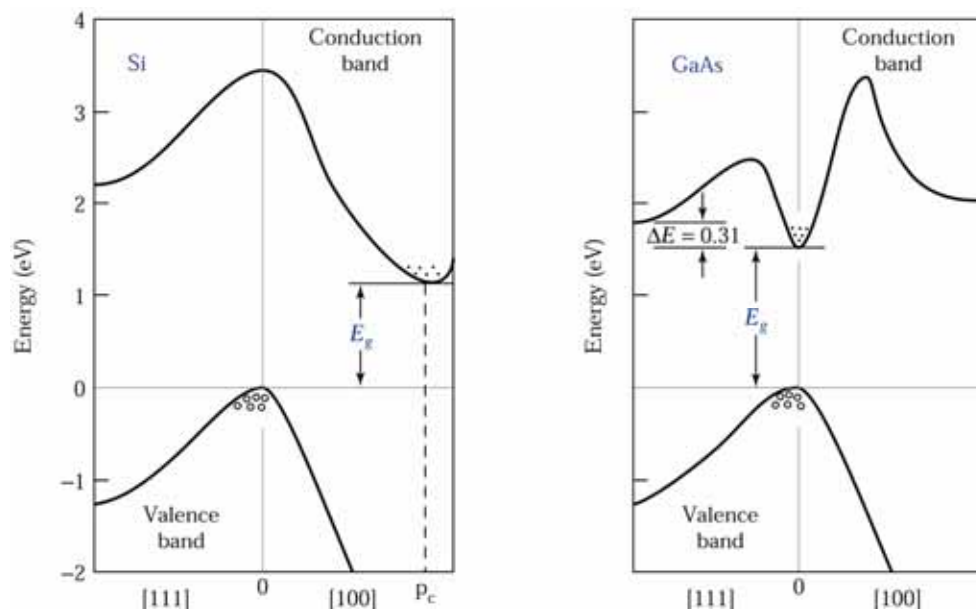


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΣΤΕΡΕΟΙ ΑΓΩΓΟΙ, ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ ΚΑΙ ΜΟΝΩΤΕΣ



3.1 Εισαγωγή

3.2 Φαινομενολογική Εισαγωγή στη Θεωρία των Ενεργειακών Ζωνών των Στερεών: Διάκριση σε Αγωγούς, Ημιαγωγούς και Μονωτές και διαγράμματα $E - x$

3.3 Διαγράμματα $E - k$

3.1 Εισαγωγή

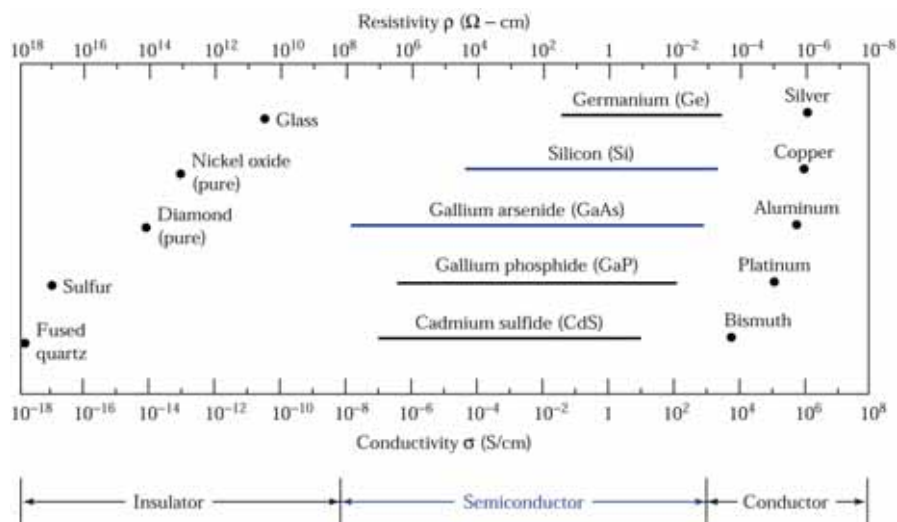
Τα στερεά σώματα μπορούν να καταταγούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τις βασικές τους ιδιότητες. Μια από τις βασικότερες διακρίσεις τους γίνεται με βάση τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, δηλαδή με βάση το πόσο εύκολα ή δύσκολα άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα όταν στα άκρα τους εφαρμοσθεί διαφορά δυναμικού (τάση). Η διάκριση αυτή είναι από τις σημαντικότερες από τεχνολογική άποψη. Σε αυτή τη βάση τα στερεά διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες που είναι :

(i) Οι Αγωγοί (Conductors). Είναι στερεά που άγουν με μεγάλη ευκολία το ηλεκτρικό ρεύμα. Η ειδική τους αντίσταση ρ κυμαίνεται μεταξύ 10^{-8} και 10^{-2} Ωcm και η αγωγιμότητά τους σ μεταξύ 10^2 και 10^8 S/cm . Τυπικοί αγωγοί είναι τα μέταλλα όπως το Αλουμίνιο (Al), ο Χρυσός (Au), η Πλατίνα (Pt) κλπ.

(ii) Οι Μονωτές (Insulators). Είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος με ειδική αντίσταση ρ μεταξύ 10^8 και 10^{18} Ωcm και αγωγιμότητα σ μεταξύ 10^{-18} και 10^{-8} S/cm . Τυπικοί μονωτές είναι τα γυαλιά και τα πλαστικά.

(iii) Οι Ημιαγωγοί (Semiconductors). Είναι στερεά που παρουσιάζουν ικανότητα αγωγής του ρεύματος μεταξύ μονωτών και αγωγών. Η ειδική τους αντίσταση ρ κυμαίνεται μεταξύ 10^{-3} και 10^8 Ωcm και η αγωγιμότητά τους σ μεταξύ 10^{-8} και 10^3 S/cm . Χαρακτηριστικοί ημιαγωγοί είναι το Πυρίτιο (Si), το Γερμάνιο (Ge) και σύνθετα υλικά όπως τα GaAs, GaP κλπ.

Το ακόλουθο Σχήμα 3.1 δείχνει τυπικές τιμές ειδικής αντίστασης και αγωγιμότητας χαρακτηριστικών αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση των μονωτών και των αγωγών η ειδική αντίσταση (που είναι ένα μέτρο της δυσκολίας διέλευσης του ρεύματος μέσα από τον όγκο τους) και η αγωγιμότητα (το ανίστροφο της ειδικής αντίστασης - ένα μέτρο της ευκολίας διέλευσης του ρεύματος μέσα από τον όγκο τους) είναι διάκριτα σημεία, ενώ στην περίπτωση κάθε ημιαγωγού διακρίνεται ένα εύρος τιμών. Ο λόγος είναι το ότι η αγωγιμότητα των ημιαγωγών είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη εκτός από τη θερμοκρασία και στην εισαγωγή κατάλληλων προσμίξεων, την ακτινοβόλησή τους με φως, την ύπαρξη εξωτερικών μαγνητικών πεδίων κλπ. Κάθε ημιαγωγός δηλαδή μπορεί να εμφανίσει τιμές αγωγιμότητας μεταξύ ενός αξιοπρεπούς μονωτή και ενός πολύ ικανοποιητικού αγωγού. Η δυνατότητα τροποποίησης της αγωγιμότητάς τους με ποικίλους τρόπους



Σχήμα 3.1. Τυπικές τιμές ειδικής αντίστασης και αγωγιμότητας χαρακτηριστικών αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών. [Από αναφορά (9)].

ανέδειξε τους ημιαγωγούς στα σημαντικότερα υλικά τεχνολογίας από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα έως τις μέρες μας.

Η διάκριση των στερεών στις τρεις παραπάνω κατηγορίες οφείλεται, σε μικροσκοπική βάση, στην δυνατότητα ύπαρξης στον όγκο των υλικών αυτών ελευθέρων ηλεκτρονίων που έχουν αποσπασθεί από τα άτομα που συγκροτούν τα στερεά. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, που απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου κινούνται άτακτα στον όγκο του στερεού, αποτελούν τους εν δυνάμει φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος στην περίπτωση εφαρμογής εξωτερικής διαφοράς δυναμικού. Όσο περισσότερα ελεύθερα ηλεκτρόνια διαθέτει ένα στερεό σώμα στον όγκο του, τόσο καλύτερος αγωγός θα είναι. Αντιστρόφως όσο λιγότερα διαθέτει τόσο καλύτερος μονωτής θα είναι.

Το ερώτημα που γεννάται είναι που οφείλεται, σε μικροσκοπική βάση πάντα, το ότι οι αγωγοί έχουν μεγάλη συγκέντρωση ελευθέρων ηλεκτρονίων στον όγκο τους, οι μονωτές ασήμαντη και οι ημιαγωγοί εξαρτώμενη από διάφορες συνθήκες. Αυτό το ερώτημα επιχειρεί να απαντήσει, όσο πιο απλά γίνεται, το συγκεκριμένο Κεφάλαιο.

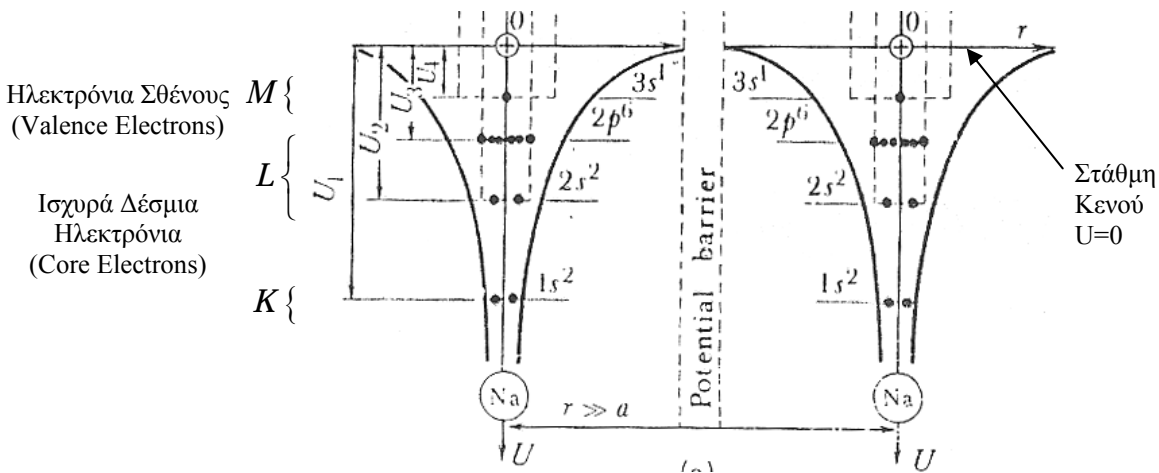
3.2 Φαινομενολογική Εισαγωγή στη Θεωρία των Ενεργειακών Ζωνών των Στερεών: Διάκριση σε Αγωγούς, Ημιαγωγούς και Μονωτές

Στην συγκεκριμένη ενότητα θα επιχειρηθεί μια φαινομενολογική παρουσίαση της γενεσιουργού αιτίας της διάκρισης των στερεών σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Η παρουσίαση θα στηριχθεί στην μελέτη αντιπροσωπευτικών υλικών κάθε κατηγορίας.

Η αρχή θα γίνει με ένα αντιπροσωπευτικό μέταλλο (αγωγό), που είναι το Νάτριο (Na). Το Na έχει ατομικό αριθμό $Z = 11$ και συνολικά 11 ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα του που κατανέμονται ως :

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$$

Το Σχήμα 3.1 δείχνει τα μονοδιάστατα ενεργειακά διαγράμματα δυναμικής ενέργειας $U(r)$ δύο απομονωμένων ατόμων Na, σε απόσταση δηλαδή μεγαλύτερη από αυτήν (a) στην οποία ισορροπούν κατά τον σχηματισμό του κρυσταλλικού Νατρίου, και την κατανομή των ηλεκτρονίων τους σε φλοιούς και υποφλοιούς. Η δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων σε καθένα από τους τέσσερις υποφλοιούς του ατόμου είναι U_1, U_2, U_3, U_4 . Ο φραγμός δυναμικής ενέργειας εμποδίζει τα ηλεκτρόνια του ατόμου να ξεφύγουν από την έλξη του πυρήνα χωρίς την παροχή εξωτερικής μορφής ενέργειας. Εκτιμάται ότι για



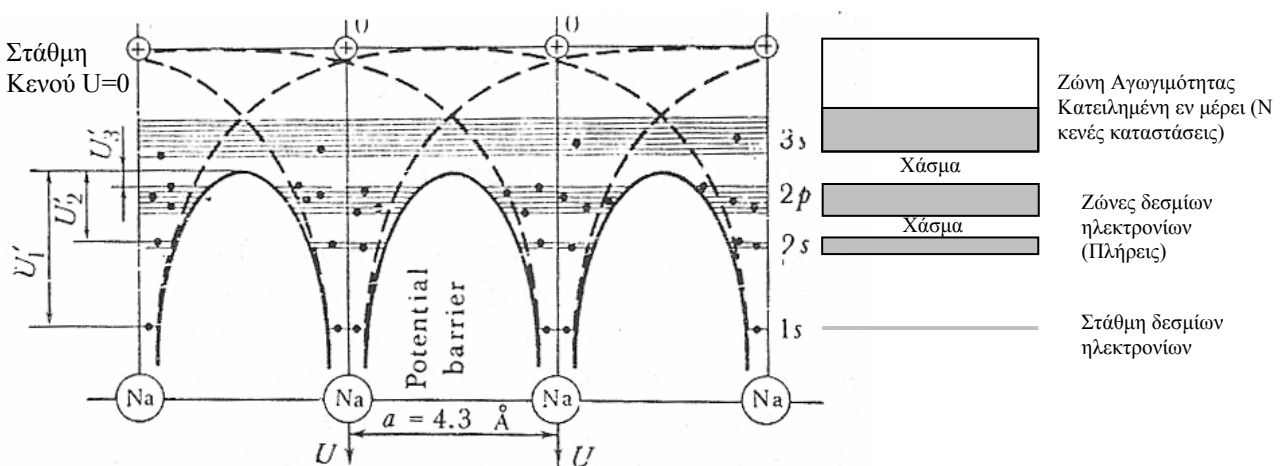
Σχήμα 3.2. Μονοδιάστατα ενεργειακά διαγράμματα δύο απομονωμένων ατόμων Νατρίου. [Από αναφορά (4)].

απόσταση $r \sim 30 \text{ \AA}$ η πιθανότητα μεταπήδησης ενός εξωτερικού ηλεκτρονίου 3s (ηλεκτρονίου σθένους) από το ένα άτομο στο άλλο είναι μια κάθε 10^{20} έτη. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι η 3s στάθμη κάθε ατόμου δεν είναι συμπληρωμένη, γιατί ενώ έχει τη δυνατότητα να καταληφθεί από δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin καταλαμβάνεται μόνο από ένα. Η στάθμη 3s κάθε ατόμου Νατρίου διαθέτει ουσιαστικά και μια ελεύθερη «θέση» ηλεκτρονίου. Το σθένος του Νατρίου είναι επομένως 1.

Ας εξετάσουμε τώρα, σε μια μονοδιάστατη προσέγγιση του στερεού Νατρίου, τι θα συμβεί στην περίπτωση όπου N άτομα Na προσεγγίζουν μεταξύ τους σε απόσταση ίση με την απόσταση ισορροπίας τους στο στερεό ($\sim 4,3 \text{ \AA}$). Η κατάσταση απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3. Δύο πράγματα θα συμβούν ταυτόχρονα.

(i) Οι φραγμοί δυναμικής ενέργειας του κάθε ατόμου θα χαμηλώσουν σημαντικά λόγω της μεταξύ των ατόμων αλληλεπίδρασης. Οι εστιγμένες γραμμές δείχνουν τους φραγμούς δυναμικού των απομονωμένων ατόμων Na, ενώ οι συμπαγείς γραμμές το ύψος τους όπως διαμορφώνεται στην περίπτωση σχηματισμού του στερεού. Η μείωση του ύψους των φραγμών δυναμικού μπορεί να γίνει αντιληπτή με βάση την Εφαρμογή 1.2 του Κεφαλαίου 1. Τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου θα μπορούν πλέον πιο εύκολα να αποσπασθούν από αυτό σε σχέση με το εάν ανήκαν σε ένα απομονωμένο άτομο. Αυτό συμβαίνει με τα ηλεκτρόνια σθένους 3s του κάθε ατόμου Na που ξαφνικά βρίσκονται εκτός της εμβέλειας των φραγμών δυναμικής ενέργειας των ατόμων και καθίστανται αυτόματα ελεύθερα να κινηθούν μέσα στον κρύσταλλο.

(ii) Αποτέλεσμα της μείωσης των φραγμών δυναμικής ενέργειας είναι και το ότι τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων αρχίζουν να «βλέπουν» τον κρύσταλλο ανήκοντας πλέον σε όλον και όχι σε μεμονωμένα άτομα. Εκτός από τα 3s ηλεκτρόνια που καθίστανται ελεύθερα, ακόμα και τα 2s και 2p μπορεί να θεωρηθεί ότι ανήκουν σε όλο τον κρύσταλλο μια και λόγω της μείωσης των φραγμών μπορούν να περάσουν σε γειτονικά άτομα με φαινόμενο σήραγγος. Έτσι τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών σταθμών ανήκουν σε όλο το στερεό. Προκειμένου να μην παραβιαστεί η απαγορευτική αρχή του Pauli που απαιτεί το πολύ δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin σε κάθε ενεργειακή στάθμη, από το σύνολο των σταθμών κάθε είδους του απομονωμένου ατόμου δημιουργείται πλέον μια δέσμη N διακριτών σταθμών, που απέχουν ελάχιστα μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι μια ενεργειακή ζώνη (γύρω από την ενέργεια κάθε στάθμης ενός απομονωμένου ατόμου) που ανήκει πλέον σε όλο το στερεό



Σχήμα 3.3. Μονοδιάστατο διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών του στερεού Νατρίου. [Από αναφορά (4)].

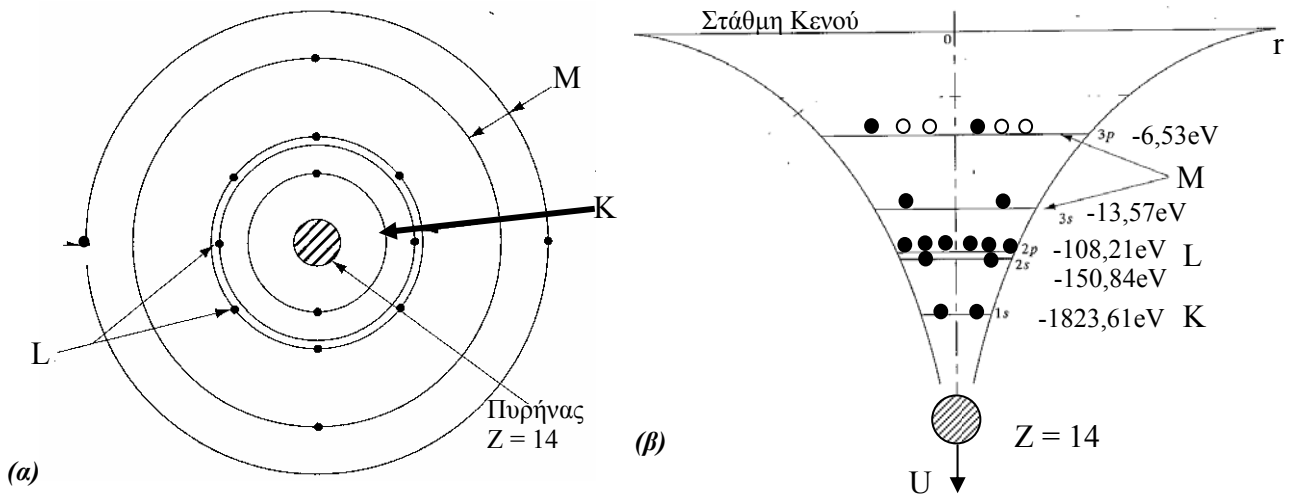
σώμα (Energy Band). Κάθε στάθμη της ζώνης μπορεί πλέον να καταληφθεί από δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin. Έτσι από το σύνολο των N 2s σταθμών των ατόμων θα δημιουργηθεί μια ενεργειακή ζώνη (η ζώνη 2s) N σταθμών και $2N$ μονοσωματιδιακών ενεργειακών καταστάσεων που θα ανήκει σε όλο το στερεό σώμα και θα είναι πλήρως κατειλημμένη. Αντίστοιχα από το σύνολο των N 2p σταθμών θα δημιουργηθεί μια πλήρως κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη (ζώνη 2p) N σταθμών και $6N$ μονοσωματιδιακών ενεργειακών καταστάσεων που θα ανήκει σε όλο το στερεό σώμα. Η στάθμη 1s κάθε ατόμου, που βρίσκεται βαθύτερα στα νέα πηγάδια δυναμικής ενέργειας που σχηματίζονται, παραμένει ανεπηρέαστη και δεν οδηγεί στο σχηματισμό αντίστοιχης ζώνης. Τέλος τα πρώην ηλεκτρόνια σθένους 3s κάθε ατόμου, που είναι πρακτικά ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο, συγκροτούν μια ζώνη (ζώνη 3s) N σταθμών και $2N$ δυνατών μονοσωματιδιακών καταστάσεων ελευθέρων ηλεκτρονίων που ανήκει σε όλο το στερεό και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band). Η ζώνη αυτή όμως δεν μπορεί να είναι πλήρως κατειλημμένη, δεδομένου ότι ο κρύσταλλος διαθέτει N 3s ηλεκτρόνια. Οι υπόλοιπες N μονοσωματιδιακές καταστάσεις είναι κενές και αντιπροσωπεύουν τις N κενές «θέσεις» ηλεκτρονίων που είχαν τα αντίστοιχα απομονωμένα άτομα. Για λόγους ελαχιστοποίησης της ενέργειας καταλαμβάνονται πρώτα οι καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας και μένουν κενές οι καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας. Οι ζώνες που σχηματίζονται χωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά χάσματα (Energy Band Gaps), δηλαδή απαγορευμένες ενεργειακές περιοχές για τα ηλεκτρόνια στις οποίες δεν υπάρχουν ενεργειακές στάθμες. Η φυσική σημασία των ενεργειακών χάσμάτων θα αναδειχθεί σε επόμενη παράγραφο. Η στάθμη κενού $U=0$ αφορά πλέον όλο τον κρύσταλλο. Επάνω από αυτή το ενεργειακό φάσμα των ηλεκτρονίων είναι συνεχές και αντιστοιχεί σε αυτό των ηλεκτρονίων που έχοντας προσλάβει μεγάλο ποσό εξωτερικά προσφερόμενης ενέργειας έχουν ξεφύγει από το στερεό.

Κατά συνέπεια η πτώση των φραγμών δυναμικής ενέργειας κάθε ατόμου οδηγεί στην περίπτωση του Νατρίου στην απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου ανά άτομο που συμμετέχει στη συγκρότηση του στερεού από την έλξη του πυρήνα. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η ατομική πυκνότητα του Νατρίου είναι της τάξεως του 3×10^{22} άτομα/cm³ καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι στον κρύσταλλο του στερεού κινούνται άτακτα ισάριθμα ελεύθερα ηλεκτρόνια ανά μονάδα όγκου. Εφαρμογή εξωτερικής διαφοράς δυναμικού μεταξύ των άκρων του κρυστάλλου θα οδηγήσει σε προσανατολισμένη κίνηση των ηλεκτρονίων αυτών και την δημιουργία ισχυρού ρεύματος. Υπό την επίδραση του εξωτερικού αιτίου (τάση) η ενέργεια των ηλεκτρονίων θα αυξηθεί, αυτό όμως είναι επιτρεπτό αφού στη ζώνη αγωγιμότητας υπάρχουν διαθέσιμες κενές στάθμες υψηλότερης ενέργειας. Με βάση τα παραπάνω ερμηνεύεται φαινομενολογικά το γιατί το Νάτριο είναι ένας πολύ καλός αγωγός.

Θα εξετάσουμε στη συνέχεια στο ίδιο πνεύμα την περίπτωση ενός τυπικού ημιαγωγού όπως το Πυρίτιο (Si). Το Πυρίτιο έχει ατομικό αριθμό $Z = 14$ και συνολικά 14 ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα του που κατανέμονται σε φλοιούς και υποφλοιούς ως $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$.

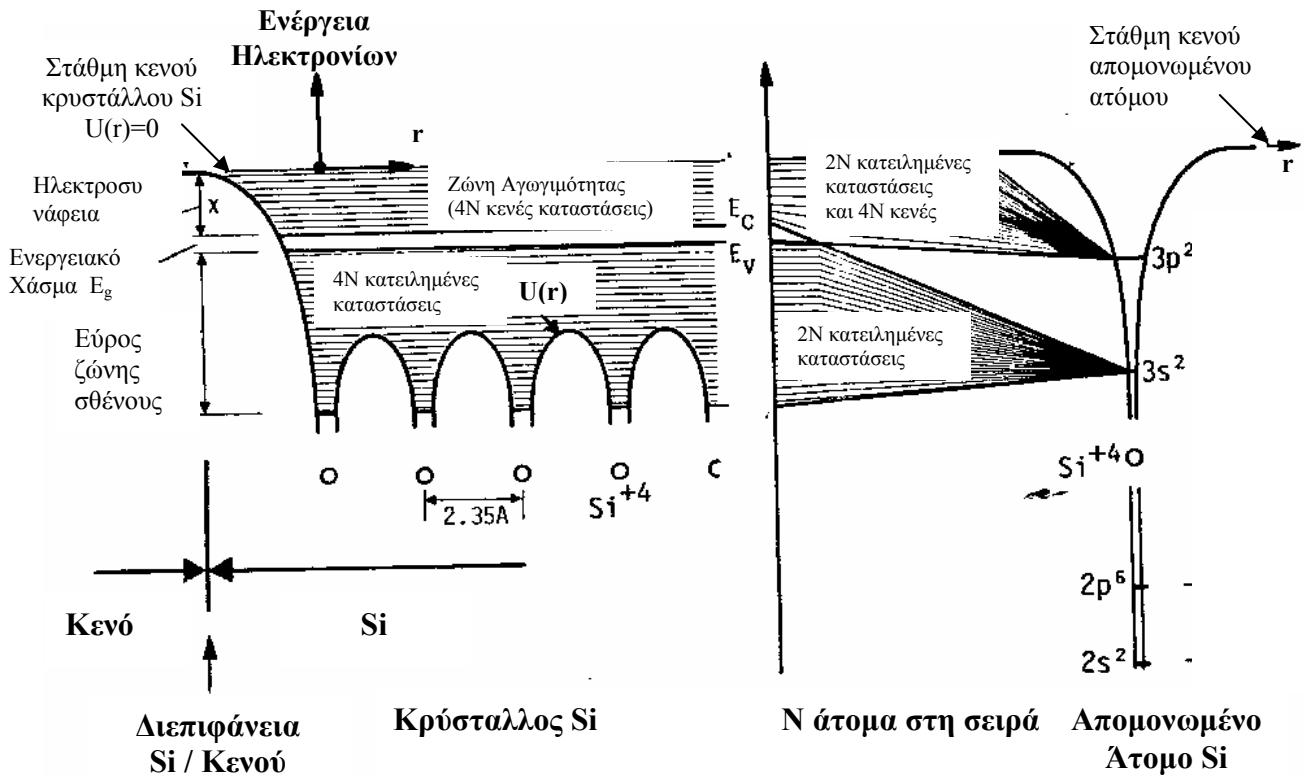
Το άτομο του Πυριτίου και το αντίστοιχο μονοδιάστατο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας $U(r)$ των ηλεκτρονίων του με τις αντίστοιχες τιμές ολικής ενέργειας κάθε στάθμης εικονίζονται στο ακόλουθο Σχήμα 3.4.

Η στοιβάδα σθένους του ατόμου είναι η M με τους υποφλοιούς 3s και 3p. Παρατηρούμε δε ότι ο υποφλοιός 3p του ατόμου δεν είναι συμπληρωμένος, γιατί ενώ έχει τη δυνατότητα να καταληφθεί από 6 ηλεκτρόνια σε ζεύγη με αντιπαράλληλα spin, καταλαμβάνεται μόνο από δύο. Η στάθμη 3p κάθε



Σχήμα 3.4. (α) Το άτομο του Πυριτίου. (β) Μονοδιάστατο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας ατόμου Πυριτίου.

ατόμου Πυριτίου διαθέτει ουσιαστικά και τέσσερις ελεύθερες «θέσεις» ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια το σθένος του Πυριτίου είναι 4. Ας εξετάσουμε τώρα, σε μια μονοδιάστατη επίσης προσέγγιση του στερεού Πυριτίου, τι θα συμβεί στην περίπτωση όπου N άτομα Si προσεγγίζουν μεταξύ τους σε απόσταση ίση με την απόσταση ισορροπίας τους στο στερεό ($\sim 2,35 \text{ \AA}$). Η κατάσταση απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5. Σε γενικές γραμμές θα συμβεί ότι και στην περίπτωση του Νατρίου. Οι φραγμοί δυναμικής ενέργειας των ατόμων στον κρύσταλλο θα χαμηλώσουν σε σχέση με την περίπτωση ενός απομονωμένου ατόμου. Μόνο στην επιφάνεια ο φραγμός δυναμικού θα μείνει αναλοίωτος αντικατοπτρίζοντας τη δυσκολία ενός ηλεκτρονίου να ξεφύγει από τον όγκο του στερεού. Κάτι ανάλογο συμβαίνει και στην περίπτωση του Νατρίου. Οι βαθιές στάθμες $1s, 2s, 2p$ θα παραμείνουν ανεπηρέαστες από την προσέγγιση των ατόμων. Οι N στάθμες $3s$ των ατόμων θα δώσουν τη ζώνη $3s$ με N στάθμες και $2N$ μονοσωματιδιακές ενεργειακές καταστάσεις για όλο τον κρύσταλλο που θα είναι κατειλημένες από ηλεκτρόνια. Οι N στάθμες $3p$ κάθε ατόμου θα δώσουν τη ζώνη $3p$ με N στάθμες και $6N$ μονοσωματιδιακές καταστάσεις για όλο τον κρύσταλλο εκ των οποίων οι $2N$ θα είναι κατειλημένες και οι $4N$ ελεύθερες. Η ειδοποιός διαφορά με το Νάτριο είναι ότι λόγω μερικής αλληλεπικαλύψεως των φασμάτων των N σταθμών των $3s$ ηλεκτρονίων και των N σταθμών των $3p$ ηλεκτρονίων οι $2N$ κατειλημένες καταστάσεις των πρώτων και οι $2N$ επίσης κατειλημένες καταστάσεις των δεύτερων θα συνενωθούν σε μια κοινή ζώνη $4N$ μονοσωματιδιακών καταστάσεων πλήρως κατειλημένων που ονομάζεται ζώνη σθένους (Valence Band) και βρίσκεται μερικώς εντός της εμβέλειας των φραγμών δυναμικής ενέργειας των ατόμων, ενώ οι $4N$ κενές καταστάσεις των $3p$ ηλεκτρονίων θα σχηματίσουν μια κενή ζώνη που βρίσκεται εκτός της εμβέλειας των φραγμών δυναμικής ενέργειας των ατόμων και είναι η ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band) του κρυστάλλου. Η πλήρως κατειλημμένη ζώνη σθένους διαχωρίζεται από την κενή ζώνη αγωγιμότητας με ένα ενεργειακό χάσμα (Energy Band Gap) E_g που για το Si είναι της τάξεως του $1,2 \text{ eV}$. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους είναι δέσμια και μπορούν να καταστούν ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο μόνο εάν προσλάβουν ενέργεια μεγαλύτερη από την τιμή του ενεργειακού χάσματος ώστε να μεταπέσουν στην ζώνη αγωγιμότητας. Ευρισκόμενα εκεί είναι δυνατόν να κινηθούν προσανατολισμένα στον κρύσταλλο υπό την επίδραση μιας εξωτερικά εφαρμοζόμενης τάσης, γεγονός που θα οδηγήσει σε ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Το πρόβλημα είναι ότι τα ηλεκτρόνια που μεταπίπτουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στη ζώνη αγωγιμότητας είναι πολύ λίγα, γεγονός που καθιστά το Si έναν μη ικανοποιητικό αγωγό. Όπως όμως θα φανεί στα επόμενα υπάρ



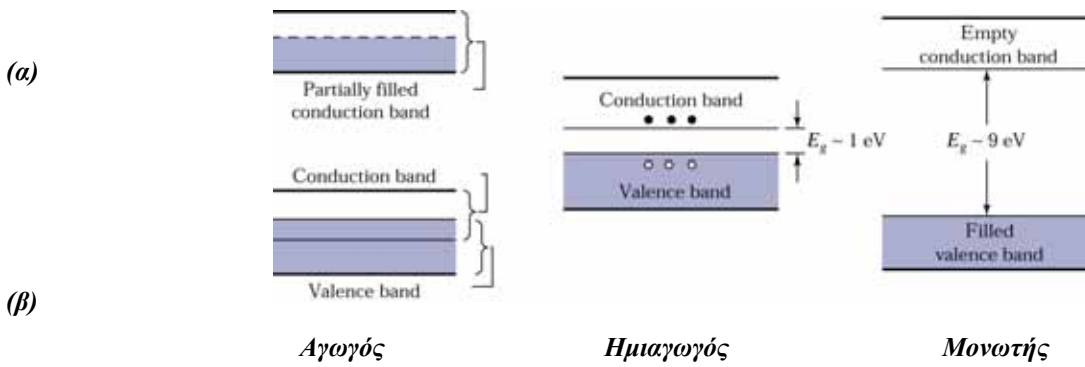
Σχήμα 3.5. Σχηματισμός ενεργειακών ζωνών στο Πυρίτιο και σχετικά μεγέθη. [Από αναφορά (12)].

χουν τρόποι ώστε ο αριθμός αυτός να αυξηθεί δραματικά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, γεγονός που οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητας του Si.

Η κατάσταση είναι ανάλογη σε όλους τους ημιαγωγούς. Το άνω ενεργειακό όριο της ζώνης σθένους ενός ημιαγωγού συμβολίζεται ως E_v , ενώ το κάτω ενεργειακό όριο της ζώνης αγωγιμότητας ως E_c . Οι ενέργειες E είναι ολικές ενέργειες του ηλεκτρονίου, δηλαδή άθροισμα δυναμικής και κινητικής ενέργειας. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της στάθμης E_c και της στάθμης κενού του κρυστάλλου είναι η Ηλεκτροσυνάφεια (Electron Affinity) του στερεού και συμβολίζει την μέγιστη ενέργεια που πρέπει να προσλάβει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο του ημιαγωγού, ώστε να ξεφύγει από τον κρύσταλλο. Συμβολίζεται ως χ και δίδεται σε eV.

Η περίπτωση ενός τυπικού μονωτή διαμορφώνεται ανάλογα με αυτήν ενός τυπικού ημιαγωγού με τη διαφορά ότι το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της πλήρως κατειλημμένης ζώνης σθένους και της κενής ζώνης αγωγιμότητας είναι πολύ μεγαλύτερο και της τάξεως των $\sim 10\text{eV}$. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους ενός μονωτή δεν μπορούν να υπερβούν έναν τέτοιο ενεργειακό φραγμό με προσφορά εξωτερικής ενέργειας σε ρεαλιστικές συνθήκες. Για τον λόγο αυτό οι μονωτές δεν διαθέτουν ελεύθερα ηλεκτρόνια στον όγκο τους και είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος.

Κατά συνέπεια η διάκριση των στερεών σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές καθορίζεται με βάση την διαμόρφωση των ενεργειακών τους ζωνών και συνοψίζεται στο ακόλουθο Σχήμα 3.6. Σε έναν αγωγό έχουμε τις περιπτώσεις (α) και (β) του Σχήματος, δηλαδή είτε η ζώνη αγωγιμότητάς του δεν είναι πλήρως κατειλημμένη είτε υπάρχει επικάλυψη της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας χωρίς την παρεμβολή ενεργειακού χάσματος μεταξύ τους. Στους ημιαγωγούς υπάρχει πλήρως ή μερικώς κατειλημμένη ζώνη σθένους και άδεια ζώνη αγωγιμότητας με την παρεμβολή ενεργειακού χάσματος



Σχήμα 3.6. Διάκριση των στερεών σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές με βάση το διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών τους. Οι μαύροι κύκλοι δηλώνουν ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ οι άσπροι οπές της ζώνης σθένους. [Από αναφορά (9)].

της τάξεως του 1eV. Ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κάποια ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους προσλαμβάνουν αρκετή (θερμική) ενέργεια ώστε να υπερβούν το χάσμα και να μεταπηδήσουν ως ελεύθερα στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας στη ζώνη σθένους μια κενή μονοσωματιδιακή κατάσταση έλλειψης ηλεκτρονίου (θετικού φορτίου) που ονομάζεται οπή (hole). Η οπή μπορεί να καταληφθεί από δέσμιο ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους που βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη μέσα στη ζώνη, το οποίο αφήνει μια οπή στη δική του θέση. Αυτό ισοδυναμεί με την κίνηση της οπής (δηλαδή θετικού φορτίου) στην αντίθετη κατεύθυνση από το ηλεκτρόνιο. Τα λίγα αυτά ηλεκτρόνια και οπές συνεισφέρουν υπό συνθήκες εξωτερικής πόλωσης σε ασθενή μεν αλλά όχι αμελητέα αγωγιμότητα (για το Si της τάξεως του 10^{-5} S/cm με βάση το Σχήμα 3.1). Δηλαδή οι ημιαγωγοί σε αντίθεση με τα μέταλλα έχουν δύο ειδών φορείς αγωγιμότητας (αρνητικά ηλεκτρόνια και θετικές οπές) όντας τα μόνα στερεά σώματα με αυτήν την ιδιότητα. Η αγωγιμότητα των ημιαγωγών θα αναλυθεί εκτενώς σε επόμενο Κεφάλαιο. Στους μονωτές υπάρχει πλήρως κατειλημμένη ζώνη σθένους και άδεια ζώνη αγωγιμότητας με την παρεμβολή ενεργειακού χάσματος της τάξεως των 10 eV. Τα ηλεκτρόνια (εκτός από πολύ ελάχιστα) είναι αδύνατον να υπερβούν το χάσμα και να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας τόσο σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος όσο και σε ρεαλιστικές συνθήκες παροχής εξωτερικής μορφής ενέργειας. Το γεγονός αυτό συντείνει στην αμελητέα αγωγιμότητα των μονωτών.

Όλα τα παραπάνω διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών των στερεών που προηγήθηκαν ονομάζονται μονοδιάστατα ενεργειακά διαγράμματα ενέργειας – απόστασης (one dimensional E-x diagrams).

3.3 Διαγράμματα E – k

Η φαινομενολογική περιγραφή που προηγήθηκε στηρίζεται στα μονοδιάστατα διαγράμματα ενέργειας – απόστασης. Η ύπαρξη των ενεργειακών ζωνών στα στερεά αναδεικνύεται σε ένα πιο φορμαλιστικό επίπεδο από την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger με ζητούμενο την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στην περίπτωση ενός περιοδικού κρυστάλλου. Για τον σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί μια σειρά μοντέλων και μεθόδων στην απλούστερη εκδοχή των οποίων ο κρυστάλλος θεωρείται μονοδιάστατος. Σαν αποτέλεσμα παίρνουμε την σχέση ενέργειας – κυματανύσματος (E – k) του ηλεκτρονίου. Σε αυτές τις προσεγγίσεις αναδεικνύεται και η φυσική σημασία των ενεργειακών

χασμάτων. Η σχέση ενέργειας – κυματανύσματος και ορμής – κυματανύσματος του ηλεκτρονίου σε έναν κρύσταλλο διαφέρει από αυτήν ενός ελεύθερου σωματιδίου που είναι αντίστοιχα

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

δεδομένου ότι τα ηλεκτρόνια υφίστανται την επίδραση του περιοδικού δυναμικού του κρυστάλλου.

Οι προσεγγίσεις διαφέρουν στο πώς χειρίζονται αυτό το περιοδικό δυναμικό. Στη συνέχεια αναλύονται ή περιγράφονται οι βασικότερες από αυτές.

A. Το μοντέλλο Kronig – Penney (1931). Το συγκεκριμένο μοντέλλο είναι γενικό, μονοδιάστατο και το απλούστερο. Η βασική του παραδοχή εικονίζεται στο Σχήμα 3.7(α2), όπου το περιοδικό δυναμικό του κρυστάλλου (η περιοδική δηλαδή μορφή της δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων) προσεγγίζεται ως μια σειρά πηγαδιών δυναμικού βάθους V_0 και πλάτους a αντί για την γνωστή μορφή του Σχήματος 3.7(α1). Τα πηγάδια δυναμικής ενέργειας απέχουν μεταξύ τους απόσταση b (που συμβολίζει την απόσταση μεταξύ των ατόμων σε ένα μονοδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα). Κατά συνέπεια η περίοδος της δυναμικής ενέργειας είναι $a+b$. Κατά συνέπεια θα έχομε ότι :

$$U(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ V_0, & -b < x < 0 \end{cases}$$

Κατά συνέπεια η εξίσωση του Schrödinger θα έχει τη μορφή :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} E\psi = 0 \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + \beta^2\psi = 0, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar} \quad \text{στις περιοχές 1,3,5 κλπ } (0 < x < a)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - V_0)\psi = 0 \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + a^2\psi = 0, \quad a = \frac{\sqrt{2m_e (E - V_0)}}{\hbar} \quad \text{στις περιοχές 2,4,6 κλπ } (-b < x < 0)$$

Κεντρικό σημείο στην αντιμετώπιση του προβλήματος είναι η χρήση του γνωστού από την Κβαντομηχανική θεωρήματος του Bloch^(*) που μας επιτρέπει να γράψουμε την κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου ως

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}, \quad u_k(x) = u_k(x + a + b)$$

όπου k το κυματάνυσμα του ηλεκτρονίου.

Αντικαθιστώντας λύσεις της παραπάνω μορφής στις εκφράσεις της εξίσωσης Schrödinger θα έχομε ότι :

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} + (\beta^2 - k^2)u = 0, \quad 0 < x < a$$

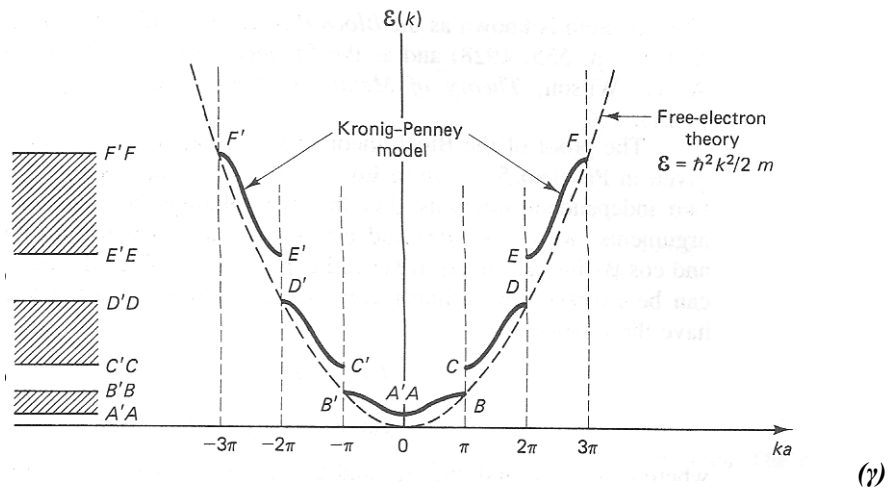
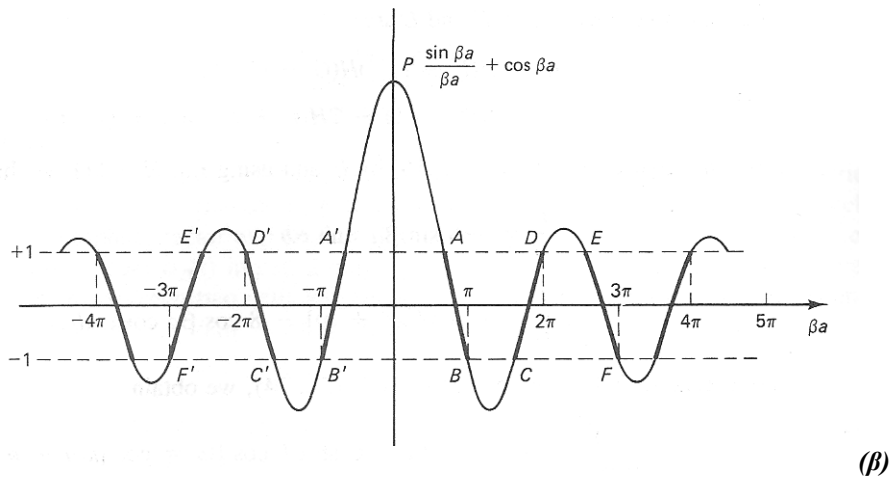
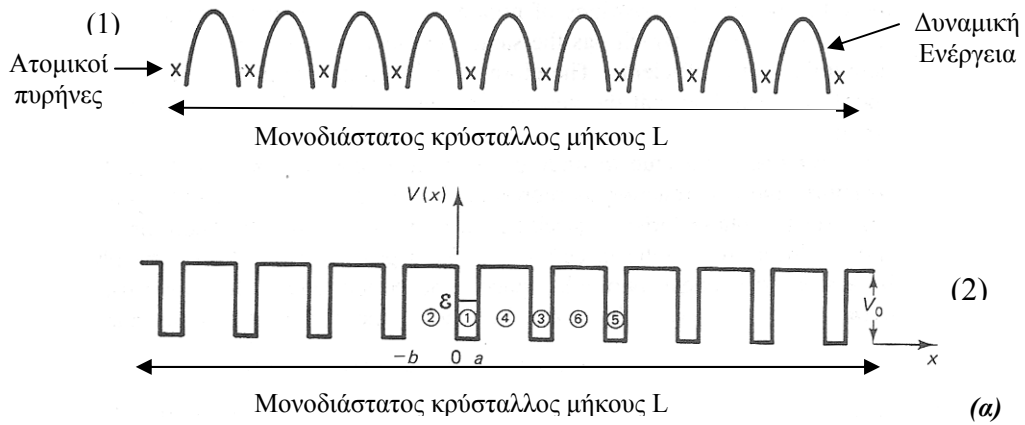
$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} - (a^2 + k^2)u = 0, \quad -b < x < 0$$

με γενικές λύσεις τις

$$u_1 = Ae^{i(\beta-k)x} + Be^{-i(\beta+k)x}, \quad 0 < x < a$$

$$u_2 = Ce^{(a-ik)x} + De^{-(a+ik)x}, \quad -b < x < 0$$

(*) Το Θεώρημα Bloch : Η λύση της εξίσωσης Schrödinger για ένα σωματίδιο σε περιοδικό δυναμικό της μορφής $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T})$ είναι ένα διαμορφωμένο επίπεδο κύμα $\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{ik \cdot \vec{r}}$ με παράγοντα διαμόρφωσης $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$.



Σχήμα 3.7. Το μοντέλο Kronig-Penney. (α) Βασικές παραδοχές. (β) Γραφική παράσταση του αριστερού μέλους της σχέσης (3.2) για $P=3\pi/2$. (γ) Η αντίστοιχη γραφική παράσταση E-k συγκρινόμενη με αυτήν του ελεύθερου ηλεκτρονίου. [Από αναφορά (13)].

Οι λύσεις θα πρέπει να ικανοποιούν τις οριακές συνθήκες συνεχείας και περιοδικότητας στα όρια των περιοχών 1 και 2 :

$$u_1(0) = u_2(0), \quad u_2(a) = u_2(-b), \quad \left. \frac{du_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{du_2}{dx} \right|_{x=0}, \quad \left. \frac{du_1}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{du_2}{dx} \right|_{x=-b}$$

Οι τέσσερις παραπάνω σχέσεις δημιουργούν ένα σύστημα τεσσάρων εξισώσεων με αγνώστους τους συντελεστές A, B, C, D η απαίτηση για μη μηδενική τιμή των οποίων οδηγεί στην έκφραση :

$$\frac{a^2 - \beta^2}{2a\beta} + \sinh(ab)\sin(\beta a) + \cosh(ab)\cos(\beta a) = \cos[k(a + b)] \quad (3.1)$$

Η παραπάνω έκφραση είναι δυνατόν να αναχθεί σε μια πιο εύχρηστη μορφή στην περίπτωση όπου $V_0 \gg E$ και το πλάτος του φραγμού δυναμικής ενέργειας b είναι πάρα πολύ μικρό ώστε το ηλεκτρόνιο με φαινόμενο σήραγγος να μπορεί να μεταβεί από πηγάδι σε πηγάδι. Στην περίπτωση αυτή η ποσότητα ab της σχέσεως (3.1) μπορεί να θεωρηθεί ως πολύ μικρότερη της μονάδας και έτσι μπορούμε να γράψουμε ότι :

$$\sinh(ab) \approx ab, \quad \cosh(ab) \approx 1$$

Κατά συνέπεια η σχέση (3.1) γίνεται :

$$\frac{m_e V_0 b}{\hbar^2 \beta} \sin(\beta a) + \cos(\beta a) = \cos(ka) \Rightarrow P \frac{\sin(\beta a)}{\beta a} + \cos(\beta a) = \cos(ka), \quad P = \frac{m_e a}{\hbar^2} V_0 b \quad (3.2)$$

όπου P μία αδιάστατη ποσότητα.

Η γραφική παράσταση του αριστερού μέλους της παραπάνω σχέσεως για $P = 3\pi/2$ εικονίζεται στο Σχήμα 3.7 (β). Δεδομένου ότι η ποσότητα $\beta \sim E^2$ οι τιμές στον άξονα των τετμημένων της γραφικής παράστασης αποτελούν ένα μέτρο της ενέργειας του ηλεκτρονίου. Παρατηρούμε ότι με βάση την απαίτηση το αριστερό μέλος της εξίσωσης να ισούται με ένα συνημίτονο που, παίρνει τιμές μεταξύ -1 και 1, οι φυσικά επιτρεπές τιμές της ποσότητας βa είναι αυτές για τις οποίες το αριστερό μέλος της (3.2) έχει τιμές μεταξύ -1 και 1. Οι επιτρεπόμενες περιοχές της γραφικής παράστασης εικονίζονται ως έντονες γραμμές στο Σχήμα που οριοθετούνται από τις αντίστοιχες επιτρεπόμενες περιοχές τιμών της ποσότητας βa που δηλώνονται με τις αντίστοιχες εστιγμένες κάθετες γραμμές.

Για κάθε τιμή της ποσότητας βa έχομε, με βάση τη σχέση (3.2), και μια αντίστοιχη της ποσότητας του δεξιού μέλους ka . Δεδομένου ότι η ποσότητα βa συνδέεται άμεσα με την ενέργεια του ηλεκτρονίου καταλήγουμε στην γραφική παράσταση $E = f(ka)$ που εικονίζεται στο Σχήμα 3.7 (γ) και αποτελεί το τελικό «προϊόν» του συγκεκριμένου μοντέλλου συγκρινόμενο με την περίπτωση ενός τελείως ελεύθερου ηλεκτρονίου. Εδώ η κατάσταση είναι πιο ευκρινής. Παρατηρούμε ότι οι δυνατές τιμές ενέργειας του ηλεκτρονίου χωρίζονται σε περιοχές επιτρεπόμενων τιμών (συνεχείς γραμμές) που διακόπτονται στα σημεία

$$ka = \pi n \Rightarrow k = \frac{\pi}{a} n, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

από απαγορευμένες για το ηλεκτρόνιο τιμές ενέργειας, δηλαδή από ενεργειακά χάσματα. Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές περιοχές συνιστούν τις ενεργειακές ζώνες που έχομε ήδη γνωρίσει και περιορίζονται σε τιμές κυματανύσματος

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}, \quad -\frac{2\pi}{a} \leq k \leq \frac{2\pi}{a}, \quad -\frac{3\pi}{a} \leq k \leq \frac{3\pi}{a}, \dots$$

που συνιστούν την 1^η, 2^η, 3^η κλπ ζώνες Brillouin αντίστοιχα, όπως έχει επικρατήσει να ονομάζονται. Δηλαδή στα όρια των ζωνών Brillouin εμφανίζονται ενεργειακές ασυνέχειες για το ηλεκτρόνιο.

Στο σημείο αυτό απαιτείται να διευκρινισθούν δύο βασικά σημεία.

- Το πρώτο είναι η αντιστοιχία των διαγραμμάτων $E-k$ του συγκεκριμένου μοντέλλου με τα διαγράμματα $E-x$ που ήδη γνωρίσαμε που εικονίζεται στο Σχήμα 3.7(γ). Μια συνεπής αντιστοιχία είναι επιβεβλημένη δεδομένου ότι και τα δύο απεικονίζουν το ίδιο φυσικό φαινόμενο. Εκ πρώτης όψεως

φαίνεται να υπάρχει μια αναντιστοιχία μεταξύ τους. Στα διαγράμματα E-x οι ζώνες αποτελούνται από πληθώρα πολύ κοντινών, διάκριτων όμως, ενεργειακών σταθμών. Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές περιοχές του Σχήματος 3.7(γ) εμφανίζονται όμως, εκ πρώτης όψεως ως συνεχείς. Η αντιστοιχία μπορεί να αρθεί μόνο εάν οι επιτρεπόμενες τιμές του κυματανύσματος είναι κβαντισμένες. Αυτό ισχύει και στην πραγματικότητα και επιβάλλεται από το γεγονός ότι οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις του ηλεκτρονίου (μια για κάθε δυνατό κυματόνυσμα) πρέπει να εμφανίζουν περιοδικότητα δεδομένου ότι τα δύο άκρα του μονοδιάστατου κρυστάλλου που διαπραγματεύεται το μοντέλλο είναι απολύτως ισοδύναμα. Έστω L το μήκος του κρυστάλλου που δίδεται και από την προφανή σχέση $L = Na$, όπου N το πλήθος των πηγαδιών δυναμικής ενέργειας (ατόμων) που τον συγκροτούν. Κατά συνέπεια θα πρέπει :

$$\psi_k(x) = \psi_k(x + L) = \psi_k(x + Na) \Rightarrow u_k(x)e^{ikx} = u_k(x + Na)e^{i[k(x+Na)]} \Rightarrow e^{ikNa} = 1$$

συνθήκη που εκπληρώνεται εάν

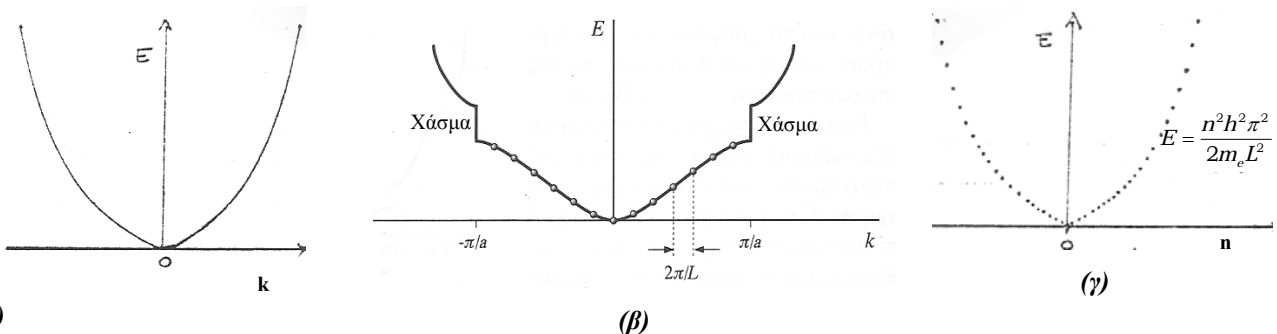
$$k = \frac{2\pi}{Na}n \Rightarrow k = \frac{2\pi}{L}n, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.3)$$

Παρατηρούμε ότι οι τιμές του κυματανύσματος δεν είναι συνεχείς αλλά διάκριτες απέχοντας μεταξύ τους κατά $2\pi/L$ και πρέπει να σημειωθούν με κουκίδες στο αντίστοιχο σχήμα. Η «διορθωμένη» εικόνα εικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα 3.8 (β) αποτελώντας μια ενδιάμεση μεταξύ δύο ακραίων εικόνων : αυτής ενός τελείως ελεύθερου ηλεκτρονίου [Σχήμα 3.8(α)] και αυτή ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται σε έναν μονοδιάστατο κρύσταλλο στον οποίο τα φράγματα δυναμικού είναι τόσο ψηλά (V_0 και $P \rightarrow \infty$) και πλατιά ($b \rightarrow \infty$) ώστε αυτό βρίσκεται πάντα περιορισμένο στο ίδιο απειροβάθο πηγάδι δυναμικού κάθε ατόμου (ισχυρά δέσιμο). Στην περίπτωση του συγκεκριμένου μοντέλλου ο αριθμός των επιτρεπομένων τιμών του k μεταξύ k και k+dk θα ισούται με :

$$dn = \frac{Ldk}{2\pi}$$

Σε κάθε ζώνη Brillouin θα έχουμε N δυνατές τιμές του k (όσα και τα πηγάδια δυναμικής ενέργειας ή σε μια γενικευμένη εφαρμογή του μοντέλλου το πλήθος των μοναδιαίων κυψελίδων του στερεού) που αντιστοιχούν σε αντίστοιχες ενεργειακές καταστάσεις που αντιπροσωπεύονται από αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις. Κάθε κατάσταση μπορεί να καταληφθεί από 2 ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin, οπότε σε κάθε ζώνη έχουμε 2N δυνατές μονοσωματιδιακές καταστάσεις.

Κατά τον τρόπο αυτό ολοκληρώνεται με αυτοσυνεπή τρόπο η αντιστοιχία των διαγραμμάτων E-x και E-k. Στα πρώτα οι ζώνες αντιπροσωπεύονται με διάκριτες ενεργειακές στάθμες, ενώ στα δεύτερα από διάκριτες τιμές κυματανύσματος.



Σχήμα 3.8. Διαγράμματα ενέργειας (α) Ελεύθερο ηλεκτρόνιο. (β) Ηλεκτρόνιο σε περιοδικό δυναμικό μορφής τετραγωνικού πηγαδιού. (γ) Ηλεκτρόνιο σε απειροβάθο πηγάδι δυναμικού μήκους L. Εδώ δεν υπάρχουν χάσματα.

• Το δεύτερο σημείο είναι η φυσική σημασία των ορίων των ζωνών Brillouin που οριοθετούν και τις ενεργειακά απαγορευμένες για το ηλεκτρόνιο περιοχές. Για τον σκοπό αυτό ας υποθέσουμε ότι η μονοδιάστατη σειρά ατόμων του μοντέλλου αποτελεί μέρος ενός διδιάστατου στερεού σε τετραγωνικό πλέγμα πλεγματοτικής σταθεράς a που εικονίζεται στο Σχήμα 3.9. Ας υποθέσουμε ότι ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο κινείται στον κρύσταλλο ως κύμα με μήκος κύματος de Broglie λ . Εάν στα άτομα A και C προσπέσουν παράλληλα ηλεκτρόνια μήκους κύματος λ τα μέγιστα έντασης των ανακλώμενων ακτίνων δίνονται από τη σχέση :

$$2a \sin \theta = n\lambda$$

Γιά $\theta = \pi/2$ τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν κατά μήκος μιας μονοδιάστατης σειράς ατόμων AC..... οπότε έχουμε ανάκλαση Bragg για

$$2a = n\lambda \Rightarrow \lambda = \frac{2a}{n}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

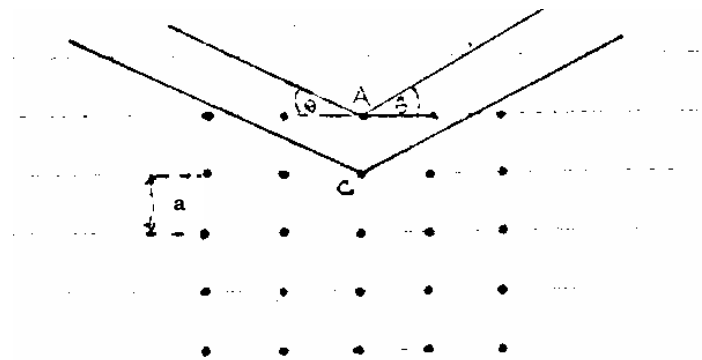
Εάν το μήκος κύματος του ηλεκτρονίου ικανοποιεί την παραπάνω σχέση υφίσταται ανάκλαση και δεν διαδίδεται στον κρύσταλλο. Δεδομένου ότι

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} = n \frac{h}{2a}$$

θα έχουμε τελικά

$$k = n \frac{\pi}{a}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Κατά συνέπεια τα όρια των ζωνών Brillouin συμβολίζουν τις τιμές του κυματανύσματος για τις οποίες ένα ηλεκτρόνιο υφίσταται ανάκλαση σε ένα πλεγματοτικό σημείο από το άτομο και δεν διαδίδεται στον κρύσταλλο.



Σχήμα 3.9. Ανάκλαση Bragg ηλεκτρονίου σε διδιάστατο κρύσταλλο.

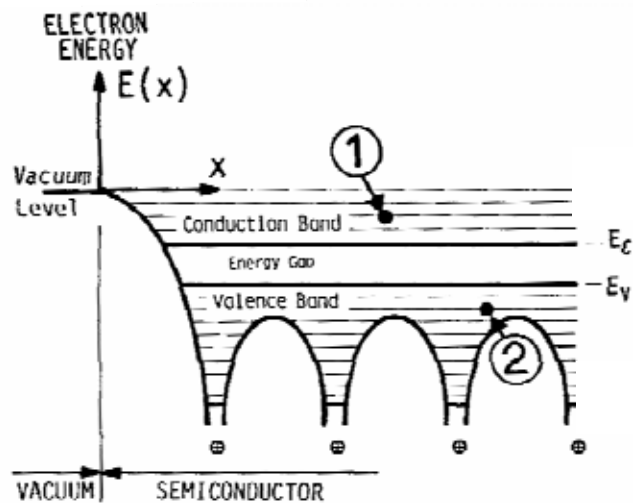
Β. Άλλες μέθοδοι. Το μοντέλλο Kronig-Penney παρά την απλότητα, την παιδαγωγική του καταλληλότητα και την σημαντική φυσική πληροφορία που δίνει δεν παύει να αποτελεί μια υπεραπλουστευτική προσέγγιση. Παράλληλα το πρόβλημα της κίνησης ενός ηλεκτρονίου σε έναν κρύσταλλο δεν παύει να είναι τριδιάστατο και να απαιτεί την είσοδο με μεγαλύτερο ρεαλισμό των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών ενός στερεού. Παράλληλα σε έναν τριδιάστατο κρύσταλλο το κυματόνισμα ενός ηλεκτρονίου είναι και συνάρτηση των κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων σε αυτόν. Για τον σκοπό αυτό αναπτύχθηκε μια σειρά μεθόδων για τον υπολογισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών των στερεών $E - k$. Οι δύο απλούστερες αφορούν δύο ακραίες περιπτώσεις, που εικονίζονται στο Σχήμα 3.10(a) στην περίπτωση ενός ημιαγωγού, και είναι :

(1) Η προσέγγιση του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου (Nearly free electron approximation)

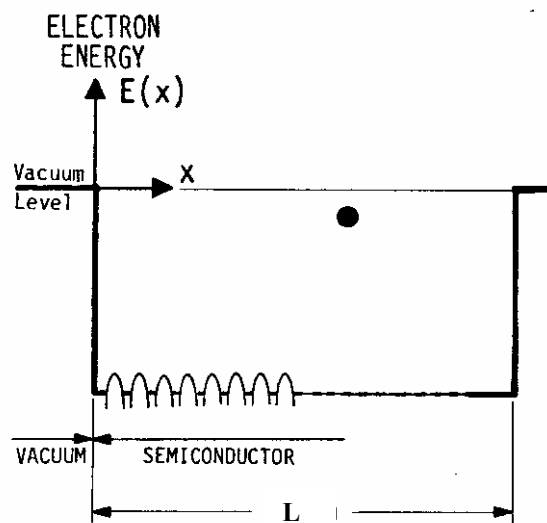
που εφαρμόζεται στην περίπτωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας τα οποία έχουν μεγάλη ενέργεια. Η μέθοδος θεωρεί τα ηλεκτρόνια ελεύθερα να κινούνται σε μονοδιάστατο κρύσταλλο μήκους L υφιστάμενα ως διαταραχή την επίδραση ενός περιοδικού δυναμικού όπως στο Σχήμα 3.10(β). Στηρίζεται δε στην ανάπτυξη του περιοδικού δυναμικού σε σειρά Fourier και την εισαγωγή του αναπτύγματος στην μονοδιάστατη εξίσωση του Schrödinger.

(2) Η προσέγγιση του ισχυρά δέσμιου ηλεκτρονίου (Tight binding approximation) που εφαρμόζεται στην περίπτωση των ηλεκτρονίων σθένους τα οποία θεωρούνται δεσμευμένα στα άτομα.

Επεκτάσεις αυτών των μεθόδων, αλλά και άλλων που έχουν αναπτυχθεί, στις τρεις διαστάσεις δίνουν τα διαγράμματα $E-k$ στερεών. Στο Σχήμα 3.11(α) δίδεται το διάγραμμα $E-k$ για το Πυρίτιο στις βασικές του κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις $\langle 111 \rangle$ και $\langle 100 \rangle$ σε πλήρη αντιστοιχία με το διάγραμμα $E-x$ των ενεργειακών του ζωνών. Παρατηρούμε ότι η στάθμες E_C και E_V των διαγραμμάτων $E-x$ που οριοθετούν και το ενεργειακό χάσμα αντιστοιχούν στο ελάχιστο και το μέγιστο των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους στο αντίστοιχο διάγραμμα $E-k$. Στο Σχήμα 3.11(β) εικονίζεται το διάγραμμα



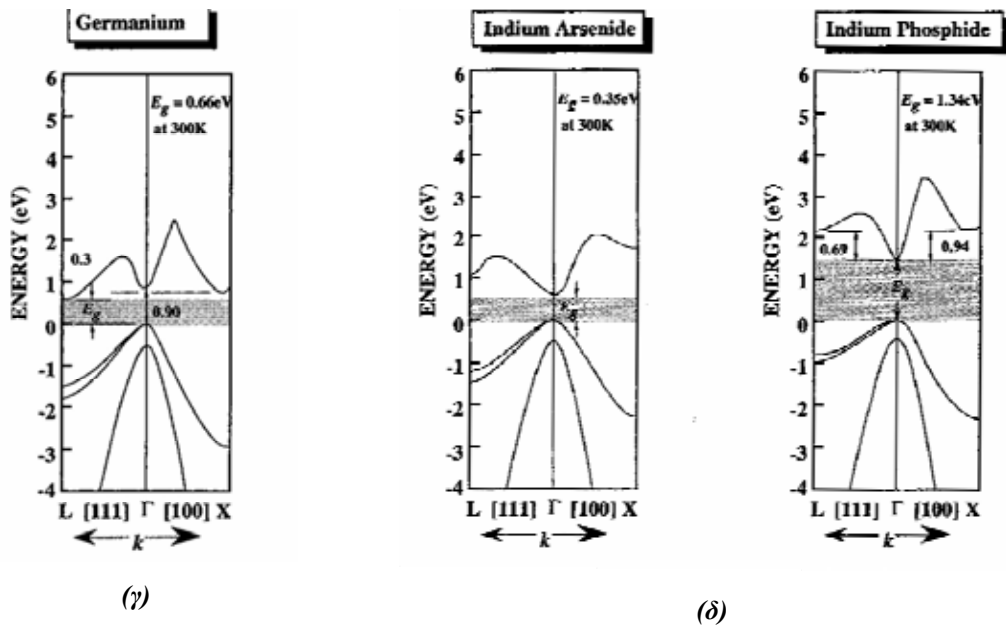
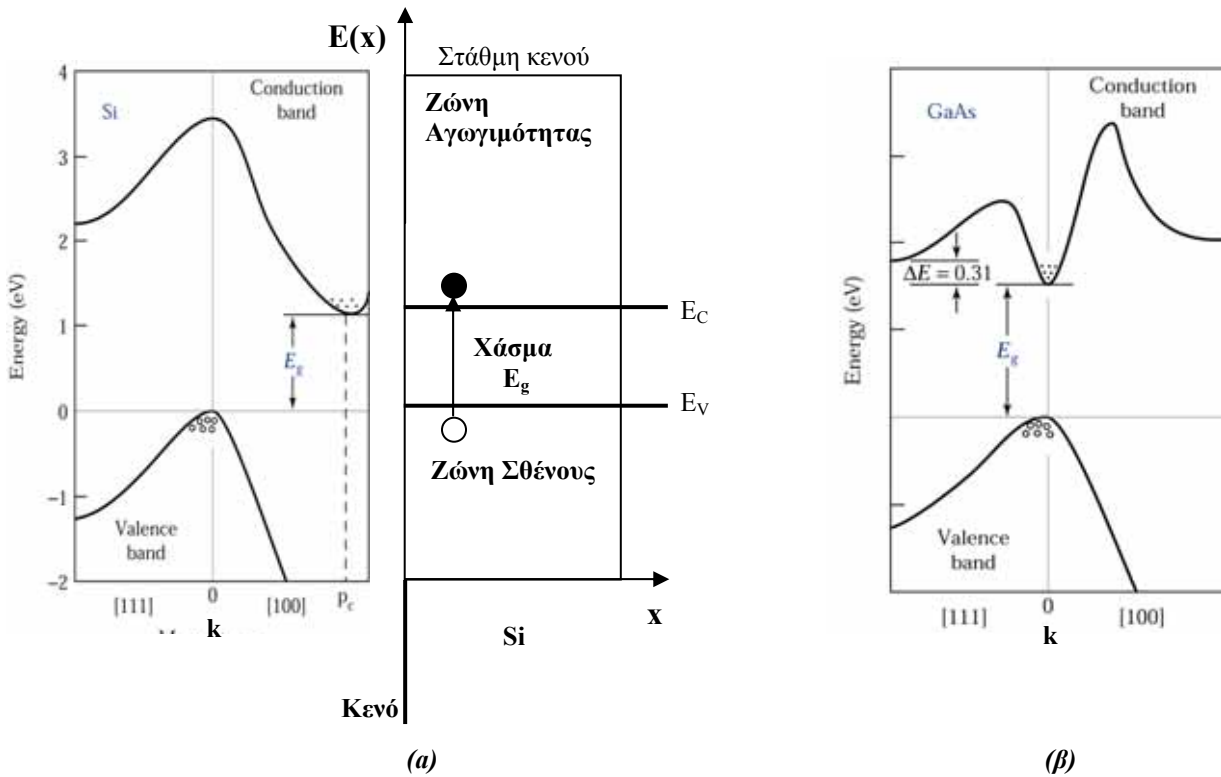
(α)



(β)

Σχήμα 3.10. (α) Οι περιπτώσεις εφαρμογής των προσεγγίσεων του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου και του ισχυρά δέσμιου ηλεκτρονίου σε έναν ημιαγωγό. (β) Η αρχή της προσέγγισης του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου. [Από αναφορά (12)].

E-k ενός άλλου πολύ σημαντικού ημιαγωγού που είναι το GaAs. Παρατηρούμε μεταξύ των δύο ημιαγωγών μια βασική διαφορά. Στην περίπτωση του GaAs το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο της ζώνης σθένους επιτυγχάνονται για την ίδια τιμή κυματανύσματος k. Οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί άμεσου χάσματος (Direct Bandgap Semiconductors). Αυτό σημαίνει στην πρά



Σχήμα 3.11. (α) Διαγράμματα E-k και E-x ενεργειακών ζωνών στο Si. (β) Διάγραμμα E-k ενεργειακών ζωνών στο GaAs. Οι μαύροι κύκλοι δηλώνουν ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ οι άσπροι οπές της ζώνης σθένους. [Από αναφορά (9)]. (γ) Διάγραμμα E-k ενεργειακών ζωνών στο Ge. (δ) Διάγραμμα E-k ενεργειακών ζωνών στα InAs και InP.

-ξη ότι στο GaAs ένα ηλεκτρόνιο για να μεταβεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτεί μόνο μια προσφορά εξωτερικής ενέργειας (θερμότητας από το περιβάλλον, πρόσπτωση φωτός κλπ) μεγαλύτερη από E_g , χωρίς να απαιτείται και ταυτόχρονη μεταβολή της κρυσταλλικής ορμής του μέσα στο στερεό. Αντίθετα στο Si το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο της ζώνης σθένους επιτυγχάνονται για διαφορετική τιμή κυματανύσματος k . Οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί έμμεσου χάσματος (Indirect Bandgap Semiconductors). Αυτό σημαίνει στην πράξη ότι στο Si ένα ηλεκτρόνιο για να μεταβεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτεί όχι μόνο μια προσφορά εξωτερικής ενέργειας (θερμότητας από το περιβάλλον, πρόσπτωση φωτός κλπ) μεγαλύτερη από E_g , αλλά και μεταβολή της κρυσταλλικής ορμής του μέσα στο στερεό κατά p . Οι συνήθεις εξωτερικές πηγές ενέργειας δεν μπορούν να εξασφαλίσουν και την απαιτούμενη μεταβολή στην κρυσταλλική ορμή. Αυτή εξασφαλίζεται στο Si από την αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με τις πλεγματικές ταλαντώσεις (ταλαντώσεις των ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος υπό την επίδραση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος). Το είδος του ενεργειακού χάσματος (άμεσο ή έμεσο) ενός ημιαγωγού είναι πολύ σημαντικό όσον αφορά στις οπτικές του ιδιότητες.

Τα Σχήματα 3.11(γ)-(δ) δείχνουν τα ενεργειακά διαγράμματα $E-k$ άλλων σημαντικών ημιαγωγών. Παρατηρούμε ότι το Γερμάνιο (Ge) είναι ημιαγωγός έμμεσου ενεργειακού χάσματος, ενώ τα InAs, InP είναι ημιαγωγοί άμεσου ενεργειακού χάσματος.