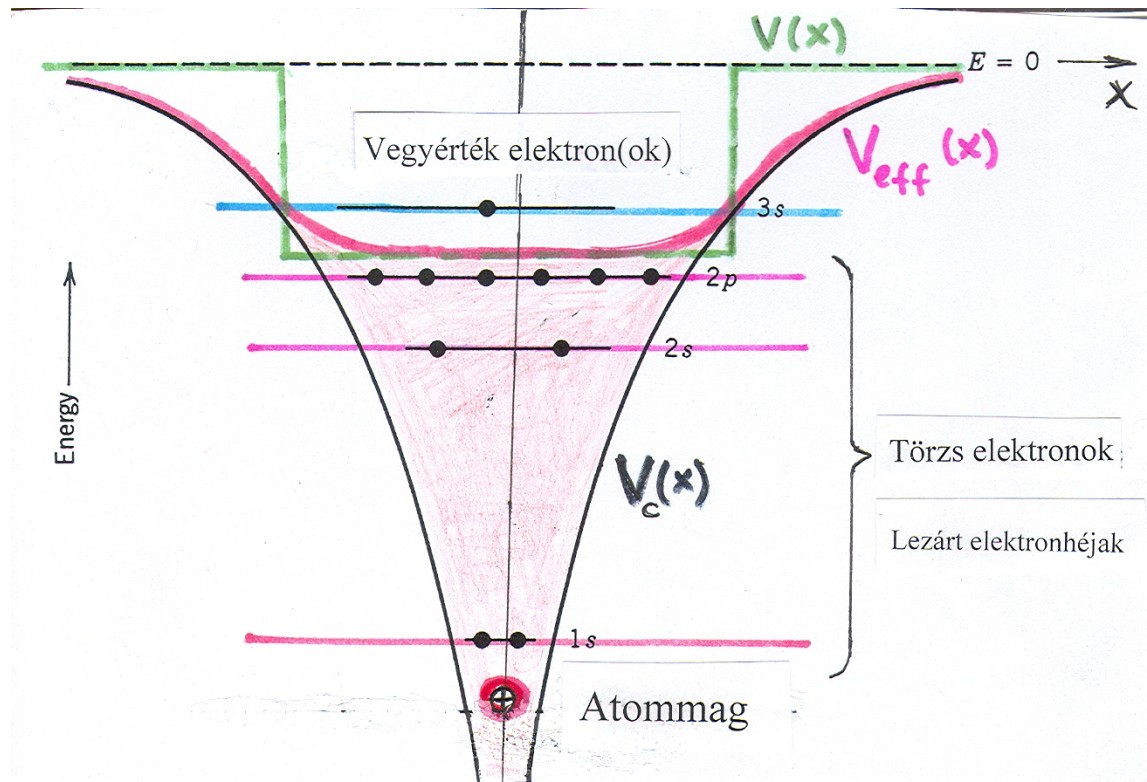


Bevezetés a szilárdtest-fizikába I.

A (kovalens) kémiai kötés egyszerű kvantummechanikai modellje

A teljesen betöltött héjak (ún. *lezárt héjak*) alkotják az ún. *iontörzset*. A *részben betöltött* (al)héjak (ún. *nyílt héjak*) elektronjait *vegyértékelektronoknak* nevezzük.

Ha az atom kölcsönhatásba lép egy másik atommal (pl. vegyülés történik), akkor a folyamat során az iontörzsek gyakorlatilag változatlanok maradnak és a vegyület kialakulásában csak a (nyílt héjon lévő) vegyértékelektronok vesznek részt.



A vegyértékelektronok (a Pauli-elv miatt) csak a lezárt héjak feletti energiaszinteket foglalhatják el. Ezt úgy modellezhetjük, mintha a vegyérték elektron egy potenciál gödörbe lenne bezárva, melynek első energiaszintje éppen a nyílt héj energiaszintje. Egydimenziós, kvalitatív modell esetén ez egy *négyszögletes potenciálgödörrel* jellemezhető.

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{ha } x < 0 \text{ és } x > L \\ 0 & \text{ha } 0 \leq x \leq L \end{cases}$$

ha $x < 0$ és $x > L$

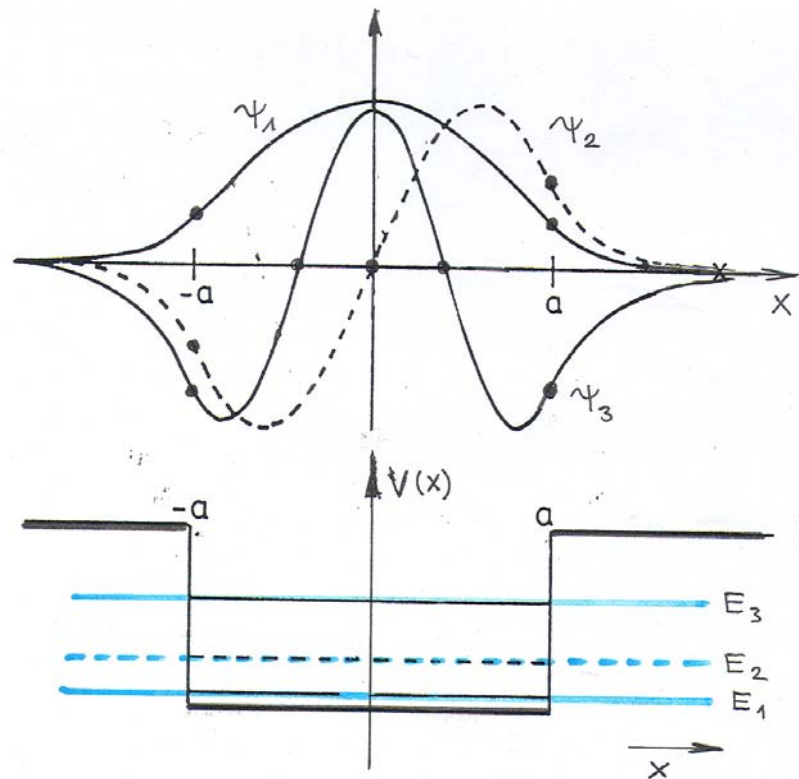
ha $0 \leq x \leq L$

Kötött állapotról csak akkor beszélhetünk, ha a részecske E energiájára fennáll, hogy

$$0 < E < V_0$$

A klasszikus mozgás tartománya tehát az L hosszúságú szakasz.

Az általános ismereteink alapján fel tudjuk rajzolni a hullámfüggvények várható alakját.



Legyen ebben az atomban a (vegyérték) elektron alapállapotú energiája E_A

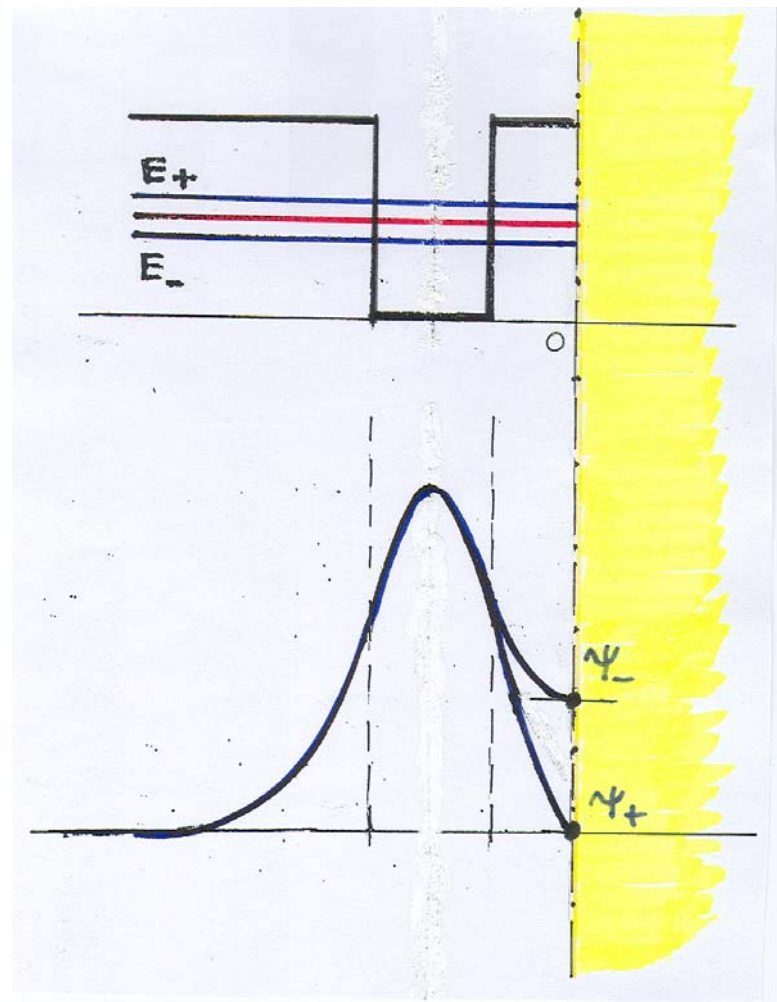
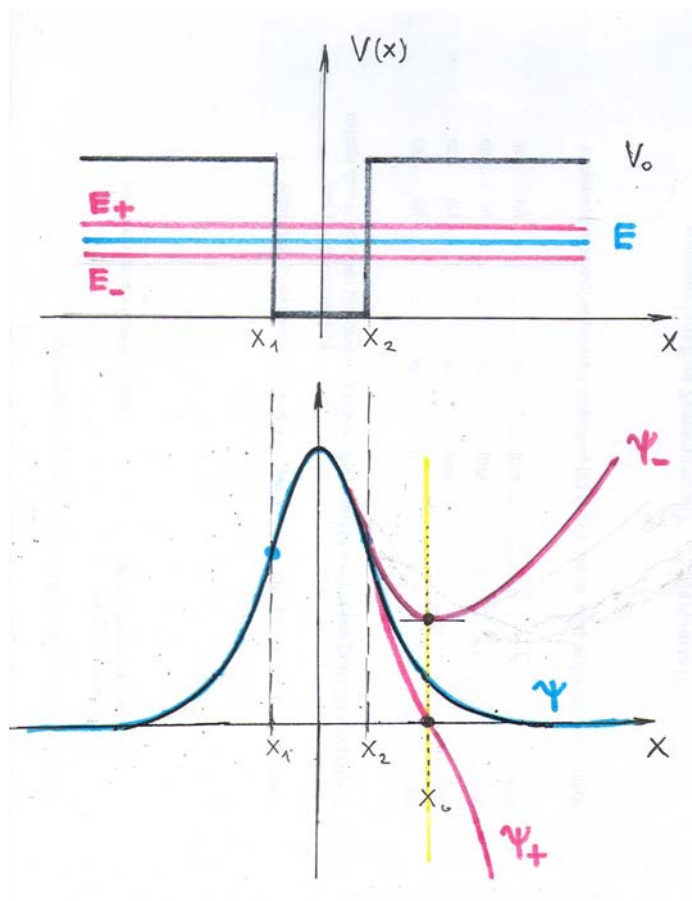
Ha két atom („A” és „B”) egymástól nagyon nagy távolságra van, akkor a két Ψ_A és Ψ_B függvény nem fed át egymást, két független atomunk van.

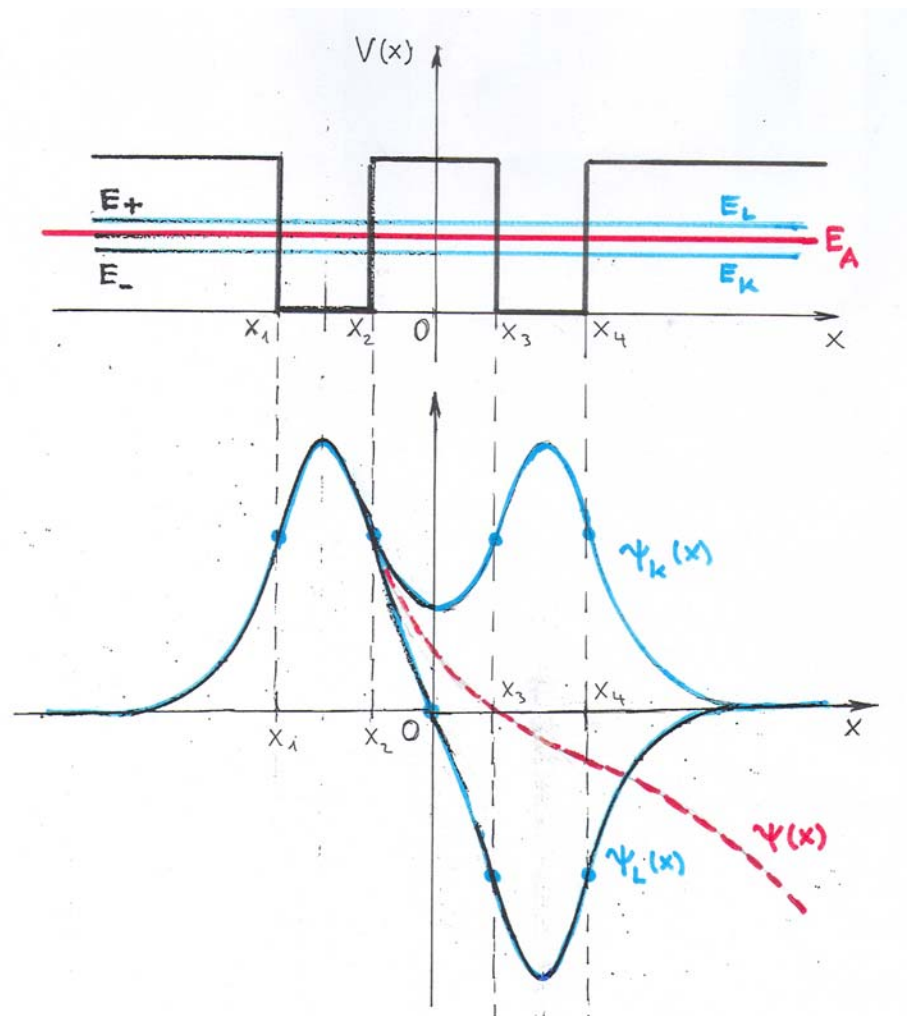
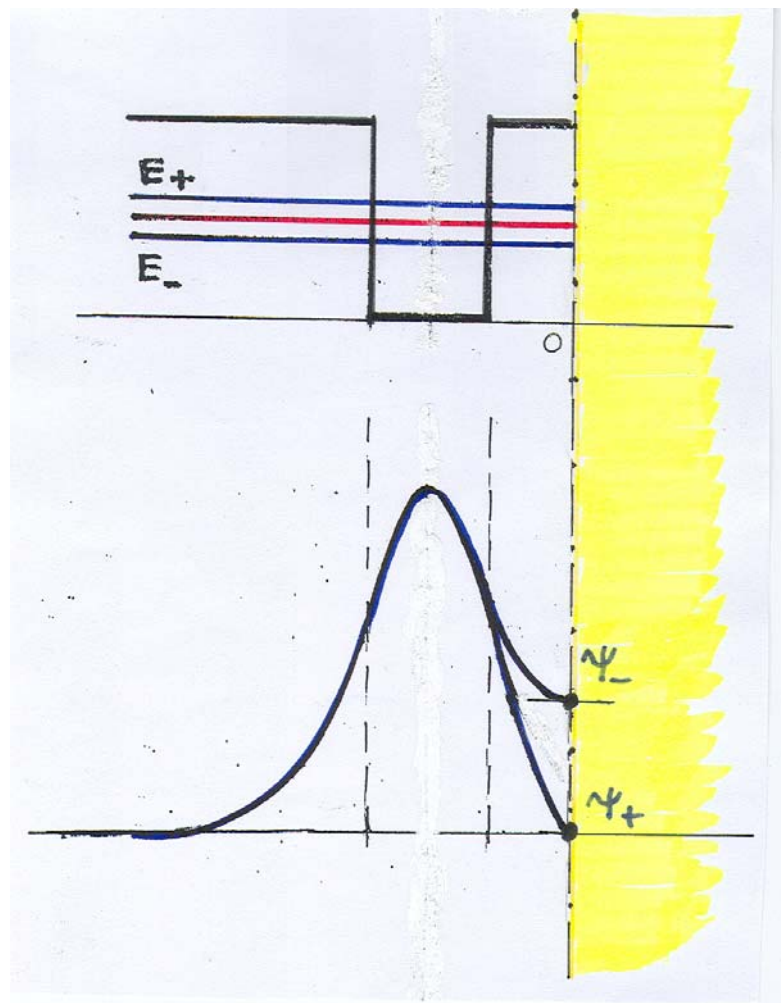
Ha a két atom elegendően közel kerül egymáshoz, a hullámfüggvények átfednek, az elektronok *alagúteffektussal* átjuthatnak a két atomot elválasztó potenciálgáton és így mind a két atomhoz tartozni fognak.

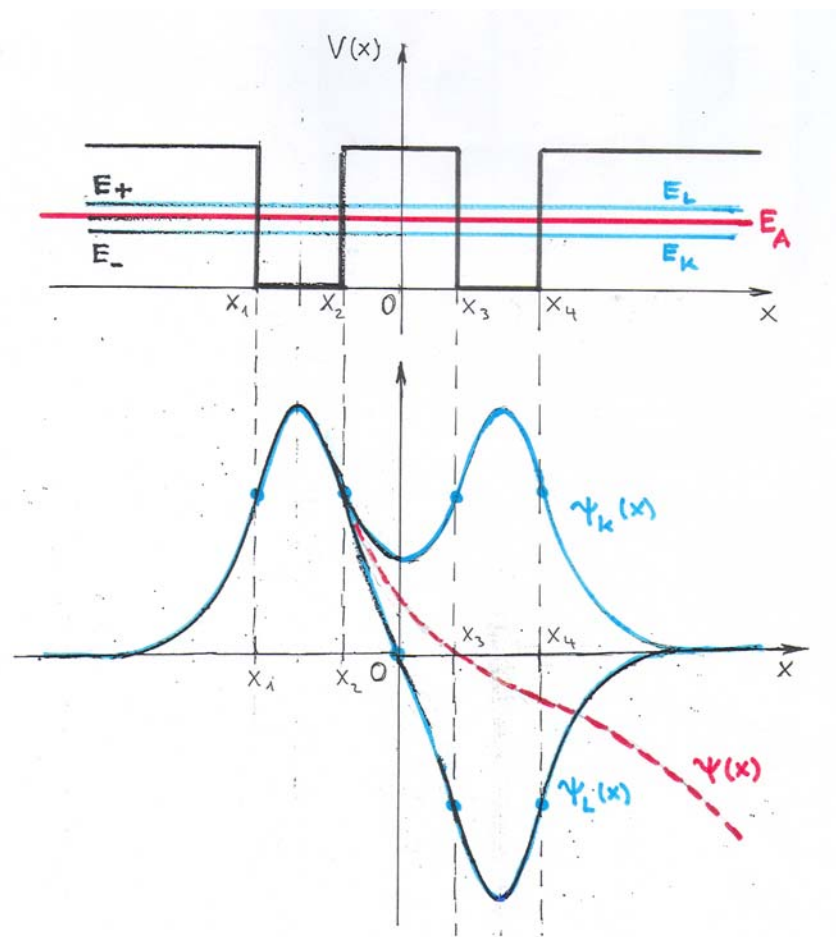
Ekkor *egy kvantummechanikai rendszernek* kell őket tekinteni, amelyet egy *kettős potenciálgödörrel* jellemezhetünk.

Ahogy látni fogjuk, az elektronok kölcsönhatása következtében az *energiaszintek felhasadnak*.

Felrajzolhatjuk a kötött állapothoz tartozó (kvalitatív) megoldásokat.

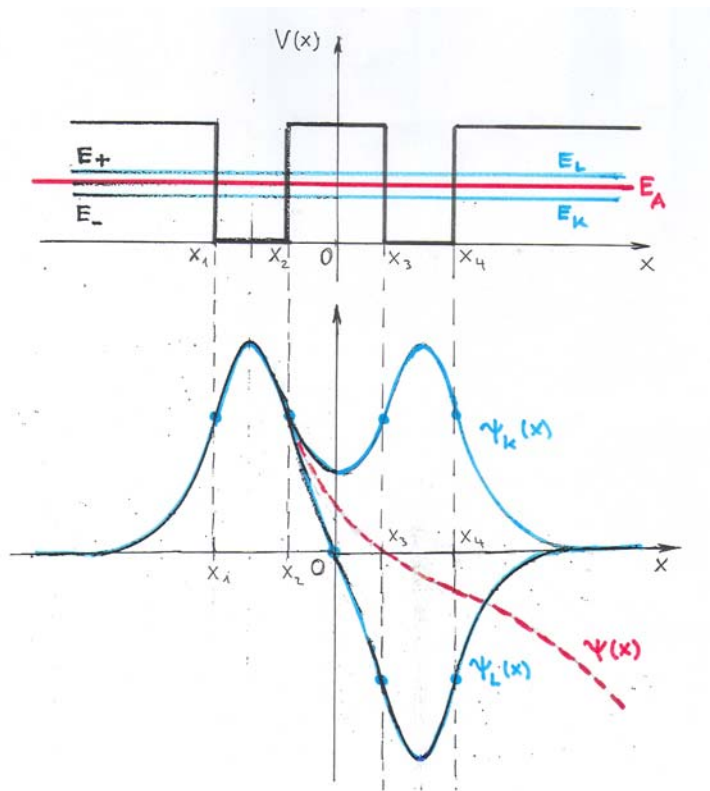






Látható, hogy lesz egy olyan Ψ_K kötött állapot amelynek az E_K energiája egy kissé az E_A alá fog esni. Ennek az oka a következő. Mivel E_K valamivel kisebb, mint E_A , ezért a potenciál gödörben az elektron impulzusa kisebb, tehát a Ψ_K hullámfüggvény lassabban fog változni. De ez azt jelenti, hogy a két gödröt elválasztó falban a Ψ_K hullámfüggvény a szabad atomi hullámfüggvények (Ψ_A, Ψ_B) felett fog menni. A szimmetria miatt a potenciálgát középpontjára nézve egy páros függvény lesz.

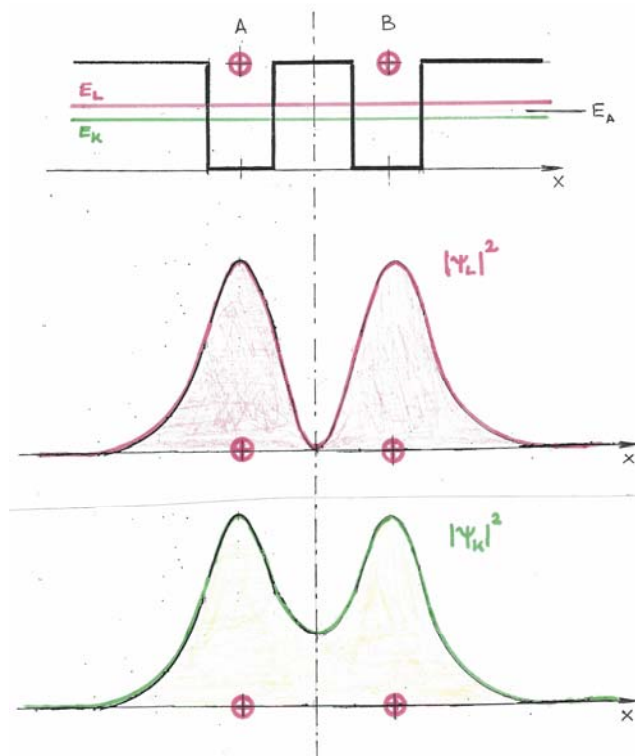
Láthatóan lesz egy Ψ_L állapot is, amelynek az E_L energiája egy kissé az E_A fölé fog kerülni.



Mivel E_L valamivel nagyobb, mint E_A , ezért a potenciál gödörben az elektron impulzusa nagyobb, tehát a Ψ_L hullámfüggvény gyorsabban fog változni.

De ez azt jelenti, hogy a két gödröt elválasztó falban a Ψ_L hullámfüggvény a szabad atomi hullámfüggvények (Ψ_A, Ψ_B) alatt fog menni. A szimmetria miatt a potenciálgát középpontjára nézve Ψ_L egy páratlan függvény lesz.

Ψ_K állapot esetén az elektron felhő a két atom közötti térben (a potenciálgátban) véges értékű, ezért ez egy ún. *kötő pálya* lesz.



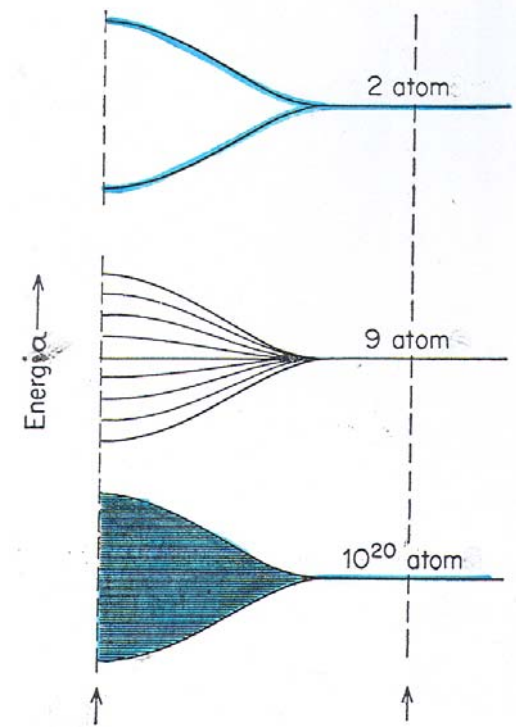
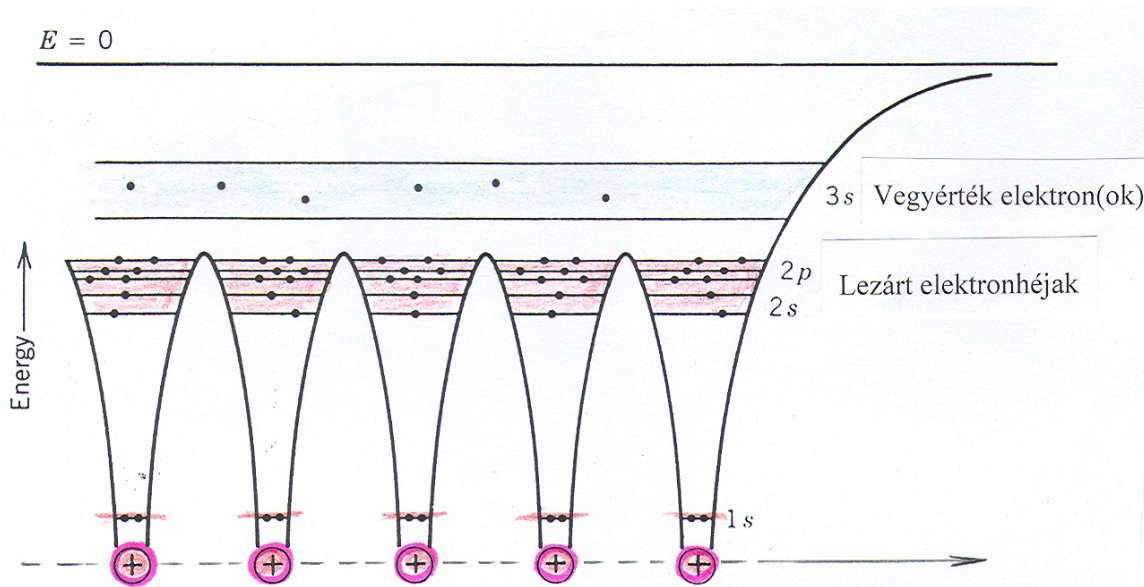
A Ψ_L állapot esetén az elektron felhő a két atom közötti térben (a potenciálgát középpontjában) zérus értékű, ezért ez nem hozhat létre kötést. Ezt hívják *lazító (vagy nem kötő) pályának*.

Mivel mind a Ψ_K mind pedig a Ψ_L állapot mindkét atomra kiterjed, ezért ezeket *molekula pályáknak* is hívják.

Általánosságban is elmondhatjuk, hogy két atom közelítésekor a szabad atomi energiaszint két közeli energiaszintre hasad fel. Az *alacsonyabb energiájú* a *kötő* pályákat, a *magasabb* energiájú a *lazító* pályákat adja.

$$E_A \rightarrow \begin{cases} E_+ \equiv E_L > E_A & \Psi_L(x) & \text{lazító pálya} \\ E_- \equiv E_K < E_A & \Psi_K(x) & \text{kötő pálya} \end{cases}$$

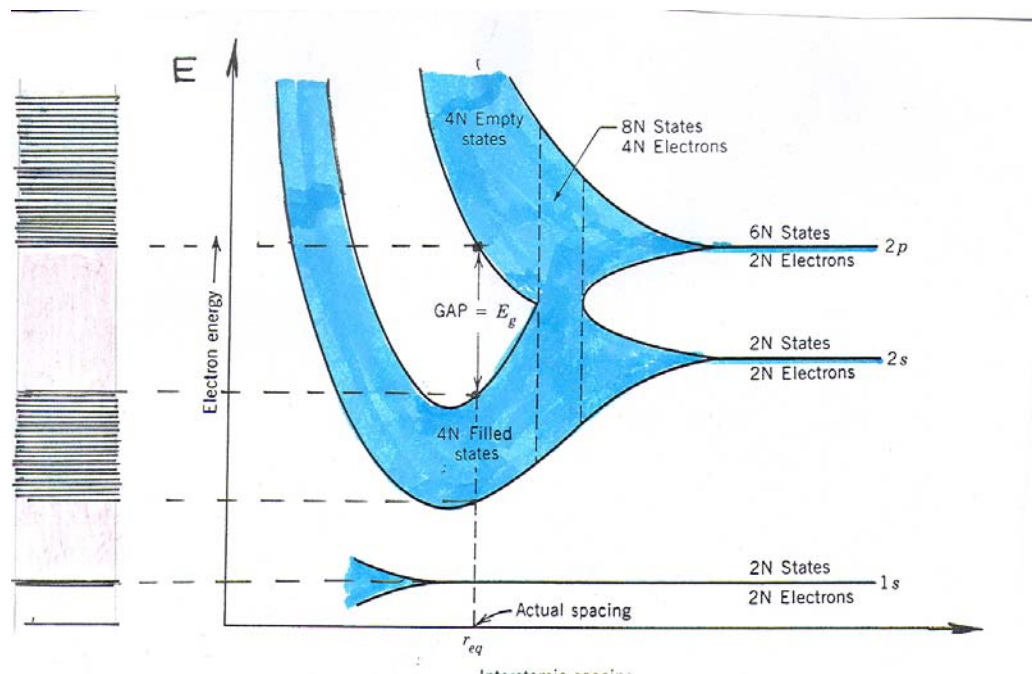
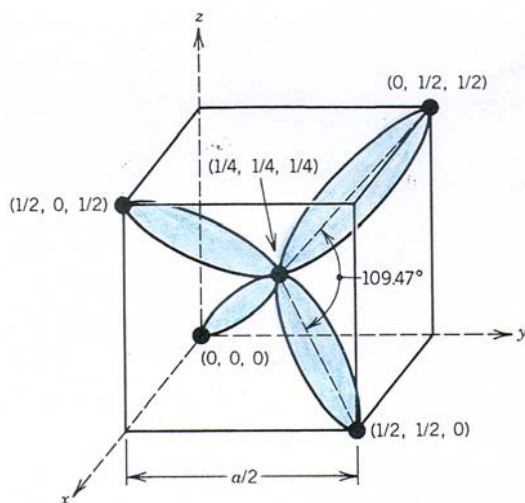
Hasonlóan, ha N db egyforma atomot helyezünk el egyenes mentén (és így lépnek egymással kölcsönhatásba), akkor az atomi energiaszintek N részre hasadnak fel.



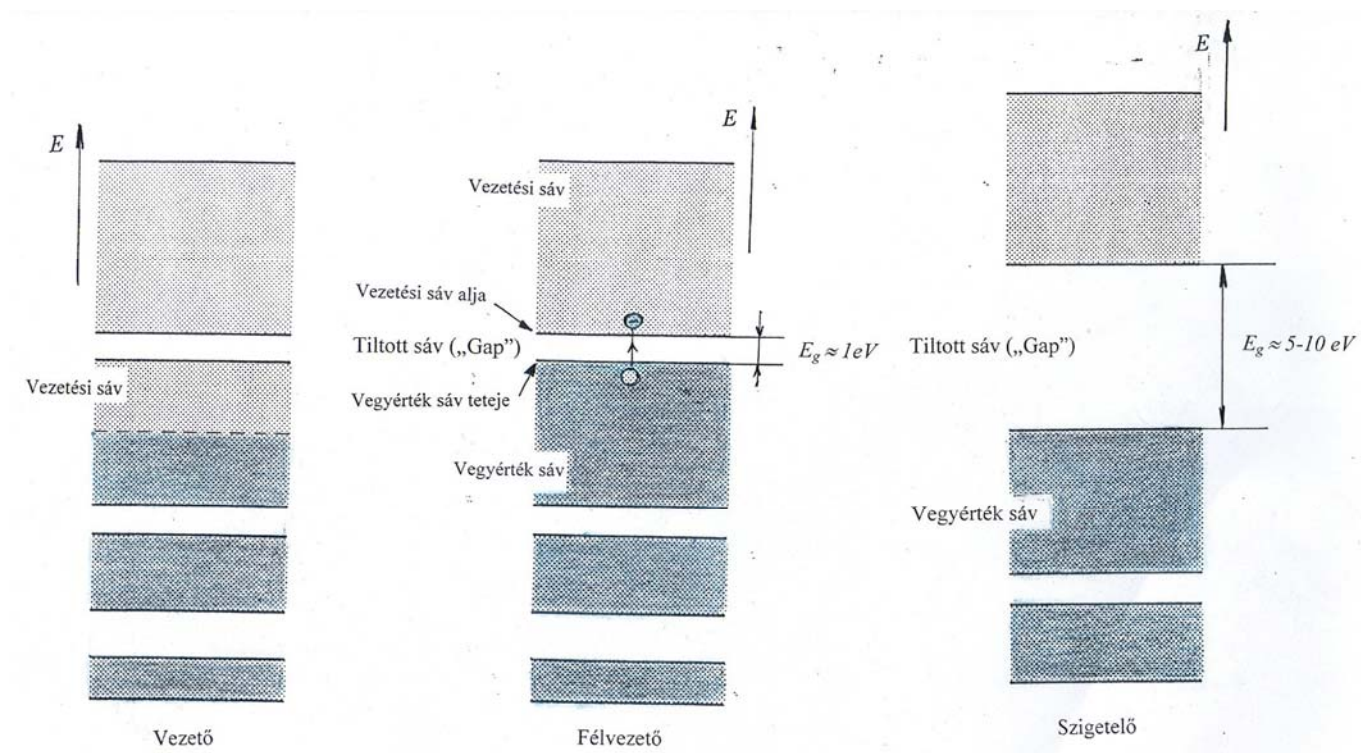
A *felhasadás mértéke* nagyon kicsi az atomi energiaszintek közötti (eV-nyi) különbségekhez képest. Ezért, ha $N = 10^{23}$ nagyságrendű, akkor a felhasadt energiaszintek közötti távolság nagyságrendje 10^{-23} eV körül van, ami gyakorlatilag *folytonosnak* tekinthető. Így szemléletesen azt mondjuk, hogy az atomi energiaszintek **energiasávokká** alakulnak.

Egy valódi, háromdimenziós kristályban a dolog kissé bonyolultabb. Ezen a szinten azonban ez az elvi lényeget nem érinti.

A szilícium kristályban a négy vegyértékű Si atomok ún. *gyémánt* *rácsban* kristályosodnak. Az atomi vegyértékelektronok *s* illetve *p* állapotúak. Amint már láttuk, az elektronok közötti kölcsönhatás miatt az *s* és a *p* állapotokhoz tartozó energiák kissé eltérnek egymástól. Ezen energiaszintek *sávokká történő felhasadása* látható az ábrán.



A sávokat egymástól tiltott energia tartományok ún. *tiltott energiasávok* (angol szóval *gap*-ek) választják el. Ha a felhasadás mértéke akkora, hogy a sávok egymásba nyúlnak, akkor *sávátfedésről* beszélünk.



Valódi, háromdimenziós kristályban a dolog kissé bonyolultabb, de az atomi energiaszintek felhasadása a háromdimenziós esetben is létrejön. Fennáll az, hogy egy adott energia *sávhoz tartozó (pálya) állapotok száma* éppen a rácsban lévő atomok N számával egyezik meg.

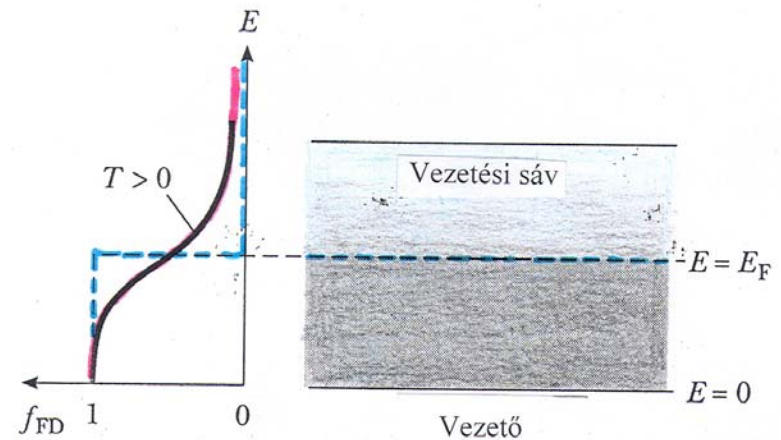
Ezek közül azonban soknak ugyanaz lesz az energiája (ebben pl. különbözik az egydimenziós esettől). Ez a körülmény azonban a Pauli-elv teljesülésekor nem játszik szerepet. Hiszen ez az elv az állapotok betöltésére vonatkozik és ez nem függ attól, hogy ezek az állapotok milyen energiákhoz tartoznak.

Az energiasávok egymáshoz képesti elhelyezkedéséből következtethetünk ez illető szilárd test elektromos vezetési tulajdonságaira is. Azok az elemek, amelyeknek az atomjai *páratlan számú vegyértékelektronnal* rendelkeznek biztosan elektromos **vezetők**.

Minden energiasávhoz N db pályaállapot tartozik. A Pauli elv miatt minden pályaállapotot *maximum két elektron* tölthet be (ellentétes spinnel). Így egy energia-sávban $2N$ db elektronnak van hely.

Ha atomonként *páratlan számú vegyérték elektron* vesz részt a kristály kialakulásában, akkor az állapotok betöltése után a legfelső, még betöltésre kerülő energiasáv csak *félíg lesz feltöltve* elektronokkal.

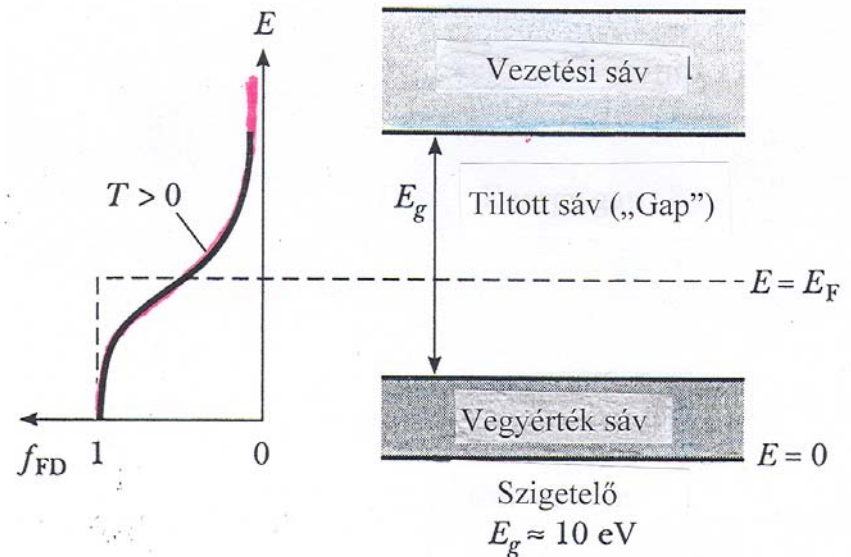
Ha *külső elektromos teret* kapcsolunk a kristályra, akkor ezek az elektronok magasabb energiaszintre tudnak kerülni, azaz az elektromos tér hatására növekszik a kristálybeli kinetikus energiájuk. Ezt makroszkopikusan úgy észleljük, hogy a kristály *vezeti az elektromos áramot*. Ezért a félíg betöltött sávot *vezetési sávnak* hívjuk.



Az előzőek alapján azt várjuk, hogy a páros vegyértékű kristályok energiasávjai (alapállapotban) teljesen betöltöttek lesznek.

Ha a tiltott sáv elegendően nagy (5-10 eV), akkor a betöltött sávban lévő elektronok még szobahőmérsékleten sem rendelkeznek annyi energiával, hogy „átugorják” a tiltott sávot.

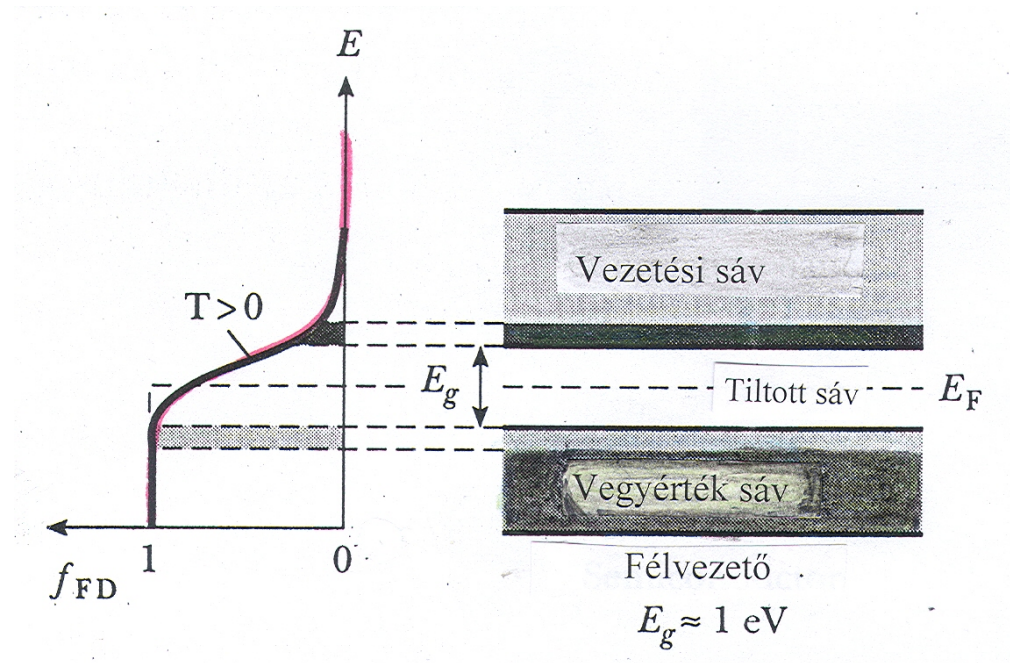
Szobahőmérsékleten ($T = 300\text{ K}$) a termikus mozgásra jellemző átlagos energia 0.026 eV és ez sokkal kisebb, mint a már említett 5-10 eV. Így a legfelső (teljesen) betöltött sávot követő energiasáv *üres* lesz.



Ha külső elektromos teret kapcsolunk a kristályra, akkor az elektronok energiája nem tud megnövekedni. Energetikailag mintegy bezárva maradnak a sávokba. Makroszkopikus skálán ez úgy jelentkezik, hogy a külső elektromos térnek semmilyen hatása nincs a kristályra. Azaz a kristály **szigetelőként** viselkedik. A teljesen betöltött sávokat *valencia sávnak* nevezzük (utalva a vegyérték elektronokkal való betöltöttségre).

Várákozásunkkal ellentétben *vannak páros vegyértékű atomokból felépülő vezetők is*. Ha ugyanis az atomi energiaszintek felhasadása olyan nagy, hogy a felhasadt sávok egymásba nyúlnak, akkor nem alakul ki tiltott sáv. Ez a már említett *sávátfedés* jelensége. Ekkor a keletkező új (eredő) sáv csak részlegesen lesz betöltve elektronokkal. Így a helyzet ugyanaz lesz, mint a fémek esetében volt. Tehát (páros vegyértékű) elektromos vezető alakul ki. Emiatt az átfedett sávot most is *vezetési sávnak* hívjuk.

Ha a *tiltott sáv*, a *gap* kb. 1 eV, akkor *alapállapotban* (makroszkopikusan ez a $T = 0$ K esetet jelenti) minden sáv *teljesen töltve van*.



Ha *emeljük* a kristály hőmérsékletét, akkor az elektronok egy *kis hányada* át tudja ugorni a tiltott sávot. Így elektronok kerülnek az eddig üres sávba.

Ezek a külső elektromos térre ugyanúgy reagálnak, mint azt már a fémeknél megbeszéltük. Mivel viszonylag kevés az ilyen módon gerjesztett elektronok száma, így a kevés töltéshordozó csak kis áramot jelenthet. Azaz a kristály kis vezetőképességgel rendelkezik.

Az ilyen anyagokat **szerkezeti félvezetőknek** nevezzük. Ekkor a kezdetben üres sáv neve lesz a *vezetési sáv* és az alatta lévő (majdnem teljesen betöltött) sávot *vegyérték sávnak* hívjuk.

Ha külső elektromos teret kapcsolunk a félvezetőre, akkor nemcsak a vezetési sávban lévő elektronok reagálnak erre, hanem a *vegyérték sáv elektronjai is*. Külső elektromos tér hatására ezek az elektronok is az alacsonyabb energiájú betöltött állapotokból az elektronok a magasabb energiájú üres állapotokba juthatnak. Azaz a vegyérték sávban az *üres állapotok* mintegy *lefelé vándorolnak* az energiaskálán.

A vegyérték sávban a betölthető állapotok száma $N = 10^{23}$ körül van. Szobahőmérsékleten ezeknek csak a töredéke üres. Egy $-e$ (negatív) töltésű elektron eltávolítása a rendszerből ekvivalens egy $+e$ (pozitív töltés) hozzáadásával. Ezért a *betöltött állapotok elektronjai együttes hatásukban* úgy viselkednek, mintha néhány pozitív töltésű részecske lenne jelen a félvezetőben. Ezeket a pozitív töltésű részecskéket *lyukaknak* nevezzük. Azt mondjuk, hogyha felkerül egy elektron a vezetési sávba, akkor egy lyukat hagy hátra a vegyérték sávban. A *vezetésben* pedig mind az *elektronok*, mind pedig a *lyukak* részt vesznek.

A hőmérséklet emelésével növekedni fog a vezetési sávban lévő elektronok és a vegyértéksávban lévő lyukak száma, hiszen egyre több elektronnak lesz elegendő energiája ahhoz, hogy a tiltott sávot átugorja. A félvezetők *vezetőképessége* tehát $T = 0$ K –en *zérus* (hiszen üres a vezetési sáv).

A hőmérséklet emelkedésével pedig a vezetési töltéshordozók (elektronok és lyukak) számának növekedése miatt a *vezetőképesség* is *növekszik*.

Az elektronállapotok *betöltöttsége* és így a vezetési elektronok n számának a kvantitatív számítása a $f^{FD}(E, T)$ *Fermi-Dirac eloszlásfüggvény* segítségével történik. Ehhez ismerni kell még az állapotoknak az energia szintek szerinti $g(E)$ eloszlását, az un. *állapotsűrűséget*.

$$n(E) = g(E) f^{FD}(E, T)$$

