καταστάσεις, λέμε ότι η οποιαδήποτε τυχαία κατάσταση $|\varphi\rangle$ του ηλεκτρονίου μέσα στο μονοδιάστατο αυτό κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να περιγραφεί ως μια επαλληλία των βασικών καταστάσεων ως εξής:

$$|\varphi\rangle = C_1|1\rangle + C_2|2\rangle + \dots + C_{n-1}|n-1\rangle + C_n|n\rangle + C_{n+1}|n+1\rangle + \dots \Rightarrow$$

$$\Rightarrow |\varphi\rangle = \sum_n C_n(t)|n\rangle \quad (2-3) \quad (\text{με } C_n(t) = \langle n|\varphi\rangle)$$

όπου οι συντελεστές $C_n(t)$ είναι τα πλάτη εύρεσης σε κάποια από τις βασικές καταστάσεις, δηλαδή της εύρεσης του ηλεκτρονίου σε κάποιο άτομο. Πρέπει να υπολογίσουμε τα πλάτη αυτά. [24]

2.1.4

Πλάτος Μεταπήδησης του Ηλεκτρονίου

Αρχικά λοιπόν θα πρέπει να υπολογίσουμε το πλάτος μεταπήδησης του ηλεκτρονίου. Το ηλεκτρόνιο έχει την δυνατότητα να μετακινείται μόνο προς τα γειτονικά άτομα ως προς αυτό στο οποίο βρίσκεται. Έστω ότι το πλάτος μεταπήδησης του ηλεκτρονίου από το ένα άτομο στο επόμενο δίνεται από την ποσότητα iA/\hbar (ανά μονάδα χρόνου).

Τον παράγοντα A ο Feynman τον ορίζει ως μέρος του όρου $\frac{iA}{\hbar}$, το οποίο είναι «το πλάτος για το άλμα του ηλεκτρονίου από το ένα άτομο στο επόμενο»

Μάλιστα ο Feynman στις διαλέξεις του λέει ότι:

«Δεν υπάρχουν πολλά περισσότερα να πούμε για τους διάφορους συντελεστές, όπως το πλάτος A , που εμφανίζονται στη θεωρία. Γενικά είναι πολύ δύσκολο να υπολογιστούν, οπότε σε πρακτικές περιπτώσεις πολύ λίγα είναι γνωστά για αυτές τις παραμέτρους από θεωρητικής άποψης, και για οποιαδήποτε συγκεκριμένη πραγματική κατάσταση μπορούμε να πάρουμε μόνο τιμές που καθορίζονται πειραματικά.»

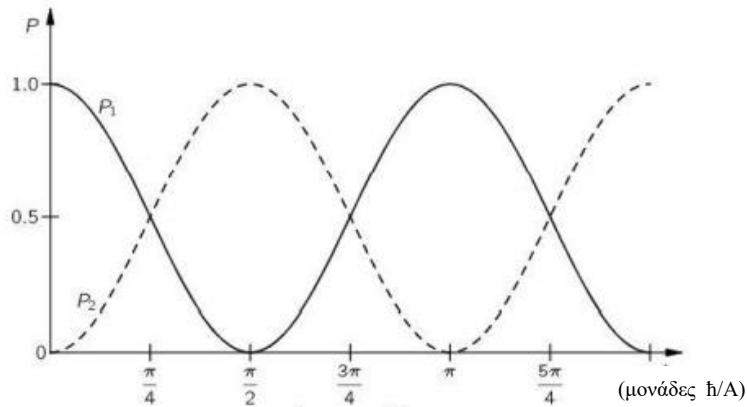
Είναι ένας παράγοντας που πρέπει να μας δίνει την πραγματική πιθανότητα του ηλεκτρονίου να πηγαίνει από ένα σημείο σε ένα άλλο, αλλά με ποιον τρόπο; Η διαίρεση με \hbar απλώς αλλάζει την κλίμακα της ενέργειας και μας δίνει μια τιμή εκφρασμένη ανά μονάδα χρόνου. Για να είμαστε ακριβείς, μας δίνει - σύμφωνα με τη σχέση Planck-Einstein - μια γωνιακή συχνότητα:

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

Άρα θα πρέπει να γραφτεί ως $\omega = \frac{A}{\hbar}$ σε αυτήν τη συγκεκριμένη περίπτωση. Μας θυμίζει τον αντίστροφο μιας χρονικής περιόδου που μεσολαβεί μεταξύ δύο κβαντομηχανικών καταστάσεων, και όντως είναι στην πραγματικότητα αυτό ακριβώς:

$$T = \frac{1}{f} = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi\hbar}{A} = \frac{h}{A}$$

Για να σχηματίσουμε μια καλύτερη ιδέα για το τι είναι αυτό το πλάτος A/\hbar ας ανατρέξουμε στην απεικόνιση του Feynman για τις δύο πιθανότητες ενός συστήματος να μεταβαίνει μεταξύ δυο κβαντομηχανικών καταστάσεων ως συνάρτηση του χρόνου:



Σχήμα 2.2 Πιθανότητες μεταξύ δυο καταστάσεων

Στο γράφημα του σχήματος 2.2 αυτός ο χρόνος μετριέται σε μονάδες \hbar/A . Οι πλήρεις χρονικές περιόδους -σε δευτερόλεπτα, δηλαδή- μετρούνται σε μονάδες h/A .

Παρατηρώντας το γράφημα βλέπουμε πως δεν είμαστε σε θέση να ξέρουμε με ακρίβεια ότι είμαστε στην κατάσταση $|1\rangle$ τη χρονική στιγμή $t = 0, \pi, 2\pi, \dots$ κ.ο.κ όπως μετράμε στη σχετική μονάδα εδώ, που είναι $\frac{h}{A}$, η ότι είμαστε στην κατάσταση $|2\rangle$ στη χρονική στιγμή $t = \pi/2, 3\pi/2, \dots$

Αυτό συμβαίνει διότι η κβαντική μηχανική διαμορφώνει τη στατιστική αβεβαιότητα και άρα δεν γνωρίζουμε τις αρχικές συνθήκες και το πότε ή πώς θα μετακινηθεί το ηλεκτρόνιο από τη μία κβαντική κατάσταση στην άλλη. Το γράφημα αναπαριστά πιθανότητες και όχι πραγματικότητες.

Τώρα ας συνεχίσουμε προσπαθώντας να εστιάσουμε για αυτήν την τιμή A , τι ακριβώς μπορεί να αντιπροσωπεύει. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι το ηλεκτρόνιο χαμηλώνει την ενέργεια όταν συνδέεται με ένα άτομο ή ένα μόριο (συνήθως είναι ένα άτομο, αλλά και μοριακά τροχιακά είναι θεωρητικώς δυνατά), έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα ιόν. Όπως επίσης ενδέχεται να έχουμε οπές που αφήνουν πίσω τους ηλεκτρόνια καθώς κινούνται μέσα στον κρύσταλλο, και σε αυτήν την περίπτωση το ιόν που προκύπτει να είναι θετικό αντί αρνητικό.

Για να μετακινηθεί από το ένα άτομο στο άλλο, πρέπει συνεπώς να περάσει από ένα φρέαρ δυναμικού. Αυτά τα πηγάρια δυναμικού δεν πρέπει να θεωρούνται ως στατικά πεδία αλλά μεταβαλλόμενα με τον χρόνο.

Τώρα, επειδή μοντελοποιούμε την κανονική κίνηση - κάτι με μια περίοδο ή, ισοδύναμα με μια συχνότητα - γνωρίζουμε ότι το ηλεκτρόνιο πρέπει να μετακινηθεί από ένα άτομο σε άλλο σε κάποια χρονική στιγμή, αλλιώς δεν θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε αυτές τις πιθανότητες. Ας δούμε πως συμβαίνει αυτό στο παράδειγμα του συστήματος δύο καταστάσεων πριν επιστρέψουμε στην περίπτωση του ημιαγωγού.

Είπαμε ότι δεν μπορούσαμε να γνωρίζουμε με βεβαιότητα ότι το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην κατάσταση $|1\rangle$ τη χρονική στιγμή $t = 0$, $h/2A$, h/A , ... αλλά το γράφημα υποθέτει προφανώς ότι γνωρίζαμε τουλάχιστον στο σημείο $t = 0$. Πώς είναι αυτό δυνατό;

Η πιο πιθανή απάντηση είναι ότι είχαμε πιθανώς ενεργοποιήσει κάποιο ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο για λίγο ώστε να πολώσουμε για παράδειγμα ένα μόριο αμμωνίας και στη συνέχεια το απενεργοποιήσαμε τη χρονική στιγμή $t = 0$. Αλλά, πάλι, δεν ξέρουμε γιατί, αλλά το γράφημα υποθέτει ότι το γνωρίζουμε. Και τότε οτιδήποτε μπορεί να συμβεί. Το μόνο που γνωρίζουμε είναι ότι η περίοδος είναι ίση με:

$$\frac{\pi\hbar}{A} = \frac{h}{2A}$$

Ως εκ τούτου, μπορούμε να περιμένουμε ότι το ηλεκτρόνιο θα μεταβεί από την κατάσταση $|1\rangle$ στην κατάσταση $|2\rangle$ και στη συνέχεια θα επιστρέψει ξανά κατά το χρονικό διάστημα $h/2A$.

Αυτός είναι ένας πλήρης κύκλος. Εάν μας ενδιαφέρει μόνο η εναλλαγή από τη μία κατάσταση στην άλλη, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αυτό είναι ένας κύκλος, και τότε η περίοδος θα είναι $\frac{\pi\hbar}{2A} = \frac{h}{4A}$.

Η συχνότητα εναλλαγής είναι απλώς το αντίστροφο της περιόδου: $f = \frac{1}{T} = \frac{4A}{h}$.

Φυσικά, αυτό θα το γράφουμε πάντα ως μια γωνιακή συχνότητα ($\omega = 2\pi f = \frac{4A}{\hbar}$) και,

απλώς θα πούμε ότι αυτό είναι το πλάτος της κβαντομηχανικής πιθανότητας για το ηλεκτρόνιο να εναλλάσσεται μεταξύ αυτών των καταστάσεων. Όμως ο όρος πλάτος είναι ένας από αυτούς που έχει πολλές διαφορετικές αλλά σχετικές έννοιες, οπότε πρέπει να είμαστε πολύ προσεκτικοί.

Ένα πλάτος είναι κάτι ανά μονάδα χρόνου, οπότε η τιμή του είναι ίση με τη γωνιακή συχνότητα, και άρα είναι ακτίνια ανά δευτερόλεπτο. Και θα το πολλαπλασιάσουμε με το χρόνο, ώστε να έχουμε το είδος του αδιάστατου αριθμού που θέλουμε για έναν ορισμό σε μια κυματοσυνάρτηση.

Πώς μπορούμε να το συσχετίσουμε με την έννοια των πιθανοτήτων ή - για να είμαστε ακριβείς - με τις πυκνότητες πιθανότητας; Πρέπει να υψώσουμε στο τετράγωνο την απόλυτη τιμή ενός μιγαδικής τιμής πλάτους η κυματοσυνάρτησης. Αλλά αυτό δεν

συμβαίνει στην περίπτωση που εξετάζουμε. Όπως είπαμε η έννοια του πλάτους μπορεί να αναφέρεται σε σχετικά αλλά πολύ διαφορετικά πράγματα όπως:

- Μια μιγαδικής τιμής κυματοσυνάρτηση η οποία, για πρακτικούς σκοπούς, μπορεί πάντα να γραφτεί ως γινόμενο δυο τμημάτων, ενός χωρικά και ενός χρονικά εξαρτωμένου. Είναι όρος της λεγόμενης ως «δοκιμαστικής λύσης» για ένα σύνολο «εξισώσεων του Hamilton»:

$$\Psi(x,t) = ae^{i\theta} = ae^{i\left(\frac{Et}{\hbar} - \frac{px}{\hbar}\right)}$$

Το πρόσημο συν ή πλην στο (μιγαδικής τιμής) εκθετικό ($e^{-i\theta}$) σχετίζεται με τις δύο πιθανές κατευθύνσεις του σπίν ενός σωματιδίου. Επίσης το πρόσημο μπροστά από τον όρο $\frac{\vec{p} \cdot \vec{x}}{\hbar}$ αντιπροσωπεύει την κατεύθυνση κίνησης, η οποία μπορεί να είναι θετική ή αρνητική. Το πρόσημο συν ή πλην δεν είναι, επομένως, τυχαίο. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο προτιμούμε να γράφουμε τον $\vec{p} \cdot \vec{x}$ ως διανυσματικό γινόμενο.

- Ο όρος πλάτος μπορεί επίσης να αναφέρεται στον (πραγματικής τιμής) συντελεστή μπροστά από τα μιγαδικά εκθετικά (η εκθετικό) μέσα στην κυματοσυνάρτηση, έτσι ώστε να είναι η παράμετρος a της συνάρτησης $ae^{i\theta}$
- Το πλάτος για την μετάβαση από τη μία κατάσταση στην άλλη, το οποίο δίνεται από το πηλίκο ενός χρόνου μετάβασης (ή το μισό ή το ένα τέταρτο του) και της μονάδας χρόνου. Για αυτό το πλάτος αναφερόμαστε εδώ.

Όλες αυτές οι έννοιες είναι ουσιαστικά πολύ διαφορετικές - αλλά τις χρειαζόμαστε όλες. Η μιγαδικής τιμής κυματοσυνάρτηση περιγράφει μια κατάσταση και χρησιμοποιείται σε ένα σύστημα εξισώσεων Hamilton που περιγράφει όλες τις πιθανές καταστάσεις. Το πλάτος για την μετάβαση από την μια κατάσταση σε μια άλλη είναι μια σχετική έννοια, αλλά η φύση της είναι πολύ διαφορετική. Είναι σαν μια πιθανότητα.

Πράγματι, πρέπει να σημειώσουμε ότι η έννοια της πιθανότητας επίσης περιλαμβάνει ένα κλάσμα μιας περιόδου ή μιας χρονικής μονάδας, δηλαδή αν λέμε ότι η πιθανότητα να είναι σε οποιαδήποτε από τις δύο καταστάσεις είναι 1/2, τότε εννοούμε ότι είναι η σε αυτήν ή στην άλλη κατάσταση περίπου στο ήμισυ του χρόνου.

Επίσης, εάν γνωρίζαμε ότι το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε μία από τις δύο πιθανές καταστάσεις, τότε η πιθανότητα να εισέλθει στην άλλη κατάσταση θα υπολογιζόταν ως συνάρτηση του χρόνου που έχει παρέλθει ήδη και της χρονικής περιόδου ενός κύκλου. Θα χρησιμοποιούσαμε το λοιπόν αυτό το πλάτος για τη μετάβαση από τη μία κατάσταση στην άλλη.

Τώρα θα βρούμε μια διαφορική εξίσωση με τους συντελεστές $C_n(t)$. Ο Feynman αναπτύσσει ένα σύστημα εξισώσεων του Hamilton, και πρέπει να βρούμε το πλάτος (ή τη κυματοσυνάρτηση) για να είναι το ηλεκτρόνιο σε κάποιο άτομο ή θέση n .

Τα στοιχεία της Χαμιλτονιανής είναι:

$$\langle n | H | n \rangle = E_0$$

Όπου E_0 είναι η ενέργεια που θα έπρεπε να έχει το ηλεκτρόνιο, εάν δεν διέρρεε από κάποιο από τα άτομα της αλυσίδας, εντοπισμένο στη θέση n .

Το πλάτος μετάβασης για να πάει στην κοιλότητα n από την $n+1$ δίνεται ως:

$$\langle n+1 | H | n \rangle = -A$$

Το πλάτος μετάβασης για να πάει στην κοιλότητα n από την $n-1$ δίνεται ως:

$$\langle n-1 | H | n \rangle = -A$$

Έτσι την Χαμιλτονιανή του συστήματος μπορούμε να την γράψουμε ως εξής:

$$H = E_0 |n\rangle \langle n| - A |n+1\rangle \langle n| - A |n-1\rangle \langle n| \quad (2-4)$$

Η Χαμιλτονιανή αυτή όταν θα δράσει σε μια τυχαία κατάσταση $|\varphi, t\rangle$ θα δώσει:

$$H|\varphi, t\rangle = [E_0 C_n(t) - AC_{n+1}(t) - AC_{n-1}(t)] |n\rangle \quad (2-5)$$

γνωρίζουμε όμως ότι:

$$\left. \begin{aligned} \langle n | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi, t \rangle &= \langle n | H | \varphi, t \rangle \\ \text{αλλα (2-5): } H | \varphi, t \rangle &= [E_0 C_n(t) - AC_{n+1}(t) - AC_{n-1}(t)] |n\rangle \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle n | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi, t \rangle = \langle n | (E_0 C_n(t) - AC_{n+1}(t) - AC_{n-1}(t)) |n\rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow i\hbar \langle n | \sum_n \dot{C}_n(t) |n\rangle = E_0 C_n(t) - AC_{n+1}(t) - AC_{n-1}(t) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} C_n(t) = E_0 C_n(t) - AC_{n+1}(t) - AC_{n-1}(t)$$

Επομένως καταλήγουμε στην διαφορική εξίσωση:

$$i\hbar \frac{dC_n(t)}{dt} = E_0 C_n(t) - AC_{n+1}(t) - AC_{n-1}(t) \quad (2-6)$$

- Το E_0 είναι η ενέργεια που πρέπει να έχει το ηλεκτρόνιο αν δεν μεταβεί σε κάποιο άτομο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα.
- Το A στον όρο $AC_{n+1}(t)$ αναπαριστά το πλάτος ανά μονάδα χρόνου για την μετάβαση του ηλεκτρονίου στην “κοιλότητα” n από την “κοιλότητα” $n+1$

- Το A στον όρο $AC_{n-1}(t)$ αναπαριστά το πλάτος ανά μονάδα χρόνου για την μετάβαση του ηλεκτρονίου στην “κοιλότητα” n από την “κοιλότητα” n-1.

Το πλάτος A υποθέτουμε ότι είναι μια σταθερά χρονικά ανεξάρτητη. Αν το πλήθος N των βασικών καταστάσεων είναι άπειρο τότε και οι εξισώσεις Hamilton θα είναι άπειρες στο πλήθος.

$$\left\{ \begin{array}{l} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ i\hbar \frac{dC_{n-1}(t)}{dt} = E_0 C_{n-1}(t) - AC_{n-2}(t) - AC_n(t) \\ i\hbar \frac{dC_n(t)}{dt} = E_0 C_n(t) - AC_{n+1}(t) - AC_{n-1}(t) \\ i\hbar \frac{dC_{n+1}(t)}{dt} = E_0 C_{n+1}(t) - AC_n(t) - AC_{n+2}(t) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} \right.$$

2.1.5

Καταστάσεις Καθορισμένης Ενέργειας

Τώρα θα υπολογίσουμε τους συντελεστές $C_n(t)$. Για την διαφορική εξίσωση που βρήκαμε:

$$i\hbar \frac{dC_n(t)}{dt} = E_0 C_n(t) - AC_{n+1}(t) - AC_{n-1}(t) \quad (2-6)$$

Ο Feynman δείχνει ότι οι συναρτήσεις C_n πρέπει να έχουν την εξής μορφή:

$$e^{i[kx_n - \frac{E}{\hbar}t]} = e^{-i(\frac{E}{\hbar}t - \frac{p}{\hbar}x_n)}$$

Το σύμβολο μείον έχει να κάνει με την κατεύθυνση της κίνησης, όπως ο Feynman αναγνωρίζει εύκολα λέγοντας ότι: “Το κύμα μπορεί να ταξιδέψει προς το θετικό ή αρνητικό x ανάλογα με το πρόσημο που έχουμε επιλέξει για το k.”

Για την διαφορική εξίσωση λοιπόν, θα θεωρήσουμε εκθετικές λύσεις της μορφής:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_n(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ikx_n} \\ C_{n-1}(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n - b)} \\ C_{n+1}(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n + b)} \end{array} \right. \quad (2-7)$$

Οι λύσεις αυτές ικανοποιούν την διαφορική εξίσωση (2-6). Ο άγνωστος εδώ που πρέπει να υπολογισθεί είναι η παράμετρος της ενέργειας E, και για να βρούμε αυτήν την παράμετρο θα αντικαταστήσουμε στην εξίσωση (2-6) τις λύσεις αυτές και θα έχουμε ότι:

$$\begin{aligned}
 (2-6) \stackrel{(2-7)}{\Rightarrow} i\hbar \frac{d}{dt} \left\{ e^{ikx_n} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \right\} &= E_0 e^{ikx_n} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} - A e^{ik(x_n+b)} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} - A e^{i(kx_n-b)} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \Rightarrow \\
 \Rightarrow i\hbar e^{ikx_n} \left(-i\frac{E}{\hbar}\right) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} &= E_0 e^{ikx_n} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} - A e^{ik(x_n+b)} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} - A e^{i(kx_n-b)} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \Rightarrow \\
 \Rightarrow e^{ikx_n} E &= E_0 e^{ikx_n} - A e^{ik(x_n+b)} - A e^{i(kx_n-b)} \Rightarrow \\
 \Rightarrow e^{ikx_n} E &= E_0 e^{ikx_n} - A e^{ikx_n} e^{ikb} - A e^{ikx_n} e^{-ikb} \Rightarrow \\
 \Rightarrow E &= E_0 - A e^{ikb} - A e^{-ikb} = E_0 - A(e^{ikb} + e^{-ikb}) \Rightarrow
 \end{aligned}$$

(αλλα ομως απο την τριγωνομετρια ξερουμε οτι $\left\{ \begin{array}{l} e^{ix} = \cos x + i \sin x \\ e^{-ix} = \cos x - i \sin x \end{array} \right\} \Rightarrow e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x$)

$$\Rightarrow E = E_0 - 2A \cos(kb) \quad (2-8)$$

Ας βρούμε τώρα κάνοντας ακριβώς τα ίδια για τον συντελεστή C_{n-1}

$$i\hbar \frac{dC_{n-1}(t)}{dt} = E_0 C_{n-1}(t) - A C_{n-2}(t) - A C_n(t) \Rightarrow$$

Αλλά ξέρουμε και πάλι ότι:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{n-1}(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n-b)} \\ C_{n-2}(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n-2b)} \\ C_n(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ikx_n} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} \left\{ e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n-b)} \right\} &= E_0 e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n-b)} - A e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n-2b)} - A e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ikx_n} \Rightarrow \\
 \Rightarrow i\hbar e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \left(-i\frac{E}{\hbar}\right) e^{ik(x_n-b)} &= E_0 e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n-b)} - A e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n-2b)} - A e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ikx_n} \Rightarrow \\
 \Rightarrow e^{-i\frac{E}{\hbar}t} E &= E_0 e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n-b)} - A e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n-2b)} - A e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ikx_n} \Rightarrow \\
 \Rightarrow e^{-i\frac{E}{\hbar}t} E e^{ik(x_n-b)} &= E_0 e^{ikx_n} e^{-ikb} - A e^{ikx_n} e^{-ik2b} - A e^{ikx_n} \Rightarrow \\
 \Rightarrow E e^{-ikb} &= E_0 e^{-ikb} - A e^{-ik2b} - A \Rightarrow E = E_0 \frac{e^{-ikb}}{e^{-ikb}} - A \frac{e^{-ik2b}}{e^{-ikb}} - \frac{A}{e^{-ikb}} \Rightarrow \\
 \Rightarrow E &= E_0 - A e^{-ikb} - A e^{ikb} \Rightarrow E = E_0 - A(e^{-ikb} + e^{ikb}) \Rightarrow E = E_0 - 2A \cos(kb)
 \end{aligned}$$

Καταλήξαμε και πάλι στην ίδια σχέση που βρήκαμε και με το C_n . Άρα προφανώς:

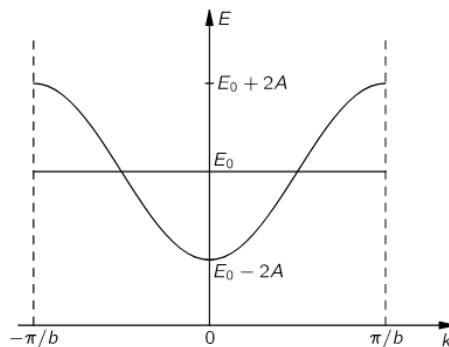
$$\left. \begin{array}{l} \dots\dots\dots \\ C_{n-2}(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n - 2b)} \\ C_{n-1}(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n - b)} \\ C_n(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ikx_n} \\ C_{n+1}(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n + b)} \\ C_{n+2}(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ik(x_n + 2b)} \\ \dots\dots\dots \end{array} \right\} \Rightarrow E = E_0 - 2A \cos(kb) \quad (2-8)$$

Δηλαδή για κάθε δυνατή τιμή της σταθεράς k υπάρχει μια λύση της οποίας η ενέργεια δίδεται από αυτήν την εξίσωση, και θα προκύψει μια στάσιμη κατάσταση για μια συγκεκριμένη ενέργεια E , και για κάθε τέτοια κατάσταση το ηλεκτρόνιο είναι εξίσου πιθανό να βρεθεί στο κάθε άτομο. Δεν υπάρχει δηλαδή κάποια προτίμηση σχετικά με το ένα άτομο ή το άλλο, μόνο η φάση είναι διαφορετική για τα διαφορετικά άτομα. Επίσης με την πάροδο του χρόνου αυτή η φάση μεταβάλλεται.

Από την εξίσωση $C_n(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ikx_n}$ διαπιστώνουμε ότι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος διαδίδονται μέσα στον κρύσταλλο με τη μορφή κυμάτων. Δηλαδή ως το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της ποσότητας:

$$e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{ikx_n} = e^{-i\frac{E}{\hbar}t + ikx_n} = e^{i[kx_n - (\frac{E}{\hbar})t]}$$

Και το κύμα μπορεί να ταξιδέψει κατά μήκος της θετικής ή της αρνητικής φοράς της διεύθυνσης x ανάλογα με το πρόσημο που έχουμε επιλέξει για το k . Από την σχέση $E = E_0 - 2A \cos(kb)$ βλέπουμε τη συσχέτιση μεταξύ του κυματικού αριθμού k και της ενέργειας E και στο πιο κάτω γράφημα του σχήματος 2.3 βλέπουμε αυτή τη συσχέτιση με το A θετικό:



Σχήμα 2.3 Η ενέργεια των στάσιμων καταστάσεων ως συνάρτηση της παραμέτρου k [24]

✚ Για $k=0$ τότε η $E = E_0 - 2A$

✚ Για $k = \pm \frac{\pi}{b}$ τότε η $E = E_0 + 2A$

Επομένως, καθώς το k μεταβάλλεται από την τιμή 0 έως την τιμή $\pm \frac{\pi}{b}$ η ενέργεια E μεταβάλλεται από την τιμή $E_0 - 2A$ που είναι οι καταστάσεις χαμηλής ενέργειας, έως την τιμή $E_0 + 2A$. Το σύστημα μπορεί να διαθέτει οποιαδήποτε τιμή ενέργειας που ανήκει σε μια συγκεκριμένη περιοχή ή ζώνη ενεργειών, αλλά δεν μπορεί να έχει διαφορετικές ενέργειες από αυτές.

Αν ένα ηλεκτρόνιο σε έναν κρύσταλλο βρίσκεται σε μια στάσιμη κατάσταση, δεν μπορεί να έχει άλλες τιμές ενέργειας πέρα από αυτές που ανήκουν σε αυτή τη ζώνη. Άρα θεωρούμε ότι το k παίρνει τιμές μεταξύ των $+\frac{\pi}{b}$ και $-\frac{\pi}{b}$, και σε αυτήν την περιοχή τιμών του k η ενέργεια των στάσιμων κυμάτων αυξάνει ομοιόμορφα καθώς το k παίρνει τιμές από 0 σε $+\frac{\pi}{b}$ ή $-\frac{\pi}{b}$.

Την σχέση $E = E_0 - 2A \cos(kb)$ που βρήκαμε μπορούμε σύμφωνα με τον Feynman να την απλοποιήσουμε, και αυτό θα γίνει με τις εξής παραδοχές:

- Επιλέγω ως μηδενική στάθμη ενέργειας την $E_0 = 2A$ οπότε το ελάχιστο της καμπύλης $E=f(k)$ θα είναι το μηδέν της ενέργειας.
- Θεωρώ μικρές τιμές του κυματριθμού k που σημαίνει ότι οι μεταβολές των πλατών από το ένα x_n στο επόμενο είναι πάρα πολύ αργές. Μικρές τιμές του k σημαίνει ότι (προσέγγιση μικρής γωνίας):

$$\cos kb \approx 1 - \frac{k^2 b^2}{2} \quad (2-9)$$

Με τις παραδοχές αυτές έχουμε ότι:

$$\left. \begin{array}{l} E = E_0 - 2A \cos(kb) \\ \left\{ \cos kb \approx 1 - \frac{k^2 b^2}{2} \right\} \\ E_0 = 2A \end{array} \right\} \Rightarrow E = 2A - 2A \left(1 - \frac{k^2 b^2}{2} \right) = 2A - 2A + 2A \frac{k^2 b^2}{2} \Rightarrow E = Ak^2 b^2 \quad (2-10)$$

Από αυτήν την απλοποιημένη σχέση, βλέπουμε ότι η ενέργεια της κατάστασης είναι ανάλογη του τετραγώνου του κυματικού αριθμού k που περιγράφει τις χωρικές μεταβολές των πλατών C_n .

2.1.6

Προσέγγιση μικρής γωνίας

Για να καταλήξουμε στην απλοποιημένη έκφραση της ενέργειας χρησιμοποιήσαμε - όπως κάνει και ο Feynman αλλά πιο αναλυτικά - την προσέγγιση μικρής γωνίας για τον συντελεστή συνημίτονο ($\cos\theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$) στη σχέση $E = E_0 - 2A\cos(kb)$ έτσι ώστε να απλοποιηθεί στη σχέση:

$$E = E_0 - 2A\left(1 - \frac{k^2 b^2}{2}\right) = E_0 - 2A + Ak^2 b^2 = Ak^2 b^2$$

Αυτό πρέπει να το δούμε εξετάζοντας τη τάξη του μεγέθους του κυματικού αριθμού $k = \frac{p}{\hbar}$ και την απόσταση b μεταξύ των ατόμων μέσα στο πλέγμα. Αρχικά θα κάνουμε τις εξής παρατηρήσεις:

- Οι τυπικές ταχύτητες σε ατομικά ή μοριακά τροχιακά είναι της τάξης ac , με $a \approx 0,0073$. Βασικά ο τύπος της ταχύτητας για τα τροχιακά Bohr είναι $v_n = \frac{ac}{n}$, με $n = 1, 2, \dots$ που είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός (βασικά περιγράφοντας το επίπεδο ενέργειας και το μέγεθος ενός τροχιακού). Οι ταχύτητες μειώνονται ως το αντίστροφο του κύριου κβαντικού αριθμού, οπότε δεν υπάρχει αντίστροφος νόμος εδώ. Ως εκ τούτου, έχουμε μια τάξη μεγέθους που για την ταχύτητα v -στην εξίσωση $p = mv$ - είναι στην περιοχή 10^6 m/s.
- Η ενεργός μάζα είναι ίδιας τάξης μεγέθους με την μάζα του ηλεκτρονίου στον ελεύθερο χώρο, δηλαδή $10^{-30} \text{ N}\cdot\text{s}^2/\text{m}$. Η ορμή p πρέπει, επομένως, να είναι της τάξης των $(10^6 \text{ m/s}) \cdot (10^{-30} \text{ N}\cdot\text{s}^2/\text{m}) = 10^{-24} \text{ N}\cdot\text{s}$. Καλό είναι να πούμε επίσης ότι η μάζα ηλεκτρονίου (σε kg) είναι $9.1093837015 (28) \times 10^{-31} \text{ kg}$. Φυσικά, για να γράψουμε τις διαστάσεις, πρέπει να χρησιμοποιήσουμε τον νόμο του Νεύτωνα για να ξαναγράψουμε τη μάζα ως το μέτρο αδράνειας, δηλαδή το γινόμενο δύναμης με επιτάχυνση.
- Διαιρούμε τώρα με τον όρο $\hbar = 6.62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ για να λάβουμε τη τάξη μεγέθους για το κυματικό αριθμό k . Θα προκύψει ένας αριθμός $0,15 \cdot 10^{10}$ ανά μέτρο. Φυσικά, αυτό φαίνεται πολύ μεγάλο, αλλά είναι μια τυπική τάξη μεγέθους για αυτούς τους κυματικούς αριθμούς και πρέπει ακόμα να πολλαπλασιάσουμε με το b .
- Η τάξη μεγέθους της απόστασης b μεταξύ των ατόμων του πλέγματος είναι συνήθως μερικά Ångstrom. Για να είμαστε ακριβείς, η αποκαλούμενη ως σταθερά πλέγματος είναι περίπου $5,431 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ για το πυρίτιο και $5,658 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ για το γερμάνιο.

Μάλιστα ο Feynman ξεκινά μια διάλεξη του αναφέροντας το εξής:

“Θα νομίζατε ότι ένα ηλεκτρόνιο χαμηλής ενέργειας θα είχε μεγάλη δυσκολία να περάσει από έναν συμπαγή κρύσταλλο. Τα άτομα είναι συσκευασμένα με τα κέντρα τους να είναι μόνο λίγα Ångstrom, και η αποτελεσματική διάμετρος του ατόμου για σκέδαση ηλεκτρονίων είναι στο περίπου ένα Ångstrom. Δηλαδή, τα άτομα είναι μεγάλα, σχετικά με την μεταξύ τους απόσταση, έτσι ώστε να περιμένατε ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή μεταξύ των συγκρούσεων θα είναι της τάξης μερικών Ångstrom που ουσιαστικά δεν είναι τίποτα. Θα περιμένατε το ηλεκτρόνιο να συγκρουστεί με ένα άτομο ή ένα άλλο σχεδόν αμέσως. Παρ' όλα αυτά, -είναι ένα φυσικό φαινόμενο- ότι εάν το πλέγμα είναι τέλει, τα ηλεκτρόνια μπορούν να ταξιδέψουν μέσω του κρυστάλλου ομαλά και εύκολα σχεδόν σαν να κινούνταν μέσα σε κενό. Αυτό το παράξενο γεγονός είναι που επιτρέπει στα μέταλλα να άγουν ηλεκτρισμό τόσο εύκολα, και έχει κάνει πραγματικότητα την ανάπτυξη πολλών πρακτικών συσκευών. Είναι, για παράδειγμα, αυτό που επιτρέπει σε ένα τρανζίστορ να συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο με μια λυχνία κενού. Σε μια λυχνία κενού τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα, ενώ στο τρανζίστορ κινούνται ελεύθερα στο υλικό μέσω του κρυσταλλικού πλέγματος.”

Τα κβαντομηχανικά πλάτη πρέπει να συσχετίζονται με τα άτομα στο κρυσταλλικό πλέγμα και να περιγράφουν την κατάσταση τους, ασχέτως αν για παράδειγμα έχουν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο η -εάν αναλύουμε τις οπές που αφήνουν κατά την κίνηση τους τα ηλεκτρόνια μέσα στο πλέγμα- εάν έχουν έλλειψη ηλεκτρονίου. Και αυτή η παρατήρηση που κάνουμε είναι πάρα πολύ σημαντική.

2.1.7

Χρονοεξαρτώμενες καταστάσεις

Πως μπορούμε να αναπαραστήσουμε μια κατάσταση πως κάποιο ηλεκτρόνιο συγκεκριμένης ενέργειας εντοπισμένο σε κάποια περιοχή, είναι πιο πιθανό να βρεθεί σε μια θέση παρά σε κάποια άλλη;

Το κάνουμε θεωρώντας μια επαλληλία λύσεων -όπως αυτές που περιγράφονται από την εξίσωση $E = E_0 - 2A\cos(kb)$ -με ελαφρά διαφορετικές τιμές του k και άρα με διαφορετικές ενέργειες.

Τότε την στιγμή $t=0$ -τουλάχιστον για αυτήν- το πλάτος C_n μεταβάλλεται με τη θέση λόγω της συμβολής ανάμεσα στους διάφορους όρους και με τον ίδιο τρόπο που κάποιος παίρνει διακροτήματα όταν έχουμε μίγμα κυμάτων με διαφορετικά μήκη κύματος.

Ο Feynman στην ανάλυση που κάνει υποθέτει ένα κυματοπακέτο με έναν κυρίαρχο κυματικό αριθμό k_0 και επιπλέον κυματικούς αριθμούς με τιμή κοντά στο k_0 . Τότε τα πλάτη με διαφορετικές τιμές k αναπαριστούν καταστάσεις με ελαφρά διαφορετικές τιμές ενέργειας και άρα με ελαφρά διαφορετικές συχνότητες.

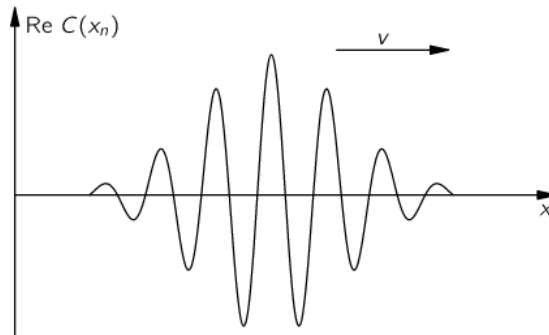
Επομένως ο κροσσός συμβολής του συνολικού πλάτους C_n θα μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το χρόνο και θα έχουμε ένα πρότυπο από διακροτήματα, όπου οι κορυφές αυτών των διακροτημάτων (η θέση που η τιμή του $|C(x_n)|^2$ είναι μεγάλη) θα

μετακινηθούν κατά μήκος του x με την πάροδο του χρόνου, και η μετακίνηση αυτή γίνεται με την λεγομένη και ως ταχύτητα ομάδας.

Η ταχύτητα ομάδας αυτού του κυματοπακέτου δίνεται από τη σχέση:

$$v_{\text{ομάδας}} = \frac{d\omega}{dk} \quad (2-11)$$

Αυτήν την ανάλυση εφαρμόζουμε και εδώ. Μια κατάσταση του ηλεκτρονίου που δεν είναι παρά μια «συμπαγής μάζα» όπου το πλάτος C_n θα μεταβάλλεται στο χώρο όπως το κυματοπακέτο του πιο κάτω σχήματος 2.4.



Σχήμα 2.4 Το πραγματικό μέρος του πλάτους $C(x_n)$ ως συνάρτηση του x για μια επαλληλία αρκετών καταστάσεων παρόμοιας ενέργειας (η απόσταση b είναι πολύ μικρή στην κλίμακα του x που απεικονίζεται) [24]

Και η κατάσταση αυτή του ηλεκτρονίου θα μετακινηθεί κατά μήκος του κρυστάλλου με ταχύτητα v που είναι ίση με:

$$v = \frac{d\omega}{dk} \stackrel{E=\omega\hbar \Rightarrow \omega=E/\hbar}{=} \frac{d}{dk} \left\{ \frac{E}{\hbar} \right\} \stackrel{E=Ak^2b^2}{=} \frac{d}{dk} \left\{ \frac{Ak^2b^2}{\hbar} \right\} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \{ Ak^2b^2 \} = \frac{1}{\hbar} Ab^2 \frac{d}{dk} \{ k^2 \} =$$

$$= \frac{1}{\hbar} Ab^2 2k \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} v = \frac{Ab^2 2k}{\hbar} \quad (2-12) \\ \text{και} \\ k = \frac{\hbar v}{2Ab^2} \quad (2-13) \end{array} \right.$$

Τα ηλεκτρόνια κινούνται με μια ταχύτητα v ανάλογη του κυματαριθμού k . Επίσης λόγω της σχέσης $E = Ak^2b^2$ η ενέργεια E ενός ηλεκτρονίου είναι ανάλογη του τετραγώνου της ταχύτητας του. Άρα αυτό σημαίνει ότι το ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται ως ένα κλασικό σωματίδιο. Άρα η κβαντική ερμηνεία δίνει αποτελέσματα παρόμοια με την κλασική φυσική εφόσον μελετάμε το φαινόμενο από μια αρκετά μακροσκοπική κλίμακα αγνοώντας την λεπτή υφή.

Τώρα κάνουμε το εξής. Γνωρίζουμε ότι:

$$\left. \begin{array}{l} E = Ak^2b^2 \\ k = \frac{\hbar v}{2Ab^2} \end{array} \right\} \Rightarrow E = A \left(\frac{\hbar v}{2Ab^2} \right)^2 b^2 = A \frac{\hbar^2 v^2}{2^2 A^2 b^2 b^2} b^2 = \frac{\hbar^2 v^2}{4Ab^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2Ab^2} \right) v^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} E = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2Ab^2} \right) v^2 \\ \text{το συγκρινω με την εκφραση} \\ E = \frac{1}{2} m_{ev} v^2 \end{array} \right\} \Rightarrow E = \frac{1}{2} m_{ev} v^2 \quad \text{οπου} \quad m_{ev} = \frac{\hbar^2}{2Ab^2}$$

Ο όρος m_{ev} είναι μια σταθερά με μονάδες μάζας. Η επιπρόσθετη «ενέργεια της κίνησης» ενός ηλεκτρονίου σε ένα πακέτο, εξαρτάται από την ταχύτητα με τον ίδιο τρόπο που συμβαίνει για ένα κλασικό σωματίδιο. Αυτή η σταθερά m_{ev} καλείται ενεργός μάζα.

Επίσης μπορούμε να γράψουμε ότι:

$$m_{ev} v = \hbar k$$

Και αν διαλέξουμε το γινόμενο $m_{ev} v$ ως «ορμή» αυτή συσχετίζεται με τον κυματικό αριθμό k με τον τρόπο που περιγράψαμε πιο πάνω για ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Και όπως μας λέει ο Feynman:

«Η ενεργός αυτή μάζα m_{ev} δεν είναι η πραγματική μάζα του ηλεκτρονίου. Μπορεί να είναι πολύ διαφορετική αν και στους πραγματικούς κρυστάλλους είναι της ίδιας τάξης μεγέθους και πιο συγκεκριμένα 2 έως 20 φορές η μάζα του ηλεκτρονίου στον ελεύθερο χώρο.»

Και αυτή τη δήλωση του για την ενεργό μάζα του ηλεκτρονίου θα πρέπει να την εξετάσουμε πιο προσεκτικά.

2.1.8

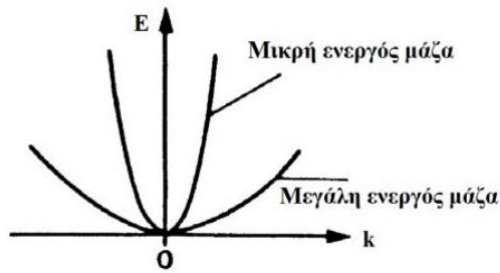
Ενεργός μάζα ηλεκτρονίου

Μία από τις πιο περίεργες έννοιες που θα δούμε, που προβλέπεται από το σχεδόν ελεύθερο μοντέλο ηλεκτρονίων, είναι αυτή της «ενεργού μάζας». Θα διαπιστώσουμε ότι η ενεργός μάζα ενός ηλεκτρονίου σε κρύσταλλο δεν είναι η ίδια με τη μάζα ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου. Το περιοδικό δυναμικό του κρυστάλλου αλλάζει αρκετά δραματικά τον τρόπο με τον οποίο συμπεριφέρονται τα ηλεκτρόνια. [10]

Καταρχάς η ενεργός μάζα ενός ηλεκτρονίου είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την καμπυλότητα του διαγράμματος διασποράς $E-k$ μιας ενεργειακής ζώνης. Στα σημεία

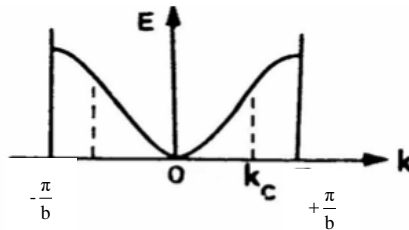
όπου η καμπυλότητα είναι μεγάλη -μεγάλη τιμή για την παράγωγο $\frac{d^2 E(k)}{dk^2}$ για

μονοδιάστατο υλικό- η ενεργός μάζα είναι μικρή, ενώ αντίθετα μικρή καμπυλότητα δείχνει μεγάλη ενεργό μάζα, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 2.5.

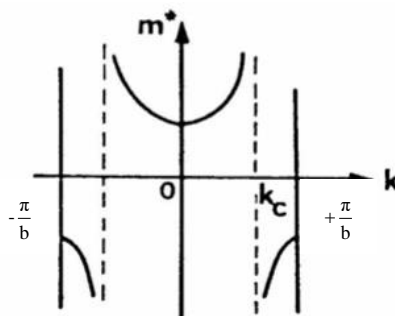


Σχήμα 2.5 Η ενεργός μάζα είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την καμπυλότητα της ενεργειακής ζώνης [21]

Επίσης στα σχήματα 2.6 και 2.7 έχουμε τα γραφήματα μιας αντιπροσωπευτικής μεταβολής της ενέργειας και της ενεργού μάζας σε σχέση με τον κυματαριθμό k για μονοδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα:



Σχήμα 2.6 Ενεργειακό διάγραμμα E-k μιας ενεργειακής ζώνης σε μια διάσταση [21]



Σχήμα 2.7 Ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου ως συνάρτηση του διανύσματος κύματος για μονοδιάστατο κρυσταλλικό υλικό [21]

Σε τρεις διαστάσεις η ενεργός μάζα θα είναι ταυνοστής. Πρέπει να τονίσουμε ότι η χρήση της ενεργού μάζας στις διαφορετικές περιπτώσεις, όπως α) για τον υπολογισμό της πυκνότητας των καταστάσεων στις ταινίες ή β) σε υπολογισμούς μεταφοράς των φορέων κάτω από την επίδραση πεδίων (π.χ. ηλεκτρική αγωγιμότητα) ή κλίσεων στην συγκέντρωσή τους, απαιτεί διαφορετικό υπολογισμό του μέσου όρου της ενεργού μάζας και επομένως σε διαφορετικές τιμές της ενεργού μάζας των φορέων, δηλαδή των ηλεκτρονίων και των οπών.

Έτσι, η ενεργός μάζα που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς για την πυκνότητα των καταστάσεων, είναι διαφορετική από την ενεργό μάζα που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς για τη μέση ταχύτητα, ευκινησία, ταχύτητα ολίσθησης, αγωγιμότητα και γενικά για την κίνηση φορέων. Αυτό γιατί η συμμετοχή των διαφόρων διευθύνσεων και κυματικών αριθμών είναι διαφορετική.

Η ενεργός μάζα είναι ένας σημαντικός παράγοντας στις ιδιότητες των ημιαγωγών (ταχύτητα ηλεκτρονίων, αγωγιμότητα, οπτικές ιδιότητες κ.α.) και επομένως στη λειτουργία πολλών ημιαγωγικών διατάξεων, όπως η ταχύτητα ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και η απόδοση φωτοβολταϊκών στοιχείων. [21]

Τώρα αυτό που πρέπει να εξηγήσουμε είναι ο τύπος για την ενεργό μάζα του Feynman:

$$m_{ev} = \frac{p}{v} = \frac{\hbar k}{v} = \frac{\hbar^2}{2Ab^2}$$

Καταρχάς η ανάλυση για τις διαστάσεις μας δίνει το σωστό αποτέλεσμα:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2Ab^2} \right] = \frac{N^2 \cdot m^2 \cdot s^2}{N \cdot m \cdot m^2} = N \frac{s^2}{m} = Kg$$

Είναι επίσης λογικό ότι η ενεργός μάζα m_{ev} είναι αντιστρόφως ανάλογη με το πλάτος A . Εάν το πλάτος για να πάει ένα ηλεκτρόνιο από το ένα άτομο στο άλλο είναι μεγάλο - επειδή το ηλεκτρόνιο είναι πολύ χαλαρά συνδεδεμένο με το ιοντικό άτομο, οπότε το τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού είναι πολύ χαμηλό - τότε η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου φαίνεται να είναι μικρή. Ισχύει και το αντίστροφο, φυσικά.

Αλλά τι γίνεται με τον παράγοντα b^2 ; Υπάρχει στην σχέση επειδή $x_n = n \cdot b$ και, όταν το αντικαθιστούμε στο αναφερόμενο σύνολο των εξισώσεων του Hamilton, μας δίνει όπως είδαμε μια σχέση για την ενέργεια E και επομένως, για την ενεργό μάζα m_{ev} , που είναι αυτή που μόλις γράψαμε:

$$m_{ev} = \frac{\hbar^2}{2Ab^2}$$

Το b είναι η (γραμμική) απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών ατόμων όπου θα ισχύει ότι $x_{n+1} = x_n + b$ και το x_0 ορίζεται ως $x_0 = 0$. Για να είμαστε ακριβείς, μας δίνει την σχέση που φαίνεται στο Σχήμα 2.3:

$$E = E_0 - 2A \cos(kb)$$

Τι είναι το E_0 ; Είναι η μέση ενεργειακή στάθμη της μέγιστης και ελάχιστης τιμής του E . Οι ακριβείς τιμές των E και E_0 εξαρτώνται από κάποιο σημείο αναφοράς για την ενέργεια (δηλαδή η στάθμη της μηδενικής ενέργειας), αλλά το ίδιο το E_0 είναι απλώς η μέση τιμή μεταξύ των ενεργειακών σταθμών $E_0 + 2A$ και $E_0 - 2A$.

Τώρα πώς βγάλαμε αυτήν την σχέση της ενεργού μάζας m_{ev} από τον τύπο της ενέργειας; Ο Feynman το καταφέρνει ως εξής:

- Με τη χρήση της προσέγγισης μικρής γωνίας για τον συντελεστή Συνημίτονο:

$$\cos \theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$$

- Επιλέγοντας το $E_0 - 2A$ ως το μηδέν της ενέργειας (ή, ισοδύναμά ορίζοντας ως E_0 από την ισότητα $E_0 = 2A$). Ο παραπάνω τύπος στη συνέχεια απλοποιείται αποτελεσματικά στην σχέση:

$$E = E_0 - 2A \left(1 - \frac{k^2 b^2}{2} \right) = E_0 - 2A + Ak^2 b^2 = Ak^2 b^2$$

Ας δούμε και τη δεύτερη υπόθεση. Τι είναι αυτή η ενέργεια E ; Είναι η επιπλέον ενέργεια που παίρνει ένα ηλεκτρόνιο καθώς κινείται μέσω του πλέγματος. Η ενέργεια πρέπει, ως εκ τούτου, να είναι κινητική (σε αντίθεση με τη δυναμική) και μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αποτελεσματικά τον μη σχετικιστικό τύπο ως μια εξαιρετική προσέγγιση, επειδή γνωρίζουμε ότι αυτές οι ταχύτητες μετατόπισης είναι μη σχετικιστικές. Μιλάμε για ταχύτητα σε χιλιοστό το δευτερόλεπτο ή ακόμα λιγότερο. Αυτό μπορεί να είναι εκπληκτικό, αλλά σημαίνει ότι το ηλεκτρικό σήμα μεταδίδεται ακαριαία με την ταχύτητα του φωτός, αλλά τα ηλεκτρόνια στο ίδιο το πλέγμα καλύπτουν μόνο πολύ μικρές αποστάσεις.

Επομένως, το E είναι αποτελεσματικά ίσο με $E = \frac{mv^2}{2}$, και μπορούμε τώρα να

κατανοήσουμε επίσης την επιλογή του Feynman για την μηδενική στάθμη της ενέργειας: όταν $v = 0$, η ενέργεια E θα είναι μηδέν. Άρα, η ελάχιστη τιμή για την ενέργεια E πρέπει να είναι μηδέν. Επομένως, αυτό δεν είναι απλώς μια τυχαία υπόθεση αλλά αναπόσπαστο μέρος της πραγματικότητας αυτού που διαμορφώνουμε εδώ ως ένα αποδεκτό θεωρητικό μοντέλο.

Ας ξαναελέγξουμε τη λογική των εξισώσεων:

$$E = \frac{m_{ev} v^2}{2} = Ak^2 b^2 \quad \text{και} \quad p = \hbar k = m_{ev} v$$

$$m_{ev} v = \hbar k \Leftrightarrow \frac{2Ak^2 b^2}{v} = m_{ev} v \Leftrightarrow Ak^2 b^2 = E = \frac{m_{ev} v^2}{2}$$

Η λογική είναι εντάξει, αλλά ακόμα δεν έχουμε αυτόν τον τύπο για την ενεργό μάζα, επειδή δεν έχουμε ούτε τύπο για την ταχύτητα v . Σε αυτό το σημείο, η ρεαλιστική ερμηνεία της κβαντικής μηχανικής διαφέρει πάλι από αυτήν του Feynman. Ο Feynman υπολογίζει την ταχύτητα v εφαρμόζοντας όπως είδαμε τον τύπο για την ταχύτητα ομάδας ενός κυματοπακέτου:

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d\left(\frac{E}{\hbar}\right)}{dk} = \frac{d(Ak^2 b^2)}{\hbar dk} = \frac{2k^2 b^2}{\hbar} k$$

Ο ίδιος ο Feynman φαίνεται να παραδέχεται ότι υπάρχει ένα πρόβλημα εδώ: «Μην ξεχνάτε ότι η ενεργός μάζα δεν έχει καμία σχέση με την πραγματική μάζα ενός ηλεκτρονίου. Μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική - αν και σε πραγματικούς κρυστάλλους συμβαίνει συχνά να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, περίπου 2 έως 20 φορές την μάζα του ηλεκτρονίου στον ελεύθερο χώρο.»

2.2

Διάδοση σε Τρισδιάστατο Πλέγμα

Θα προχωρήσουμε τώρα στην ανάλυση της διάδοσης ενός ηλεκτρονίου μέσα από ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Έστω ότι έχουμε ένα ορθογώνιο πλέγμα ατόμων που απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις a, b και c για τις τρεις διαστάσεις. Κατόπιν στην ανάλυση θα κάνουμε μια απλούστευση θεωρώντας ένα κυβικό πλέγμα με τις αποστάσεις αυτές ίσες μεταξύ τους.

Υποθέτουμε πως το πλάτος άλματος του ηλεκτρονίου σε κάποιο γειτονικό άτομο μέσα στο κρυσταλλικό αυτό πλέγμα είναι ίσο με:

- $\frac{iA_x}{\hbar}$ για την διεύθυνση x
- $\frac{iA_y}{\hbar}$ για την διεύθυνση y
- $\frac{iA_z}{\hbar}$ για την διεύθυνση z

Για να περιγράψουμε τις βασικές καταστάσεις θα πούμε ότι μια βασική κατάσταση είναι αυτή όπου το ηλεκτρόνιο βρίσκεται εντοπισμένο σε κάποιο άτομο του οποίου οι θέσεις του είναι οι x, y και z , και άρα η τριάδα (x, y, z) αναφέρεται σε κάποιο από τα σημεία του πλέγματος.

Επιλέγοντας το λοιπόν ως αρχή του συστήματος συντεταγμένων τη θέση κάποιου ατόμου μέσα στο πλέγμα, αυτά τα σημεία θα ανήκουν όλα στις θέσεις:

$$\left\{ \begin{array}{l} x = n_x a \\ y = n_y b \\ z = n_z c \end{array} \right\} \text{ με } n_x, n_y \text{ και } n_z \text{ είναι τρεις οποιοδήποτε ακέραιοι αριθμοί.}$$

Στην ανάλυση που θα κάνουμε, αντί να χρησιμοποιήσουμε δείκτες για να δηλώσουμε αυτά τα σημεία, θα κάνουμε χρήση των συμβόλων x, y και z γνωρίζοντας ότι οι τιμές που παίρνουν είναι μόνο αυτές που αντιστοιχούν στα σημεία του πλέγματος. Άρα η βασική κατάσταση αναπαρίσταται ως $|\text{ηλεκτρόνιο στο } x, y, z\rangle$, ενώ όσο αφορά το πλάτος για κάποιο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην κατάσταση $|\Psi\rangle$ να είναι σε αυτή τη βασική κατάσταση, θα είναι ίσο με:

$$C(x, y, z) = \langle \text{ηλεκτρόνιο στο } x, y, z | \Psi \rangle$$

Αυτά τα πλάτη $C(x, y, z)$ μπορεί να είναι χρονοεξαρτώμενα.

Στηριζόμενοι στις παραδοχές που έχουμε κάνει, οι εξισώσεις του Hamilton θα έχουν την διαφορική μορφή:

$$i\hbar \frac{dC(x, y, z)}{dt} = E_0 C(x, y, z) - A_x C(x+a, y, z) - A_x C(x-a, y, z) - A_y C(x, y+b, z) - A_y C(x, y-b, z) -$$

$$-A_z C(x,y,z+c) - A_z C(x,y,z-c) \quad (2-15)$$

Όπου:

- Το E_0 είναι η ενέργεια που πρέπει να έχει το ηλεκτρόνιο αν δεν μεταβεί σε κάποιο άτομο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα και παραμένει στο άτομο που είναι στη θέση (x,y,z) .
- Το A_x στους όρους $A_x C(x+a,y,z)$ και $A_x C(x-a,y,z)$ αναπαριστά το πλάτος ανά μονάδα χρόνου για την μετάβαση του ηλεκτρονίου στο άτομο που είναι στη θέση (x,y,z) από την θέση $(x+a,y,z)$ ή από την θέση $(x-a,y,z)$.
- Το A_y στους όρους $A_y C(x,y+b,z)$ και $A_y C(x,y-b,z)$ αναπαριστά το πλάτος ανά μονάδα χρόνου για την μετάβαση του ηλεκτρονίου στο άτομο που είναι στη θέση (x,y,z) από την θέση $(x,y+b,z)$ ή από την θέση $(x,y-b,z)$.
- Το A_z στους όρους $A_z C(x,y,z+c)$ και $A_z C(x,y,z-c)$ αναπαριστά το πλάτος ανά μονάδα χρόνου για την μετάβαση του ηλεκτρονίου στο άτομο που είναι στη θέση (x,y,z) από την θέση $(x,y,z+c)$ ή από την θέση $(x,y,z-c)$.

Τα πλάτη A_x , A_y και A_z υποθέτουμε ότι είναι χρονικά ανεξάρτητες σταθερές. Θα πρέπει να βρούμε μια στάσιμη κατάσταση στην οποία όλα τα πλάτη C να μεταβάλλονται χρονικά με τον ίδιο τρόπο.

Θεωρούμε εκθετική λύση που έχει την μορφή:

$$C(x,y,z) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2-16)$$

Όπου $\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z}$ και το πλάτος C μεταβάλλεται ως ένα μιγαδικό κύμα στις τρεις διαστάσεις που μετακινείται κατά την διεύθυνση του κυματικού αριθμού \vec{k} και με τιμή το μέτρο του κυματαριθμού που είναι ίσο με:

$$|\vec{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

Αυτή η λύση θα ικανοποιεί την διαφορική εξίσωση. Θα βρούμε την παράμετρο E αντικαθιστώντας την σχέση (2-16) στην (2-15) και θα έχουμε:

$$\begin{aligned} (2-15) &\Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} \left\{ e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right\} = E_0 e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - A_x e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x(x+\alpha) + k_y y + k_z z)} - A_x e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x(x-\alpha) + k_y y + k_z z)} - \\ &- A_y e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x x + k_y(y+b) + k_z z)} - A_y e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x x + k_y(y-b) + k_z z)} - \\ &- A_z e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x x + k_y y + k_z(z+c))} - A_z e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x x + k_y y + k_z(z-c))} \Rightarrow \\ &\Rightarrow i\hbar(-i\frac{E}{\hbar}) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = E_0 e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - A_x e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x x + k_x \alpha + k_y y + k_z z)} - \\ &- A_x e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x x - k_x \alpha + k_y y + k_z z)} - A_y e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x x + k_y y + k_y b + k_z z)} - A_y e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{i(k_x x + k_y y - k_y b + k_z z)} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -A_z e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z + k_z c)} - A_z e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - k_z c)} \Rightarrow \\
 & \Rightarrow E e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = E_0 e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - A_x e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{ik_x \alpha} - A_x e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-ik_x \alpha} - \\
 & -A_y e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{ik_y b} - A_y e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-ik_y b} - A_z e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{ik_z c} - A_z e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-ik_z c} \Rightarrow \\
 & \Rightarrow E = E_0 - A_x e^{ik_x \alpha} - A_x e^{-ik_x \alpha} - A_y e^{ik_y b} - A_y e^{-ik_y b} - \\
 & -A_z e^{ik_z c} - A_z e^{-ik_z c} = E_0 - A_x (e^{ik_x \alpha} + e^{-ik_x \alpha}) - A_y (e^{ik_y b} + e^{-ik_y b}) - \\
 & -A_z (e^{ik_z c} + e^{-ik_z c}) \Rightarrow \\
 & \left. \begin{aligned} & (\text{αλλα ξερουμε οτι } \left\{ \begin{aligned} & e^{ix} = \cos x + i \sin x \\ & e^{-ix} = \cos x - i \sin x \end{aligned} \right\} \Rightarrow e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x) \end{aligned} \right\} \\
 & \Rightarrow \boxed{E = E_0 - 2A_x \cos(k_x \alpha) - 2A_y \cos(k_y b) - 2A_z \cos(k_z c)} \quad (2-17)
 \end{aligned}$$

Αυτή η σχέση που βρήκαμε μας δείχνει πως η ενέργεια E συσχετίζεται με τις παραμέτρους K_x , K_y , K_z . Άρα η ενέργεια E εξαρτάται από τους τρεις κυματικούς αριθμούς K_x , K_y , K_z οι οποίοι αποτελούν τις συνιστώσες του τρισδιάστατου κυματαριθμού $\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z}$

Η ενέργεια που συσχετίζεται με αυτές τις στάσιμες καταστάσεις, εξαρτάται από τις τρεις συνιστώσες του κυματαριθμού \vec{k} με τον τρόπο που μας δείχνει η σχέση (2-17) Η φύση της μεταβολής της ενέργειας E με το κυματικό διάνυσμα \vec{k} εξαρτάται από τα σχετικά πρόσημα και τα μέτρα των παραμέτρων A_x , A_y και A_z . Εάν αυτοί οι τρεις αριθμοί είναι όλοι θετικοί και ενδιαφερόμαστε για μικρές τιμές του k , η πιο πάνω εξάρτηση είναι σχετικά απλή.

Μπορούμε να κάνουμε πάλι τις προσεγγίσεις μικρής γωνίας και να έχουμε:

$$\left\{ \begin{aligned} & \cos(k_x \alpha) \approx 1 - \frac{k_x^2 \alpha^2}{2} \\ & \cos(k_y b) \approx 1 - \frac{k_y^2 b^2}{2} \\ & \cos(k_z c) \approx 1 - \frac{k_z^2 c^2}{2} \end{aligned} \right\} \quad (2-18)$$

Οπότε θα πάρουμε έναν πιο απλοποιημένο τύπο για την ενέργεια:

$$\begin{aligned}
 (2-17) \stackrel{(2-18)}{\Rightarrow} E &= E_0 - 2A_x \left(1 - \frac{k_x^2 a^2}{2}\right) - 2A_y \left(1 - \frac{k_y^2 b^2}{2}\right) - 2A_z \left(1 - \frac{k_z^2 c^2}{2}\right) \Rightarrow \\
 &\Rightarrow E = E_0 - 2A_x + A_x k_x^2 a^2 - 2A_y + A_y k_y^2 b^2 - 2A_z + A_z k_z^2 c^2 \Rightarrow \\
 &\Rightarrow E = (E_0 - 2A_x - 2A_y - 2A_z) + A_x k_x^2 a^2 + A_y k_y^2 b^2 + A_z k_z^2 c^2 \Rightarrow \\
 &\quad (\text{το } E_{\min} = (E_0 - 2A_x - 2A_y - 2A_z)) \\
 &\Rightarrow \boxed{E = E_{\min} + A_x k_x^2 a^2 + A_y k_y^2 b^2 + A_z k_z^2 c^2} \Rightarrow
 \end{aligned}$$

Αλλά για ένα απλό κυβικό πλέγμα έχουμε ότι $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = b = c \\ A_x = A_y = A_z = A \end{array} \right\}$

Όπου α είναι η σταθερά πλέγματος, και τα A_x , A_y και A_z θα είναι ίσα μεταξύ τους π.χ την τιμή A , και άρα θα έχουμε ότι:

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow E &= E_{\min} + A k_x^2 a^2 + A k_y^2 a^2 + A k_z^2 a^2 = E_{\min} + A a^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \Rightarrow \\
 &\quad (\text{αλλά } k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E = E_{\min} + A a^2 k^2 \quad (2-19)$$

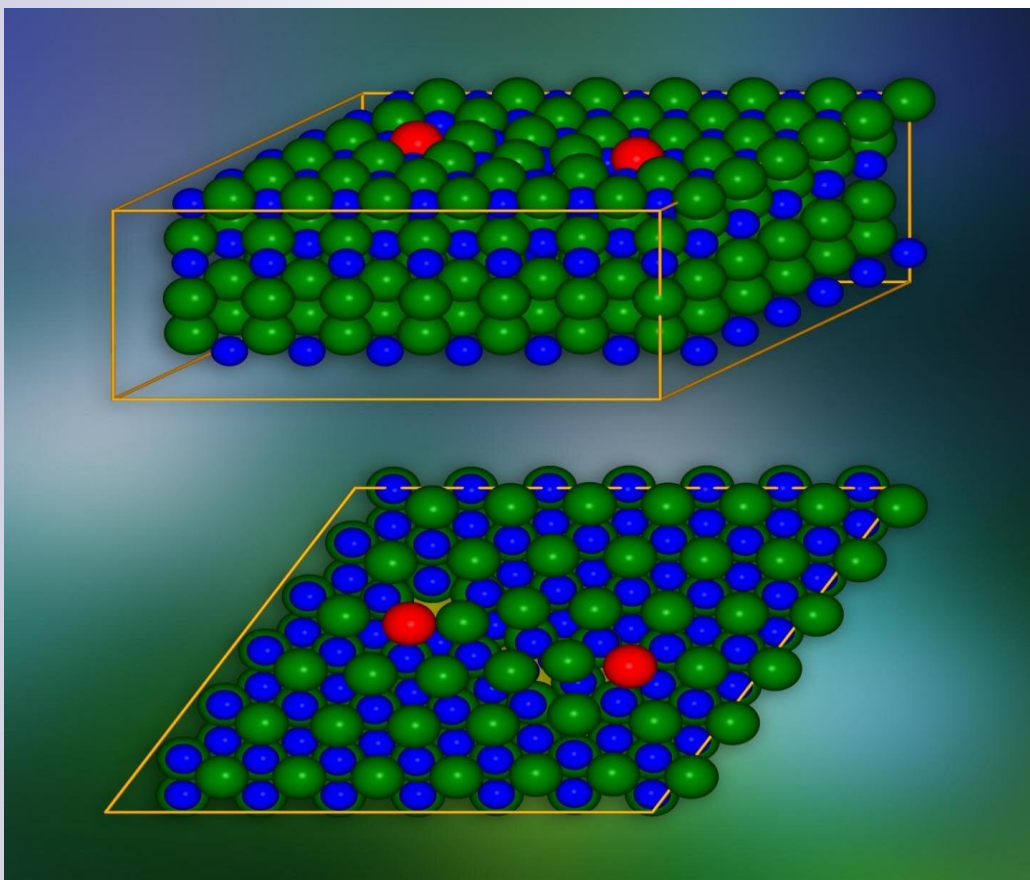
Αυτή η σχέση είναι παρόμοια με την σχέση (2-10) και συμπεραίνουμε και εδώ ότι ένα πακέτο ηλεκτρονίων στις τρεις διαστάσεις – το οποίο δημιουργείται από την επαλληλία πολλών καταστάσεων με ίδιες σχεδόν ενέργειες – κινείται ως ένα κλασικό σωματίδιο που χαρακτηρίζεται από κάποια ενεργό μάζα.

Αν έχουμε κρύσταλλο χαμηλότερης συμμετρίας από την κυβική – η ακόμα και σε έναν κυβικό κρύσταλλο που η κατάσταση του ηλεκτρονίου σε κάθε άτομο δεν είναι συμμετρική – οι τρεις συντελεστές A_x , A_y και A_z θα είναι διαφορετικοί μεταξύ τους. Άρα η “ενεργός μάζα” ενός ηλεκτρονίου που είναι εντοπισμένο σε μια μικρή περιοχή, θα εξαρτάται από τη διεύθυνση της κίνησης του.

Το ηλεκτρόνιο θα μπορούσε να χαρακτηρίζεται από μια διαφορετική αδράνεια για την κίνηση κατά τη διεύθυνση x σε σχέση με την κίνηση κατά την διεύθυνση y .

Κεφάλαιο Τρίτο

Σκέδαση από Ατέλειες Πλέγματος



[32]

Σε αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε την περίπτωση κίνησης ενός ηλεκτρονίου μέσα σε έναν πραγματικό κρύσταλλο ο οποίος δεν είναι τέλειος. Θα δούμε τις ατέλειες μέσα σε έναν κρύσταλλο και πώς αυτές επιδρούν στην αγωγιμότητα των ημιαγωγικών υλικών.

3.1

Κρυσταλλικές Ατέλειες

Τα κρυσταλλικά πλέγματα που έχουμε περιγράψει μέχρι στιγμής, αντιπροσωπεύουν ένα εξιδανικευμένο και απλοποιημένο σύστημα το οποίο χρησιμοποιείται για την κατανόηση της συμπεριφοράς των στερεών.

Στην πραγματικότητα όμως γνωρίζουμε ότι οι κρύσταλλοι περιέχουν έναν μεγάλο αριθμό ατελειών - άνω των 10^4 ανά mg - που περιλαμβάνουν από μεταβλητές ποσότητες προσμίξεων μέχρι άτομα ή και ιόντα τα οποία λείπουν ή έχουν τοποθετηθεί σε λάθος θέση. Αυτές οι κρυσταλλικές ατέλειες εμφανίζονται για τρεις βασικούς λόγους:

1. Είναι πρακτικά αδύνατο να έχουμε την οποιαδήποτε ουσία σε μια πλήρως καθαρή μορφή χωρίς κάποιο ποσοστό προσμίξεων μέσα σε αυτήν.
2. Ακόμα και στην περίπτωση που θα είχαμε εξασφαλίσει μια ουσία σε επίπεδο καθαρότητας 100 %, ο σχηματισμός ενός τέλειου κρυσταλλικού σώματος θα απαιτούσε την διαδικασία της πολύ αργής ψύξης της ουσίας, έτσι ώστε τα άτομα, τα ιόντα ή τα μόρια να τοποθετηθούν στις κατάλληλες θέσεις. Αυτή όμως η μέθοδος της ψύξης συνήθως έχει ως αποτέλεσμα ένα ή περισσότερα άτομα, ιόντα, ή μόρια να παγιδευτούν στη λάθος τοποθεσία μέσα σε ένα πλέγμα ή σε περιοχές όπου τέμνονται χωριστά δύο πλέγματα.
3. Η εφαρμογή σε έναν κρύσταλλο μιας εξωτερικής τάσης όπως για παράδειγμα ένα χτύπημα σφυριού, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την κίνηση των μικροσκοπικών περιοχών του πλέγματος σε σχέση με τα υπόλοιπα, με αποτέλεσμα την ατελή ευθυγράμμιση. [25]

Επίσης, οι ιδιότητες ορισμένων υλικών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία ατελειών. Κατά συνέπεια, είναι σημαντικό να έχουμε γνώση σχετικά με τους τύπους ατελειών που υπάρχουν και πώς ακριβώς επιδρούν στην συμπεριφορά των υλικών. Για παράδειγμα, οι μηχανικές ιδιότητες των καθαρών μετάλλων παρουσιάζουν σημαντικές αλλαγές όταν βρίσκονται σε μορφή κάποιου κράματος (δηλαδή, όταν προστίθενται άτομα προσμίξεων) όπως για παράδειγμα, ο ορείχαλκος (70% χαλκός - 30% ψευδάργυρος) που είναι πολύ πιο σκληρός και ισχυρότερος από τον καθαρό χαλκό.

Επίσης, οι μικροηλεκτρονικές συσκευές ολοκληρωμένου κυκλώματος που βρίσκονται στους υπολογιστές μας, τις αριθμομηχανές και τις οικιακές συσκευές λειτουργούν λόγω των πολύ ελεγχόμενων συγκεντρώσεων συγκεκριμένων προσμίξεων που ενσωματώνονται σε μικρές, εντοπισμένες περιοχές ημιαγωγικών υλικών. [7]

3.1.1

Είδη ατελειών της κρυσταλλικής δομής

Τα κρυσταλλικά υλικά περιέχουν στην δομή τους έναν μεγάλο αριθμό ατελειών οι οποίες ανάλογα με το σχήμα και την γεωμετρία που παρουσιάζουν ταξινομούνται σε:

- Ατέλειες σημείου ή μηδενικής διάστασης.
- Ατέλειες γραμμής ή γραμμικές ατέλειες.
- Ατέλειες επιπέδου.

3.1.2

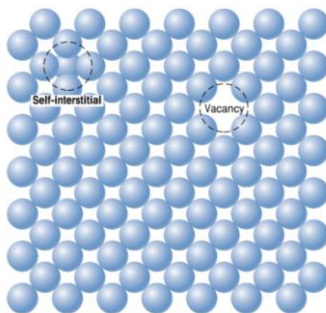
Σημειακές Ατέλειες ή ατέλειες μηδενικής διάστασης

Ως σημειακή ατέλεια θεωρούμε το οποιοδήποτε πλεγματικό σημείο μέσα στον κρύσταλλο το οποίο δεν είναι κατειλημένο από το κατάλληλο ιόν ή άτομο που απαιτείται έτσι ώστε να διατηρηθεί η περιοδικότητα του κρυστάλλου σε μεγάλη κλίμακα. [26]

Αυτές οι κρυσταλλικές ατέλειες μπορεί να είναι:

- Πλεγματικό κενό ή οπή
Πρόκειται για μια πλεγματική θέση στην οποία εκλείπει το άτομο που θα έπρεπε φυσιολογικά να την καταλαμβάνει.
- Παρεμβολή
Οφείλεται στην κατάληψη μιας παραπλεγματικής θέσης από κάποιο άτομο. Εδώ διακρίνουμε τις περιπτώσεις της αυτοπαραμβολής, όπου έχουμε κατάληψη παραπλεγματικής θέσης από άτομο μητρικής δομής, και της ετεροπαραμβολής όπου η παραπλεγματική θέση καταλαμβάνεται από ένα ξένο άτομο. [4]
Άρα αφορά σε άτομα που βρίσκονται σε θέσεις που κανονικά θα έπρεπε να είναι κατειλημένες από άτομά άλλου είδους, και συναντώνται μόνο στα ομοιοπολικά κεραμικά, όπου τα άτομα δεν είναι φορτισμένα. [26]
- Αντικατάσταση
Πρόκειται για κατάληψη πλεγματικής θέσης από ξένο άτομο.

Στο πιο κάτω σχήμα 3.1 φαίνονται σχηματικά κάποιες σημειακές κρυσταλλικές ατέλειες.



Σχήμα 3.1 Δισδιάστατη αναπαράσταση μιας κενής θέσης και μιας αυτοπαραμβολής [7]

Επίσης υπάρχουν και οι ακόλουθες ηλεκτρονικές ατέλειες:

- ❖ Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, δηλαδή τα ηλεκτρόνια εκείνα που βρίσκονται στην ζώνη αγωγιμότητας του κρυστάλλου.
- ❖ Οι οπές, οι οποίες θεωρούνται ως θετικά, κινούμενα φορτία που επίσης υπάρχουν στην ζώνη αγωγιμότητας των κρυστάλλων. [7]

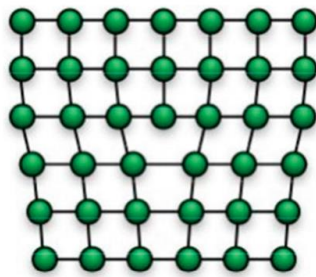
3.1.3

Ατέλειες γραμμής, η γραμμικές ατέλειες

Ως ατέλειες γραμμής θεωρούμε τις εξαρθρώσεις οι οποίες διαστρεβλώνουν το κρυσταλλικό πλέγμα γύρω από μία γραμμή. [26]

Οφείλονται στην ατελή ανάπτυξη των διάφορων κρυσταλλικών επίπεδων του πλέγματος, και διακρίνονται σε εξάρμωση ακμής και ελικοειδείς εξαρμώσεις.

Για παράδειγμα, οι εξαρμώσεις ακμής μπορούν να περιγραφούν ως ένα επιπλέον επίπεδο ατόμων που εισάγεται στο κρυσταλλικό πλέγμα, προκαλώντας την εισαγωγή ενός εντοπισμένου στελέχους στο πλέγμα, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. [12]



Σχήμα 3.2 Απεικόνιση μιας εξαρμωσης ακμής [12]

3.1.4

Ατέλειες επιπέδου

Λέμε τις ατέλειες που εντοπίζονται πάνω στις επιφάνειες πολυκρυσταλλικών υλικών, οι οποίες διαχωρίζουν κόκκους ή ολόκληρες περιοχές διαφορετικού προσανατολισμού και περιλαμβάνουν όρια κόκκων και δίδυμα όρια.

Οι ατέλειες αυτές αναφέρονται σε ανωμαλίες στο κρυσταλλικό πλέγμα που εμφανίζονται κατά μήκος μιας επίπεδης επιφάνειας του κρυστάλλου. Αυτά μπορεί να οφείλονται σε εσωτερικό σφάλμα στην κρυσταλλική δομή, ή στις διασυνδέσεις μεταξύ δύο διαφορετικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων των διεπαφών με διαφορετικές φάσεις του υλικού. [26]

3.2

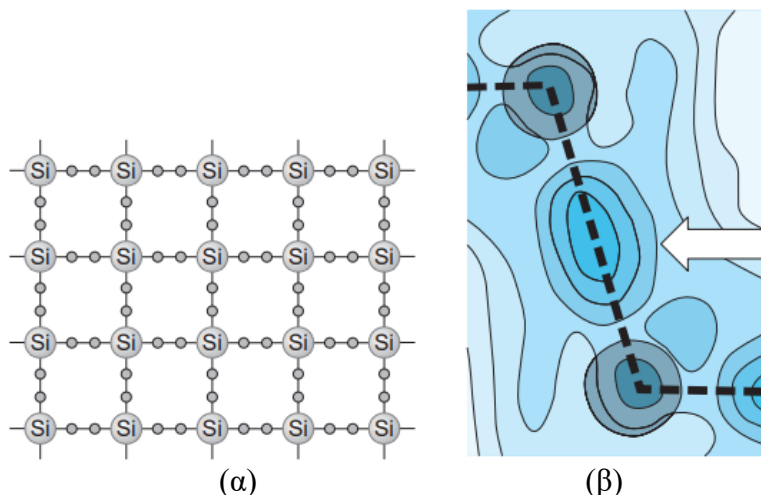
Ημιαγωγοί Προσμίξεων

Στην μικροηλεκτρονική χρησιμοποιούνται ημιαγωγοί προσμίξεων για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων, όπως είναι οι δίοδοι και τα τρανζίστορ. Αυτοί οι ημιαγωγοί δημιουργούνται μέσω της ελεγχόμενης προσθήκης προσμίξεων στον κρύσταλλο των ενδογενών καθαρών ημιαγωγών, με την διαδικασία αυτή να καλείται νόθευση, ή εμπλουτισμός. [17]

Προκειμένου είτε να αυξήσουμε τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων είτε να αυξήσουμε τον αριθμό των κενών θέσεων σε ενεργειακές στάθμες όπου μπορεί να κινηθεί ένα ηλεκτρόνιο, πρέπει να αντικαταστήσουμε μερικά από τα άτομα του ενδογενούς κρυστάλλου του ημιαγωγού με άλλα άτομα στοιχείων που ονομάζονται προσμίξεις, τα οποία δεν έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους στην εξωτερική στοιβάδα. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται εμπλουτισμός ή νόθευση και οδηγεί σε έναν εξωγενή ημιαγωγό.

Η συγκέντρωση τέτοιων προσμίξεων που συνήθως εισάγονται σε έναν ημιαγωγό είναι στην περιοχή των 10^{15} - 10^{19} cm^{-3} , η οποία είναι χαμηλή σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των ατόμων σε έναν κρύσταλλο (συνήθως $\sim 10^{22}$ cm^{-3}). Υπάρχουν δύο τύποι νόθευσης, ο n-τύπος και p-τύπος, ανάλογα με τη φύση της πρόσμιξης, η οποία μπορεί να εισαχθεί σκόπιμα ή ακούσια κατά τη σύνθεση του κρυστάλλου του ημιαγωγού. [12]

Η δομή του πλέγματος ενός καθαρού κρυστάλλου πυριτίου φαίνεται στο σχήμα 3.3(α), ενώ στο σχήμα 3.3(β) φαίνεται η πυκνότητα των ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων πυριτίου.



Σχήμα 3.3 (α) Μια δισδιάστατη σχηματική απεικόνιση του στερεού πυριτίου. Κάθε άτομο σχηματίζει έναν ομοιοπολικό δεσμό με τέσσερα γειτονικά άτομα, μοιράζοντας ένα από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους. (β) Μέτρηση μέσω της σκέδασης ακτίνων X της πυκνότητας ηλεκτρονίων κοντά σε δύο άτομα σε κρύσταλλο πυριτίου. Το βέλος δείχνει την υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού. [19]

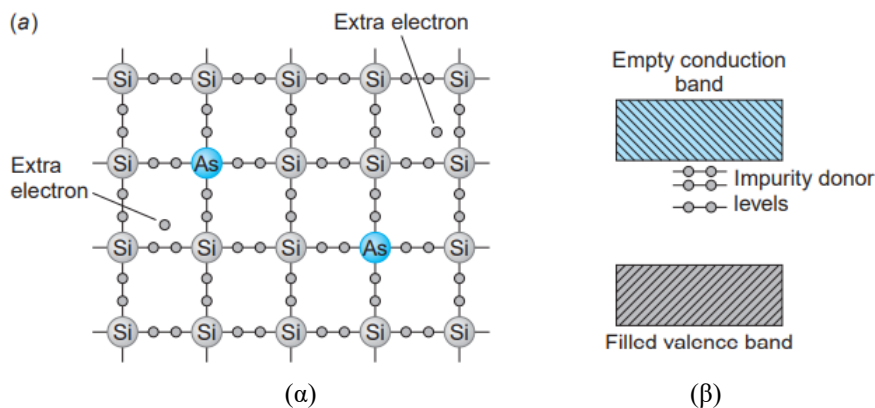
Η καθαρότητα ενός ημιαγωγού είναι πολύ σημαντική και η ελεγχόμενη νόθευση χρησιμοποιείται για τη μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Όπως θα δούμε, προστίθενται προσμίξεις δότη για την αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων και δέκτη για την αύξηση του αριθμού των οπών (που προκαλούνται από την απουσία ηλεκτρονίων σε καταστάσεις που συνήθως καταλαμβάνουν ηλεκτρόνια - και αυτές οι οπές δρουν ως θετικά φορτία).

Οι δότες είναι προσμίξεις που ιονίζονται θετικά, συνεισφέροντας ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ οι δέκτες ιονίζονται αρνητικά με την αποδοχή ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους. [27]

3.2.1 Ημιαγωγοί Προσμίξεων Τύπου n

Οι δότες πρόκειται για άτομα προσμίξεων που μέσα στον στερεό κρύσταλλο ιονίζονται εύκολα και παρέχουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ενδογενούς κρυστάλλου. Στους ημιαγωγούς της ομάδας IV, όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο, οποιοδήποτε στοιχείο από την ομάδα V του περιοδικού πίνακα, όπως φωσφόρος ή αρσενικό, δρα ως δότης. [22]

Στο σχήμα 3.4(α) έχουμε μια απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του πυριτίου με πρόσμιξη μιας μικρής ποσότητας ατόμων του στοιχείου αρσενικού, έτσι ώστε τα άτομα αρσενικού να αντικαθιστούν μερικά από τα άτομα πυριτίου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το αρσενικό έχει πέντε ηλεκτρόνια σθένους στην ηλεκτρονική στοιβάδα με κβαντικό αριθμό $n = 4$, ενώ το πυρίτιο έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στην ηλεκτρονική στοιβάδα με κβαντικό αριθμό $n = 3$.



Σχήμα 3.4 (α) Μια διδιάστατη σχηματική απεικόνιση του πυριτίου με πρόσμιξη με άτομα αρσενικού. Επειδή το αρσενικό έχει πέντε ηλεκτρόνια σθένους, υπάρχει ένα επιπλέον χαλαρά συνδεδεμένο ηλεκτρόνιο που μπορεί εύκολα να διεγερθεί και να μεταβεί στη ζώνη αγωγιμότητας, όπου μπορεί να συμβάλει στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. (β) Δομή ζώνης ενός ημιαγωγού τύπου-n όπως πυρίτιο εμπλουτισμένο με αρσενικό. Τα άτομα προσμίξεως παρέχουν πλήρεις ενεργειακές στάθμες που βρίσκονται ακριβώς κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτές οι στάθμες δίνουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. [19]

Από τα πέντε ηλεκτρόνια σθένους του αρσενικού, τα τέσσερα συμμετέχουν σε ομοιοπολικούς δεσμούς με τέσσερα γειτονικά άτομα του πυριτίου, ενώ το πέμπτο ηλεκτρόνιο είναι συνδεδεμένο πολύ χαλαρά με το άτομο.

Αυτό το επιπλέον ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει μια ενεργειακή στάθμη που είναι λίγο πιο χαμηλά από τη ζώνη αγωγιμότητας μέσα στο στερεό και μπορεί να μεταβεί πολύ εύκολα -με ελάχιστη προσφορά ενέργειας- στη ζώνη αγωγιμότητας, και να συμβάλει στην αγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Το πέμπτο ηλεκτρόνιο σθένους του αρσενικού μαζί με τον ιοντικό πυρήνα του σχηματίζουν ένα σύστημα παρόμοιο με αυτό του υδρογόνου.

Η θεωρία Bohr μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των κατά προσέγγιση ενεργειακών σταθμών που διαθέτει αυτό το σύστημα, με την προϋπόθεση ότι θεωρούμε πως είναι ενσωματωμένο στον κρύσταλλο του ημιαγωγού παρά να τον θεωρήσουμε απομονωμένο από άλλα άτομα.

Όταν το άτομο του αρσενικού ιονίζεται χάνοντας το πέμπτο ηλεκτρόνιο, τότε αυτό το ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο να κινείται και να συμμετέχει στην αγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, άρα βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Επομένως αυτές οι στάθμες - που μοιάζουν με τις αντίστοιχες στο άτομο υδρογόνου - βρίσκονται αρκετά κοντά και κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του ενδογενούς ημιαγωγού, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4(β), και ονομάζονται στάθμες δότη επειδή δίνουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του κρυστάλλου χωρίς όμως να αφήνουν αντίστοιχο αριθμό οπών στη ζώνη σθένους του καθαρού ενδογενούς κρυστάλλου.

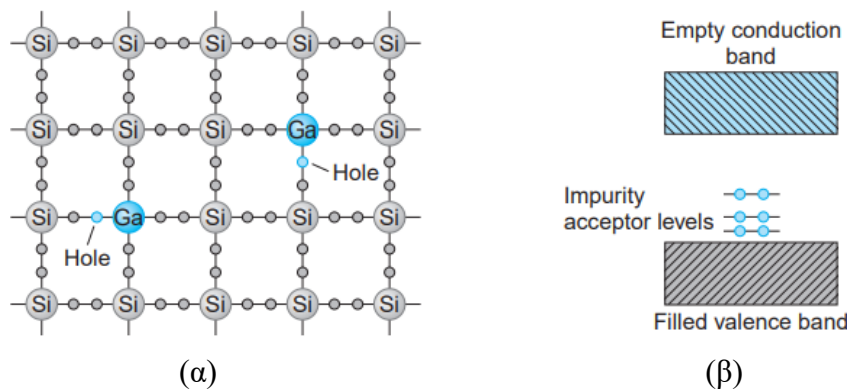
Ένας τέτοιος ημιαγωγός ονομάζεται ημιαγωγός τύπου n επειδή οι φορείς πλειονότητας του ηλεκτρικού φορτίου είναι τα αρνητικά ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας. Η αγωγιμότητα ενός τέτοιου ημιαγωγού μπορεί να ελεγχθεί με την ρύθμιση της προστιθέμενης ποσότητας προσμίξεων ατόμων δότη. Μια μικρή προσθήκη ατόμων του δότη μπορεί να αυξήσει την αγωγιμότητα κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. [23]

3.2.2

Ημιαγωγοί Προσμίξεων Τύπου p

Οι δέκτες πρόκειται για άτομα προσμίξεων που μέσα στο στερεό κρύσταλλο συλλαμβάνουν εύκολα ένα ηλεκτρόνιο, παρέχοντας αποτελεσματικά οπές στη ζώνη σθένους. Για το πυρίτιο και το γερμάνιο, τα στοιχεία της ομάδας III όπως το βόριο και το γάλλιο δρουν ως δέκτες. [22]

Εδώ λοιπόν ο ημιαγωγός προσμίξεως μπορεί να κατασκευαστεί αντικαθιστώντας ένα άτομο πυριτίου στο κρυσταλλικό πλέγμα με ένα άτομο γαλλίου, το οποίο έχει τρία ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους αντί για τέσσερα, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5(α).



Σχήμα 3.5 (α) Δισδιάστατη σχηματική απεικόνιση του πυριτίου εμπλουτισμένου με προσμίξεις ατόμων γαλλίου. Επειδή το γάλλιο έχει μόνο τρία ηλεκτρόνια σθένους, υπάρχει μια οπή σε έναν από τους δεσμούς του. Καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται προς τις οπές, οι οπές κινούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση, συμβάλλοντας στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. (β) Η δομή ζώνης ενός ημιαγωγού τύπου p, όπως το πυρίτιο με πρόσμιξη με γάλλιο. Τα άτομα προσμίξεως παρέχουν κενές ενεργειακές στάθμες ακριβώς πάνω από τη γεμάτη ζώνη σθένους και δέχονται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ενδογενούς ημιαγωγού. [19]

Το άτομο γαλλίου δέχεται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ενδογενούς πυριτίου για να συμπληρώσει τους τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς του, δημιουργώντας έτσι μια οπή στη ζώνη σθένους του κρυστάλλου. Η επίδραση στη δομή των ενεργειακών ζωνών πυριτίου που επιτυγχάνεται με τη νόθευση του με άτομα του τρισθενούς στοιχείου γάλλιο φαίνεται στο σχήμα 3.5(β). [19]

Οι κενές στάθμες που εμφανίζονται ακριβώς πάνω από τη ζώνη σθένους του ενδογενούς ημιαγωγού οφείλονται στις οπές που προκύπτουν από τον ιονισμό των ατόμων του γαλλίου. Αυτές οι στάθμες ονομάζονται στάθμες δέκτη επειδή δέχονται ηλεκτρόνια από τη πλήρη ζώνη σθένους του ενδογενούς ημιαγωγού όταν αυτά τα ηλεκτρόνια διεγείρονται θερμικά και μπορούν να μεταβούν σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις.

Αυτές σχηματίζονται επειδή οι οπές, οι οποίες δρουν σαν θετικά φορτία, μπορεί να συνδέονται με τον αρνητικό πυρήνα του γαλλίου, όπως και το πέμπτο ηλεκτρόνιο που συνδέεται με τον θετικό πυρήνα του αρσενικού. Έτσι, το ιοντικό σύστημα οπής-γαλλίου συμπεριφέρεται επίσης παρόμοια με το σύστημα ατόμου υδρογόνου και οι ενεργειακές στάθμες της οπής μπορούν επίσης να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας το μοντέλο Bohr.

Δεδομένου ότι τα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών -όπως στα σχήματα 3.4(β) και 3.5(β)- σχεδιάζονται με την ενέργεια των ηλεκτρονίων να αυξάνεται προς τα πάνω, η ενέργεια των οπών σε αυτά τα διαγράμματα αυξάνεται προς τα κάτω. Ο ιονισμός του συστήματος οπής -γαλλίου σημαίνει την επιστροφή της οπής στη ζώνη σθένους. Ως εκ τούτου, αυτές οι στάθμες είναι ακριβώς πάνω από την κορυφή της ζώνης σθένους όπως φαίνεται στο σχήμα και τα μεγέθη τους είναι της ίδιας τάξης με αυτά των επιπέδων δότη που είδαμε προηγουμένως.

Η αύξηση της ενέργειας των οπών ισοδυναμεί με την προώθηση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στις ενεργειακές στάθμες του δέκτη. Αυτό δημιουργεί οπές στη ζώνη σθένους που είναι ελεύθερες να διαδίδονται προς την κατεύθυνση ενός ηλεκτρικού πεδίου.

Ένας τέτοιος ημιαγωγός ονομάζεται ημιαγωγός τύπου p, επειδή οι φορείς πλειονότητας ηλεκτρικού φορτίου είναι οι θετικές οπές. Το γεγονός ότι η αγωγή οφείλεται στην κίνηση των οπών μπορεί να επαληθευτεί από το φαινόμενο Hall που περιγράφεται στην ενότητα Εξερεύνηση στην επόμενη σελίδα. [19]

3.3

Σκέδαση από Ατέλειες Πλέγματος

Είδαμε ότι ένας τέλειος κρύσταλλος χωρίς ατέλειες παρουσιάζει τέλεια αγωγιμότητα με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να διαδίδονται μέσα από το κρυσταλλικό πλέγμα χωρίς τριβές όπως ακριβώς θα συνέβαινε αν αυτά κινούνταν μέσα στο κενό. Θα εξετάσουμε τώρα την κίνηση ενός ηλεκτρονίου μέσα σε ένα κρύσταλλο που παρουσιάζει ατέλειες. Πριν προχωρήσουμε θα πρέπει να αναφέρουμε μερικά στοιχεία σχετικά με το βήμα δυναμικού.

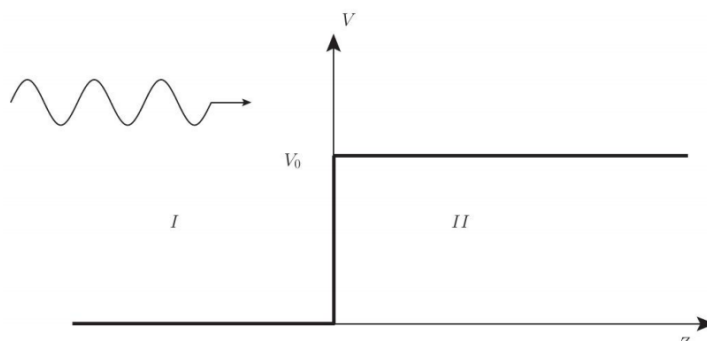
3.3.1

Βήμα Δυναμικού

Έστω ότι έχουμε ένα μονοδιάστατο δυναμικό που ορίζεται ως εξής:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x > 0 \end{cases}$$

Η μορφή αυτού του δυναμικού είναι:



Σχήμα 3.6 Η μορφή του δυναμικού

Πάνω σε αυτό το δυναμικό και από αριστερά προς τα δεξιά πέφτει μια δέσμη σωματιδίων με ενέργεια $E > V_0$. Ο χώρος χωρίζεται σε δυο περιοχές.

- Την περιοχή I όπου $x < 0$ και ισχύει ότι $V(x) = 0$
- Την περιοχή II όπου $x > 0$ και ισχύει ότι $V(x) = V_0$

Οι κυματικοί αριθμοί και αρά και οι ορμές στις δυο αυτές περιοχές είναι διαφορετικοί. Θεωρώ την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger η οποία είναι η:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (3-1)$$

και θα βρούμε τις γενικές λύσεις αυτής της εξίσωσης στις δυο περιοχές.

Για την περιοχή I όπου $x < 0$ και $V(x) = 0$

Η εξίσωση Schrödinger γίνεται:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + 0\Psi(x) = E\Psi(x) \Rightarrow \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(x) = 0 \Rightarrow$$

$$\left(\text{το } E \text{ είναι θετικός } (E > 0) \text{ και ορίζω } k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + k_1^2\Psi(x) = 0$$

Είναι μια διαφορική εξίσωση με χαρακτηριστική εξίσωση την

$$\lambda^2 + k_1^2 = 0 \Rightarrow \lambda^2 = -k_1^2 \Rightarrow \begin{cases} \lambda_1 = +ik_1 \\ \lambda_2 = -ik_1 \end{cases}$$

Οπότε θα έχει λύση της μορφής

$$\Psi_I(x) = \alpha e^{\lambda_1 x} + \beta e^{\lambda_2 x} = \alpha e^{ik_1 x} + \beta e^{-ik_1 x} \quad (3-2)$$

Για την περιοχή II όπου $x > 0$ και $V(x) = V_0$

Η εξίσωση Schrödinger γίνεται:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V_0\Psi(x) = E\Psi(x) \Rightarrow \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} \Psi(x) = 0 \Rightarrow$$

$$\left(\text{το } E > V_0 \Rightarrow E - V_0 > 0 \text{ θετικό και ορίζω } k_2^2 = \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + k_2^2\Psi(x) = 0$$

Είναι μια διαφορική εξίσωση με χαρακτηριστική εξίσωση την

$$\lambda^2 + k_2^2 = 0 \Rightarrow \lambda^2 = -k_2^2 \Rightarrow \begin{cases} \lambda_1 = +ik_2 \\ \lambda_2 = -ik_2 \end{cases}$$

Οπότε θα έχει λύση της μορφής

$$\Psi_{II}(x) = \gamma e^{\lambda_1 x} + \delta e^{\lambda_2 x} = \gamma e^{ik_2 x} + \delta e^{-ik_2 x} \quad (3-3)$$

Άρα και για τις δυο περιοχές θα έχω ότι

$$\Psi(x) = \begin{cases} \Psi_I(x) = \alpha e^{ik_1 x} + \beta e^{-ik_1 x} & \text{για } x < 0 \quad \left(k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right) \\ \Psi_{II}(x) = \gamma e^{ik_2 x} + \delta e^{-ik_2 x} & \text{για } x > 0 \quad \left(k_2 = \frac{\sqrt{2mE-V_0}}{\hbar} \right) \end{cases}$$

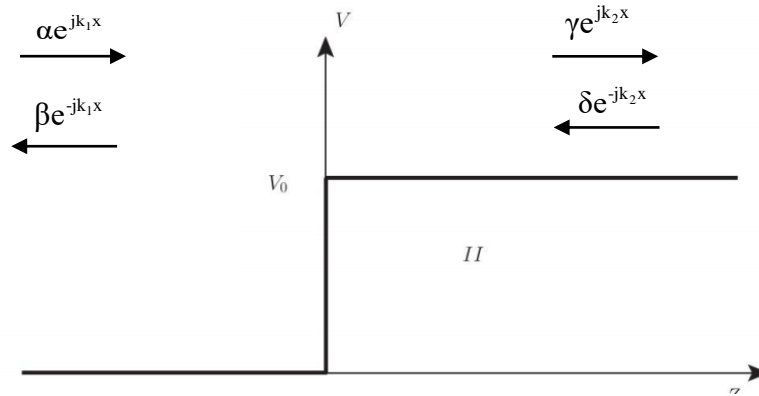
Η πρώτη λύση αποτελείται από δυο κύματα

- ✓ Ένα προσπίπτον κύμα (από αριστερά προς τα δεξιά) που είναι το $\alpha e^{ik_1 x}$
- ✓ Ένα ανακλώμενο κύμα (από δεξιά προς τα αριστερά) που είναι το $\beta e^{-ik_1 x}$

Η δεύτερη λύση αποτελείται επίσης από δυο κύματα

- ✓ Ένα διαδιδόμενο κύμα (από αριστερά προς τα δεξιά) που είναι το γe^{ik_2x}
- ✓ Ένα ανακλώμενο κύμα (από δεξιά προς τα αριστερά) που είναι το δe^{-ik_2x}

Στο πιο κάτω σχήμα φαίνονται τα κύματα που αντιπροσωπεύουν τις γενικές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger στις δυο διαφορετικές περιοχές.



Σχήμα 3.7 Τα κύματα στις δυο διαφορετικές περιοχές

Όμως από φυσική σκοπιά στην περιοχή II το κύμα γe^{ik_2x} είναι το διαδιδόμενο κύμα -από την περιοχή I στη περιοχή II- και δεν περιμένουμε κανένα ανακλώμενο κύμα δe^{-ik_2x} σε αυτήν την περιοχή, αφού δεν γίνεται να έχουμε επιστροφή σωματιδίων από το $+\infty$. Επομένως θέτουμε $\delta=0$. Και άρα θα έχουμε ότι:

$$\Psi(x) = \begin{cases} \Psi_I(x) = ae^{ik_1x} + be^{-ik_1x} & \text{για } x < 0 \quad (k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}) \\ \Psi_{II}(x) = \gamma e^{ik_2x} & \text{για } x > 0 \quad (k_2 = \frac{\sqrt{2mE-V_0}}{\hbar}) \end{cases} \quad (3-4)$$

3.3.2

Κίνηση Ηλεκτρονίου σε κρύσταλλο με μία Ατέλεια

Κάτι το οποίο μπορεί να σταματήσει ένα ηλεκτρόνιο από το να κινείται επ' άπειρον στον κρύσταλλο είναι μια ατέλεια ή ανωμαλία του κρυστάλλου. Αν για παράδειγμα απουσιάζει ένα άτομο από κάποιο πλεγματικό σημείο του κρυστάλλου, η έχει τοποθετηθεί ένα λάθος άτομο σε κάποιο άλλο σημείο, έτσι ώστε τα πράγματα εκεί να είναι διαφορετικά σε σχέση με αυτά που συσχετίζονται με τις άλλες θέσεις. Για παράδειγμα, η ενέργεια E_0 ή το πλάτος A θα είναι διαφορετικά. Θέλουμε να περιγράψουμε τι θα συμβεί σε αυτή την περίπτωση.

Για να το κάνουμε αυτό θα ασχοληθούμε με την μονοδιάστατη διάταξη των ατόμων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα και θα υποθέσουμε πως το άτομο με τον αριθμό "μηδέν" είναι ένα άτομο πρόσμιξης που έχει μια διαφορετική τιμή ενέργειας E_0 σε σχέση με αυτή των υπόλοιπων ατόμων. Θα συμβολίσουμε αυτήν την διαφορετική

ενέργεια με (E_0+F) . Όταν ένα ηλεκτρόνιο φτάνει στο άτομο «μηδέν» υπάρχει κάποια πιθανότητα σκέδασης του ηλεκτρονίου προς τα πίσω.

Εάν ένα κυματοπακέτο κινείται κατά μήκος της πορείας του και προσεγγίσει κάποια περιοχή στην οποία τα πράγματα να είναι λίγο διαφορετικά, ένα ποσοστό του θα συνεχίσει να κινείται προς τα εμπρός, ενώ κάποιο άλλο θα αναπηδήσει προς τα πίσω. Είναι πολύ δύσκολο να αναλύσουμε μια τέτοια κατάσταση χρησιμοποιώντας ένα κυματοπακέτο, επειδή τα πάντα μεταβάλλονται σε σχέση με το χρόνο. Είναι πολύ πιο εύκολο να δουλέψουμε με σταθερές λύσεις.

Θα χρησιμοποιήσουμε λοιπόν στάσιμες καταστάσεις για τις οποίες θα βρούμε πως αυτές μπορούν να κατασκευαστούν από συνεχή κύματα που διαθέτουν διαδιδόμενα και ανακλώμενα μέρη.

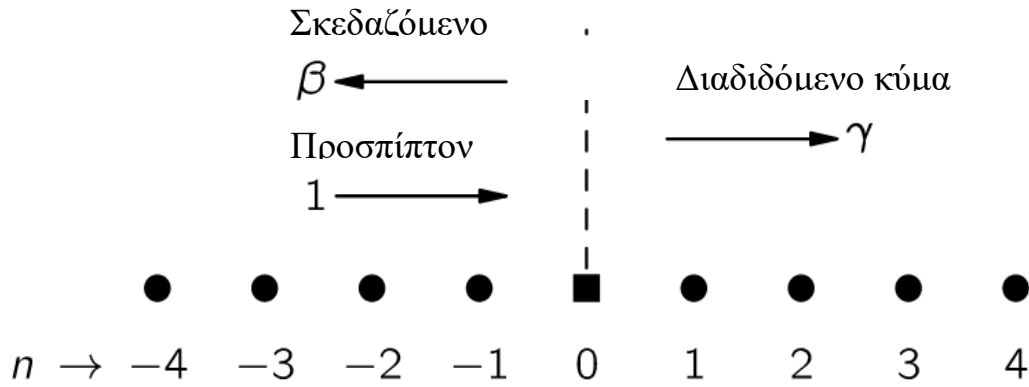
Θα ξεκινήσουμε με ένα σύνολο εξισώσεων παρόμοιων με αυτές που είδαμε για την κίνηση σε ένα μονοδιάστατο τέλειο κρυσταλλικό πλέγμα, με την μόνη διαφορά ότι στην περίπτωση $n=0$, εκεί δηλαδή που υπάρχει η ατέλεια, η εξίσωση είναι διαφορετική από τις υπόλοιπες, και επίσης το πλάτος μεταπήδησης του ηλεκτρονίου από ένα άτομο σε ένα γειτονικό είναι το ίδιο. Οι εξισώσεις αυτές είναι:

$$\left\{ \begin{array}{l} \cdot \\ \cdot \\ E\alpha_{-1} = E_0\alpha_{-1} - A\alpha_0 - A\alpha_2 \quad (\alpha) \\ E\alpha_0 = (E_0 + F)\alpha_0 - A\alpha_1 - A\alpha_{-1} \quad (\beta) \\ E\alpha_1 = E_0\alpha_1 - A\alpha_2 - A\alpha_0 \quad (\gamma) \\ \cdot \\ \cdot \end{array} \right. \quad (3-5)$$

Μια εξίσωση της μορφής $\alpha(x_n) = e^{ikx_n}$ είναι μια λύση για το σύνολο των εξισώσεων (3-5) εκτός από αυτήν για το άτομο «μηδέν». Πιο συγκεκριμένα η εξίσωση $\alpha(x_n) = e^{ikx_n}$ αναπαριστά ένα κύμα που κινείται κατά την θετική φορά του άξονα των x .

Όμως στο σημείο «μηδέν» εκεί δηλαδή που βρίσκεται ο σκεδαστής αυτό που συμβαίνει είναι κάτι αντίστοιχο και στην ανάλυση που κάναμε για το βήμα δυναμικού. Και εδώ ο χώρος χωρίζεται σε δυο περιοχές, μια αριστερά του σκεδαστή και μια δεξιά του.

Όπως φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα έχουμε ένα προσπίπτον κύμα για παράδειγμα πλάτους α που προσεγγίζει τον σκεδαστή, και ένα σκεδαζόμενο η ανακλώμενο κύμα πλάτους για παράδειγμα β που επιστρέφει πίσω προς τα αριστερά. Αυτό ισχύει για $n < 0$. Για $n > 0$ θα έχουμε ένα διαδιδόμενο κύμα στην περιοχή αυτή πλάτους γ .



Σχήμα 3.8 κύματα σε μονοδιάστατο πλέγμα που περιέχει το άτομο «πρόσμιξης» στη θέση $n=0$ [24]

Και όπως ακριβώς και στο βήμα δυναμικού, έτσι και εδώ οι δοκιμαστικές λύσεις των εξισώσεων (3-5) θα γραφούν ως εξής:

$$\alpha_n = \begin{cases} = ae^{ikx_n} + \beta e^{-ikx_n} & \text{για } n < 0 \\ = \gamma e^{ikx_n} & \text{για } n > 0 \end{cases} \begin{matrix} \text{χωρίς βλαβη γενικότητα} \\ \Rightarrow \\ \text{θετω το πλάτος } a=1 \end{matrix} \alpha_n = \begin{cases} = e^{ikx_n} + \beta e^{-ikx_n} & \text{για } n < 0 \\ = \gamma e^{ikx_n} & \text{για } n > 0 \end{cases} \quad (3-6)$$

Ξεκινάμε την ανάλυση από την εξίσωση (3-5) (β) και θα έχουμε:

$$E\alpha_{-1} = E_0\alpha_{-1} - A\alpha_0 - A\alpha_{-2} \Rightarrow E\alpha_{-1} - E_0\alpha_{-1} = -A\alpha_0 - A\alpha_{-2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (E - E_0)\alpha_{-1} = -A\alpha_0 - A\alpha_{-2} \Rightarrow$$

αλλά

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{απο (3-6) } \alpha_n = e^{ikx_n} + \beta e^{-ikx_n} \quad (\text{για } n < 0) \\ \text{επομενως θα εχουμε:} \\ \left[\begin{array}{l} \alpha_{-1} = e^{ik(-b)} + \beta e^{-ik(-b)} \\ \alpha_{-2} = e^{ik(-2b)} + \beta e^{-ik(-2b)} \end{array} \right] \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow (E - E_0)(e^{-ikb} + \beta e^{ikb}) = -A\alpha_0 - A(e^{-2ikb} + \beta e^{2ikb}) = -A\alpha_0 - Ae^{-2ikb} - A\beta e^{2ikb} \Rightarrow$$

$$(\text{ομως ισχυει } E = E_0 - 2A\cos(kb) = E_0 - Ae^{ikb} - Ae^{-ikb})$$

$$\Rightarrow (E_0 - Ae^{ikb} - Ae^{-ikb} - E_0)(e^{-ikb} + \beta e^{ikb}) = -A\alpha_0 - Ae^{-2ikb} - A\beta e^{2ikb} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (-Ae^{ikb} - Ae^{-ikb})(e^{-ikb} + \beta e^{ikb}) = -A\alpha_0 - Ae^{-2ikb} - A\beta e^{2ikb} \Rightarrow$$

(απαλοιφή του όρου A)

$$\Rightarrow (-e^{ikb} - e^{-ikb})(e^{-ikb} + \beta e^{ikb}) = -\alpha_0 - e^{-2ikb} - \beta e^{2ikb} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -e^{ikb}e^{-ikb} - e^{ikb}\beta e^{ikb} - e^{-ikb}e^{-ikb} - e^{-ikb}\beta e^{ikb} = -\alpha_0 - e^{-2ikb} - \beta e^{2ikb} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -1 - \beta e^{2ikb} - e^{-2ikb} - \beta = -\alpha_0 - e^{-2ikb} - \beta e^{2ikb} \Rightarrow -1 - \beta = -\alpha_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha_0 = 1 + \beta \quad (3-7)$$

Από την εξίσωση (3-5) (γ) έχουμε:

$$E\alpha_1 = E_0\alpha_1 - A\alpha_2 - A\alpha_0 \Rightarrow (E-E_0)\alpha_1 = -A\alpha_2 - A\alpha_0 \Rightarrow$$

$$\text{αλλά} \left(\begin{array}{l} \text{απο (3-6) } \alpha_n = \gamma e^{ikx_n} \text{ για } n > 0 \\ \text{επομενως θα εχουμε} \\ \left[\begin{array}{l} \alpha_1 = \gamma e^{ikb} \\ \alpha_2 = \gamma e^{2ikb} \end{array} \right] \end{array} \right)$$

$$\Rightarrow (E-E_0)\gamma e^{ikb} = -A\gamma e^{2ikb} - A\alpha_0 \Rightarrow$$

$$(\text{ομως ισχυει } E = E_0 - 2A\cos(kb) = E_0 - Ae^{ikb} - Ae^{-ikb})$$

$$\Rightarrow (E_0 - Ae^{ikb} - Ae^{-ikb} - E_0)\gamma e^{ikb} = -A\gamma e^{2ikb} - A\alpha_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (-Ae^{ikb} - Ae^{-ikb})\gamma e^{ikb} = -A\gamma e^{2ikb} - A\alpha_0 \Rightarrow$$

(απαλοιφή του όρου A)

$$\Rightarrow (-e^{ikb} - e^{-ikb})\gamma e^{ikb} = -\gamma e^{2ikb} - \alpha_0 \Rightarrow -e^{ikb}\gamma e^{ikb} - e^{-ikb}\gamma e^{ikb} = -\gamma e^{2ikb} - \alpha_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\gamma e^{2ikb} - \gamma = -\gamma e^{2ikb} - \alpha_0 \Rightarrow \alpha_0 = \gamma \quad (3-8)$$

Άρα:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_0 = 1 + \beta \\ \alpha_0 = \gamma \end{array} \right\} \Rightarrow \alpha_0 = \gamma = 1 + \beta \quad (3-9)$$

Αυτή η εξίσωση μας λέει ότι το διαδιδόμενο κύμα γ δεν είναι παρά το αρχικό προσπίπτον κύμα με ένα προστιθέμενο σε αυτό κύμα β που είναι ίσο με το ανακλώμενο κύμα. Αυτό δεν είναι γενικά σωστό, αλλά ισχύει για μια σκέδαση από ένα και μόνο άτομο. Εάν υπήρχε μια συστοιχία από άτομα πρόσμιξης, τότε η ποσότητα που θα προστίθεντο στο προωθούμενο κύμα δεν θα ήταν απαραίτητα η ίδια με το ανακλώμενο κύμα.

Τώρα θα υπολογίσουμε το πλάτος β του ανακλώμενου κύματος. Θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση (3-5) (β) και θα έχουμε ότι:

$$E\alpha_0 = (E_0 + F)\alpha_0 - A\alpha_1 - A\alpha_{-1} \Rightarrow$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{αλλα } \alpha_{-1} = e^{-ikb} + \beta e^{ikb} \\ \alpha_1 = \gamma e^{ikb} \end{array} \right)$$

$$\Rightarrow E\alpha_0 - (E_0 + F)\alpha_0 = -A\gamma e^{ikb} - A(e^{-ikb} + \beta e^{ikb}) \Rightarrow$$

$$(\text{ομως ισχυει } E = E_0 - 2A\cos(kb) = E_0 - Ae^{ikb} - Ae^{-ikb})$$

$$\Rightarrow E_0\alpha_0 - A\alpha_0 e^{ikb} - \alpha_0 A e^{-ikb} - E_0\alpha_0 - F\alpha_0 = -A\gamma e^{ikb} - A e^{-ikb} - A\beta e^{ikb} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -A\alpha_0 e^{ikb} - \alpha_0 A e^{-ikb} - F\alpha_0 = -A\gamma e^{ikb} - A e^{-ikb} - A\beta e^{ikb} \Rightarrow$$

$$(\text{το } \gamma = \alpha_0 = 1 + \beta)$$

$$\Rightarrow -A(1 + \beta)e^{ikb} - (1 + \beta)Ae^{-ikb} - F(1 + \beta) = -A(1 + \beta)e^{ikb} - Ae^{-ikb} - A\beta e^{ikb} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -Ae^{ikb} - A\beta e^{ikb} - Ae^{-ikb} - \beta Ae^{-ikb} - F - F\beta = -Ae^{ikb} - A\beta e^{ikb} - Ae^{-ikb} - A\beta e^{ikb} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow A\beta e^{ikb} - \beta Ae^{-ikb} - F - F\beta = 0 \Rightarrow A\beta e^{ikb} - A\beta e^{-ikb} - F\beta = F \Rightarrow$$

$$(e^{ix} - e^{-ix} = 2i\sin x)$$

$$\Rightarrow A\beta 2i\sin(kb) - F\beta = F \Rightarrow \beta(2A\sin(kb) - F) = F \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{F}{2A\sin(kb) - F} \Rightarrow \beta = \frac{-F}{F - 2A\sin(kb)} \quad (3-10)$$

Θα έχουμε λοιπόν στα χέρια μας την πλήρη λύση για το πλέγμα με ένα άτομο πρόσμιξης σε μια συγκεκριμένη θέση μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Για την πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη βιβλιογραφία:

- [1] PDF ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ – ΣΙΣΜΕΡΙΔΗΣ
- [2] Στερεό - Βικιπαίδεια (wikipedia.org)
- [3] Aperiodic crystal - Online Dictionary of Crystallography (iucr.org)
- [4] Τεχνολογία Υλικών, Ατέλειες Κρυσταλλικής Δομής, Α.Τσουκνιδας
- [5] Solid State Physics, Neil W. Ashcroft, N. David Mermin-Brooks Cole (1976)
- [6] ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ_PP1c (2020-21)
- [7] Materials science and engineering – an introduction, 8th edition, William D. Callister, Jr. David G. Rethwisch
- [8] Modern Physics, R. MURUGESHAN (0, S.Chand) - libgen.lc
- [9] Introduction to Solid State Physics, Charles Kittel - 2005, Wiley - libgen.lc
- [10] Introduction to the physics of electrons in solids, B K Tanner - 1995, Cambridge University Press- libgen.lc
- [11] www.eln.teilam.gr/sites/default/files/02_Lampakis_Ylika.pdf
- [12] Manijeh Razeghi - Fundamentals of Solid State Engineering (2019, Springer International Publishing) - libgen.lc
- [13] [Arnold M. Kosevich - The crystal lattice_ phonons, solitons, dislocations, superlattices (2005, Wiley-VCH) - libgen.lc]
- [14] www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo104y/Part_A/symmetry_P.htm
- [15] 02_chapter_03.pdf (kallipos.gr)
- [16] University Physics with Modern Physics, Hugh D. Young, Roger A. Freedman - Sears and Zemansky's, 13th Edition, 2012, Addison-Wesley - libgen.lc
- [17] James Patterson, Bernard Bailey (auth.) - Solid-state Physics_ Introduction to the Theory (2010, Springer-Verlag Berlin Heidelberg) - libgen.lc
- [18] Modern Physics for Scientists and Engineers, Stephen T. Thornton, Andrew Rex - 2012, Brooks Cole - libgen.lc
- [19] Paul A. Tipler, Ralph Llewellyn - Modern Physics-W. H. Freeman (2012)]
- [20] περιοδικότητα και στερεά ύλη (uoa.gr)
- [21] θεωρία Ενεργειακών Ταινιών, Δ. Γκιργκινουδη
- [22] Introduction to solid state physics - David M. Broun]
- [23] Undergraduate Lecture Notes in Physics, Rudolf P. Huebener (auth.) - Conductors, Semiconductors, Superconductors An Introduction to Solid State Physics (2015, Springer International Publishing) - libgen.lc
- [24] Feynman Lectures on Physics Vol 3 - Feynman, Leighton and Sands (1964) - libgen.lc
- [25] 12.4: Defects in Crystals - Chemistry LibreTexts
- [26] www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY461/notes/2018/lecture_6.pdf
- [27] Electronic Principles_ With Simulation CD, Albert Paul Malvino, David J. Bates, 2006, McGraw Hill Higher Education - libgen.lc
- [28] R. de L. Kronig and W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. (London) A 130 (1931) 499
- [29] www.phys.org/news/2015-02-team-highly-energetic-electron-crystal.html
- [30] www.physicsworld.com/a/time-crystals-enter-the-real-world-of-condensed-matter/
- [31] www.el.wikipedia.org/wiki/Ολοκληρωμένο_κύκλωμα#/media/Αρχείο:Diopsis.jpg
- [32] www.phys.org/news/2019-08-theory-reveals-nature-silicon-carbide.html

E-mail



Panosgrav36@yahoo.gr