

Fra atomer til molekyler og faste stoffer

[OS 9]

[YF 42]

(85)



H-atom: Elektronet i atomær orbital $1s$ (ψ_{100}) med spin opp ($\chi_{1/2}; \uparrow$) eller ned ($\chi_{-1/2}; \downarrow$)

H_2 -molekyl: Elektronene i molekylorbitaler, inntil to i en gitt orbital, ett $\uparrow$ og ett $\downarrow$.

Ikke mulig å regne ut eksakte molekylorbitaler, men rimelig å uttrykke dem som lineærkombinasjoner av atomære orbitaler i H-atomet.

Ψ = molekylorb. (MO) = enpartikkeltilstand i molekylet

ϕ = atomær orb. (AO) = ——— " ——— atomet

Pga symmetrien til H_2 -molekylet må vi lage symmetriske $|\Psi|^2$ av ϕ_{1s} i de to H-atomene:

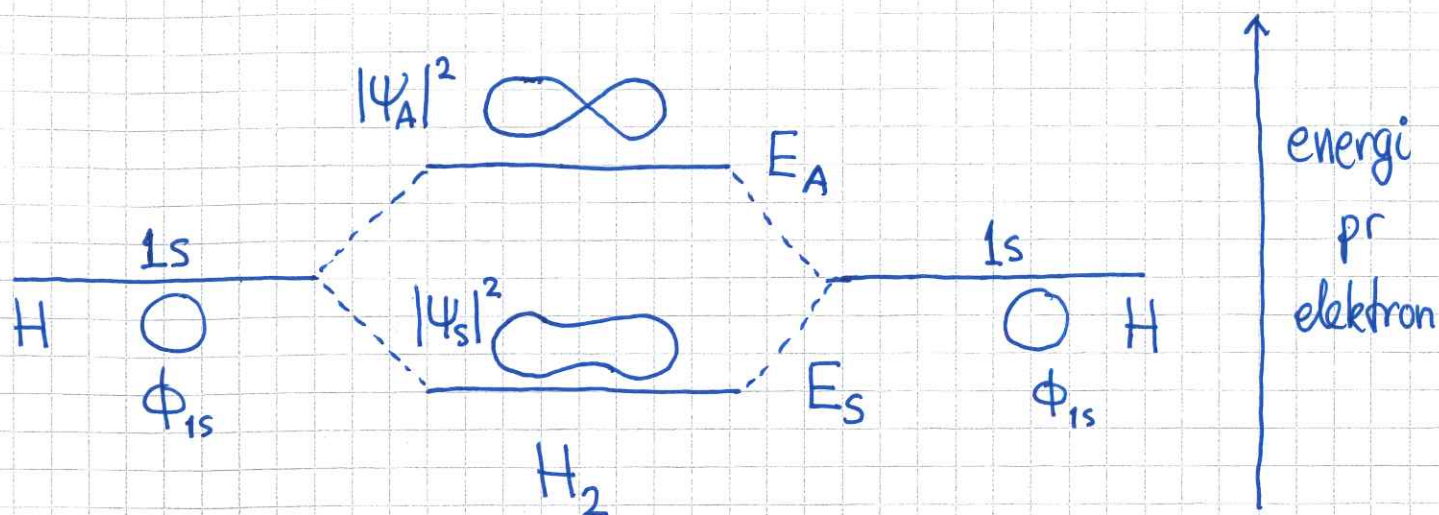
$$\Psi_S = \phi_{1s}^{(1)} + \phi_{1s}^{(2)} = \text{"bindende" MO}$$

$$\Psi_A = \phi_{1s}^{(1)} - \phi_{1s}^{(2)} = \text{"antibindende" MO}$$

Grunntilstanden i H_2 er da begge elektroner i den MO som har lavest energi, ett $\uparrow$ og ett $\downarrow$.
Beregninger gir $E_S < E_A$.

Energidiagram :

(86)



Fra "partikkel i boks" : Økende energi med økende antall nullpunkter i $\psi(x)$.

Tilsvarende for MO : Økende energi med økende antall "nodeplan" (dvs: der $\psi=0$).

Her har ψ_s ingen nodeplan, mens ψ_A har ett
 $\Rightarrow E_S < E_A$

Stabilt molekyl H_2 fordrer at

$$\Delta E = E(H_2) - 2E(H) < 0$$

Exp. er $\Delta E \approx -4.5 \text{ eV}$, som blir bindingsenergien til H_2 -molekylet.

Molekyler og spektroskopi

Molekyl med N atomer har $3N$ frihetsgrader, 3 translasjons-, 3 rotasjons- og $3N-6$ vibrasjonsfriehtsgrader. Lineære molekyler (alle toatomige, samt f.eks. CO_2 og C_2H_2) har 2 rotasjonsfriehtsgrader og dermed $3N-5$ vibrasjonsfriehtsgrader.

Translasjon:

Kvantisert energi K_{trans} i f.eks. en liten potensialboks, men normalt et kontinuert spektrum for K_{trans} .

Rotasjon: [OS 9.2] [YF 42.2]

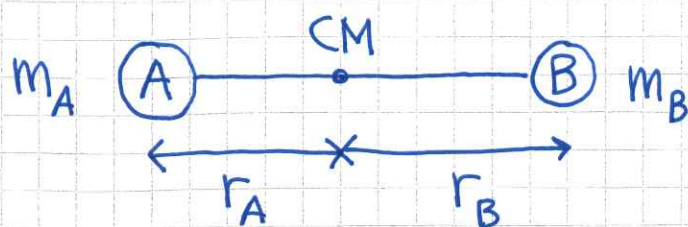
Kvantisert energi K_{rot} fordi dreieimpulsen er kvantisert:

$L = I\omega$; I = treghetsmoment, ω = vinkel fart

$$K_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I (L/I)^2 = L^2 / 2I$$

Siden $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ (med $l=0,1,2,\dots$) er

$$K_{\text{rot}}^{(l)} = l(l+1)\hbar^2 / 2I$$



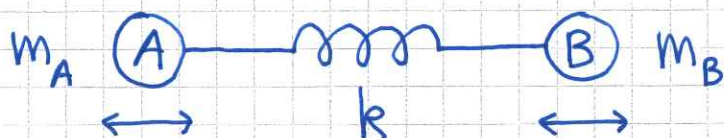
$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2$$

Eks: CO; $K_{\text{rot}}^{(l)} = l(l+1) \cdot 0.24 \text{ meV}$
 $= 0, 0.48 \text{ meV}, 1.44 \text{ meV}, \dots$

Ultralgsregel ved absorpsjon/emisjon av foton: $\Delta l = \pm 1$

Vibrasjon: [OS 7.5, 9.2] [YF 40.5, 42.2]

Enklest å se på toatomig molekyl:



Tilnærmet en enkel harmonisk oscillator med potensial

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (k = m \omega^2)$$

der x = avviket fra likevekts-bindingslengden

$$m = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B) = \text{molekylets}$$

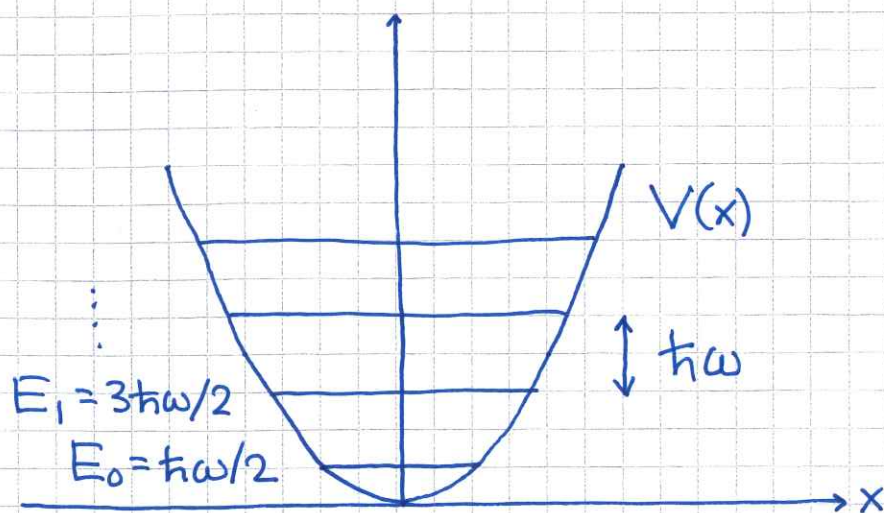
reduserte masse (kun relativ bevegelse

avgjør verdien av x)

$$\text{TUSL: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi = E \psi \quad (89)$$

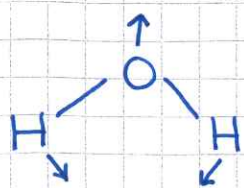
Løsning: $E_n = (n + 1/2) \hbar \omega$; $n = 0, 1, 2, \dots$

(se f.eks. PCH 3.5 for tilhørende bølgefunk. $\psi_n(x)$)



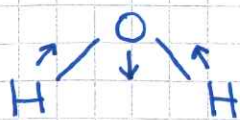
Med $N=2$ atomer har molekylet kun $3N-5 = 1$ frihetsgrad knyttet til vibrasjon. Med $N \geq 3$ atomer kan molekylet vibrere i $3N-6$ (evt $3N-5$) såkalte normale moder (da de ulike vibrasjonsbevegelserne på sett og vis er ortogonale).

Eks: H_2O ; $N=3 \Rightarrow 3N-6 = 9-6 = 3$ normale moder



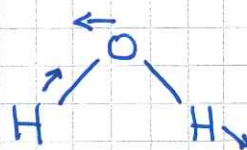
"bøy"

$$\frac{1}{\lambda} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$$



"symmetrisk strekk"

$$\approx 3700 \text{ cm}^{-1}$$



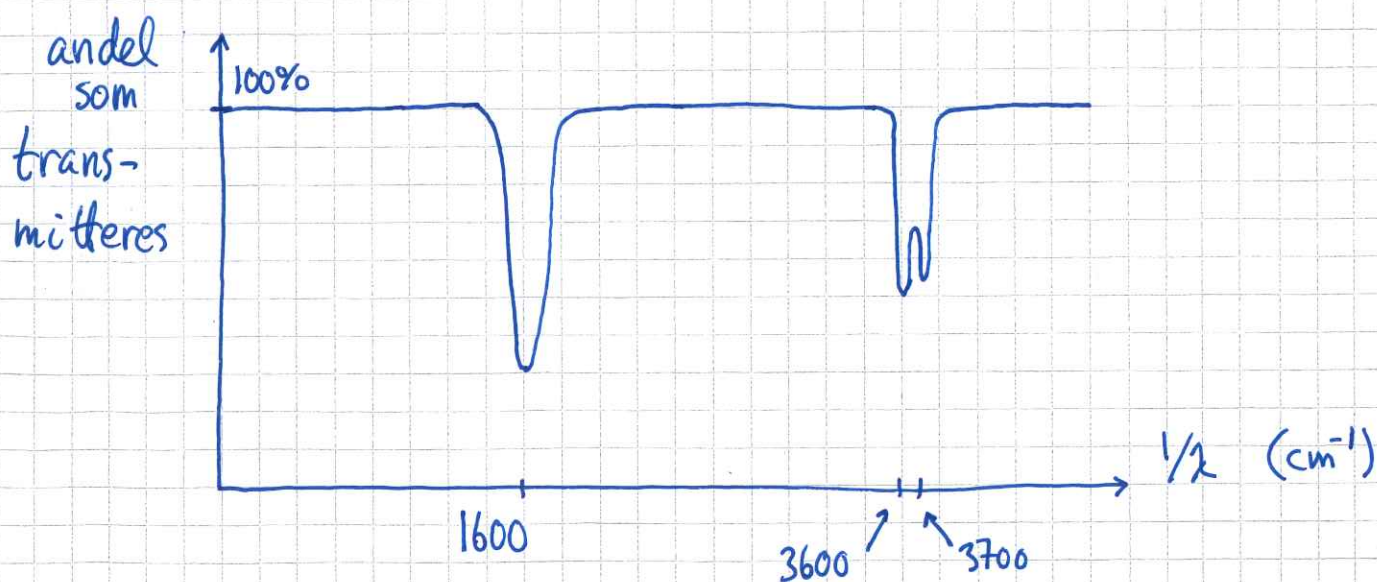
"asymmetrisk strekk"

$$\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$$

Ultraviolettregel ved absorpsjon/emisjon av foton: $\Delta n = \pm 1$ (90)

Spektroskopi: Send EM-bølger (fotoner) inn mot gass av molekyler. Hvis fotonenergien tå "matcher" rotasjons- og/eller vibrasjons-overganger (dvs $E_l - E_{l-1}$ for rotasjon; $E_n - E_{n-1}$ for vibrasjon), vil gassen absorbere fotonet. Kan dermed finne ut hva slags molekyler gassen inneholder!

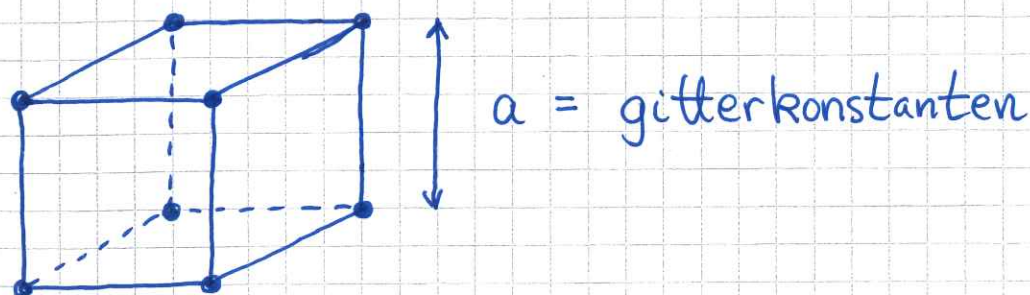
Eks: EM-bølger med "alle mulige" bølglengder inn mot vanndamp



Faste stoffer: Elektroner i periodisk potensial

Antar perfekte krystaller med atomene i faste posisjoner i et regulært gitter.

Eks: Enkelt kubisk gitter



I slike krystaller må potensialet være det samme i en posisjon $\vec{r}$ og en pos. $\vec{r} + \vec{R}$, der $\vec{R}$ er en vilkårlig "gittervektor" fra ett atom til et annet:

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

Da må også elektrontettheten og sannsynlighetstettheten oppfylle

$$g(\vec{r}) = g(\vec{r} + \vec{R}),$$

der $g(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|$; $\Psi(\vec{r})$ = bølgefunksjon

Må da generelt ha bølgefunksjoner på formen

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

med reell $\alpha(\vec{r})$ og $u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R})$.

Dessuten må α være en dimensjonsløs, skalar og lineær funksjon av $\vec{r}$, generelt på formen

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

[Ikke-lineær $\alpha(\vec{r}) \Rightarrow$ valg av origo får fysisk betydning, noe vi selvsagt ikke kan ha!]

Dvs: Elektronene i et periodisk potensial beskrives av bølgefunksjoner på formen

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

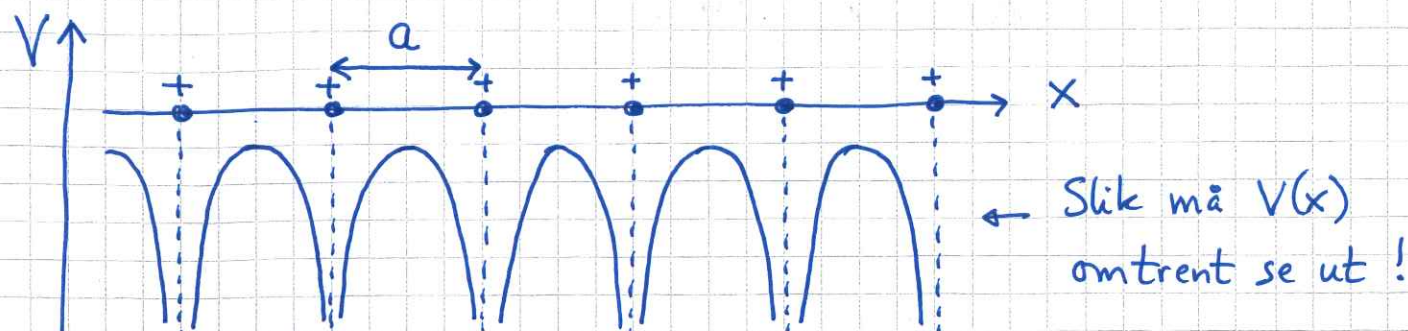
med
$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Dette er Blochs teorem; en grunnpillær i teorien for faste stoffer!

[Felix Bloch, NP 1952]

Foreløpig er $\vec{k}$ kun en "nødvendig parameter", med enhet $1/m$. I mange situasjoner viser det seg at $\vec{k}$ representerer elektronets impuls, dvs $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

Vi forenkler til 1D, og spør oss hva slags løsninger vi nå finner ved å løse TUSL.



N atomer, gitterkonstant a ; $N \rightarrow \infty$

$$V(x+a) = V(x)$$

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

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$$

TUSL, for gitt k , gir energi-eigenverdier

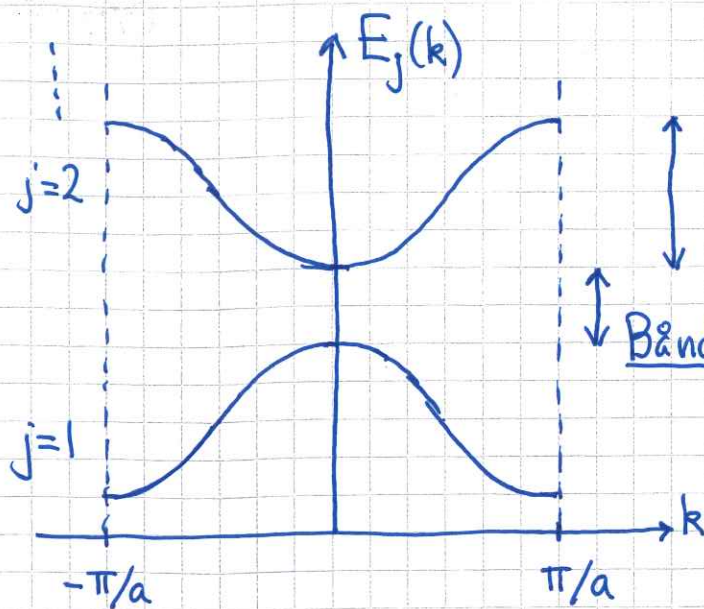
$E_1(k), E_2(k), E_3(k), \dots$ (som for partikkel i boks)

Endring av $k \Rightarrow$ endrede $E_j(k)$ ($j=1,2,3,\dots$)

Med N atomer er det N tillatte verdier av k mellom $-\pi/a$ og $+\pi/a$. Med stor N ($N \rightarrow \infty$) blir

hver $E_j(k)$ en kontinuerlig funksjon av k .

Kan se f.eks. slik ut:



Energibånd med tillatte energier for elektronene i krystallen.

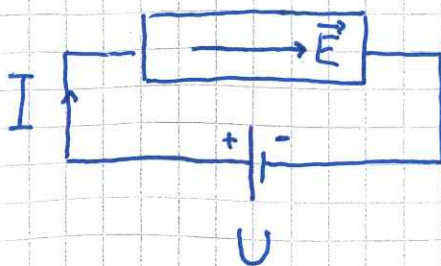
Båndgap: Energiintervall, mellom tillatte energibånd, uten tillatte tilstander for elektronene i krystallen.

Krystallens grunntilstand: Vi okkuperer tilstander, med to elektroner i hver (romlige) tilstand, i tråd med Pauliprinsippet, og fra lavest mulig energi og oppover.

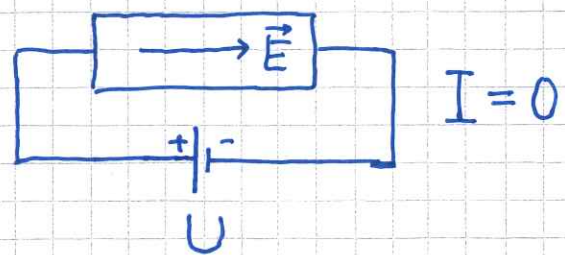
Metall, isolator eller halvleder?

Empirisk:

Metall hvis lite el. felt $\vec{E}$ gir strøm I .



metall



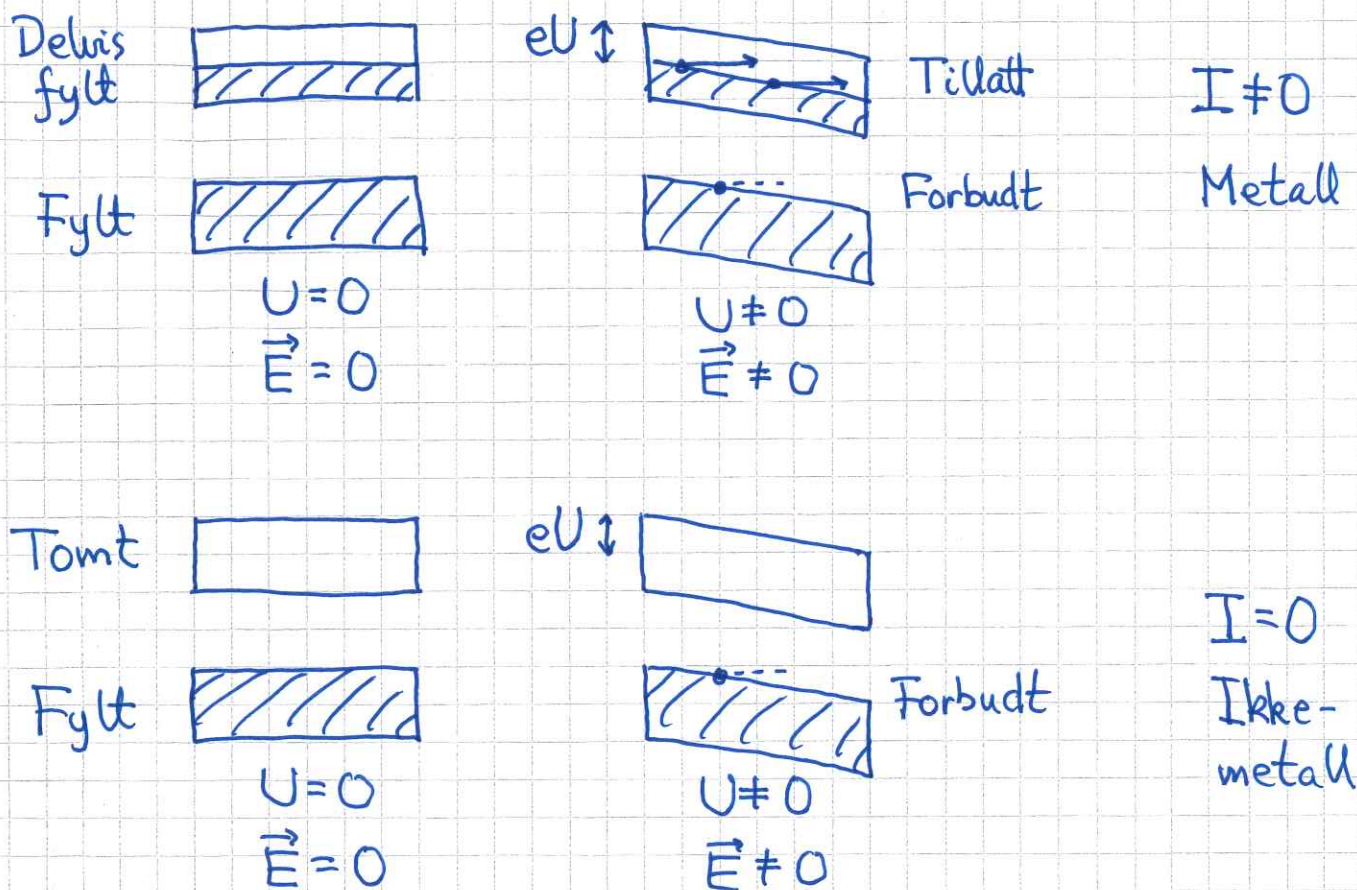
ikke-metall (isolator)

Klassifisering basert på båndstruktur :

Energibånd delvis fylt med elektroner : Metall

Alle energibånd fulle eller tomme : Ikke-metall

Skjematisk :

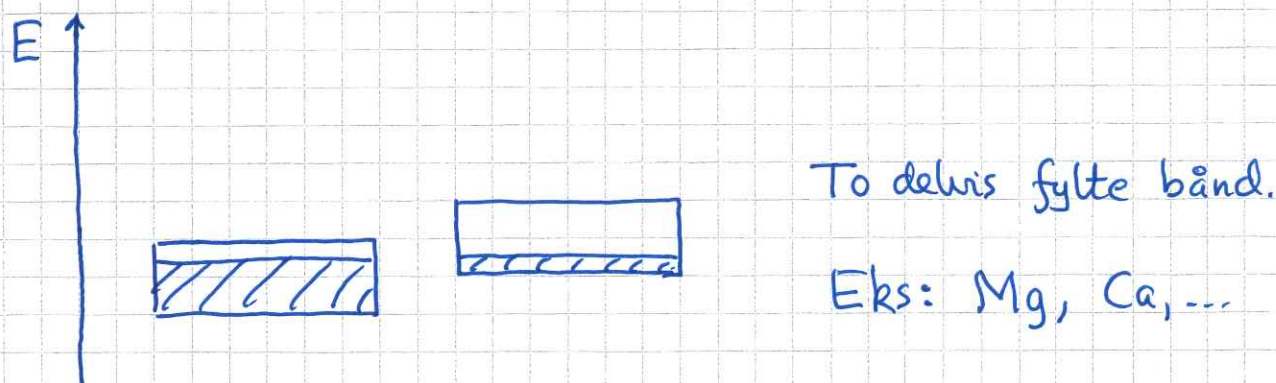


$\vec{E}$ kan bare gi elektroner økt kinetisk energi, og dermed strøm I , dersom det er ledige tilstander med litt høyere energi.

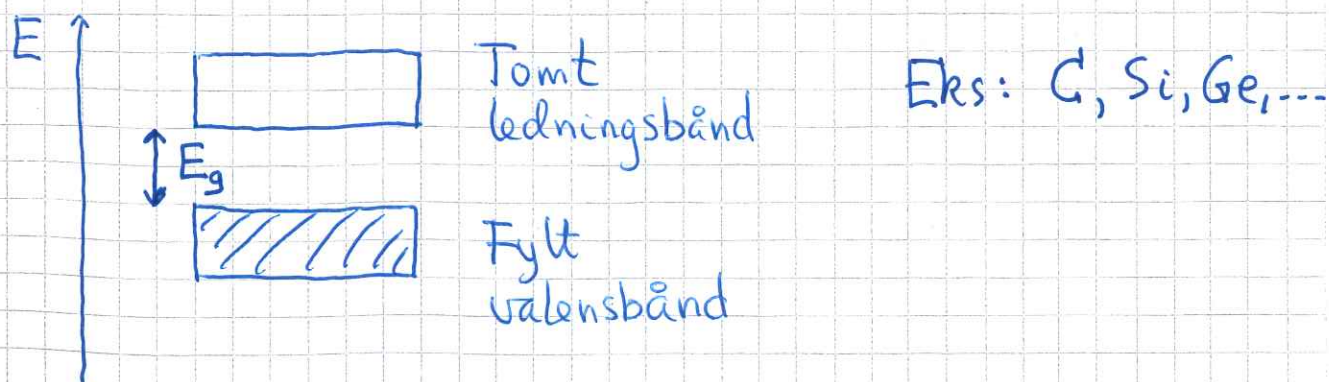
Må ha delvis fylt(e) bånd for å få $I \neq 0$.

Med N enhetsceller har vi $2N$ tilstander pr energibånd (faktor 2 pga spinn $\uparrow$ eller $\downarrow$).

$\Rightarrow$ Metall hvis oddetall elektroner pr enhetscelle (evt. overlappende energibånd):



Ikke-metall hvis partall elektroner pr enhetscelle (uten overlappende bånd):



Størrelsen på båndgapet, E_g , avgjør om vi har isolator eller halvleder.

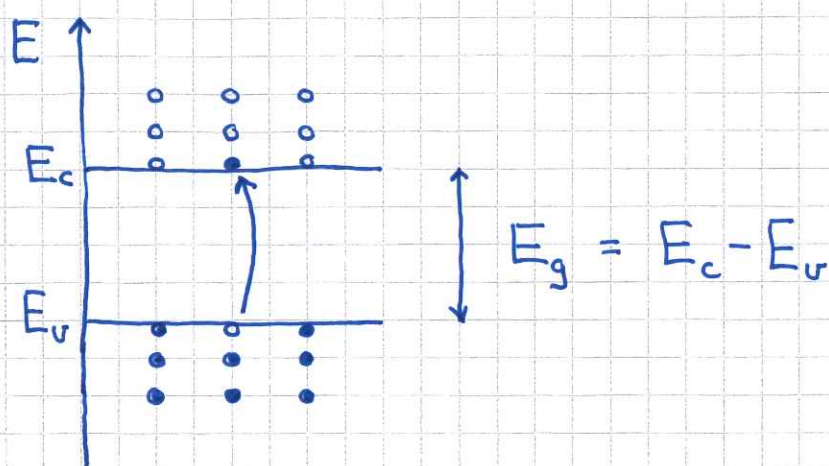
Halvledere

[os 9.6] [YF 42.6]

$T=0$: isolator

$T=300\text{K}$: en andel av elektronene er termisk eksitert fra toppen av valensbåndet til ledige tilstander ved bunnen av ledningsbåndet

Skjematisk :



Sannsynligheten for at et gitt elektron er eksitert fra E_v (toppen av valensbåndet) til (bunnen av ledningsbåndet) E_c ved temperatur T :

$$e^{-E_g/2k_B T}$$

Antall eksiterte elektroner pr volumenhett:

$$n(T) = n_0 e^{-E_g/2k_B T}$$

med typisk $n_0 \sim 10^{26}$ pr m^3

Eks: Gruppe IV (evt. 14?), ved 300 K

C (diamant): $E_g = 5.47 \text{ eV} \Rightarrow n = 0 \Rightarrow \text{isolator}$

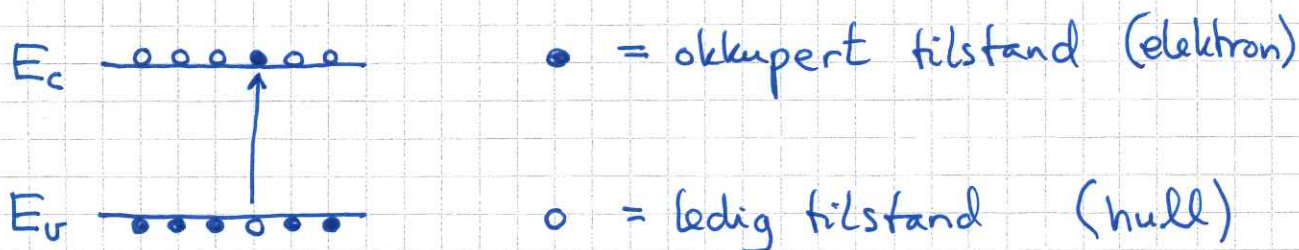
Si: $E_g = 1.12 \text{ eV} \Rightarrow n \approx 10^{16} \text{ m}^{-3} \Rightarrow \text{halvleder}$

Ge: $E_g = 0.67 \text{ eV} \Rightarrow n \approx 10^{20} \text{ m}^{-3} \Rightarrow \text{---''---}$

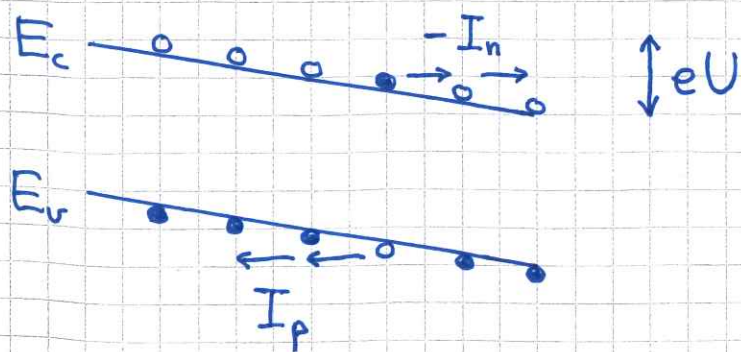
Belegnes halvleder dersom $E_g \lesssim 3 \text{ eV}$.

Hull

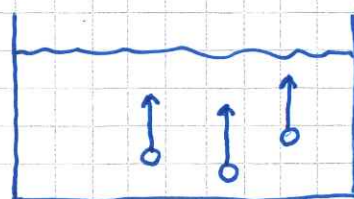
Hvert elektron som eksiteres fra valens- til ledningsbåndet etterlater en ledig tilstand i valensbåndet; denne oppfører seg som en positivt ladd partikkel; kalles et hull.



Påtrykt spenning U gir nå strøm av elektroner (I_n) og hull (I_p):



Analogi:
Gassbobler i vann

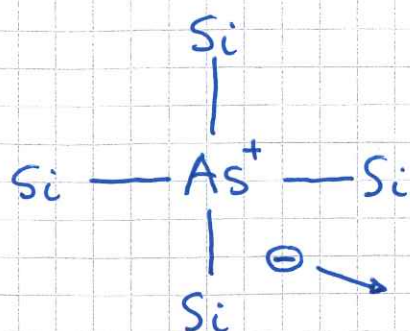


Gass opp $\hat{=}$
Vann ned

Total strøm: $I = I_n + I_p$

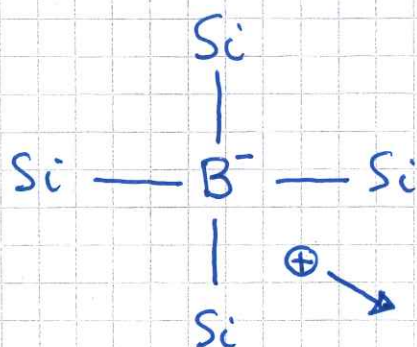
Doping av halvledere

n-type Si: Noen Si erstattes av As (ert P), som har 5 valenselektroner, mot 4 i Si.



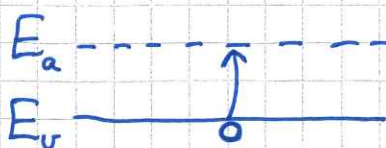
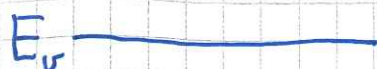
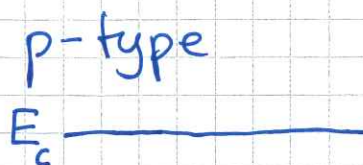
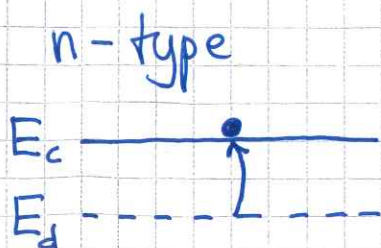
"Det femte" valenselektronet i As frigjøres lett og etterlater As^+

p-type Si: Noen Si erstattes av B (ert Al), som har 3 valenselektroner, mot 4 i Si.



B "plukker opp" ett elektron fra valensbåndet i Si ($\Rightarrow B^-$), etterlater et hull som frigjøres lett

Energidiagram:



$E_d = \text{donornivå} = \text{energi til 5. valenselektron i As}$ (100)

$E_a = \text{akseptornivå} = \text{energi til ledig tilstand i B}$

$E_c - E_d \ll E_g \Rightarrow$ Mye lettere å frigjøre elektron fra As enn å eksitere ett fra E_v til E_c

$E_a - E_v \ll E_g \Rightarrow$ Mye lettere å skape hull i valensbåndet ved å eksitere elektron fra E_v til E_a , enn å eksitere fra E_v til E_c

Ved romtemperatur:

n-type: $n \approx N_d \gg p \Rightarrow I \approx I_n$

p-type: $p \approx N_a \gg n \Rightarrow I \approx I_p$

med

$n =$ konsentrasjon av elektroner i ledningsbåndet

$p =$ —||— hull i valensbåndet

$N_d =$ —||— donatoratomer (f.eks. As)

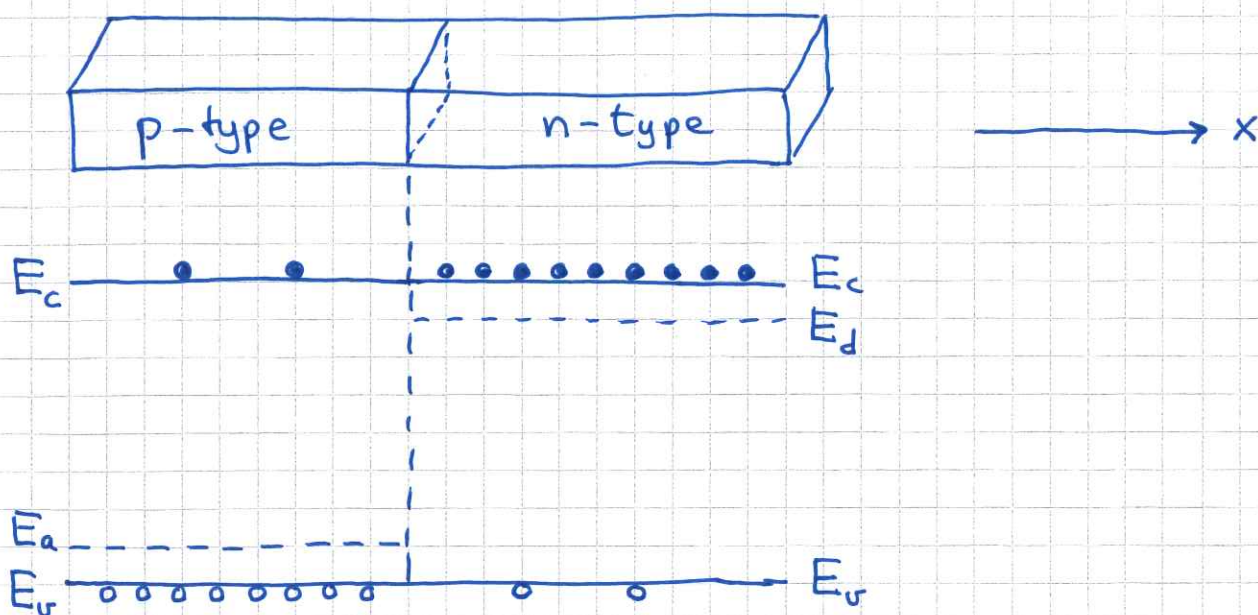
$N_a =$ —||— akseptoratomer (f.eks. B)

pn-overgangen (dioden!)

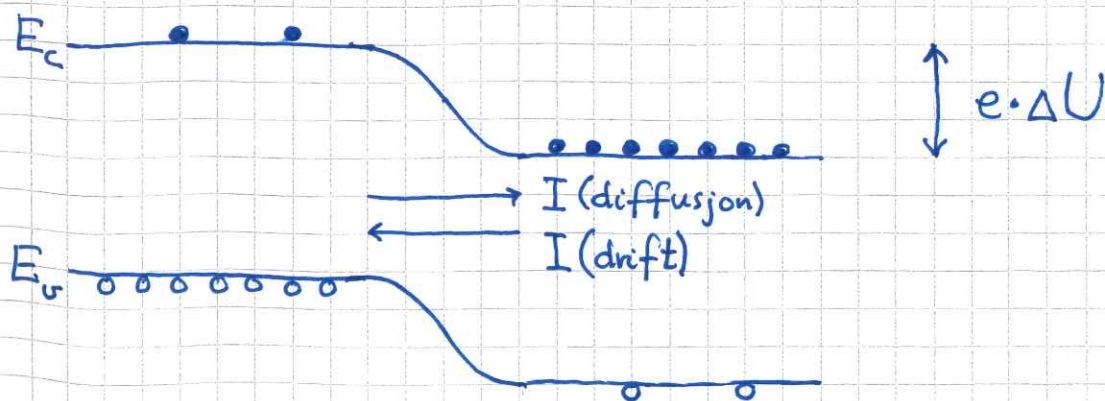
[OS 9.7]

(101)

[YF 42.7]

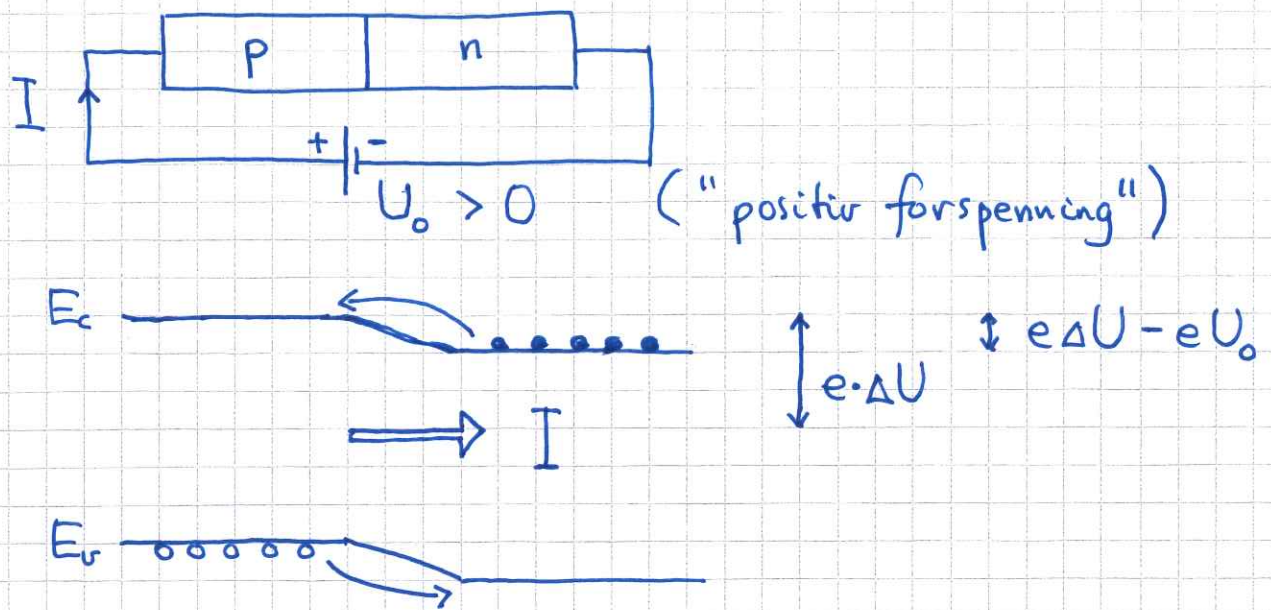


- ⇒ Får en diffusjonsstrøm av elektroner fra n til p og hull fra p til n.
- Gir negativt ladet p-side og positivt ladet n-side.
- Gir "innebygd" elektrisk felt $\vec{E}$ og potensial $U(x)$, med $\vec{E} = -\hat{x} dU/dx$; $\vec{E}$ fra n-siden mot p-siden
- Får en driftsstrøm pga $\vec{E}$
- Likevekt når $I(\text{diffusjon}) + I(\text{drift}) = 0$
- Energibånd i likevekt:



Vi kobler til en spenningskilde U_0 :

(102)



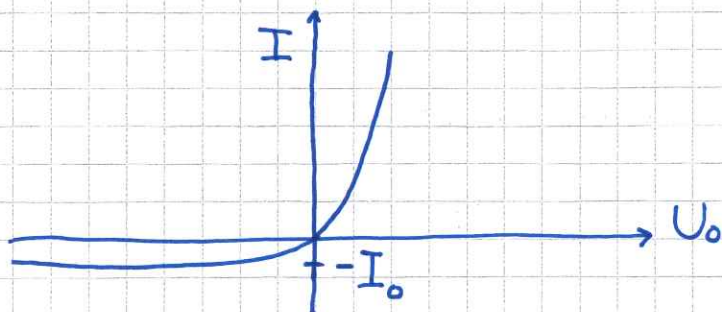
- $U_0 > 0$ reduserer energibarrieren som hindrer strømmen, fra $e\Delta U$ til $e\Delta U - eU_0$.
- Strømmen øker proporsjonalt med Boltzmann-faktoren $\exp\{-(-eU_0)/k_B T\} = \exp\{eU_0/k_B T\}$.
- Likevekt, dvs $I=0$, hvis $U_0 = 0$.
- Dermed må $I(U_0)$ være på formen

$$I(U_0) = I_0 \{ \exp(eU_0/k_B T) - 1 \}$$

- Hvis $U_0 < 0$ ("negativ forspenning") øker energibarrieren med $e \cdot |U_0|$, dvs fra $e\Delta U$ til $e\Delta U + e|U_0|$.
- Får en liten strøm, fra (de få) elektronene på p-siden og (de få) hullene på n-siden.
- Samme uttrykk for $I(U_0)$ kan brukes også for $U_0 < 0$.

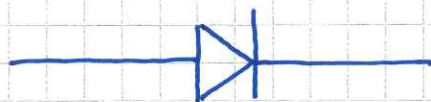
Vi har et nytt kretselement - dioden - med strøm-spennings-karakteristikk

$$I(U_0) = I_0 \{ \exp(eU_0/k_B T) - 1 \}$$



Fungerer som en likeretter: Leder godt fra p til n, leder dårlig fra n til p.

Kretssymbol:



Selve grunnlaget for moderne elektronikk!

Mye mer om dette i FY6018 etter jul!

