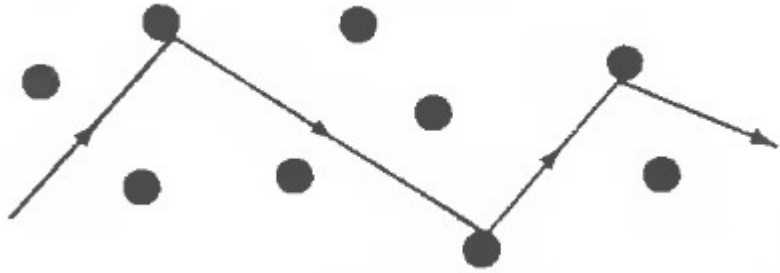


Modern fizika vegyészmérnököknek

7. óra: Sávelmélet, Bloch-tétel, fémek - vezetők - félvezetők

Budapest, 2022. Október 26.

Ismétlés: Drude-modell, egyszerű klasszikus modell a fémek vezetési jelenségeire.

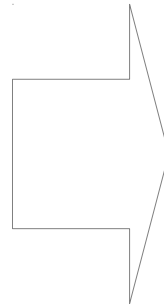


Paul Drude, 1900: Áram:
Atomtörzsek között pattogó elektronok
szállítják a töltést

$$\vec{F} = m\vec{a}$$

$$\vec{F} = -e\vec{E} - e\vec{v} \times \vec{B}$$

+ elektronok pattogása



$$\vec{j} = -ne\langle\vec{v}\rangle$$

csak a külső E és B tér

fajlagos
vezetőképesség:

$$\sigma = \frac{e^2\tau n}{m}$$

Hall-ellenállás:

$$\rho_{xy} = -\rho_{yx} = \frac{B}{ne}$$

Ismétlés: Drude-modell fő hiányossága a Hall-effektusnál volt: a töltéshordozók lehetnek pozitívak!

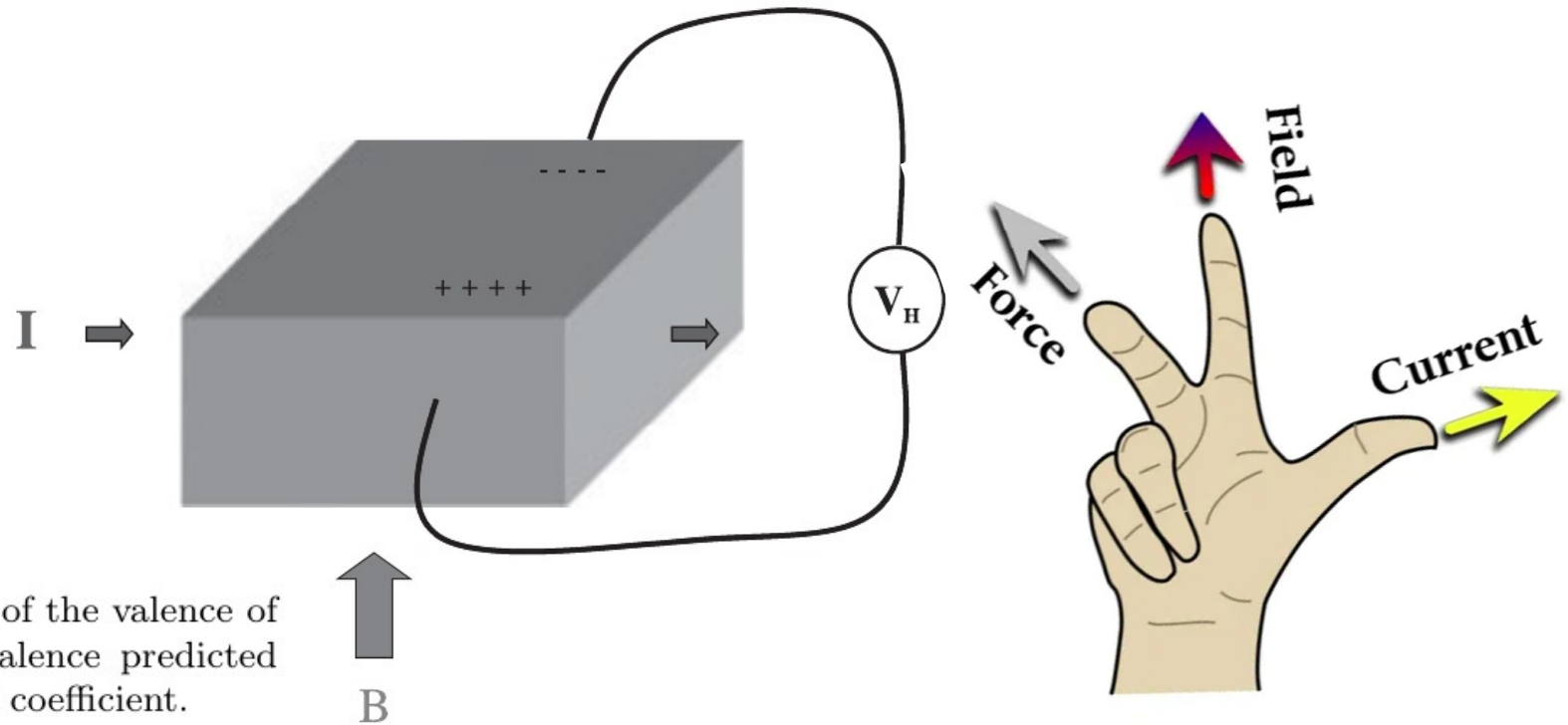
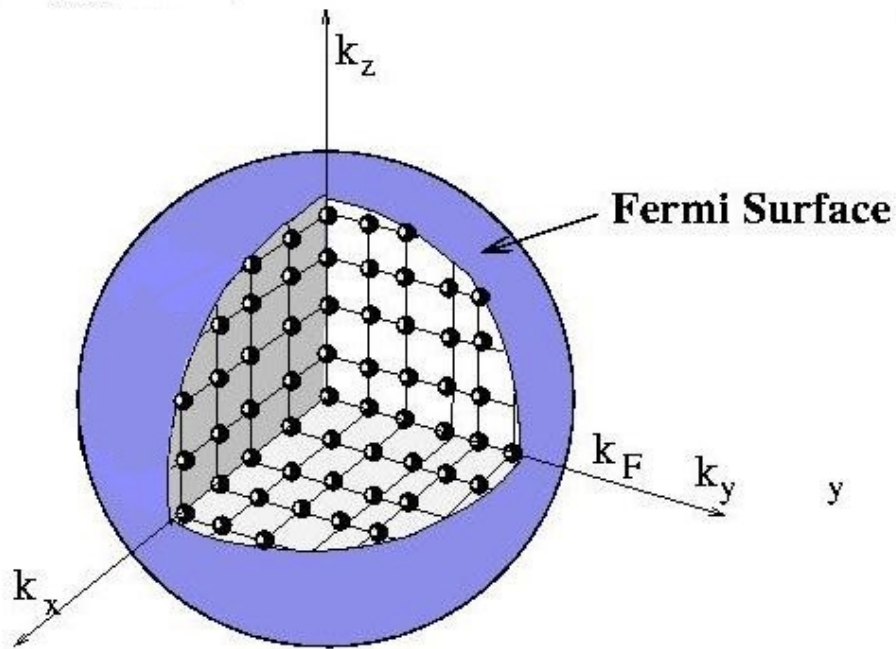


Table 3.1 Comparison of the valence of various atoms to the valence predicted from the measured Hall coefficient.

Material	$\frac{1}{-e R_H n_{atomic}}$	Valence
Li	.8	1
Na	1.2	1
K	1.1	1
Cu	1.5	1
Be	-0.2*	2
Mg	-0.4	2
Ca	1.5	2

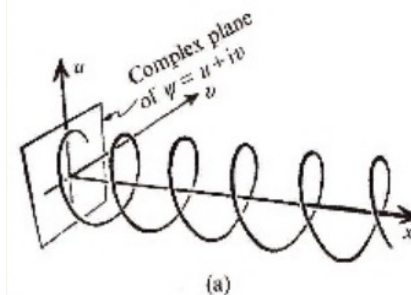
$$\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Múlt óra: fém = dobozba zárt sok elektron, Fermi-gömb



$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \sqrt[3]{(3\pi^2 n)^2}$$

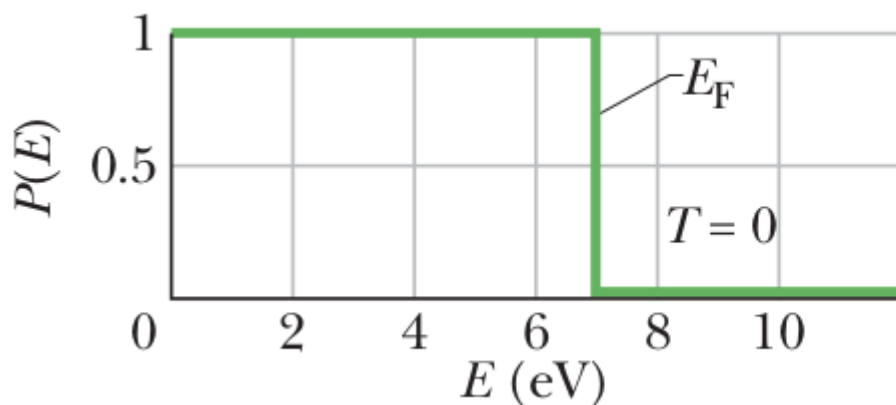


Ismétlés: Az energiasajátállapotok betöltési valószínűségét a Fermi-Dirac-eloszlás adja meg

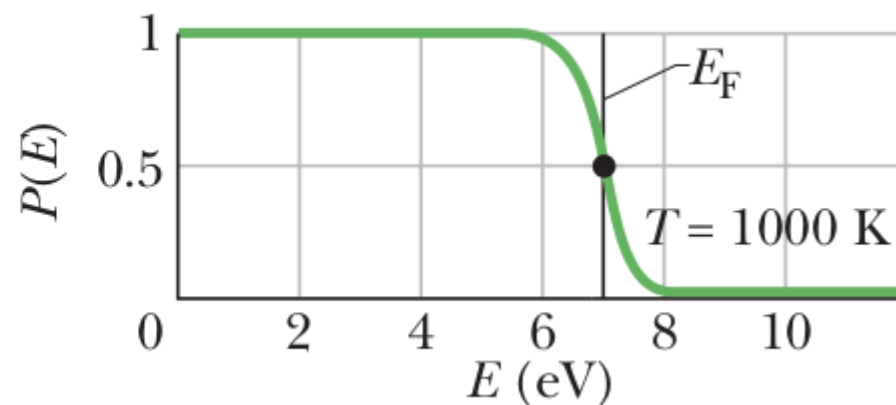
$$P(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$$

μ : kémiai potenciál $\approx E_F$ Fermi-energia

T=0K hőmérséklet: éles határ betöltött és be nem töltött állapotok között



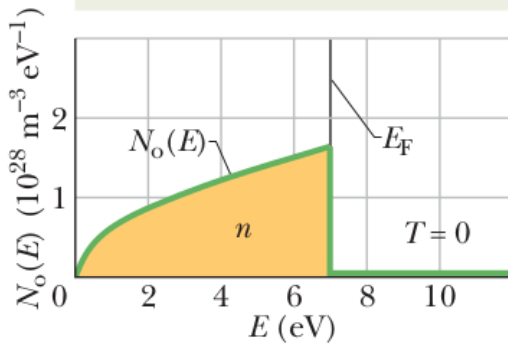
Hőmérséklet miatt a határ kiszélesedik, $k_B T$ tartományban (pl. 300K $\rightarrow$ 25.9 meV kiszélesedés)



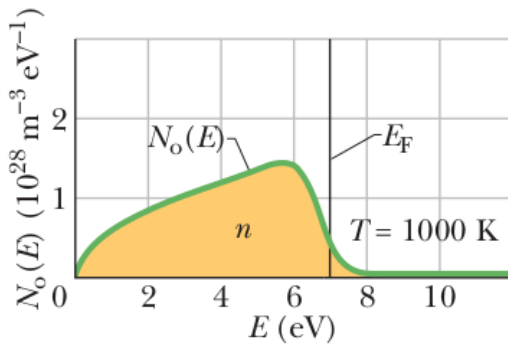
Elektronok száma = (állapotok száma) × (betöltöttségi valószínűség)

Pl. sáv aljához közel:

The density of occupied states equals the product of ...



(a)



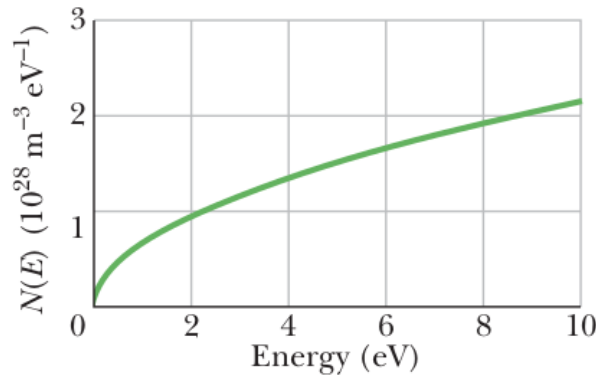
(b)

Few or no
occupied
levels

Lots of
occupied
levels

Few or no
occupied
levels

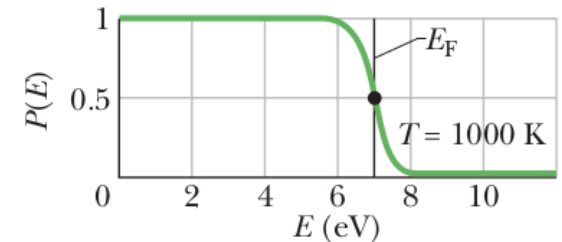
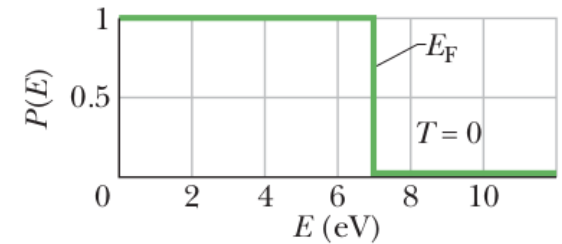
... the density of
energy levels and ...



Few or no
levels

Lots of
levels

... the occupancy
probability

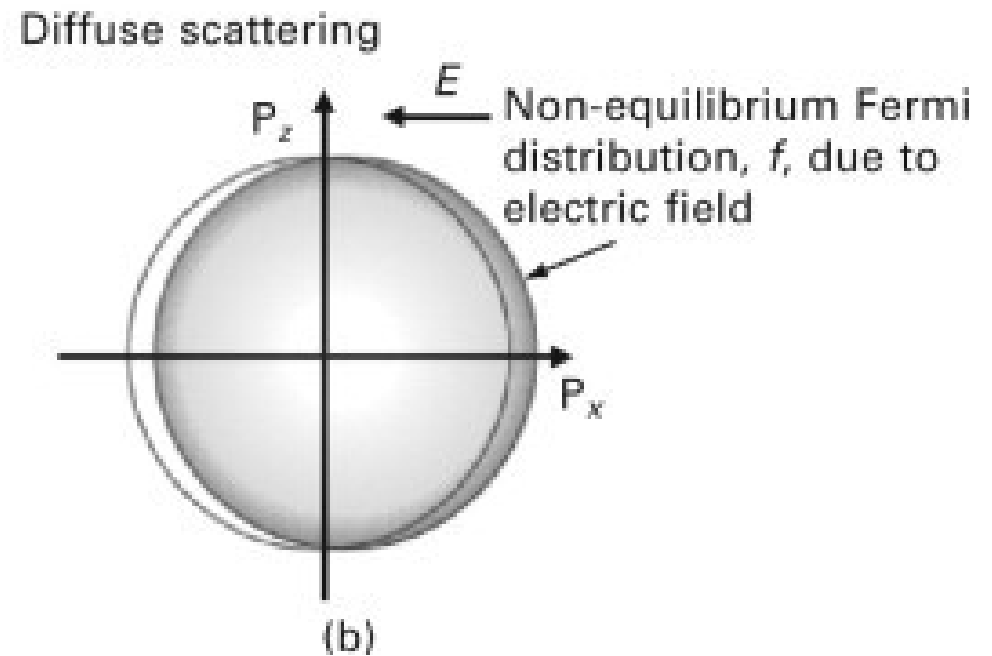
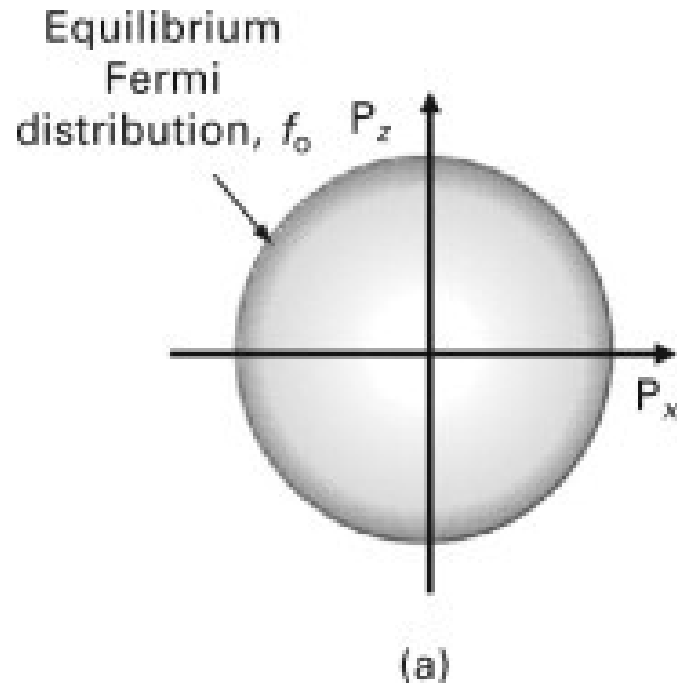


Full occupancy
probability

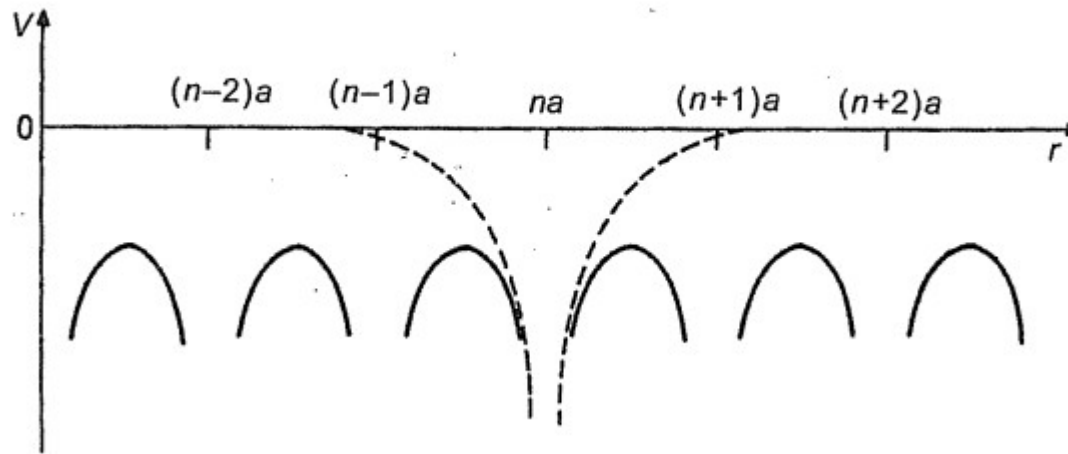
Little or zero
occupancy
probability

Példaszámolás: milyen gyorsak a Cu leggyorsabb
vezetési elektronjai?

Múlt óra vége: Sommerfeld-modell sok mindent megoldott, de nem magyarázta meg a pozitív töltéshordozókat. Meg azt sem, hogy lesz valami fém/szigetelő.



Mai óra: fém = sok elektron, amik atomtörzsek között kvantumosan ugrálnak



A Bloch-tétel szerint a periodikus potenciálban az elektronok energiasajátállapotai periodikusan modulált síkhullámok

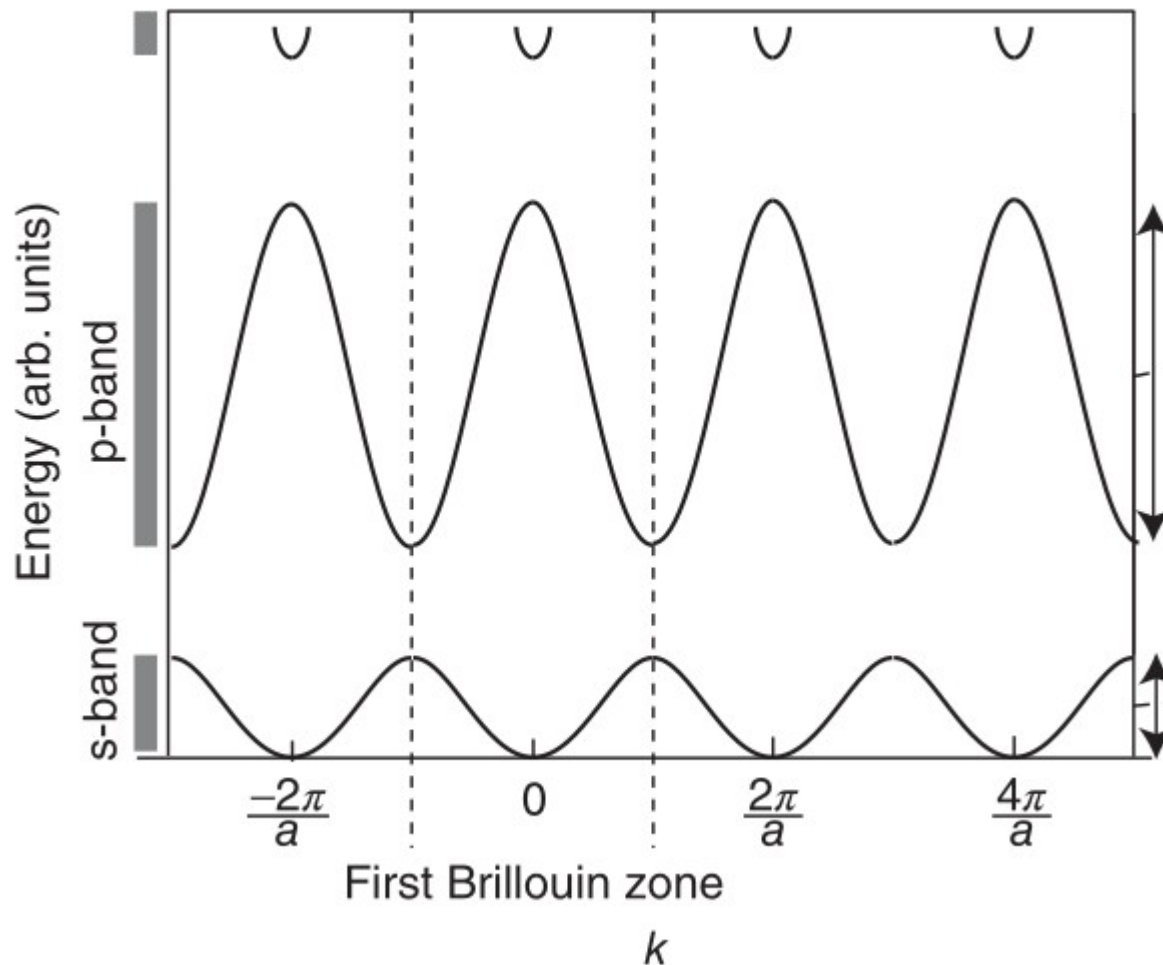
$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$$

ez ekvivalens azzal, hogy az atomrácsra lokalizált hullámfüggvényekből “rakjuk ki” a síkhullámot:

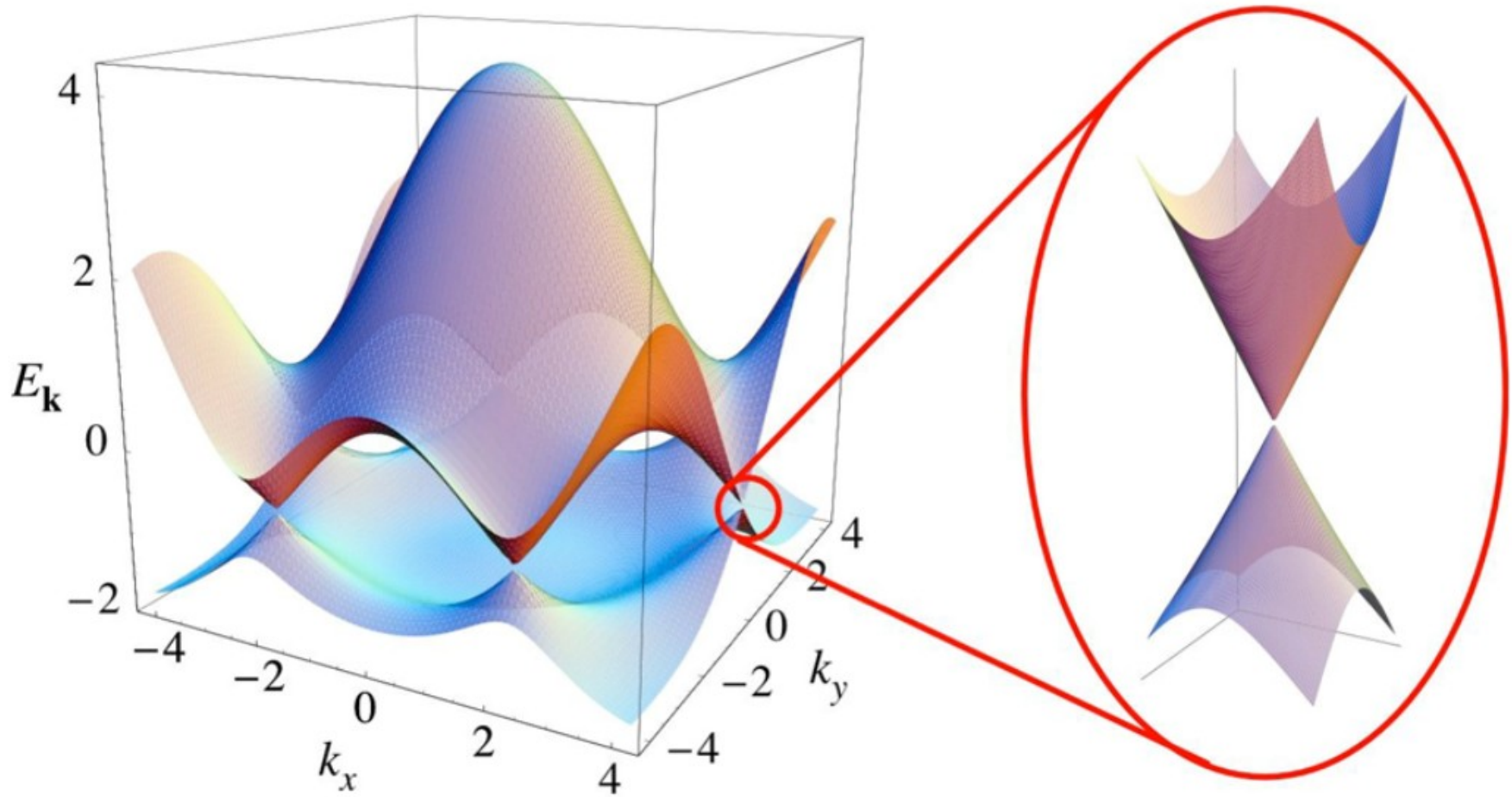
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

A Bloch-tételben szereplő k a hullámszám,
megengedett értékei a Brillouin-zónában vannak

Az $E_n(k)$ függvény a diszperziós reláció, ez egészen bonyolult is lehet.
Pl. egydimenziós kristályra:



Kétdimenziós kristályra a diszperziós reláció ágai, a sávok, energiefelületek (pl. grafén)



Háromdimenziós kristályra metszeteket szokás ábrázolni a diszperziós relációból

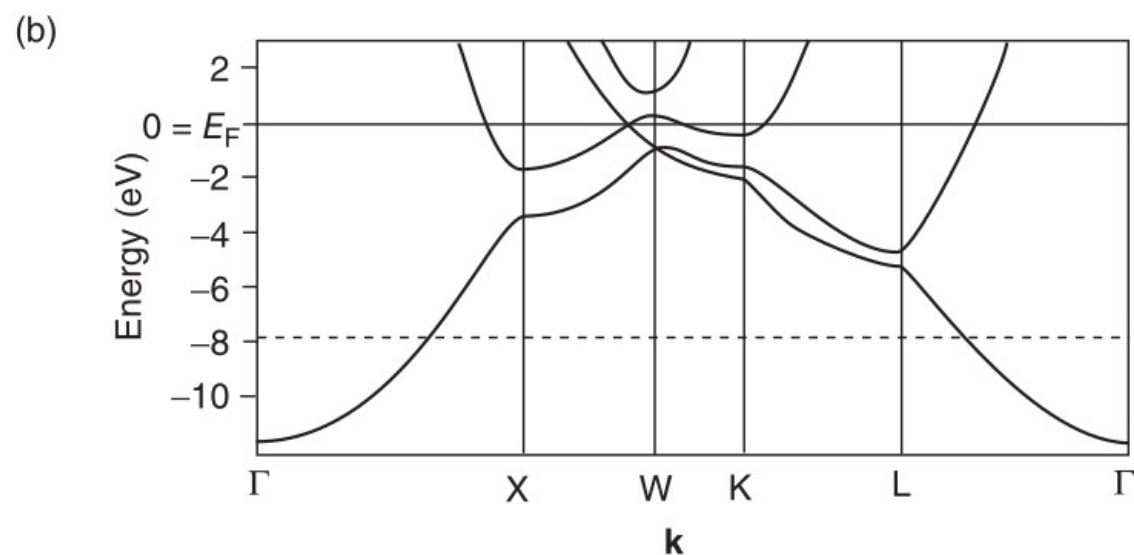
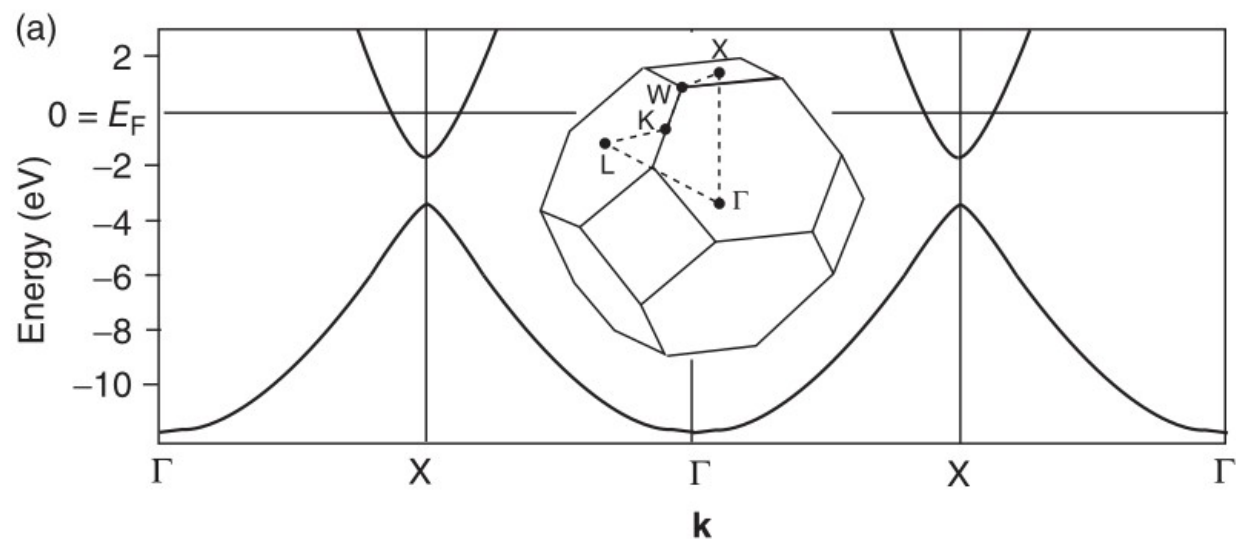


Figure 6.12 (a) Electronic energy bands in Al along the $\Gamma - X$ direction only. The inset shows the first Brillouin zone. (b) Energy bands in different directions given by the dashed path between high-symmetry points of the Brillouin zone. The horizontal dashed

line represents the fictitious Fermi energy for aluminum with the same structure but only one valence electron instead of three. Band structure taken from Levinson, Greuter, and Plummer (1983).

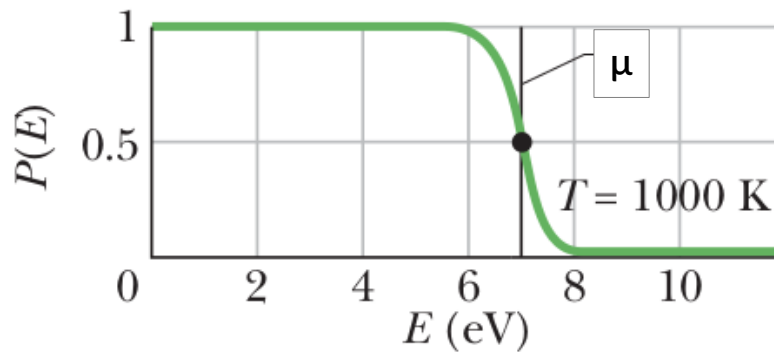
Minden sáv $2N$ elektronállapotot tartalmaz, ahol N az atomtörzsek száma (N megengedett k érték van a rácson, 2-féle spin)

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

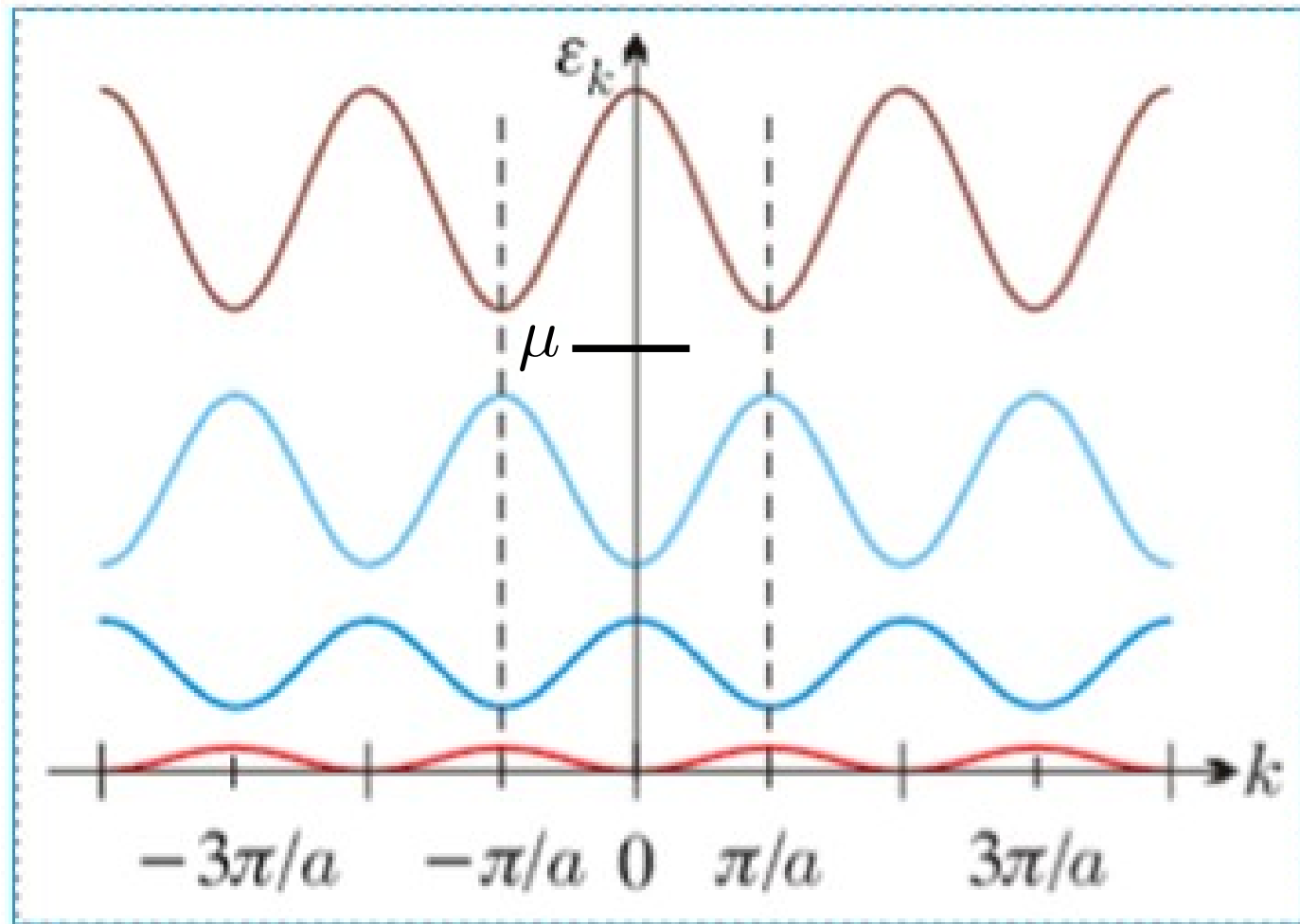
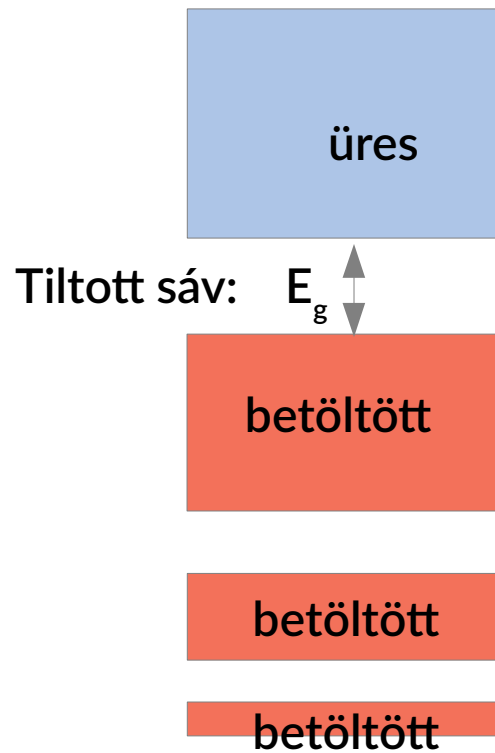
A kémiai potenciált úgy kell visszakövetkeztetnünk a betöltendő elektronok számából

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/(k_B T)} + 1}$$



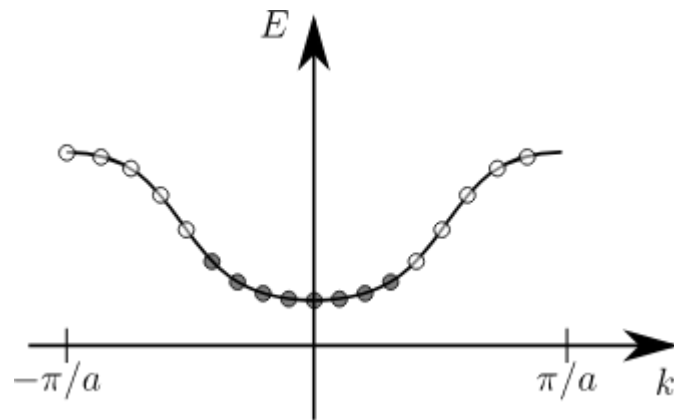
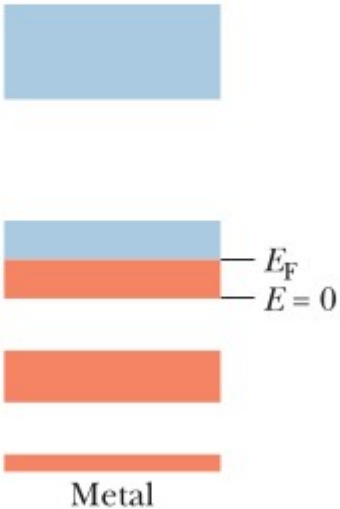
Szigetelőknél teljesen betöltött és teljesen üres sávok vannak csak, a kettő között tiltott sáv

6 elektron
atomonként



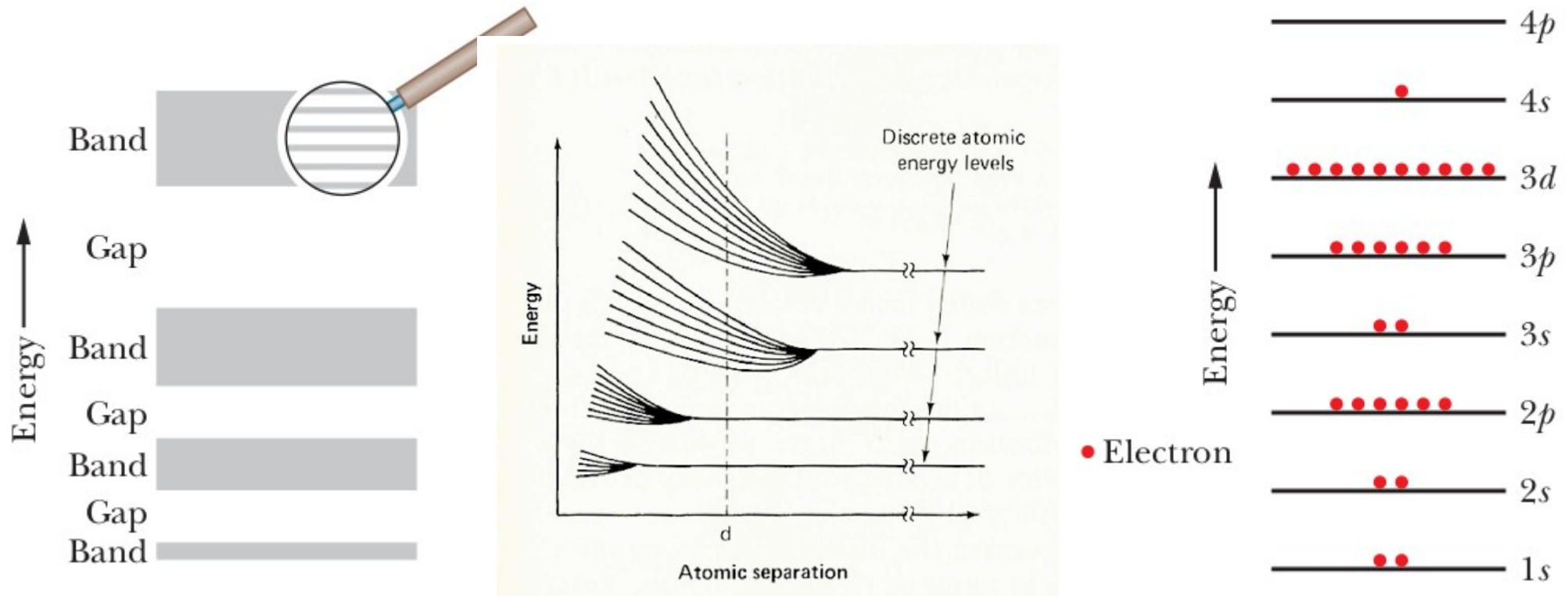
Fémeknél van részben betöltött sáv is. Ezért külső elektromos tér hatására könnyen áram indul meg

In a conductor, electrons need only a small energy jump.



Egydimenziós eset: könnyen látszik, valami fém
vagy szigetelő, mert látjuk az egész diszperziós
relációt

Szilárdtestben az elektronok energiaszintjei az állapotok térbeli átfedése miatt sávokká szélesednek

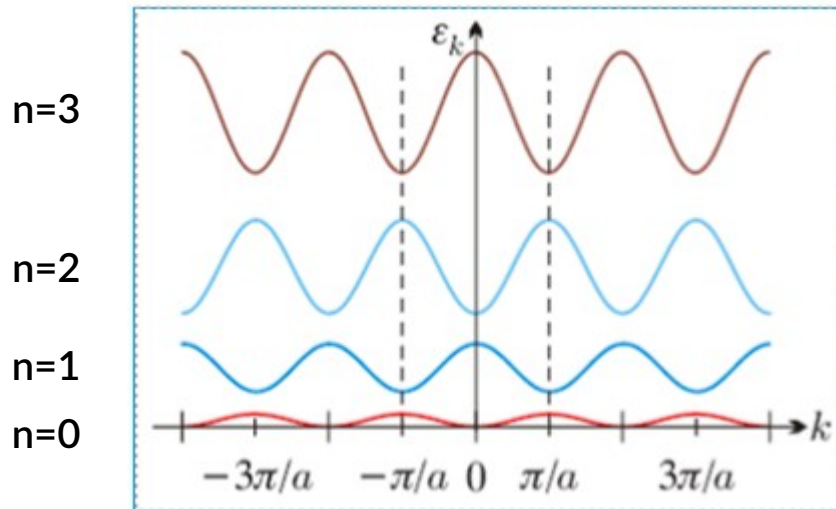


Egy-egy sávban az energiasajátállapotok síkhullám-szerűek

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

$$E_n(\vec{k})$$

n-edik sáv: $E_n(k)$ folytonos fvény



$\vec{k}$ hullámszámvektor – folytonos lehetne, de N atomból álló kristályban N megengedett értéke van (egyenletesen mintavételezve).

Minden sáv N állapotból áll (2N, ha spin-degenerált)

Elektron sebessége
= csoportsebesség:

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

sebesség hogyan
függ az impulzustól?
→ effektív tömeg

$$m_{n,\vec{k}}^* = \hbar^2 \left[\frac{d^2 E}{dk^2} \right]^{-1}$$

lapos sáv

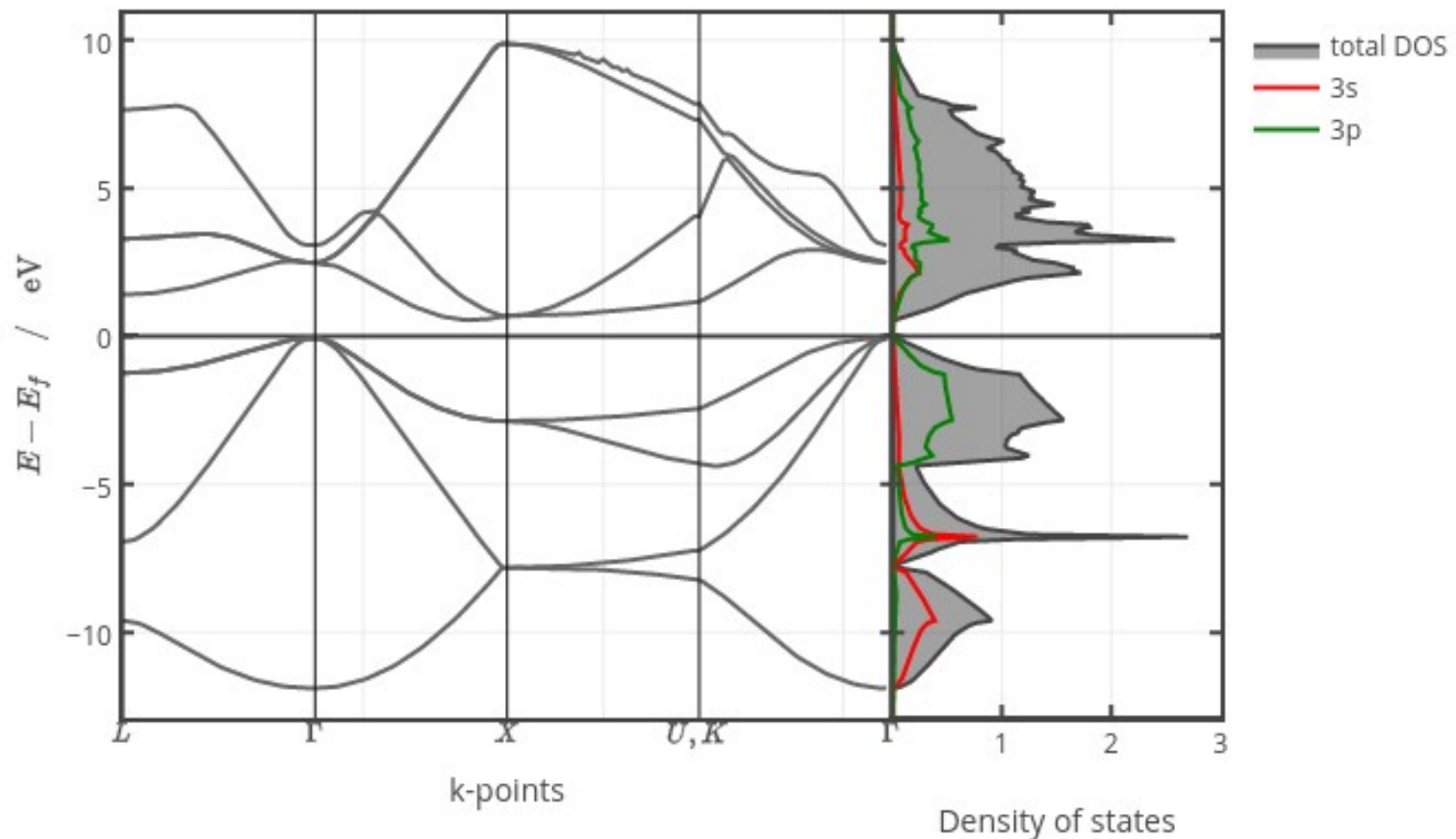
→ nagy effektív tömeg,
nehezen mozgatható elektronok

sáv tetején tömeg negatívnak adódna

→ áttérünk lyukakra elektronok helyett

Sávokban az állapotsűrűség mondja meg, dE energiaablakba hány energiasajátállapot esik

Bands diagram and density of states of Silicon



Ismétlés: Sávok alján/tetején, ha jó közelítéssel parabolikus a diszperziós reláció, az állapotsűrűség három dimenzióban az energiával gyökösen nő

$$\frac{D(E)}{V} = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}$$

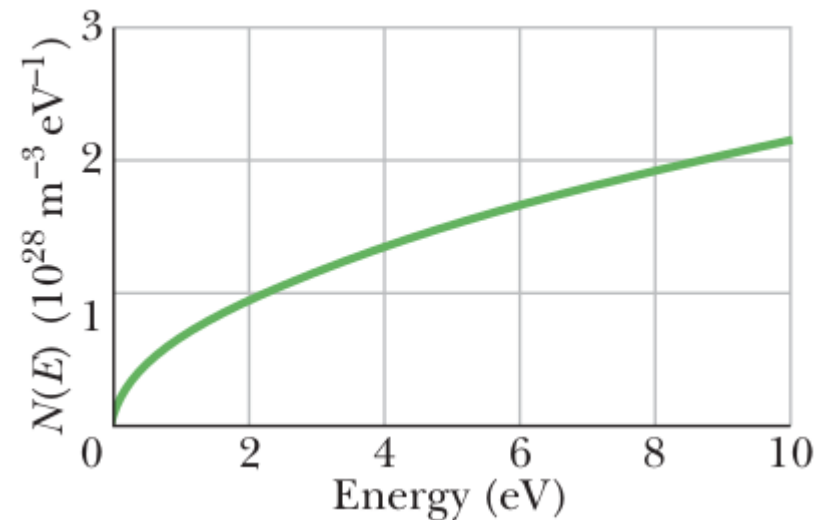


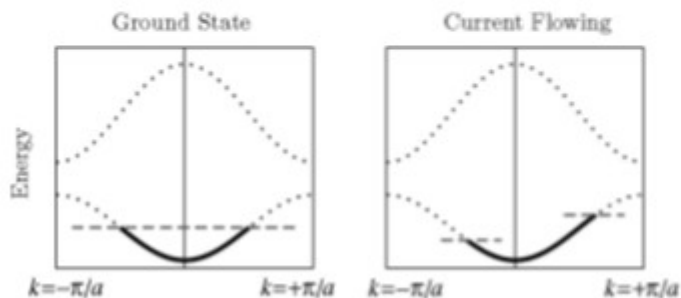
Figure 41-6 The density of states $N(E)$ —that is, the number of electron energy levels per unit energy interval per unit volume—plotted as a function of electron energy. The density of states function simply counts the available states; it says nothing about whether these states are occupied by electrons.

Na de hol van a kémiai potenciál? Ezt úgy kell meghatározni, hogy az összes elektron bekerüljön a rendszerbe

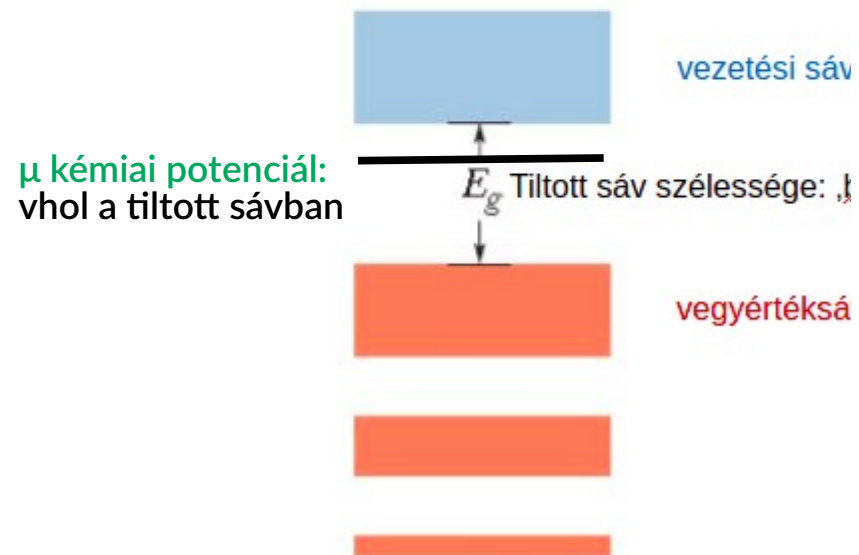
5 vegyértékű atomokból
kristály: 3. sáv félig töltött
→ fém



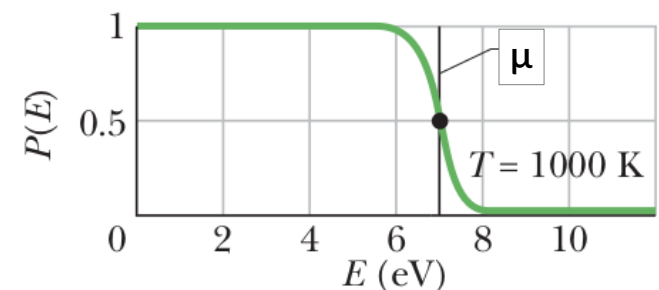
Jó elektromos vezető!



6 vegyértékű atomokból kristály:
teljesen töltött és üres sávok
között tiltott sáv → szigetelő



Nem vezet az áramot!



A fémek sávjai sokszor könnyen követhetően következnek az atomi energiaszintekből...

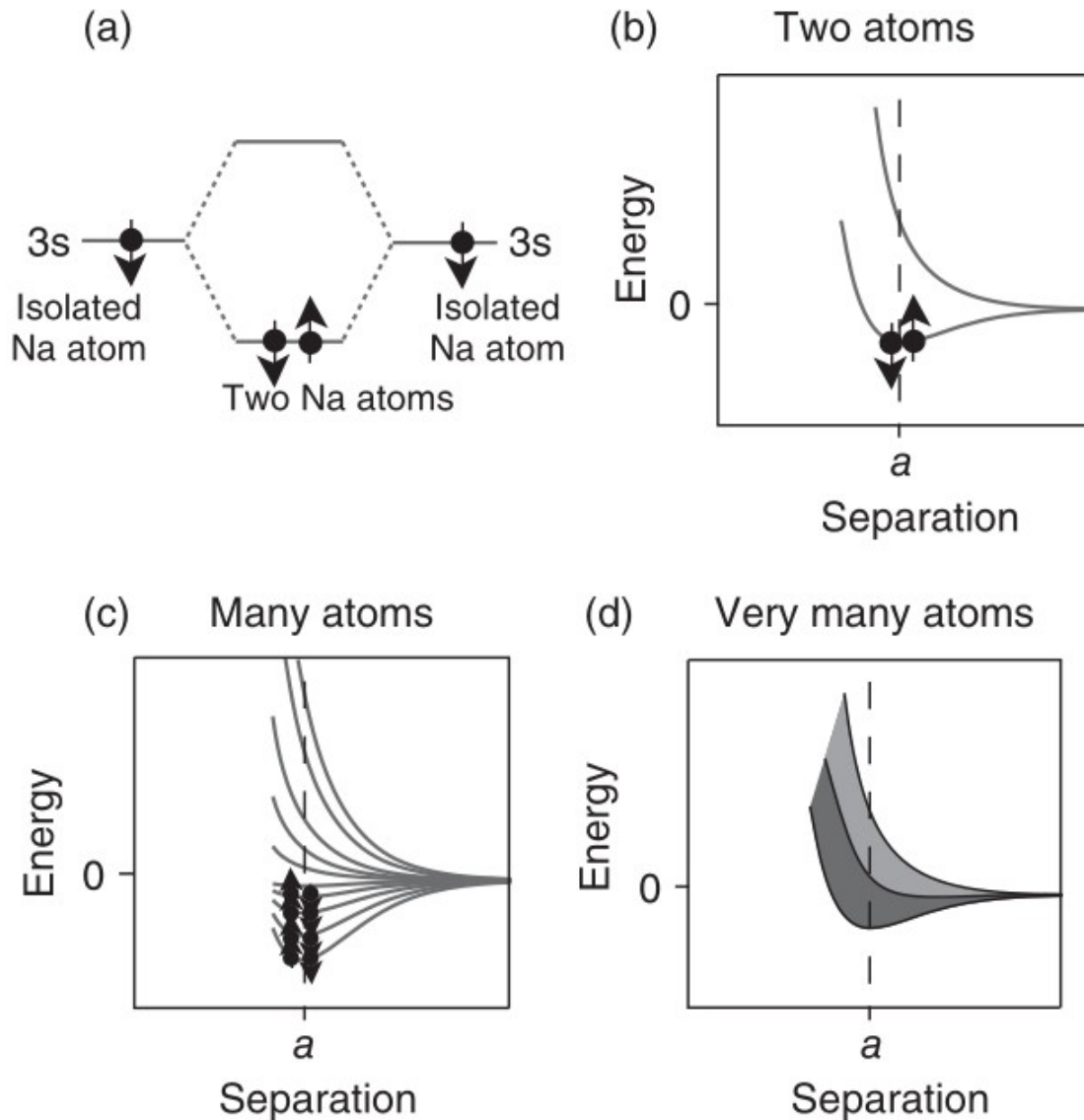


Figure 6.1 The formation of energy bands in solids. (a) Bonding and antibonding energy levels and their occupation for a molecule constructed from two Na atoms. The black dots and arrows symbolize the electrons with their spin. (b) The molecule's energy levels as a function of interatomic separation. (c) The energy levels for a cluster of many Na atoms as a function of their separation. (d) For very many atoms, there is a quasi-continuum between the lowest and highest energy levels. This energy band is half-filled with electrons (dark area) and half-empty (bright area).

De az atomi állapotok átfedéséből létrejött sávok között tiltott sávok is megjelenhetnek

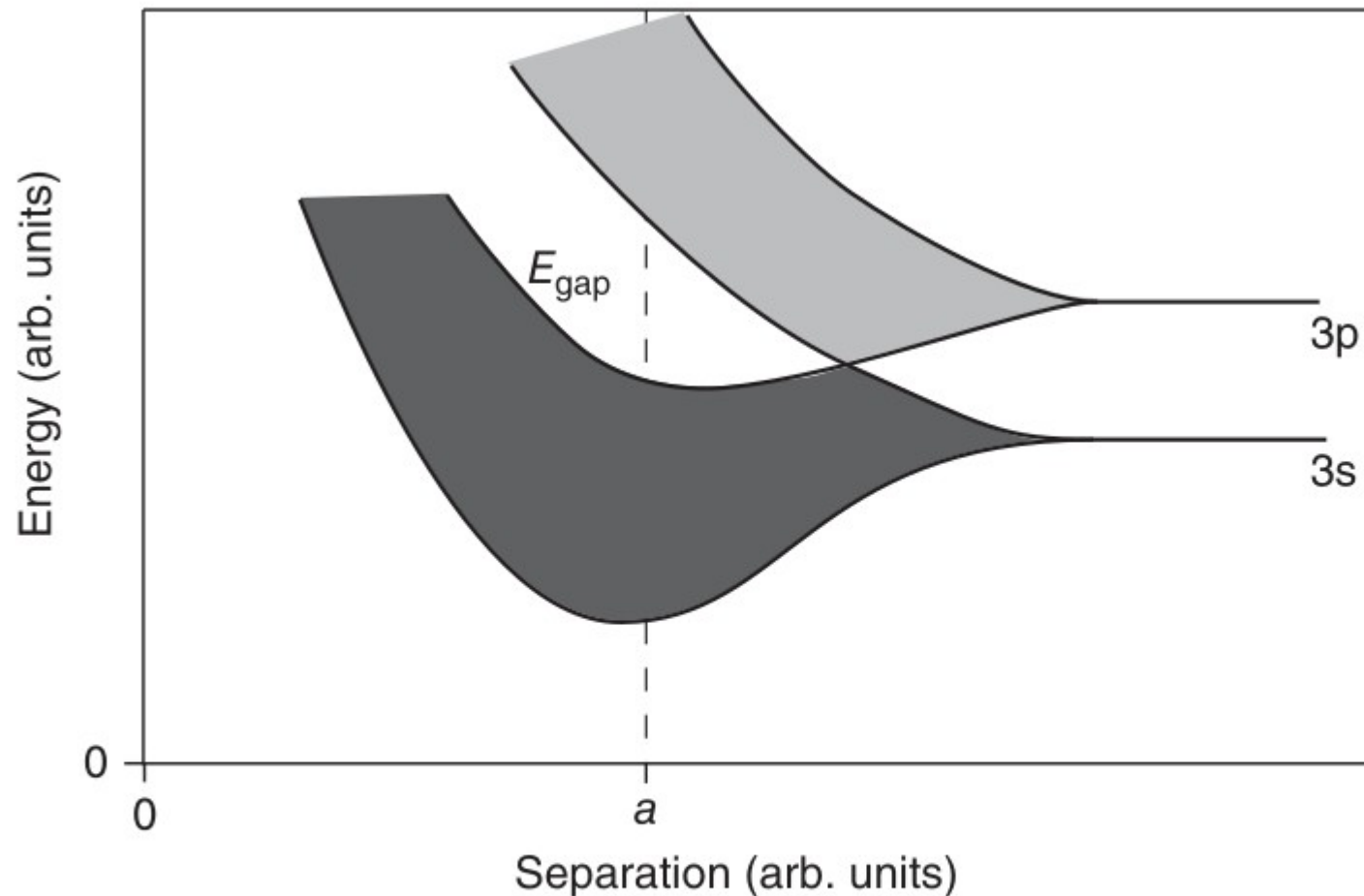


Figure 6.2 Band formation in Si. The lower band corresponds to the sp^3 states and is completely filled.

A sávok sokszor átfednek egymással energiában

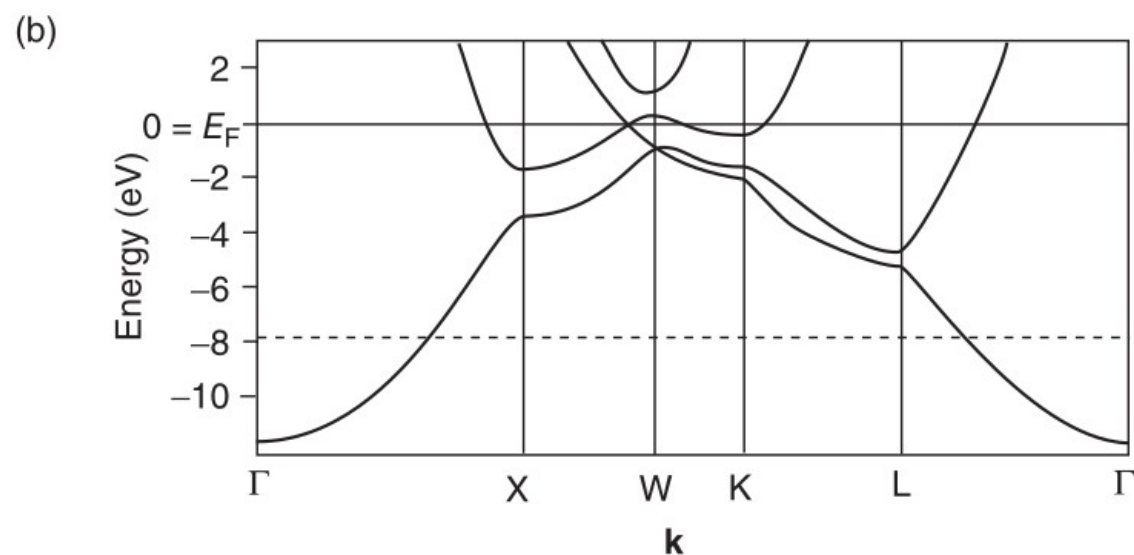
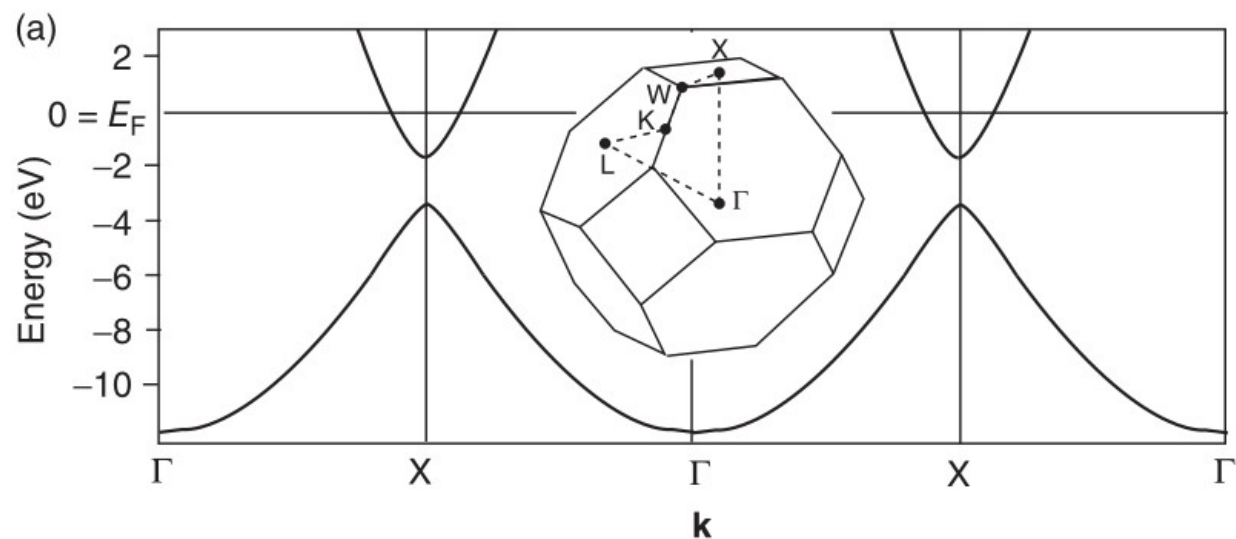


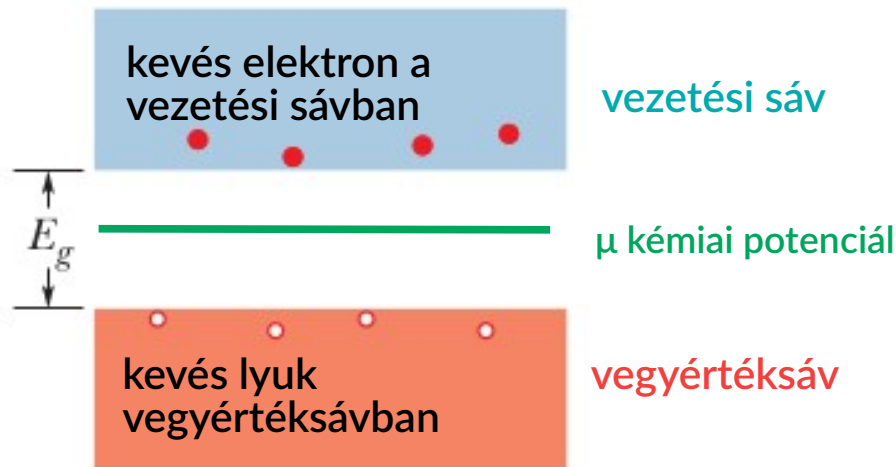
Figure 6.12 (a) Electronic energy bands in Al along the $\Gamma - X$ direction only. The inset shows the first Brillouin zone. (b) Energy bands in different directions given by the dashed path between high-symmetry points of the Brillouin zone. The horizontal dashed

line represents the fictitious Fermi energy for aluminum with the same structure but only one valence electron instead of three. Band structure taken from Levinson, Greuter, and Plummer (1983).

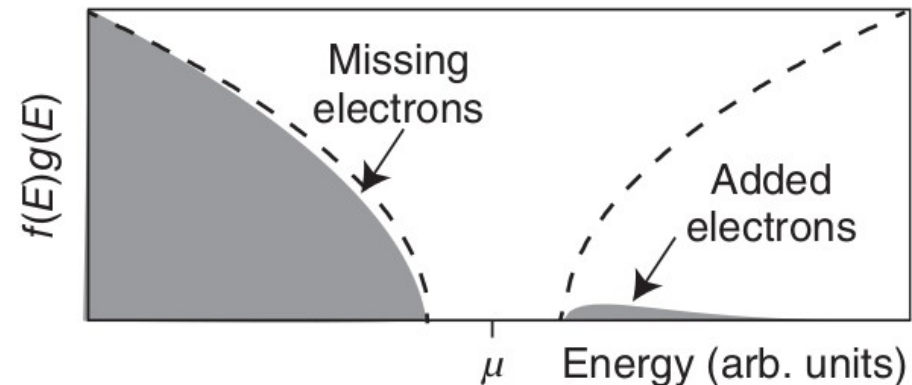
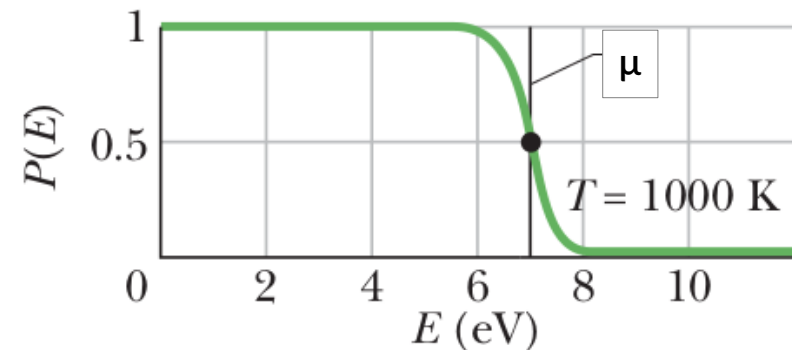
Félvezetők: olyan szigetelők, ahol a tiltott sáv kicsi:
Összemérhető a hőmérsékleti kiszélesedéssel.

$E_g < 2 \text{ eV} \rightarrow$ elektron- és lyukgerjesztések

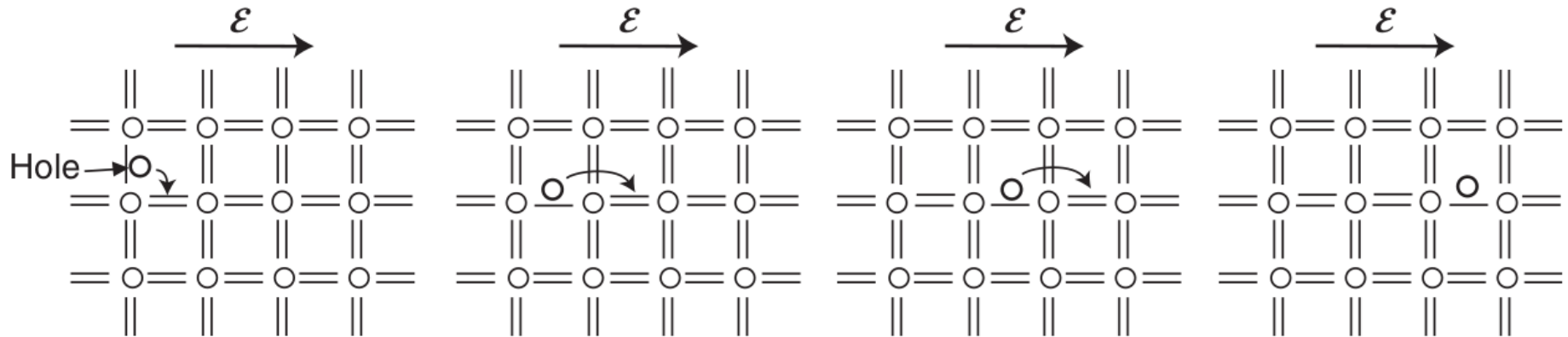
Félvezető:



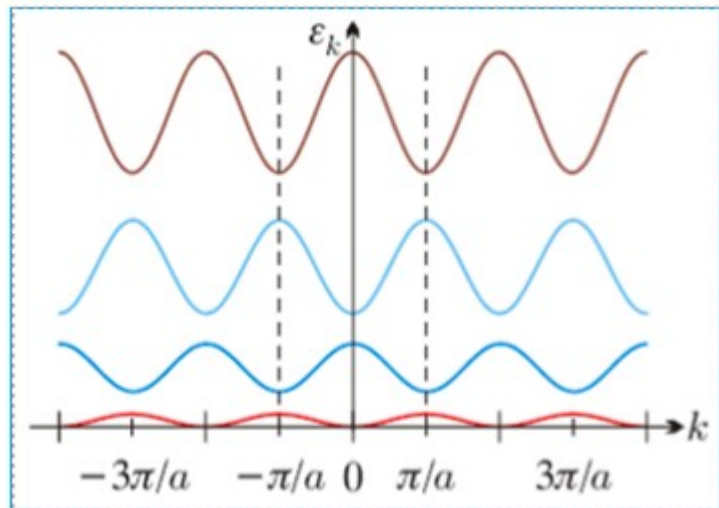
$$P(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$$



Lyukak: a vegyértéksávban a hiányzó elektronok miatt áram tud folyni. Elektronhiány = lyuk



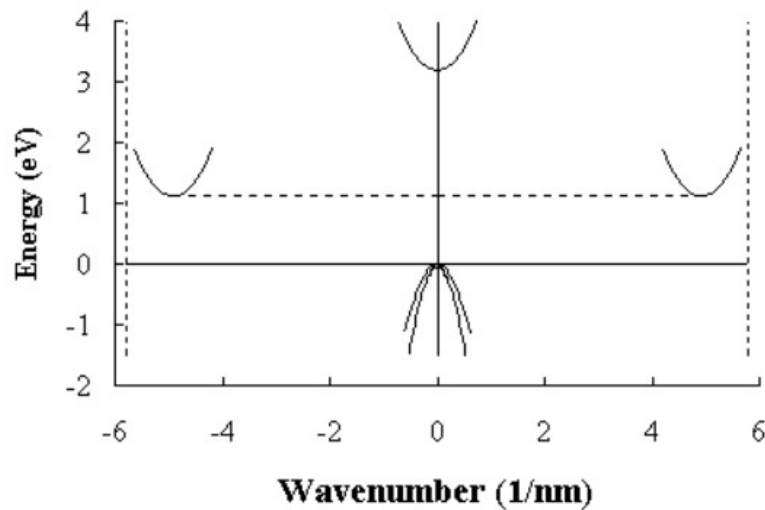
Si kilapított ábrázolása



sáv tetején tömeg negatívnak adódna
→ áttérünk lyukakra elektronok helyett.

Töltés: $+e$. Effektív tömeg: pozitív.

Valódi anyagokban több helyen lehet
vezetésisávminimum (CBM) → több “elektron”
vegyértéksávmaximum (VBM) → több “lyuk”



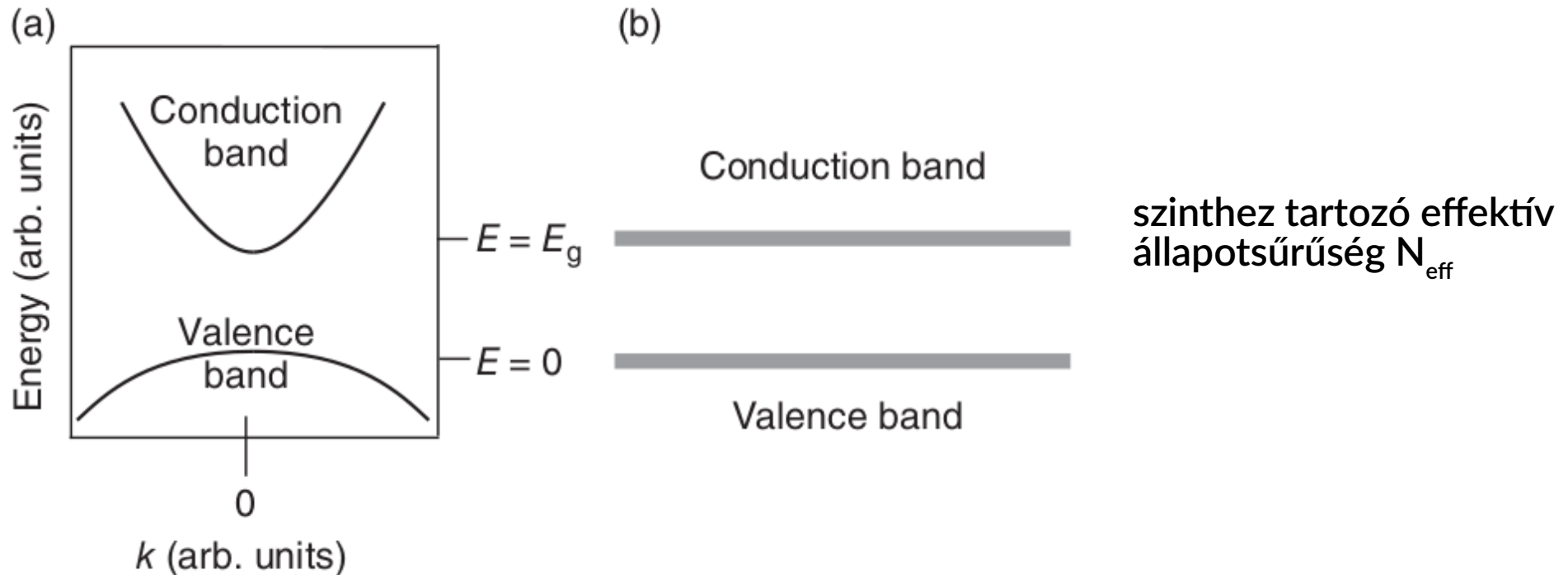
Pl. Si: 2 féle elektron, 2 féle lyuk,

Density	2.329 g cm ⁻³
Dielectric constant	11.7
Effective electron mass	m _l =0.98m ₀
Effective electron mass	m _t =0.19m ₀
Effective hole mass	m _h =0.49m ₀
Effective hole mass	m _{lp} =0.16m ₀

effektív tömeghez ezeket kell vhoagy kombinálni

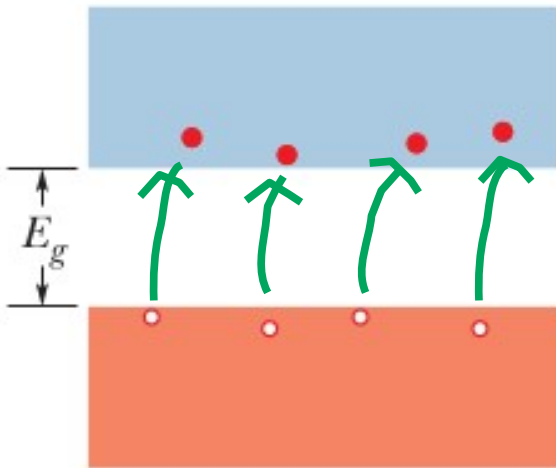
Name	Symbol	Germanium	Silicon	Gallium Arsenide
Smallest energy bandgap at 300 K	E_g (eV)	0.66	1.12	1.424
Effective mass for density of states calculations				
Electrons	$m_{e^*}^{\text{dos}}/m_0$	0.56	1.08	0.067
Holes	$m_{h^*}^{\text{dos}}/m_0$	0.29	0.57/0.81 ¹	0.47
Effective mass for conductivity calculations				
Electrons	$m_{e^*}^{\text{cond}}/m_0$	0.12	0.26	0.067
Holes	$m_{h^*}^{\text{cond}}/m_0$	0.21	0.36/0.386 ¹	0.34

Leegszerűsítő kép: a vegyértéksáv tetejét és vezetési sáv alját egy-egy sokszorososan degenerált energiaszinttel közelítjük – állapotsűrűsége függ az effektív tömegtől és hőmérséklettől



$$N_{\text{eff}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{m^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

Tiszta (intrinszik) félvezetők: az elektronok és lyukak száma megegyezik, mert párosával jönnek létre (felgerjesztés) és párosával semmisülnek meg (rekombináció)

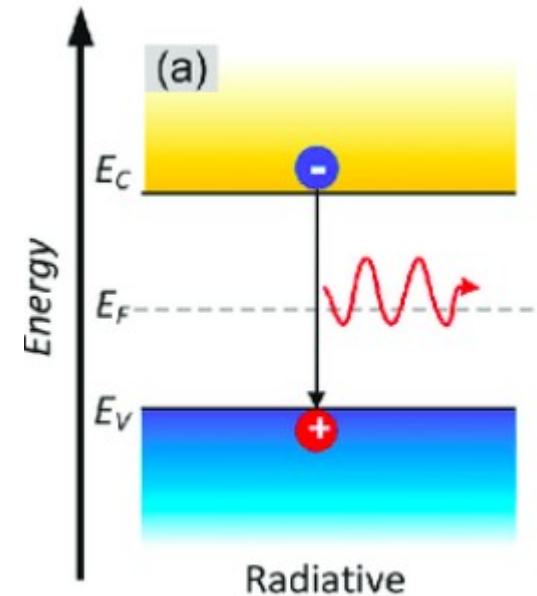


hőmérsékleti gerjesztés,
rátája

$$\propto N_{\text{eff}}^C N_{\text{eff}}^V e^{-E_g/(k_B T)} dV^2$$

n = (negatív) elektronok száma
térfogategységenként a vezetési
sávban
 p = (pozitív) lyukak száma
térfogategységenként a
vegyértéksávban

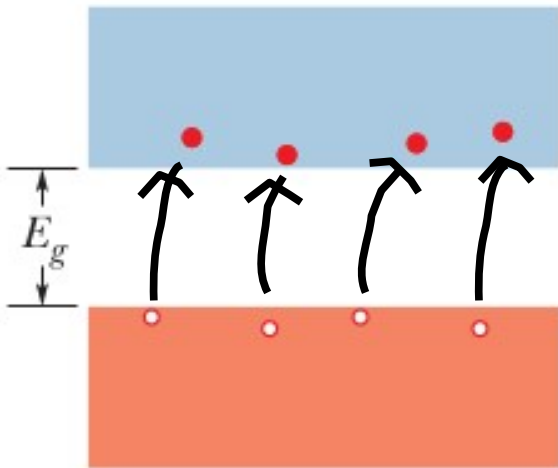
$$n_i = p_i$$



foton/fononkibocsájtással
rekombináció, rátája

$$\propto np dV^2$$

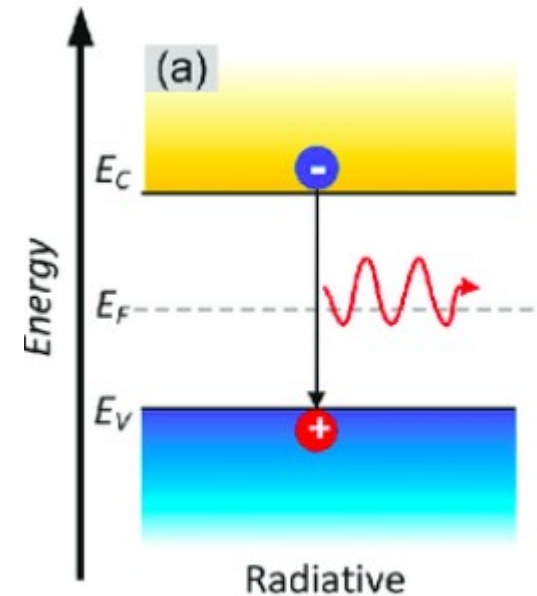
Egyensúly: e-lyuk párok keletkezése és rekombinációja azonos rátával történik
 → sűrűségük gyorsan nő a hőmérséklettel



hőmérsékleti gerjesztés,
 rátája

$$\propto N_{\text{eff}}^C N_{\text{eff}}^V e^{-E_g/(k_B T)} dV^2$$

$$n_i = p_i$$



foton/fononkibocsájtással
 rekombináció, rátája

$$\propto np dV^2$$

$$np = N_{\text{eff}}^C N_{\text{eff}}^V e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

Példa: 1g tiszta szilíciumban szobahőmérsékleten
hány szabad elektron és hány lyuk van? És 80
Celsius fokon?

Félvezetőkben a szabad elektronok olyan kevesen vannak, hogy a vezetési jelenségek leírására itt a Drude-modell egész jól használható

Félvezetők vezetőképessége a hőmérséklet növelésével nő, mert a szabad elektronok és lyukak száma gyorsan nő (bár közepes szabad úthosszuk kicsit csökken)

Sok félvezető anyag ismert

MATERIAL	CHEMICAL SYMBOL / FORMULA	GROUP	DETAILS
Germanium	Ge	IV	This type of semiconductor material was used in many early devices from radar detection diodes to the first transistors. Diodes show a higher reverse conductivity and temperature coefficient meant that early transistors could suffer from thermal runaway. Offers a better charge carrier mobility than silicon and is therefore used for some RF devices. Not as widely used these days as better semiconductor materials are available.
Silicon	S	IV	Silicon is the most widely used type of semiconductor material. Its major advantage is that it is easy to fabricate and provides good general electrical and mechanical properties. Another advantage is that when it is used for integrated circuits it forms high quality silicon oxide that is used for insulation layers between different active elements of the IC.
Gallium arsenide	GaAs	III-V	Gallium arsenide is the second most widely used type of semiconductor after silicon. It is widely used in high performance RF devices where its high electron mobility is utilised. It is also used as substrate for other III-V semiconductors, e.g. InGaAs and GaInNAs. However it is a brittle material and has a lower hole mobility than Silicon which makes applications such as P-type CMOS transistors not feasible. It is also relatively difficult to fabricate and this increases the costs of GaAs devices.
Silicon carbide	SiC	IV	Silicon carbide finds uses in a number of applications. It is often used in power devices where its losses are significantly lower and operating temperatures can be higher than those of silicon based devices. Silicon carbide has a breakdown capability which is about ten times that of silicon itself. Forms of silicon carbide were types of semiconductor material that were used with some early forms of yellow and blue LEDs.
Gallium Nitride	GaN	III-V	This type of semiconductor material is starting to be more widely in microwave transistors where high temperatures and powers are needed. It is also being used in some microwave ICs. GaN is difficult to dope to give p-type regions and it is also sensitive to ESD, but relatively insensitive to ionising radiation. Has been used in some blue LEDs.
Gallium phosphide	GaP	III-V	This semiconductor material has found many uses within LED technology. It was used in many early low to medium brightness LEDs producing a variety of colours dependent upon the addition of other dopants. Pure Gallium phosphide produces a green light, nitrogen-doped, it emits yellow-green, ZnO-doped it emits red.