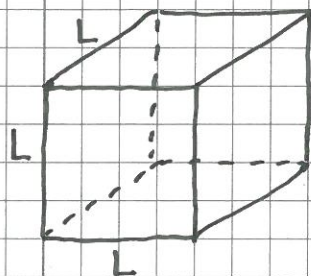


Energibånd

(97)

"Ytterste" elektron(er) i metaller beskrives brukbart med fri-elektron-modell, dvs som ikke-vekselvirkende partikler i 3D boks [se s. 68]:



Potensial: 0 inni, ∞ utenfor

Volum: $V = L^3$ Antall elektroner: N

TUSL $\Rightarrow \Psi(x,y,z) \sim$ produkt av sinus-funk, evt. (mer hensiktsmessig her!)

$$\Psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{plane bølger})$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} (i\vec{k}) \cdot (i\vec{k}) \Psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi$$

$$\Rightarrow E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \text{som med } E = p^2/2m = \frac{1}{2}mv^2$$

gir $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ og $\vec{v} = \hbar\vec{k}/m$

Fra s. 72: $g(E) = \frac{(2m)^{3/2} L^3}{4\hbar^3 \pi^2} \cdot E^{1/2} = \text{tilstandstettheten (romlige tilstander)}$

Grunntilstanden: Ved $T=0$ okkuperer de N elektronene de N tilstandene som har lavest energi [Pauliprinsippet: Max 1 elektron pr tilstand!], dvs $N/2$ romlige tilstander med 2 elektroner i hver, et med spinn opp ($\uparrow$) og et med spinn ned ($\downarrow$).

Fra s. 72: $2 \cdot \frac{\pi}{6} \cdot \frac{(2m)^{3/2} L^3}{\hbar^3 \pi^3} \cdot E^{3/2} = \text{antall tilstander, inkl. spinn, med energi mindre enn } E$

↑
spinn!

Energien til høyeste okkuperte tilstand (ved $T=0$)

kalles Fermi-energien E_F . Dermed har vi:

$$N = \frac{1}{3} \cdot \frac{(2m)^{3/2} L^3}{h^3 \pi^2} \cdot E_F^{3/2}$$

Innfører $n = N/V$ = antall elektroner pr volumenhet

(som kan måles med Hall-effekten), som med $V = L^3$ gir

$$n = \frac{(2m E_F)^{3/2}}{3 h^3 \pi^2}, \quad \text{som løst mhp } E_F \text{ gir}$$

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \cdot (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad \text{og dermed}$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad p_F = h(3\pi^2 n)^{1/3} \quad \text{og} \quad v_F = \frac{h}{m} (3\pi^2 n)^{1/3}$$

(Fermi-impuls) (Fermi-hastighet)

Total energi for de N elektronene:

$$E_{\text{tot}} = 2 \int_0^{E_F} E \cdot g(E) dE \quad \left[\text{fordi } g(E)dE = \text{antall romlige tilst. mellom } E \text{ og } E+dE \right]$$

$$= 2 \cdot \frac{(2m)^{3/2} \cdot V}{4h^3 \pi^2} \cdot \underbrace{\int_0^{E_F} E^{3/2} dE}_{= \frac{2}{5} E_F^{5/2}} = \frac{(2m)^{3/2} V}{5 h^3 \pi^2} \cdot E_F^{5/2}$$

$$= \frac{3}{5} \cdot N \cdot E_F$$

Gjennomsnittsenergi pr elektron:

$$\langle E \rangle = \frac{E_{\text{tot}}}{N} = \frac{3}{5} E_F \quad \left[\text{Større enn } \frac{1}{2} E_F \text{ fordi } g(E) \sim \sqrt{E} \right]$$

øker med økende E .

Eks: I kobber (Cu) er $\rho = 8.96 \text{ g/cm}^3$, atomær masse er $m_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ u}$, og atomnummeret er 29, slik at elektronkonfigurasjonen er $\frac{1s^2}{2} \frac{2s^2 2p^6}{8} \frac{3s^2 3p^6 3d^{10}}{18} 4s^1$, som gir ett fritt elektron pr atom.

Finn n , E_F , v_F , $\lambda_F = 2\pi/k_F$ og $T_F = E_F/k_B$.

Løsning: Med $\rho = M/V$ og $m_{\text{Cu}} = M/N_{\text{Cu}} = M/N$ blir elektrontettheten $n = N/V = \rho/m_{\text{Cu}} = 8.96 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 / [63.5 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}] \approx 8.45 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$

$$\Rightarrow \text{Fermienergi: } E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = 1.12 \cdot 10^{-18} \text{ J} = \underline{7.0 \text{ eV}}$$

$$\text{Fermihastighet: } v_F = \sqrt{2E_F/m} = \underline{1.6 \cdot 10^6 \text{ m/s}} \quad (= \frac{1}{2} \% \text{ av } c)$$

[Ved romtemp. er termisk hastighet for elektroner

$$\frac{1}{2} m v_T^2 = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow v_T = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = 1.2 \cdot 10^5 \text{ m/s} \ll v_F]$$

$$\text{Fermibølgelengde: } \lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} = \frac{2\pi\hbar}{mv_F} = 4.6 \cdot 10^{-10} \text{ m} = \underline{4.6 \text{ \AA}}$$

[Som er omtrent lik gitterkonstanten: $a_{\text{FCC}}^{\text{Cu}} = 3.61 \text{ \AA}$]

$$\text{Fermitemperatur: } T_F = E_F/k_B = \underline{8 \cdot 10^4 \text{ K}}$$

[Dvs: $T_F \gg T_{\text{rom}} \approx 3 \cdot 10^2 \text{ K}$ for metaller. Med andre ord,

forskjellen mellom romtemp. og det absolutte nullpunkt

er praktisk tatt neglisjerbar i denne sammenheng!]

Med endelig temperatur, dvs $T > 0$:

- Noen elektroner eksiteres opp til tilstander med høyere energi, denne energien får de tilført fra omgivelsene, og er av størrelsesorden $k_B T$.

Men de eksiterte tilstandene må være ledige, dvs i utgangspunktet ikke okkupert av elektroner, pga Pauliprinsippet.

- Dermed vil bare elektroner med energi nær E_F kunne eksiteres termisk, siden $k_B T \ll E_F$.

Kvantitativt beskrives dette med Fermi-Dirac-fordelingen,

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

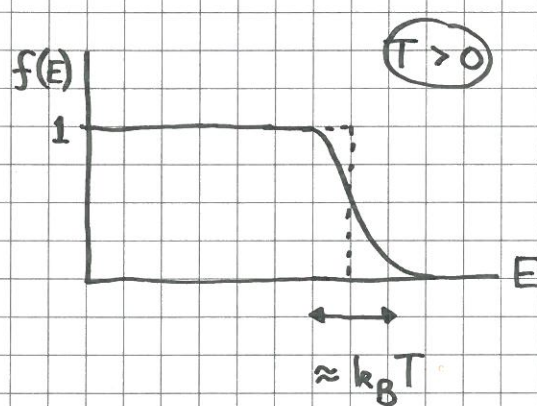
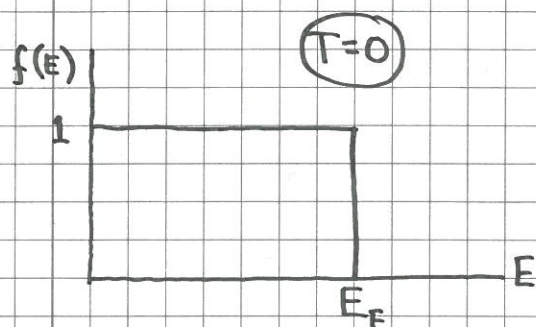
= sannsynligheten for at en tilstand med energi E er okkupert av et elektron ved temperatur T

Parameteren μ kalles kjemisk potensial og er definert ved at

$$f(E=\mu) = \frac{1}{e^0 + 1} = \frac{1}{2}$$

Ved $T=0$ er $f=1$ hvis $E < E_F$ og $f=0$ hvis $E > E_F$, slik at $\mu = E_F$ ved $T=0$.

Grafisk:



Med $f(E)$ = "midlere okkupasjonstall" og
 $g(E)dE$ = antall tilstander mellom E og $E+dE$,
 blir størrelsen

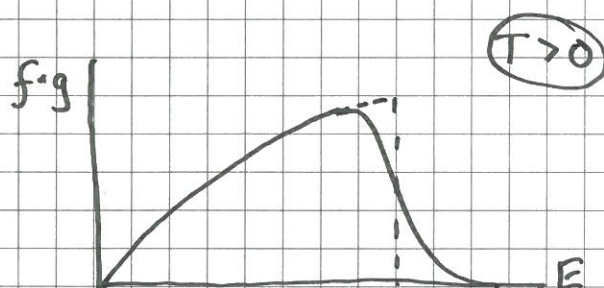
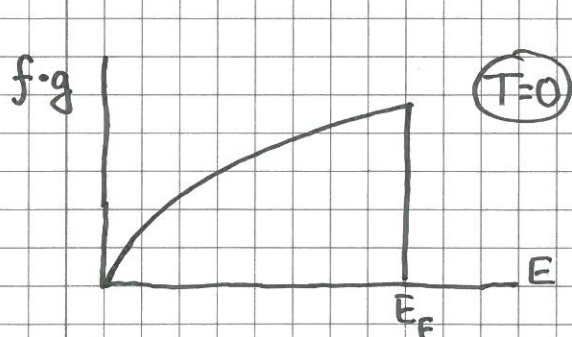
$$f(E) \cdot g(E) dE$$

det midlere antall elektroner med energi mellom E og $E+dE$,
 slik at produktet

$$f(E) \cdot g(E)$$

blir midlere antall elektroner pr energienhet.

Grafisk (siden $g(E) \sim \sqrt{E}$):



Merk: For "høye energier", dvs $E - \mu \gg k_B T$, er

$$f(E) \approx e^{-(E-\mu)/k_B T} = e^{\mu/k_B T} \cdot e^{-E/k_B T},$$

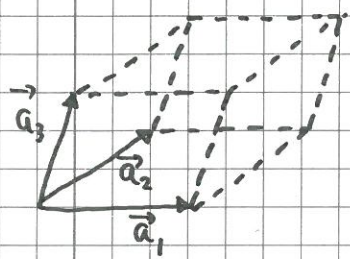
dvs den klassiske Boltzmannfaktoren $\exp(-E/k_B T)$.

Elektroner i periodisk potensial

I en perfekt krystall sitter atomene i faste gitterposisjoner

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (n_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

der 3 primitive vektorer (i 3D) $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ "utspenner" en primitiv (enhets-)celle:



Volum: $|(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3|$

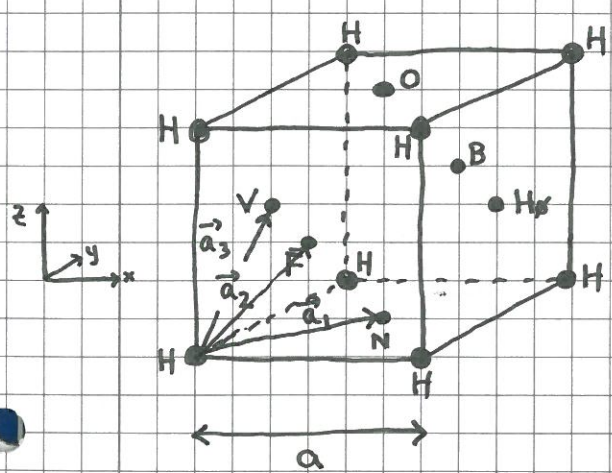
Eks: Flatesentrert gitter (FCC)

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

$$\Rightarrow V = (a^3/8) |((\hat{x} + \hat{y}) \times (\hat{x} + \hat{z})) \cdot (\hat{y} + \hat{z})| = \frac{a^3}{8} \cdot 2 = \frac{a^3}{4}$$

= volum pr gitterpunkt

dvs 4 atomer okkuperer volum a^3



- H: hjørne
- O, N: oppe, nede
- B, F: bak, foran
- V, H8: venstre, høyre

Hjørneatomene deles mellom 8 celler
Flateatomene ——— " ——— 2 ———

$$\Rightarrow 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4 \text{ atomer pr enhetscellevolum } a^3; \text{ OK!}$$

I en slik krystall må potensialet være det samme i $\vec{r}$ og $\vec{r} + \vec{R}$:

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

Da må også elektronettheten (evt. sannsynlighetstettheten) være periodisk:

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad ; \quad \rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$$

Da må vi ha

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\alpha(\vec{r})} \cdot u(\vec{r})$$

med

$$u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r}) \quad \text{og} \quad \text{reell } \overbrace{\alpha(\vec{r})}^{(\text{skaler})}$$

Videre må $\alpha(\vec{r})$ være en linear funksjon av $\vec{r}$,

$$\alpha(\vec{r}) = \vec{k} \cdot \vec{r} + \alpha_0$$

der $\vec{k}$ er en vilkårlig vektor og α_0 en betydningsløs konstant, som vi velger lik null. (Ikke-linear $\alpha(\vec{r})$ vil ~~gi~~ valget av origo fysisk betydning, som det selvsagt ikke kan ha!)

Konklusjon: Elektroner i et periodisk potensial beskrives av bølgefunksjoner

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad ; \quad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

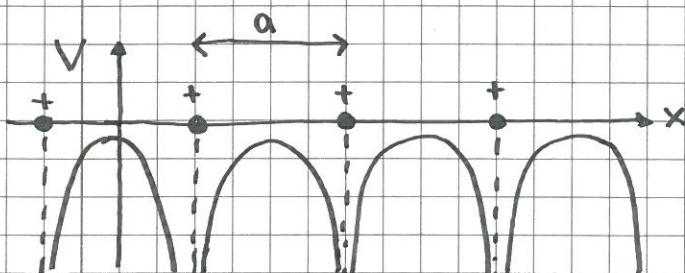
(der $\vec{k}$ er satt på som "merkelapp" på Ψ og u)

Dette er Blochs teorem. [Felix Bloch, 1928; Nobelprisen i 1952 sammen med Edward Purcell, for presisjonsmålinger av kjernepartiklers magnetiske egenskaper]

La oss forenkle til 1D: TUSL er da

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_k(x) = E(k) \psi_k(x)$$

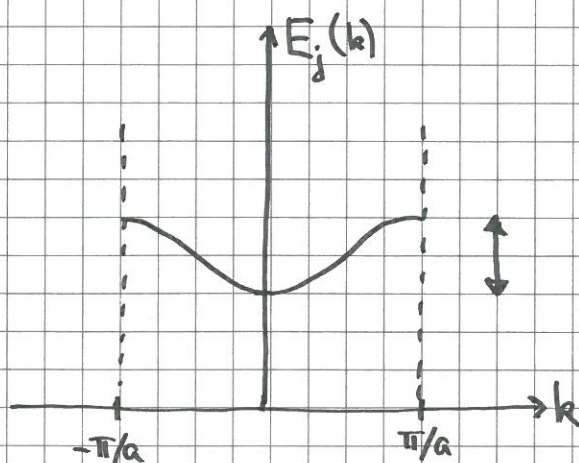
med $V(x+a) = V(x)$ og $\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$



N atomer (ert N primitive celler i 3D) med gitterkonstant a

↑ Omtrent slik må potensialet som elektronene føler, se ut!

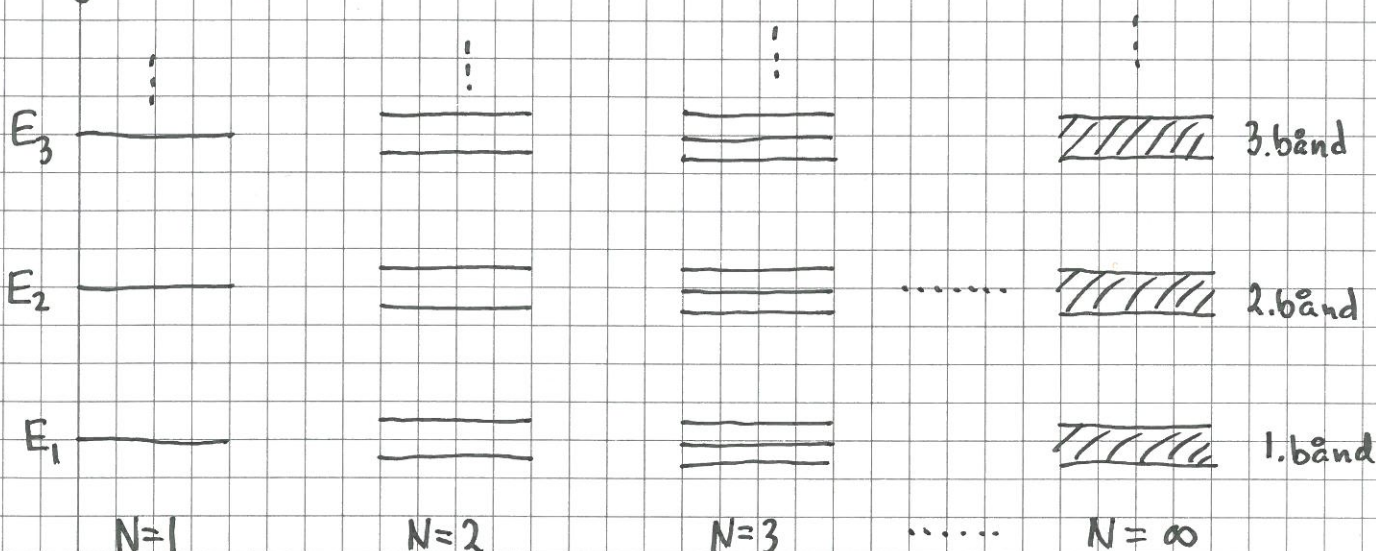
TUSL gir nå, for en gitt verdi av k , energi-eigenverdier $E_1(k), E_2(k), E_3(k), \dots$ (helt tilsvarende f.eks. partikkel i boks). Når verdien av k endres, vil også $E_j(k)$ ($j=1,2,3,\dots$) endres. Med N atomer er det N tillatte verdier av k mellom $-\frac{\pi}{a}$ og $+\frac{\pi}{a}$ [som tilsvarer den såkalte 1. Brillouinsone]. Med stor N ($N \rightarrow \infty$) blir ~~ikke~~ $E_j(k)$, for hver j , en kontinuerlig funksjon av k , f.eks. slik:



- Har alltid $E_j(-k) = E_j(k)$
- $E_j(k)$ dekker et område av energier som vi kaller et energibånd

Skjematisk kan overgangen fra atom ($N=1$) til

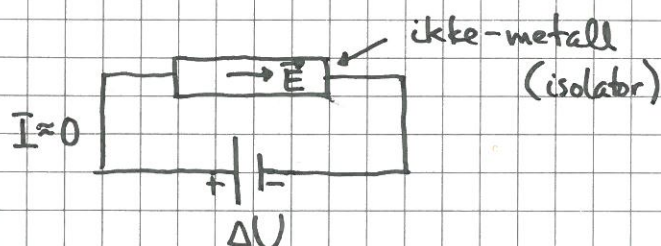
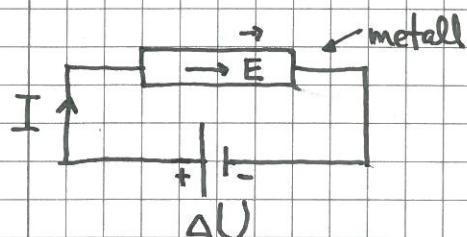
- krystall ($N=\infty$) illustreres slik:



- Hvis to "nabobånd" ikke overlapper i energi, blir det et energiområde uten tillatte tilstander mellom båndene, et såkalt båndgap.
- Vi kaller "settet av løsninger" $E_j(\vec{k})$ ($j=1,2,3,\dots$) for krystallens (energi-) båndstruktur.
- For frie elektroner, dvs konstant potensial $V=0$, fikk vi kun ett bånd, med parabolisk båndstruktur $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.
- Med reelle krystaller, med periodisk potensial $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$, får vi flere bånd [strengt tatt: ∞ mange bånd!], med en mer "komplisert" båndstruktur $E_j(\vec{k})$ ($j=1,2,3,\dots$).
- Analogt til at en primitiv celle er nok til å beskrive hele krystallen, så er 1. Brillouinsone i $\vec{k}$ -rommet nok til å beskrive $E_j(\vec{k})$ for alle mulige verdier av $\vec{k}$.

Metaller, isolatorer og halvledere

Makroskopisk skilles metaller (ledere) fra "ikke-metaller" ved at et lite elektrisk felt $\vec{E}$ gir en strøm I :



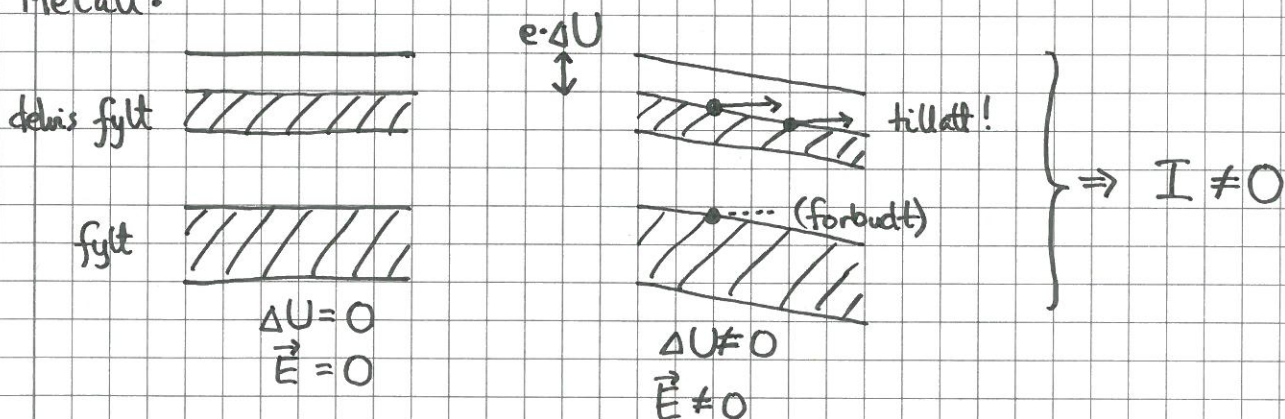
Mikroskopisk klassifisering basert på båndstrukturen :

(Minst) Ett energibånd delvis fylt med elektroner $\Rightarrow$ Metall

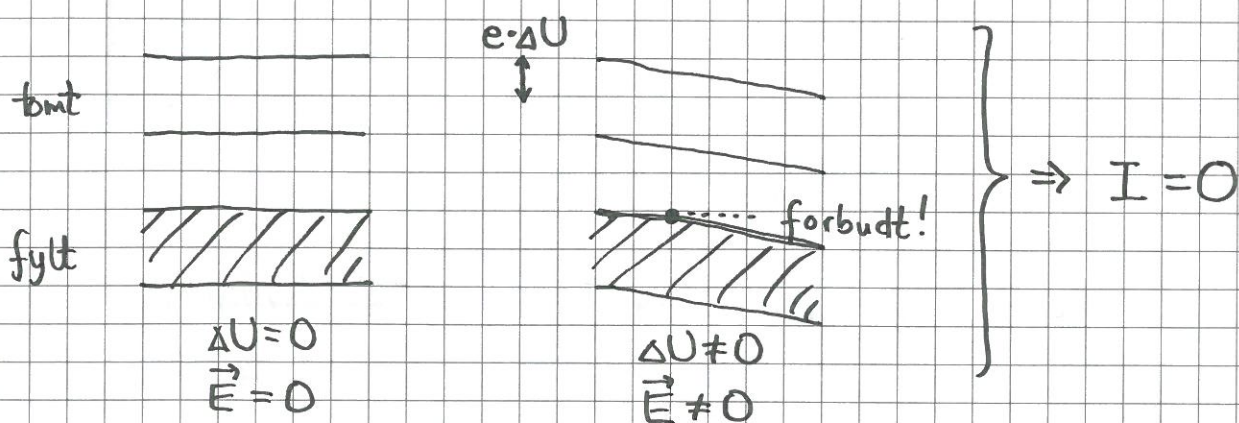
Alle energibånd fulle eller tomme $\Rightarrow$ Ikke-metall

Skjematisk forklaring:

Metall:

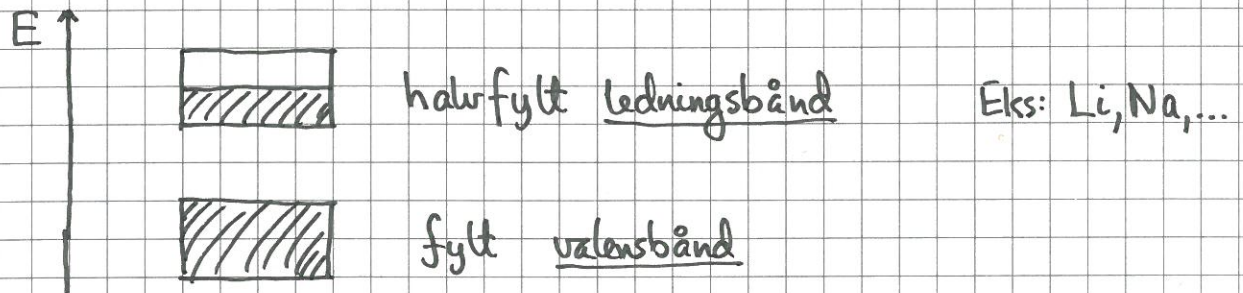


Ikke-metall:

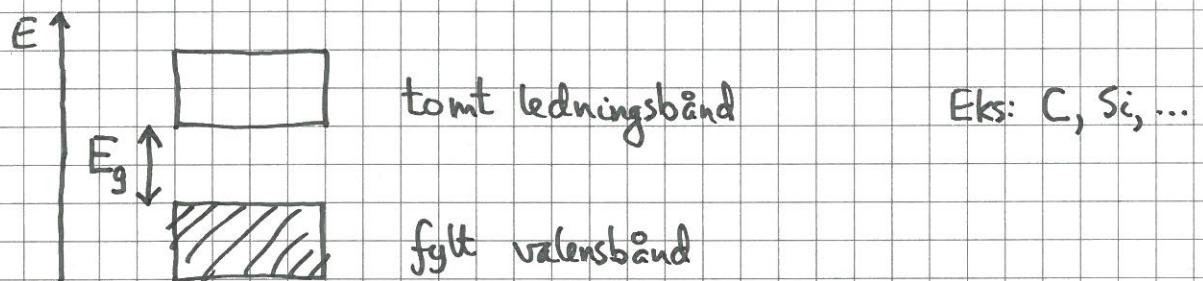


Anta N_0 primitive enhetsceller med 1 gitterpunkt pr enhetscelle, dvs $2N_0$ elektrontilstander pr energibånd.
↑ (spinn!)

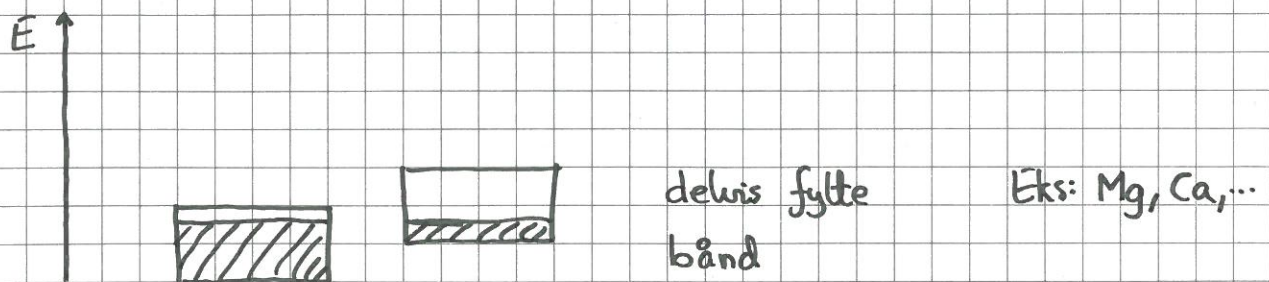
- Odde antall elektroner pr enhetscelle $\Rightarrow$ metall:



- Like antall elektroner pr enhetscelle, uten overlappende energibånd $\Rightarrow$ ikke-metall:



- Like antall elektroner pr enhetscelle med overlappende energibånd $\Rightarrow$ metall:



- Med fylt valensbånd og tomt ledningsbånd avgjør størrelsen på båndgapet, E_g (se fig. over), om det er en isolator eller halvleder.