

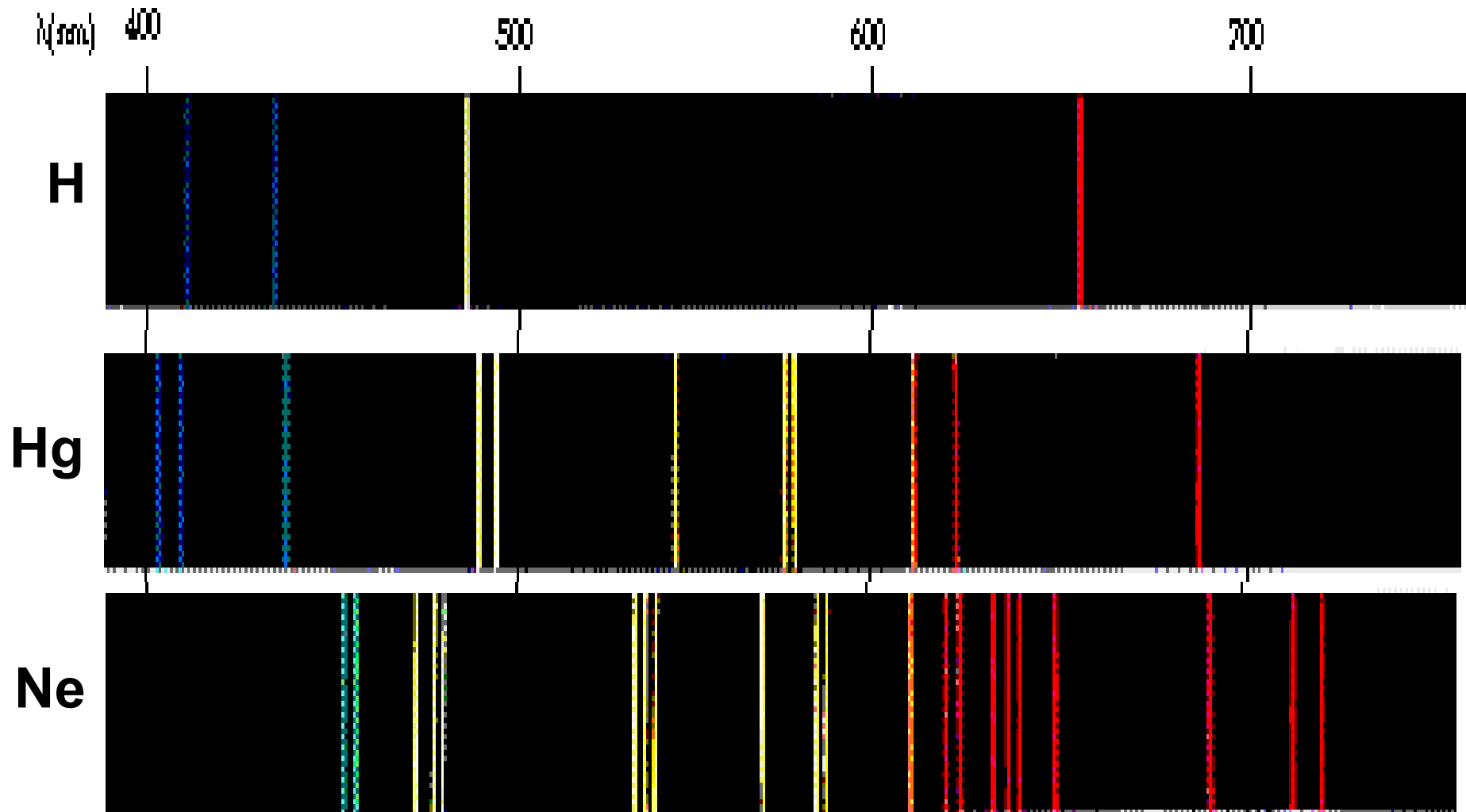
# Senzory na bázi porézního křemíku

## 1. Popis elektronové struktury pevných látek

- *diskrétní elektronová struktura molekul*
- *pásový model pevných látek*
- *fotoluminiscence pevných látek*
- *fyzikální vlastnosti nanostrukturního křemíku*

# Atomová spektra

- Excitované atomy emitují světelné záření určitých vlnových délek.
- Vlnová délka je charakteristikou daného prvku.



# Bohrův model atomu

V r. 1913 vysvětlil N. Bohr diskrétní strukturu atomových spekter pomocí třech předpokladů.

1. Počet drah, po kterých se elektron může pohybovat kolem jádra, je omezený. Možné jsou pouze ty dráhy, pro které je moment hybnosti celočíselným násobkem  $\hbar$ :

$$L = mvr = n\hbar$$

2. Elektron, který se pohybuje po uvedených drahách, nevyzařuje energii. Každá z těchto drah tedy odpovídá stacionárnímu stavu elektronu.
3. Elektron přijímá nebo vyzařuje energii pouze při přechodech mezi těmito stacionárními hladinami, Energie fotonu při přechodu mezi dvěma hladinami o energiích  $h\nu_1$  a  $h\nu_2$  je dána vztahem:

$$\Delta E = h\nu_1 - h\nu_2 = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$$



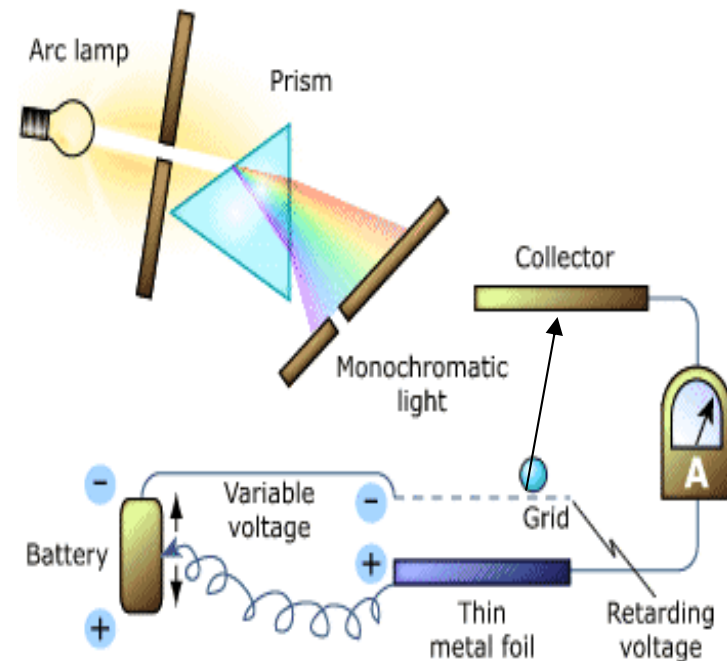
**Niels Bohr**  
(1885-1962)

# Fyzikální jevy vedoucí ke kvantové fyzice

1. spektrum záření absolutně černého tělesa – diskrétní změny energie elektromagnetické vlny v dutině (M. Planck 1900)



2. fotoelektrický jev - diskrétní (částicové) chování elektromagnetické vlny v libovolné situaci (A. Einstein 1905)
3. Bohrovův model atomu – stabilita pohybu elektronu na stacionárních drahách (odpovídajících stojatému vlnění) 1913



# Vlnově-částicový dualizmus

1924 – Louis de Broglie navrhnul hypotézu, podle které rovněž všechny hmotné částice mají vlnové vlastnosti.

Částici o hybnosti  $p$  odpovídá vlnová délka  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Je-li kinetická energie klasické volné částice  $E_k$ , pak je její de Broglieho vlnová délka  $\lambda$ :

$$p = \sqrt{2mE_k} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}}$$

Vlnové vlastnosti částic se projeví v situaci, jsou-li prostorově omezeny v oblasti o rozměru srovnatelným s de Broglieho vlnovou délkou:

elektron  $\sim 10^{-10}$  m

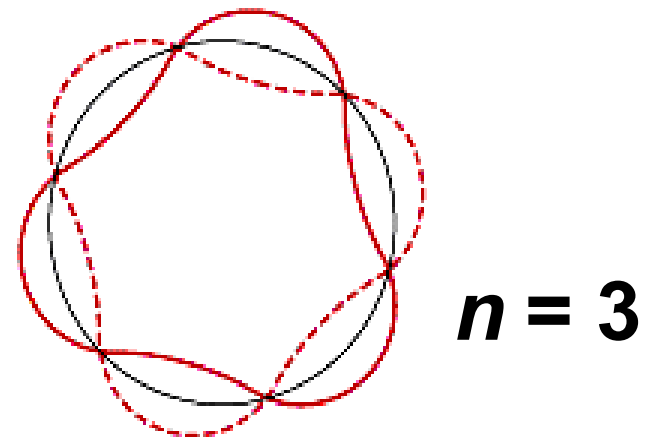
proton  $\sim 10^{-13}$  m

# de Broglieho hmotnostní vlny

Pomocí de Broglieho vlnové délky lze Bohrovu podmínku pro moment hybnosti přeformulovat:

Elektron se v atomu pohybuje po kruhových drahách, jejichž obvod je násobkem jeho de Broglieho vlnové délky

$$mvr = n\hbar \quad \Leftrightarrow \quad 2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv}$$



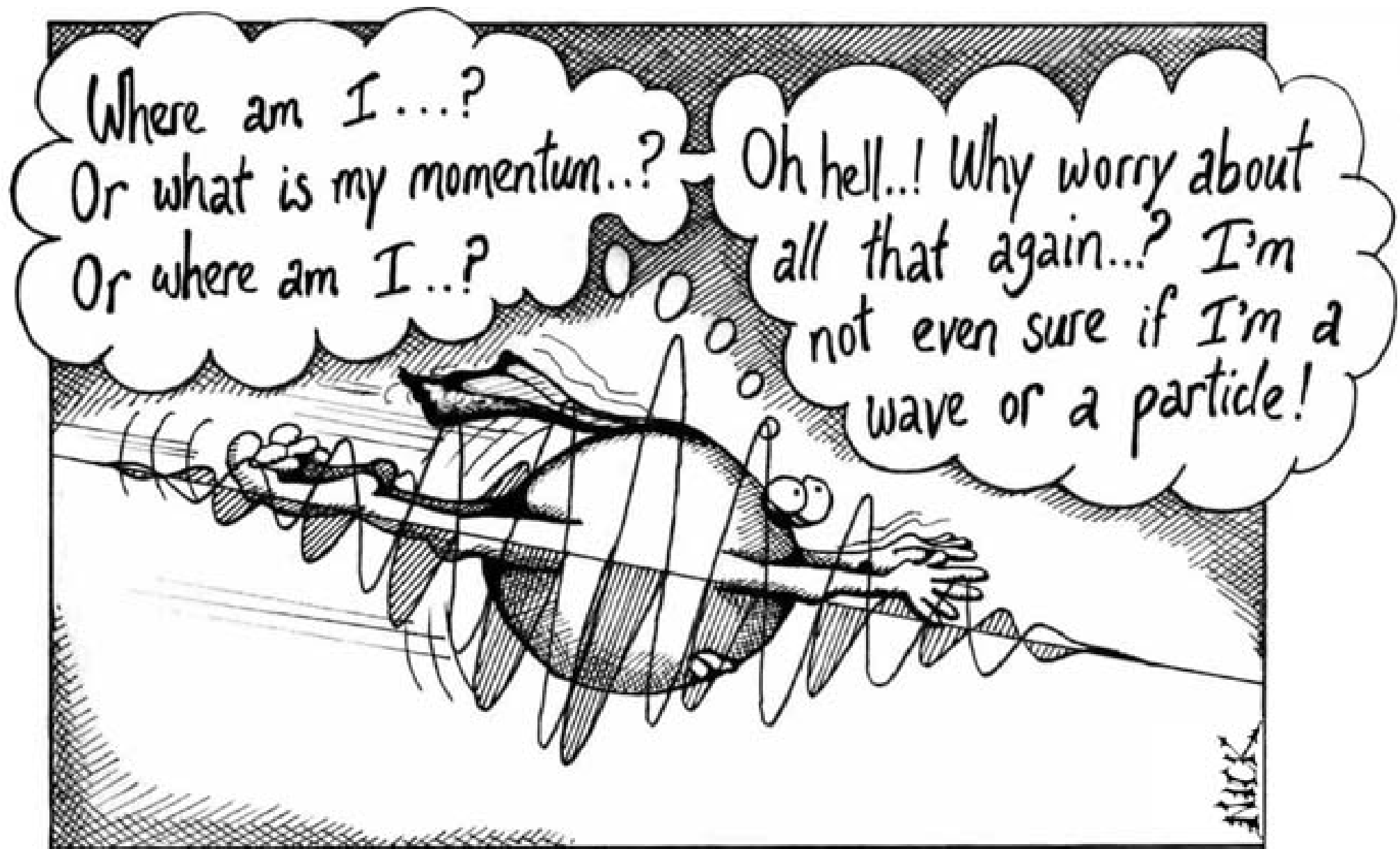
Příklad: Elektron je v atomu H omezený v oblasti o průměru  $\sim 0.1$  nm, jeho energie je 13.6 eV. Jeho vlnovou délka:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

$$p = \sqrt{2mE} = 2 \cdot 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = 0.33 \text{ nm}$$

# Problém vlnově-částicového dualizmu



Photon self-identity problems.

# Elektron v potenciálové jámě

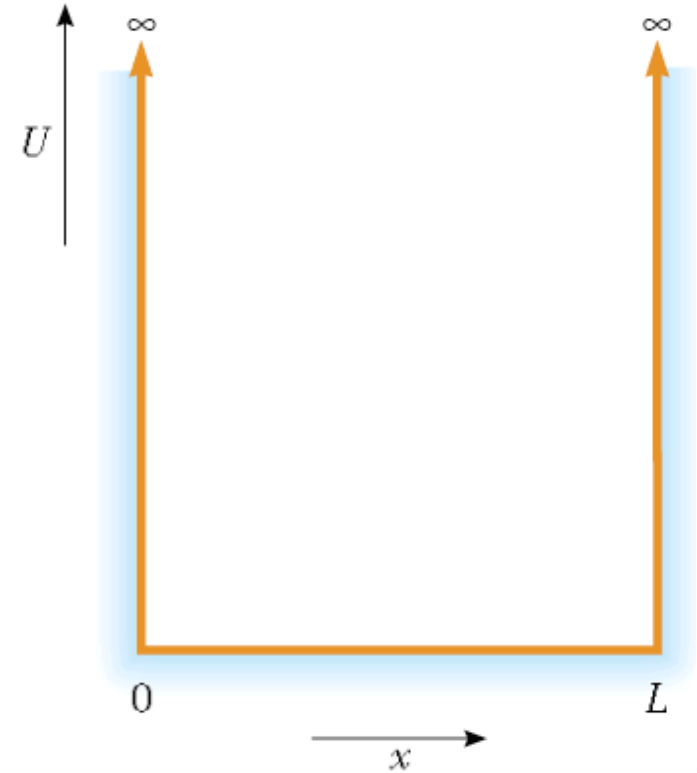
Elektron v jednorozměrné nekonečně hluboké potenciálové jámě délky  $L$  představuje nejjednodušší kvantově-mechanický systém.

Řešením Schrodingerovy rovnice dostaneme hodnoty energie  $E$ , které splňují vztah:

$$E_n = \frac{(\hbar k_x)^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

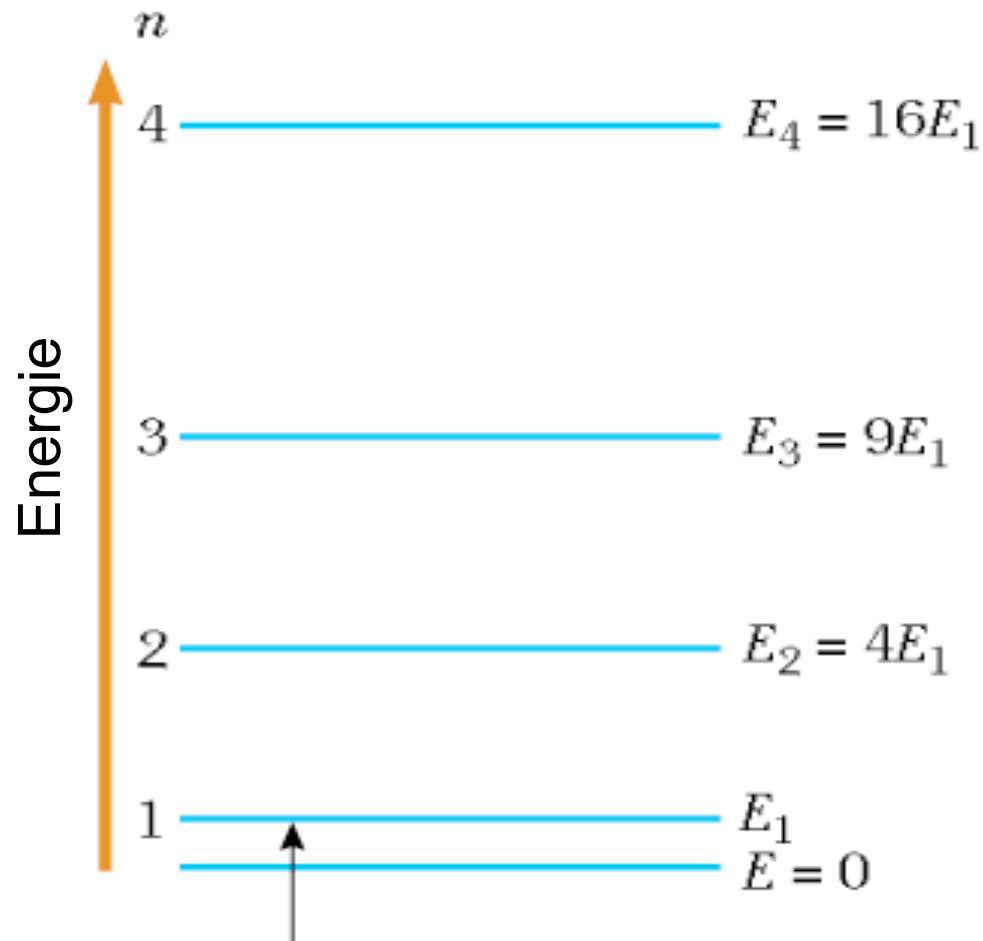
Veličina  $k$  je vlnový vektor, který souvisí s hybností vztahem:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad \left( k = \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi f}{\lambda f} = \frac{2\pi}{\lambda} \right)$$



# Elektron v $\infty$ hluboké potenciálové jámě

Hodnoty energie se s rostoucím kvantovým číslem  $n$  zvětšují:



Energie základního stavu  $E_1$  je větší než 0, což je v souladu s Heisenbergovým principem neurčitosti.

# Kvantové prostorové omezení – aplikace

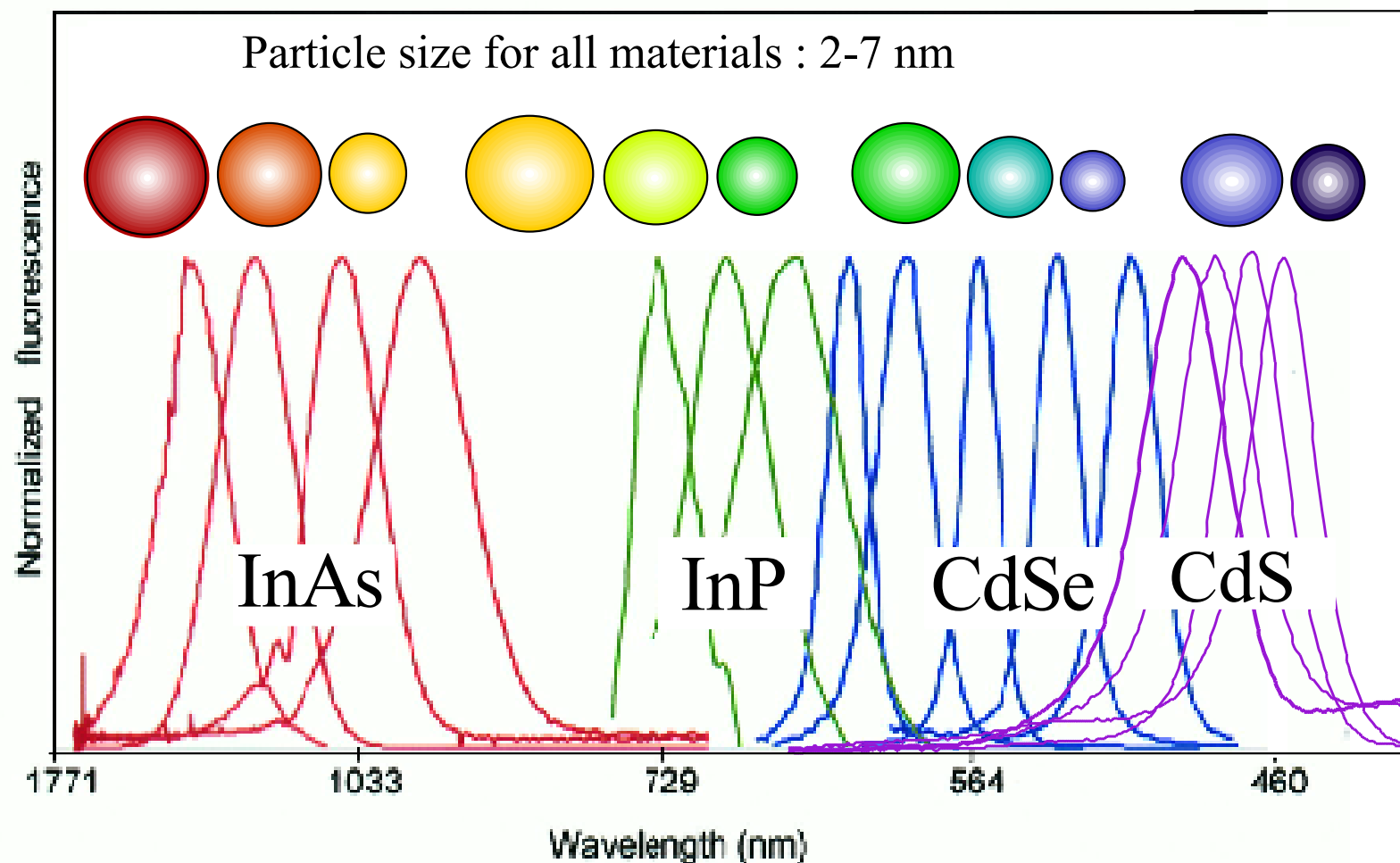
Zmenšováním velikosti základního motivu materiálu (tenké vrstvy, nanokrystaly, nanodráty) v dochází k prostorovému omezení elektronů – začínají se uplatňovat kvantové jevy. Projevují se zejména v moderních elektronických aplikacích.



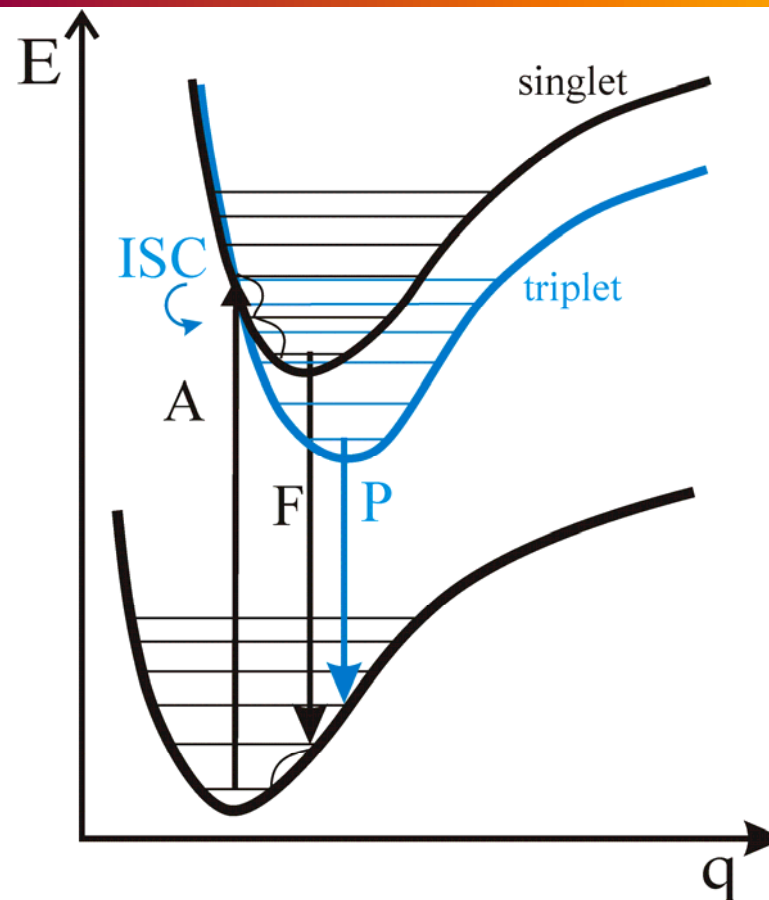
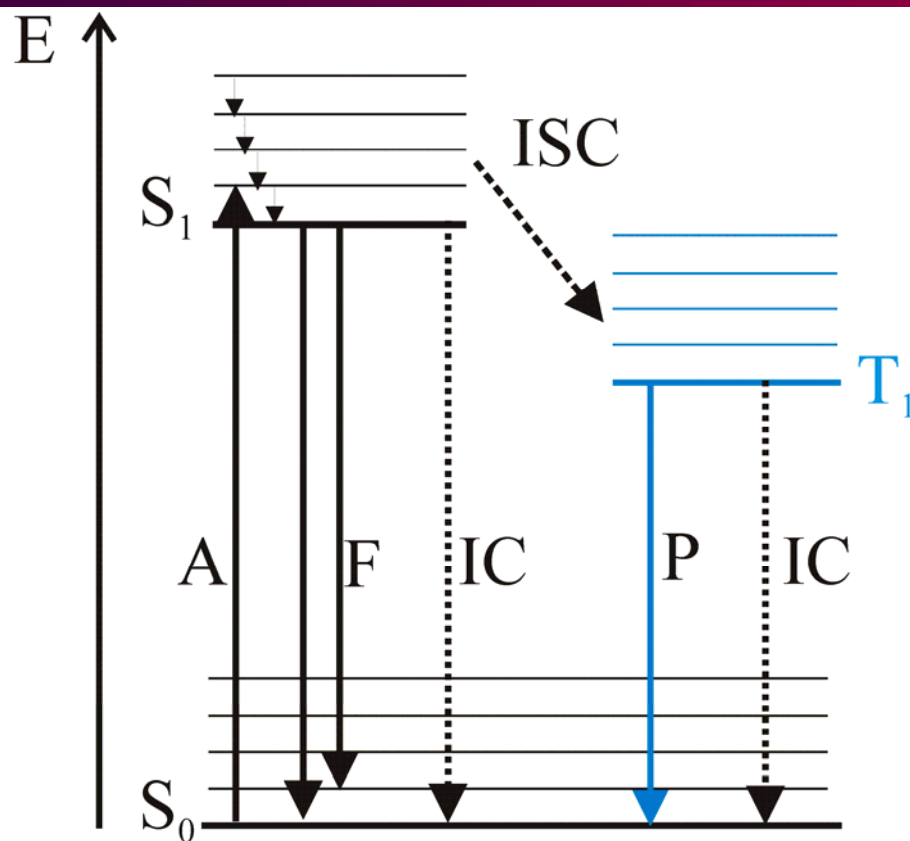
Kvantové  
prostorové  
omezení na  
sadě vzorků  
CdSe s různým  
rozměrem částic  
– posun  
absorpčních  
spekter do  
modré oblasti

# Kvantové prostorové omezení – aplikace

Pro optoelektroniku je velmi významná možnost ladění vlnové délky luminiscence změnou velikostí částic – aplikace: LED, VCSEL



# Elektronové přechody v molekulách



$$I \sim |\langle \Psi_2 | \mathbf{M} | \Psi_1 \rangle|^2$$

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n \chi$$

$\mathbf{M}$  - přechodový moment

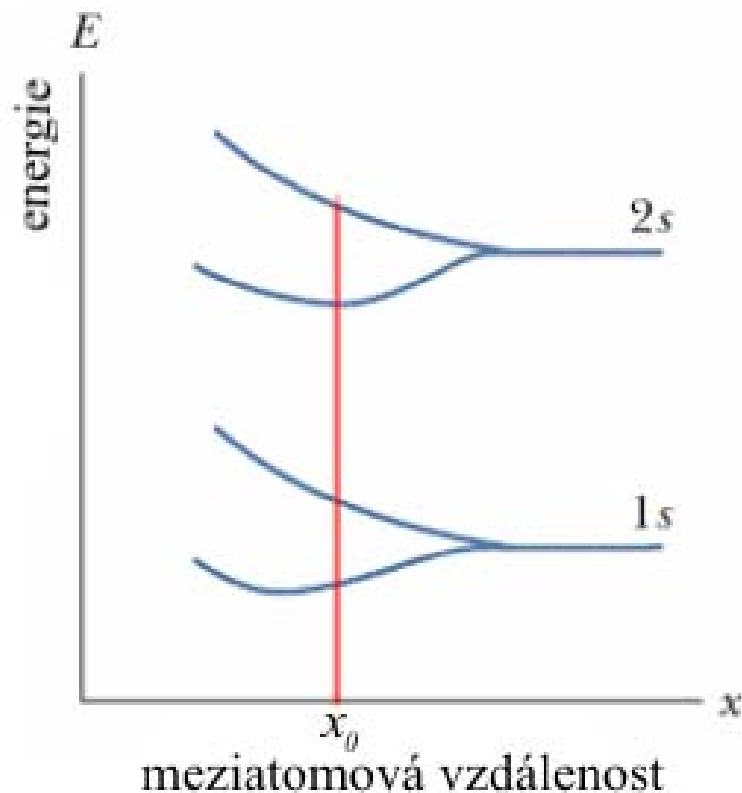
Výběrová pravidla: multiplicita, symetrie

Experimentální charakteristiky: energie přechodu, doba života, polarizace, kvantový výtěžek

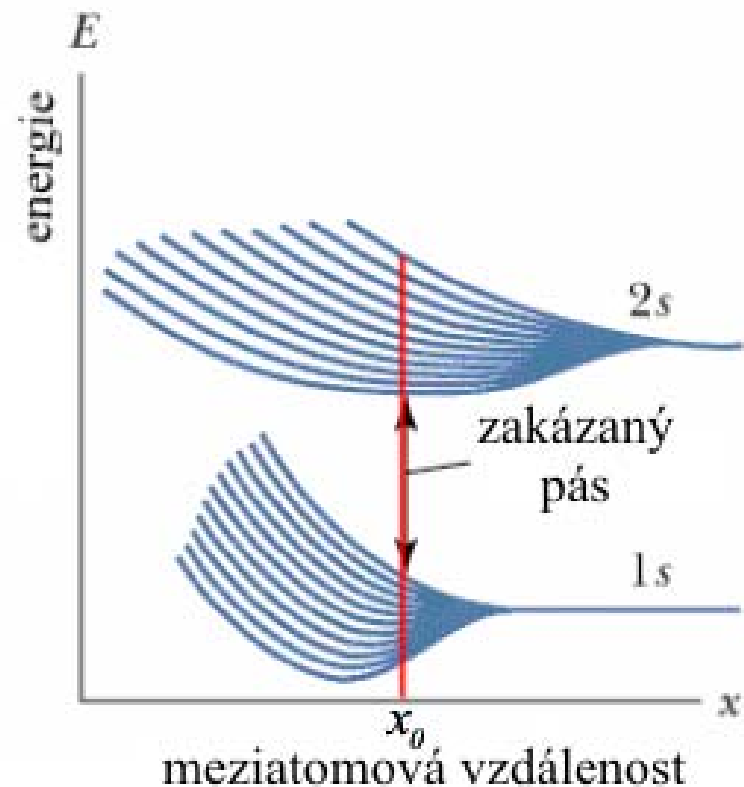
# Pásová struktura pevných látek

Při přibližování se atomů resp. molekul na vzdálenosti, kdy vzniká pevná fáze (krystalické, amorfní, atd.) dochází k překryvu elektronových orbitalů. Elektrony jsou fermiony  $\Rightarrow$  dochází k rozštěpení původních energetických hladin.

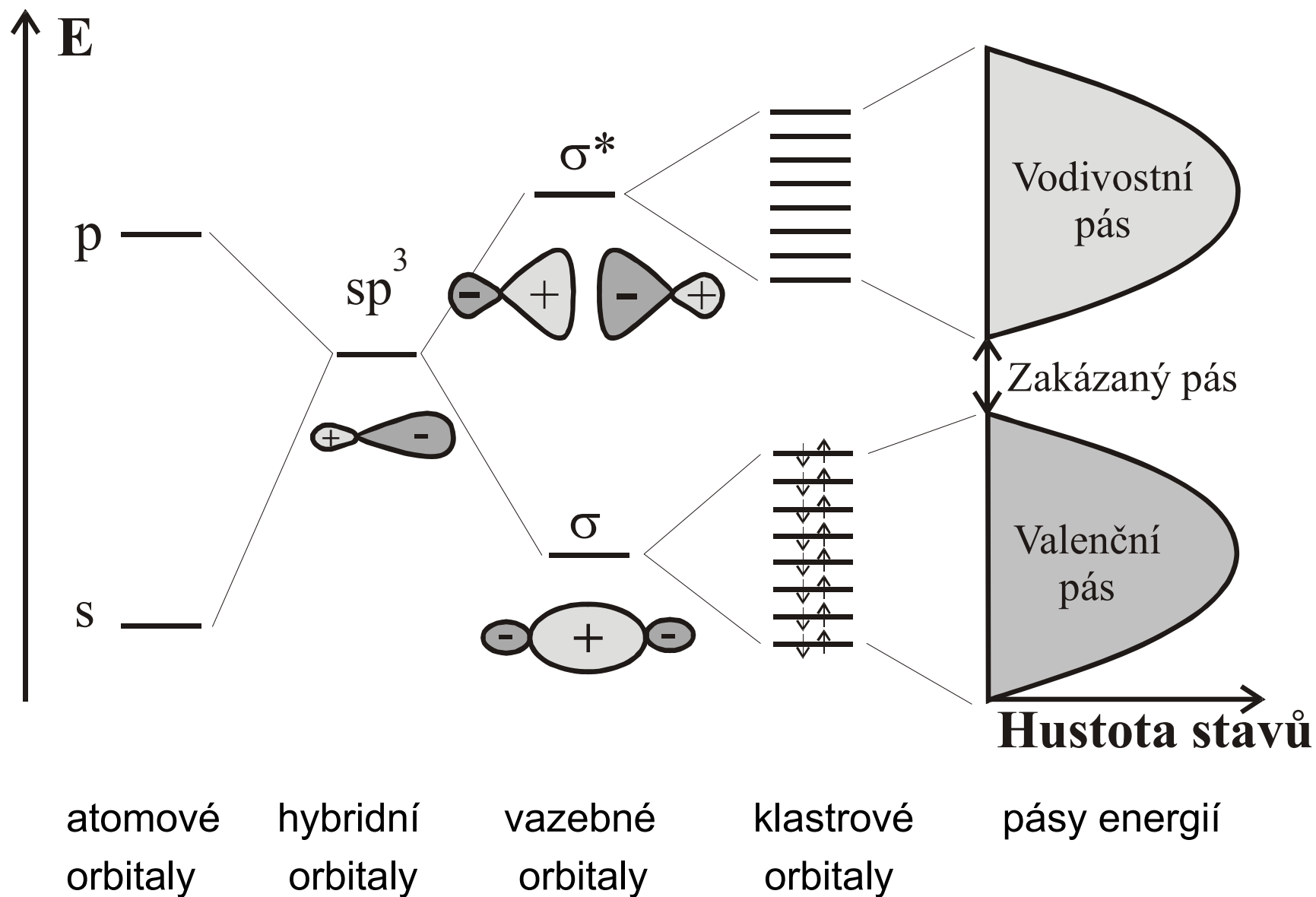
2 atomy



$N$  atomů



# Vznik pásové struktury – příklad Si



# Podmínka vzniku pásové struktury

Je-li počet atomů dostatečně velký, je energetický rozdíl mezi sousedními hladinami menší než energie odpovídající tepelnému pohybu – mluvíme o kvazispojitých energetických hladinách.

Při jakém počtu atomů vznikne za pokojové teploty kvazispojitá elektronová struktura?

Typický rozsah energie elektronového pásu –  $\sim 20$  eV

energie tepelného pohybu při pokojové teplotě –  $kT = \sim 25$  meV



minimální počet částic nutný k vzniku pásové struktury:

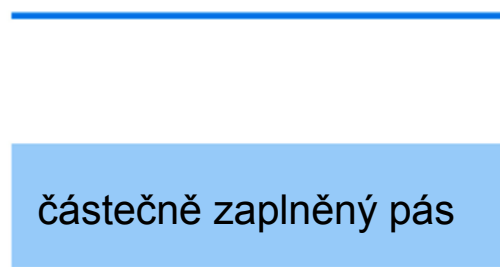


$$N = 800$$

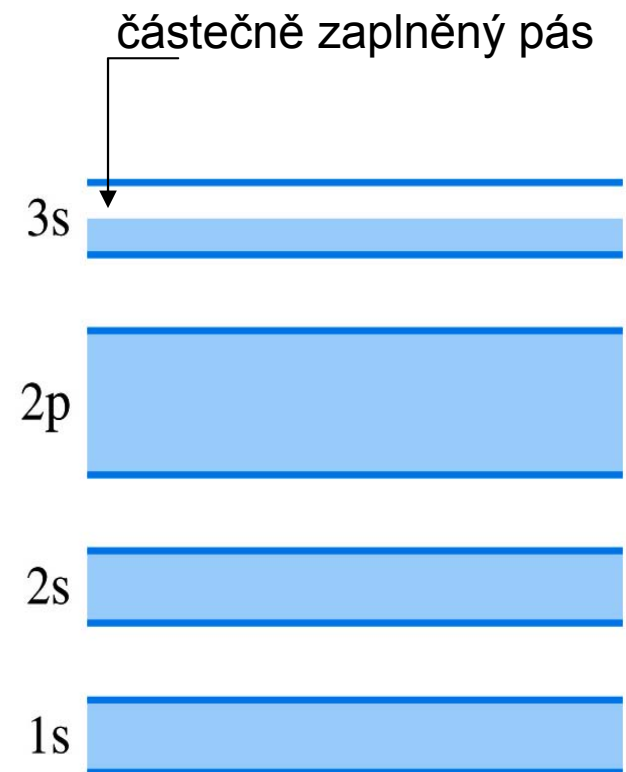
# Obsazování pásů elektrony

Podle elektronové struktury částic, které vytváří pevnou látku, nastává několik způsobů obsazení elektronových pásů:

1. Nejvýše obsazený pás je částečně zaplněn elektrony. Pro elektrony v tomto pásu jsou k dispozici energetické hladiny (elektrony mohou nabývat jiných kvantových čísel) a elektrony se mohou krystalem pohybovat volně bez nutnosti změny elektronového pásu. Látky s touto strukturou elektronového pásu jsou **kovy**:



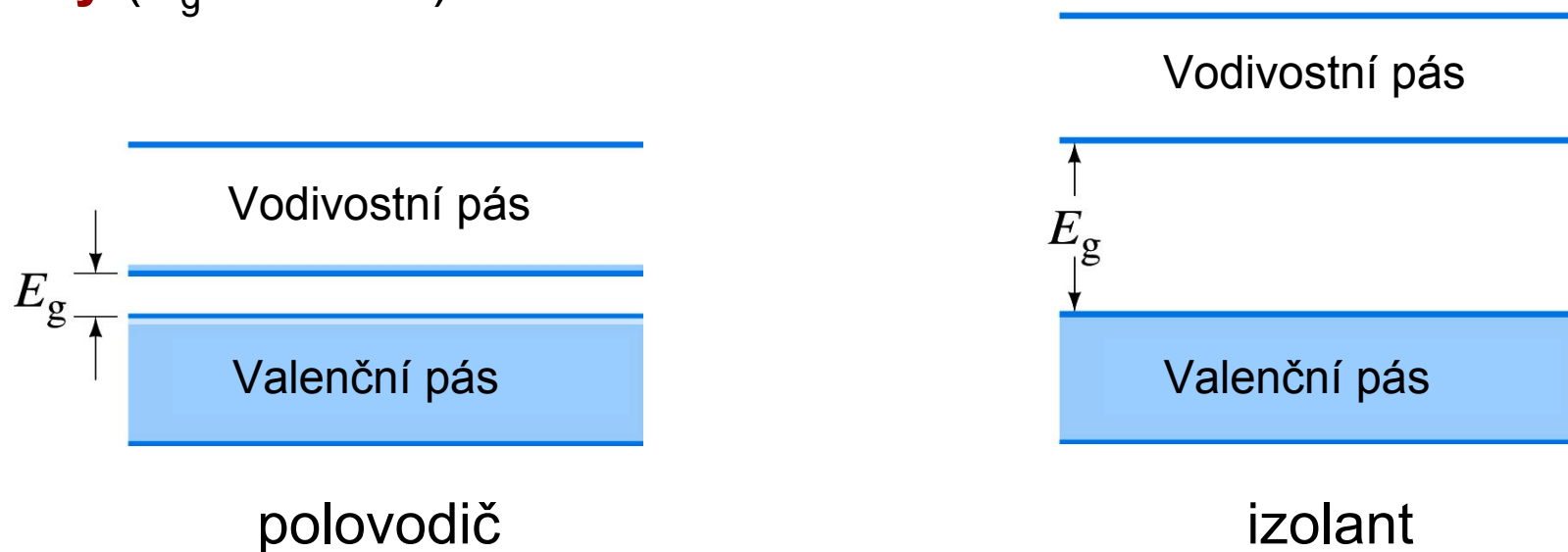
kov



Energetické pásy sodíku

# Obsazování pásů elektrony

2. Nejvýše obsazený pás je zcela zaplněn elektrony, ve kterém tudíž nejsou k dispozici volné elektronové hladiny. Elektron se v daném pásu (**valenčním**) chová podobně jako valenční elektron v atomu nebo molekule – energii (jakož i polohy v krystalu) může změnit pouze elektronovým přechodem do neobsazeného elektronového pásu. Volný elektronový pás nad valenčním pásem nazýváme **vodivostním**. Mezi valenčním a vodivostním pásem je tzv. **pás zakázaných energií** o velikosti  $E_g$ . Podle jeho velikosti rozlišujeme **polovodiče** ( $E_g \leq 3.5$  eV) a **izolanty** ( $E_g \geq 3.5$  eV)



# Elektrony v kovech

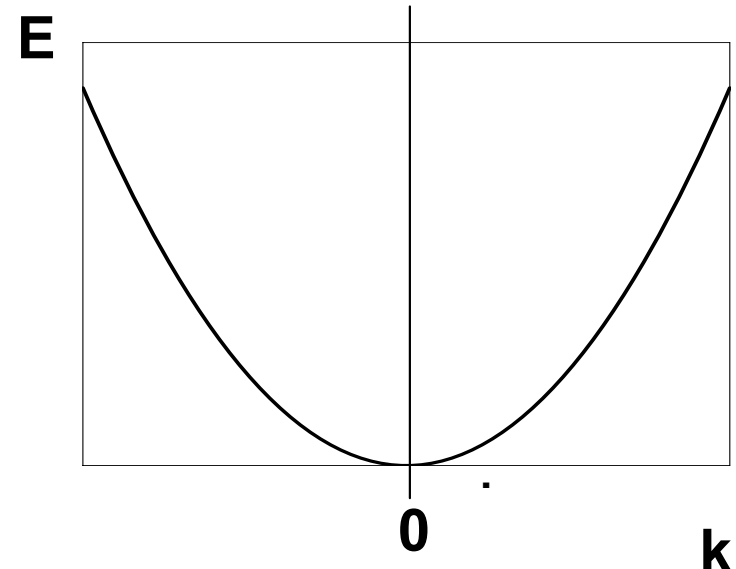
Elektrony v kovech se chovají ve velmi dobrém přiblížení jako volné elektrony. Energie volného elektronu v kovu je určena jeho kinetickou energií:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

Uvážíme-li vztah mezi hybností a vlnovým vektorem  $p = \hbar k$ , platí:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Energie volného elektronu v kovu nezávisí na souřadnici ale na hybnosti, resp. vlnovém vektoru:



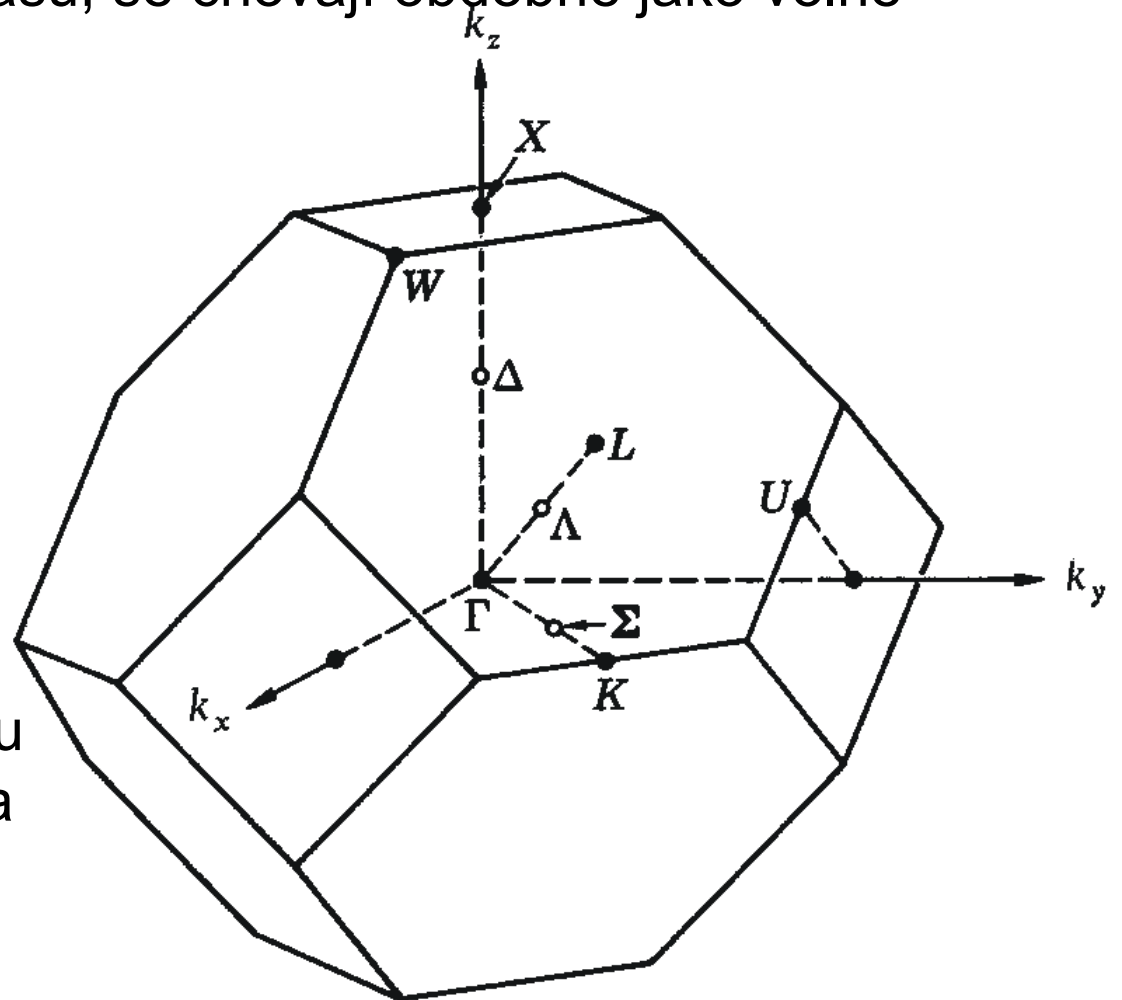
Vodivostní elektron se v kovu chová v mnoha ohledech jako **klasická volná částice**.

# Pásová struktura polovodičů

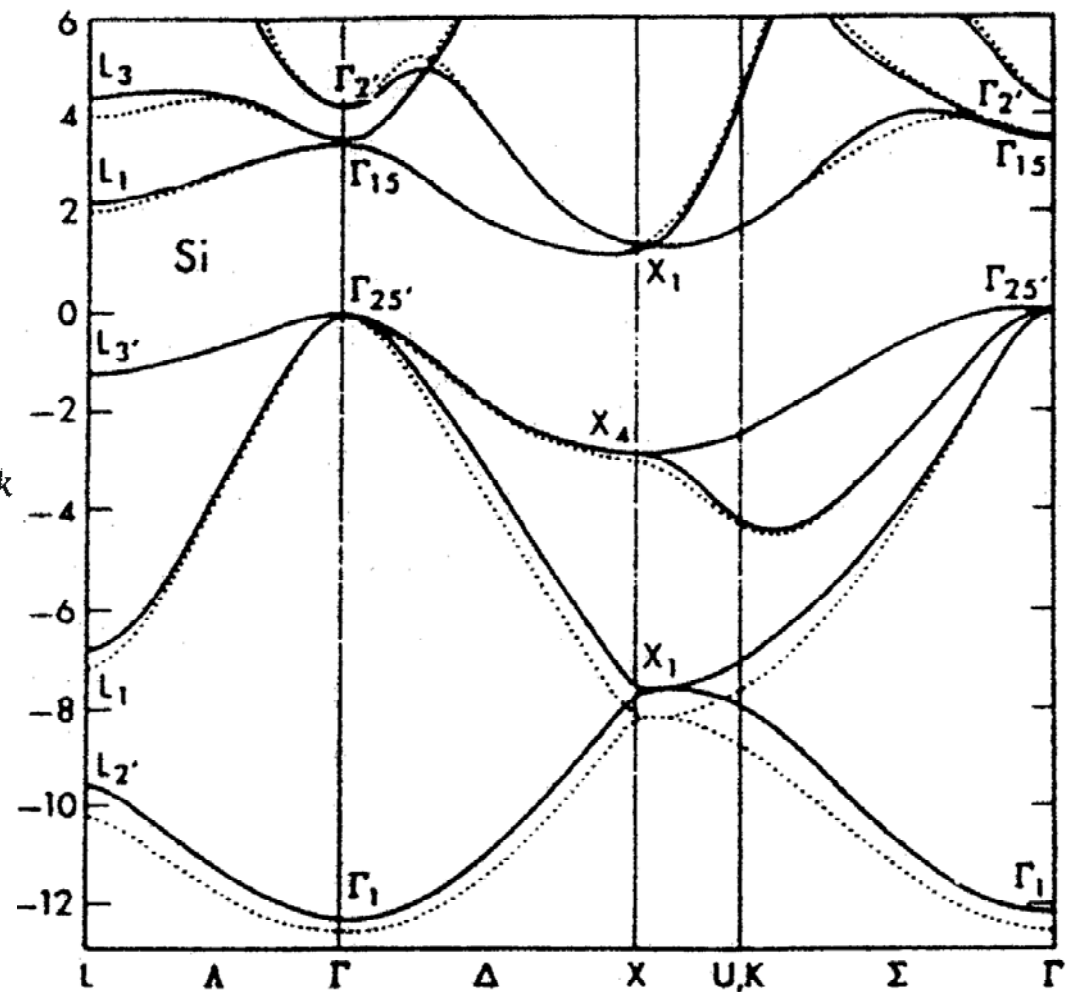
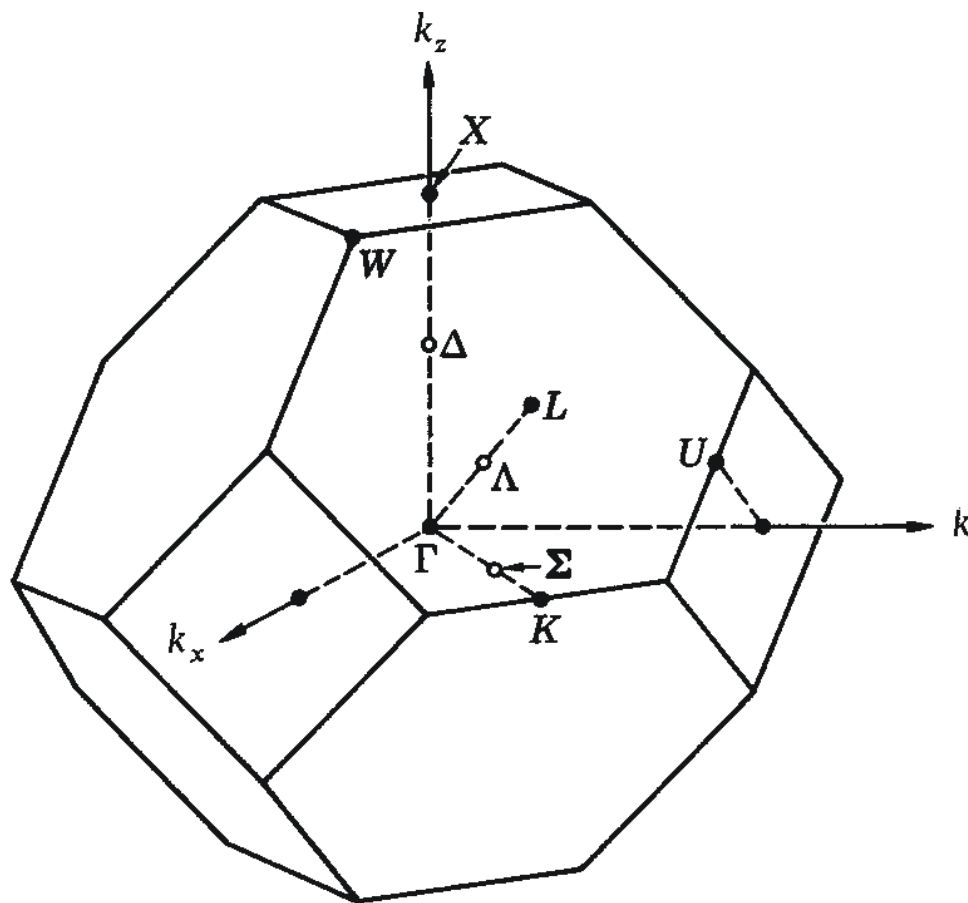
Elektrony ve valenčním pásu se chovají podobně jako valenční elektrony v molekulách – jsou vázány iontovým zbytkem. Elektrony, které se excitací dostaly do vodivostního pásu, se chovají obdobně jako volné elektrony v kovech.

V třídimenziálních krystalických látkách je studujeme elektronovou strukturu v Brillouinově zóně odpovídající dané krystalové struktuře.

Polovodičům s diamantovou strukturou (C, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn – fcc mřížka) odpovídá Brillouinova zóna mřížky bcc. Energie elektronu závisí na poloze v  $k$ -prostoru, tj. na směru, kterým se elektron v krystalu pohybuje.

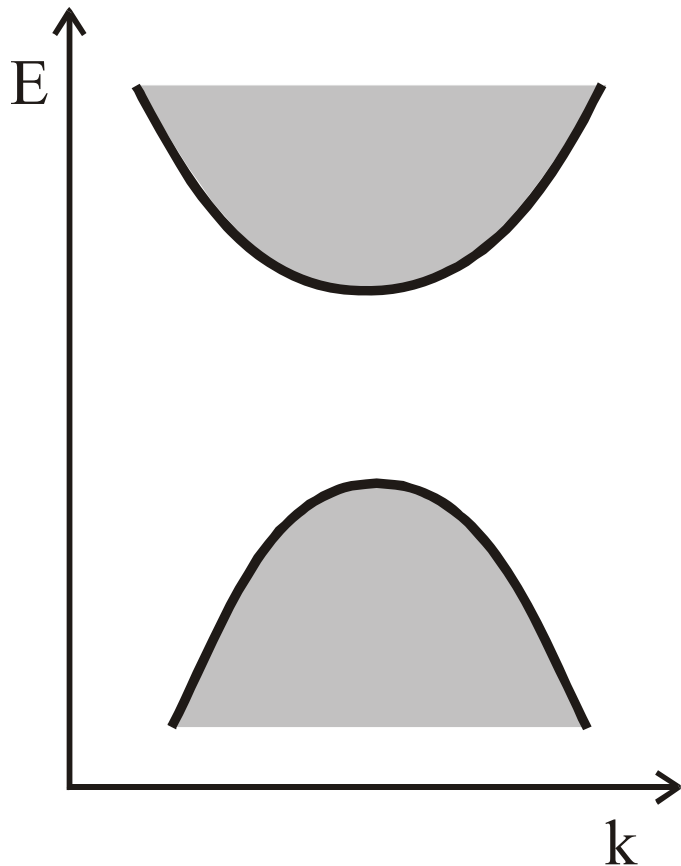


# Pásová struktura krystalického Si

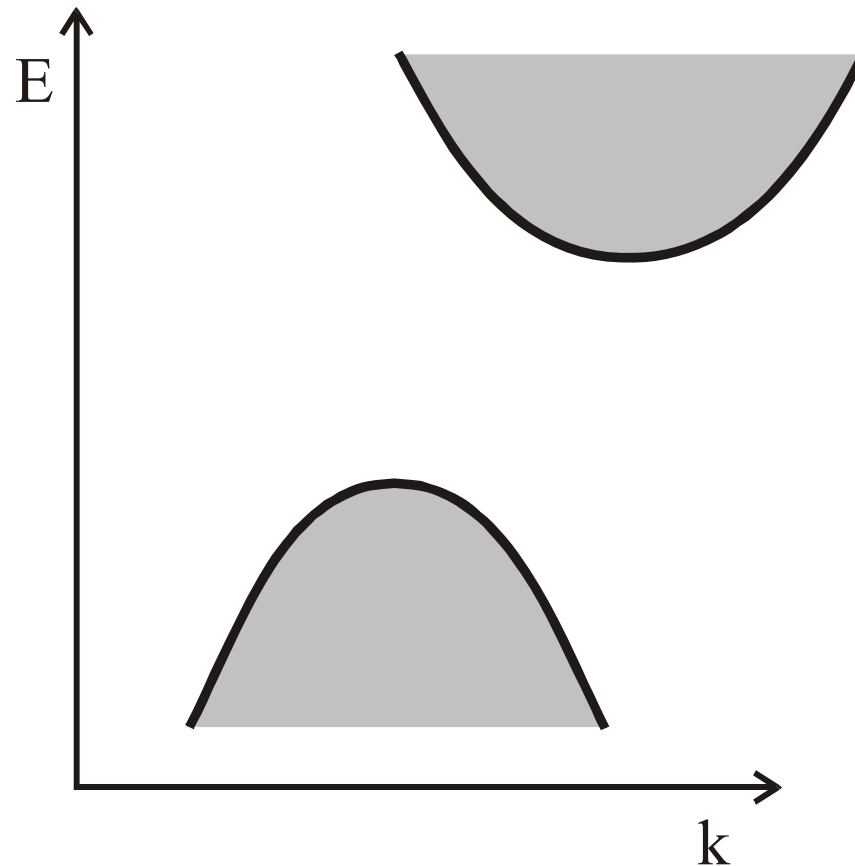


# Pásová struktura v polovodičích

Z hlediska polohy maxima valenčního pásu a minima vodivostního pásu rozlišujeme polovodiče s přímým a nepřímým zakázaným pásem.



polovodič s přímým zakázaným pásem - GaAs, GaN, ZnS, CdS

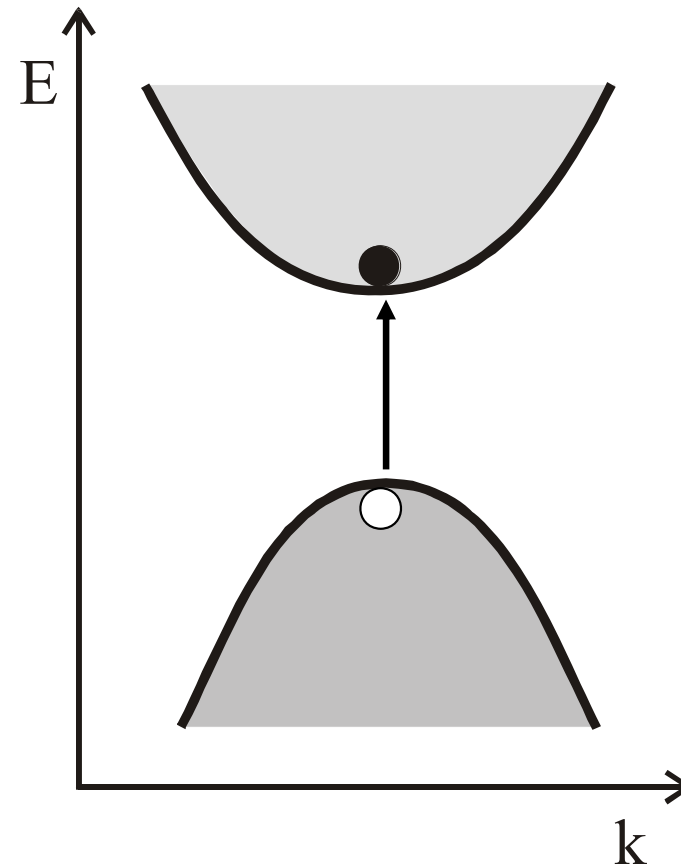


polovodič s nepřímým zakázaným pásem – Si, Ge, GaP

# Elektrony a díry v polovodičích

Elektrony ve zcela zaplněném valenčním pásu se chovají podobně jako valenční elektrony v molekulách – jsou pevně vázány iontovým zbytkem. Elektrony, které se excitací dostaly do vodivostního pásu, se chovají obdobně jako volné elektrony v kovech – můžou vést elektrický proud a teplo.

Po excitaci elektronu do vodivostního pásu zůstane ve valenčním pásu volná elektronová hladina. Tento volný stav ve valenčním pásu se chová obdobně jako elektron v pásu vodivostním. Nazývá se díra a přiřazujeme ji kladný náboj (chybějící záporný náboj).



# Děrový formalismus

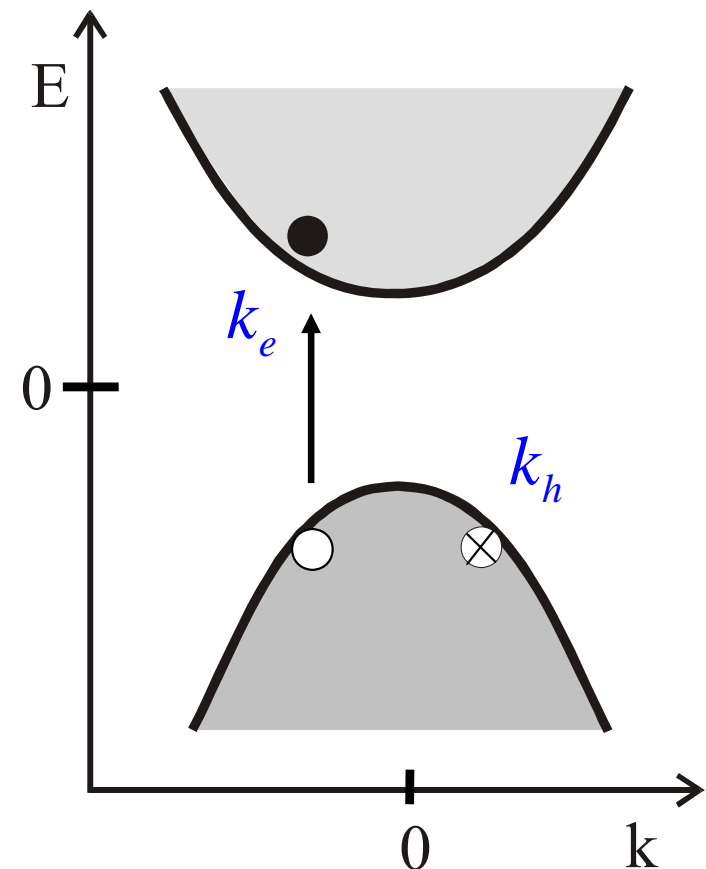
Díry se chovají jako částice – mohou se pohybovat krystalem a vést elektrický proud. Mají vlastní energii a hybnost. Základní vlastnosti děr:

1. Pro danou hodnotu vlnového vektoru  $k$  má hybnost díry opačný směr (zákon zachování hybnosti):

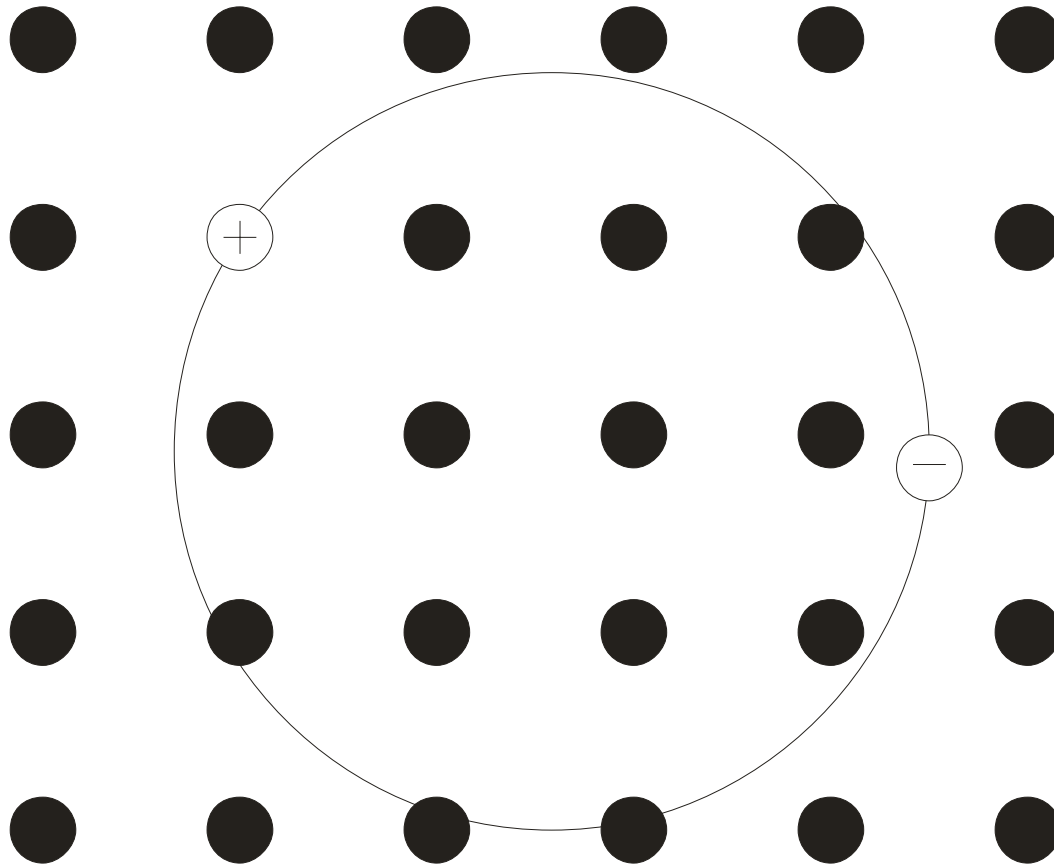
$$\sum k = 0 \rightarrow k_h = -k_e$$

2. Energie díry v pásu roste směrem dolu. Položíme-li nulovou hladinu energie do středu zakázaného pásu, platí:

$$E_h(k_h) = -E_e(-k_e) = -E_e(k_e)$$



# Elektrony a díry v reálném prostoru



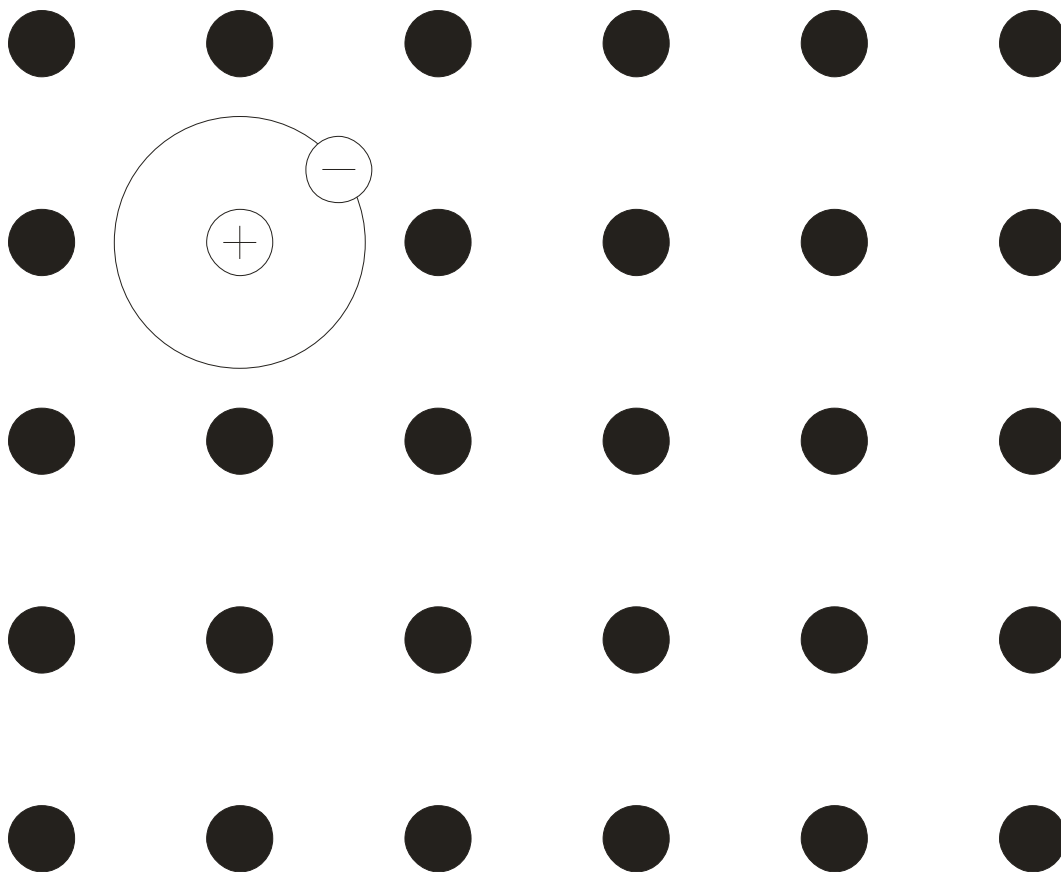
Wannier-Mottův exciton

Elektron ve vodivostním pásu se chová jako téměř volný elektron. Pro jeho pohyb krystalem je důležitá jeho interakce s iontovým zbytkem. Při určité vzdálenosti spolu vytváří exciton.

Exciton se pohybuje krystalem jako celek. Doba života excitonu je při běžných teplotách krátká.

Příklady: polovodičové krystaly.

# Elektrony a díry v reálném prostoru



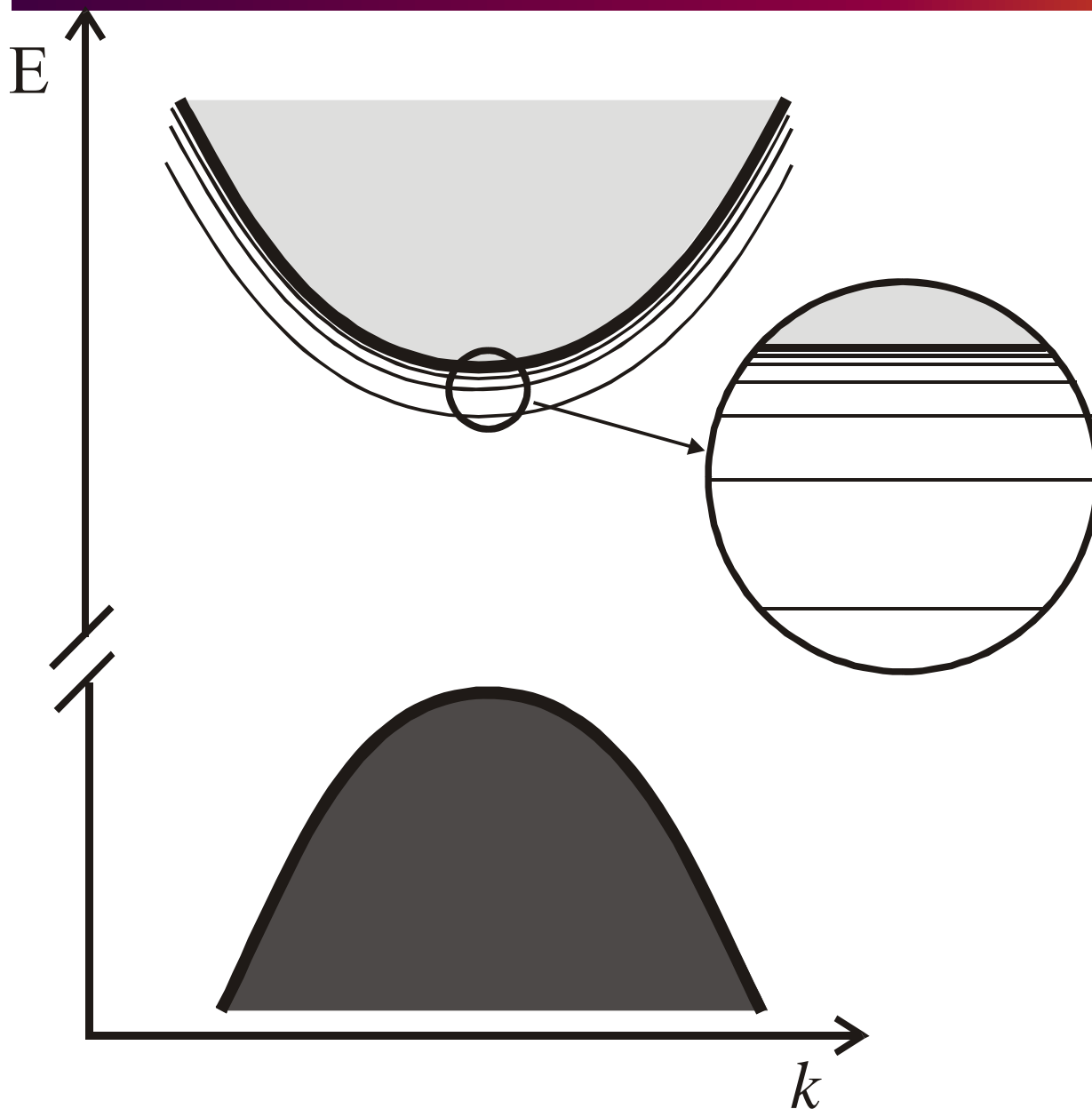
Frenkelův exciton

Frenkelův exciton je silně vázaný exciton a je typický pro molekulové krystaly a alkalické halogenidy.

Jedná se v podstatě o excitovaný stav molekuly, díky vazbě mezi sousedy může excitace přeskakovat z jedné molekuly na jinou.

Příklady: antracen, NaCl, NaBr

# Energie excitonových hladin



Exciton je vodíku-  
podobný útvar, má  
obdobné kvantování  
energetických hladin

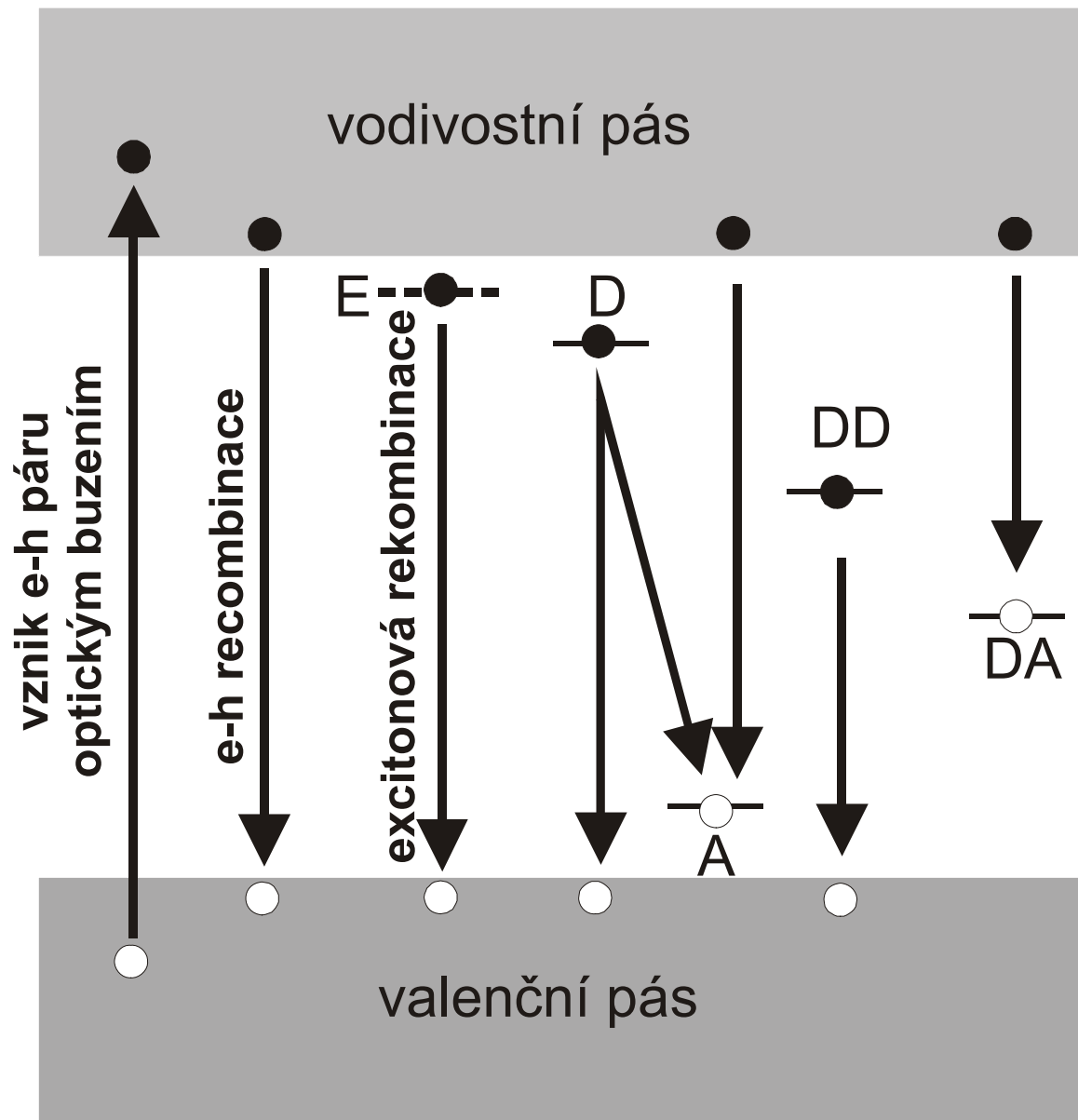
Excitonové hladiny mají  
energií:

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2}$$

kde  $\mu$  je redukovaná  
hmotnost excitonu:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$

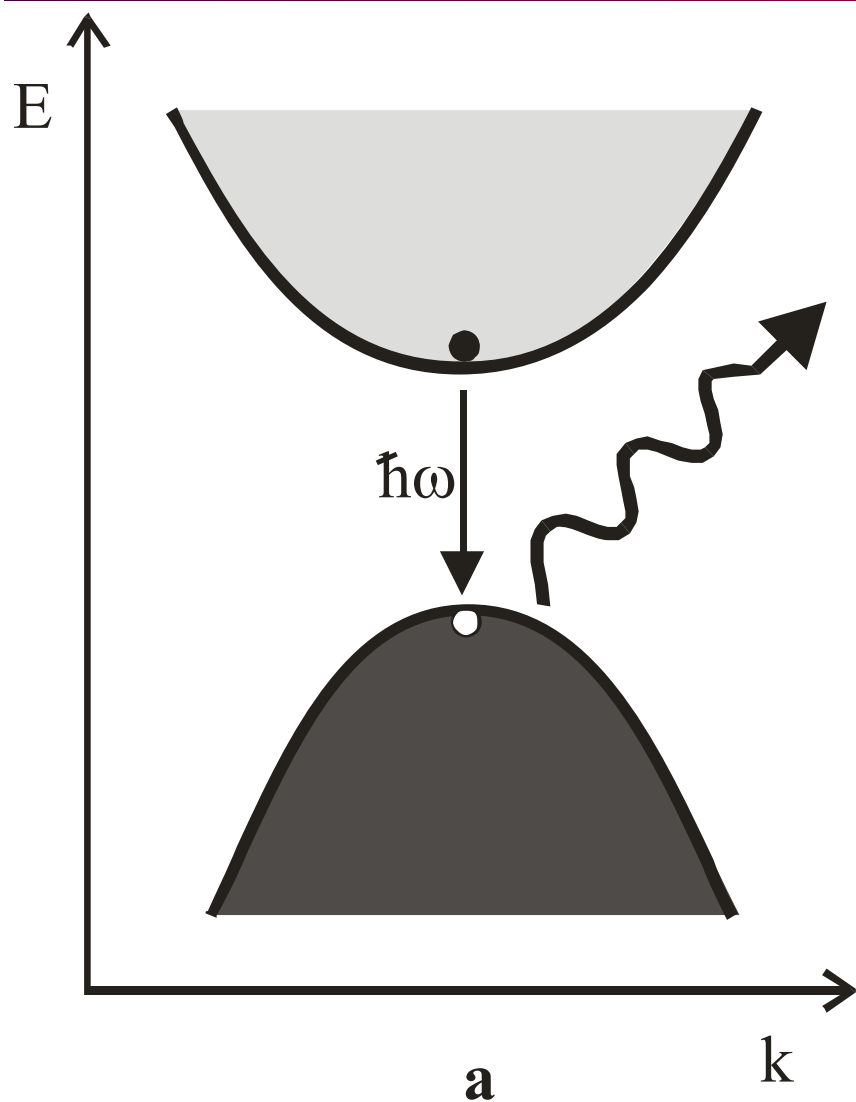
# Elektronové přechody v polovodičích



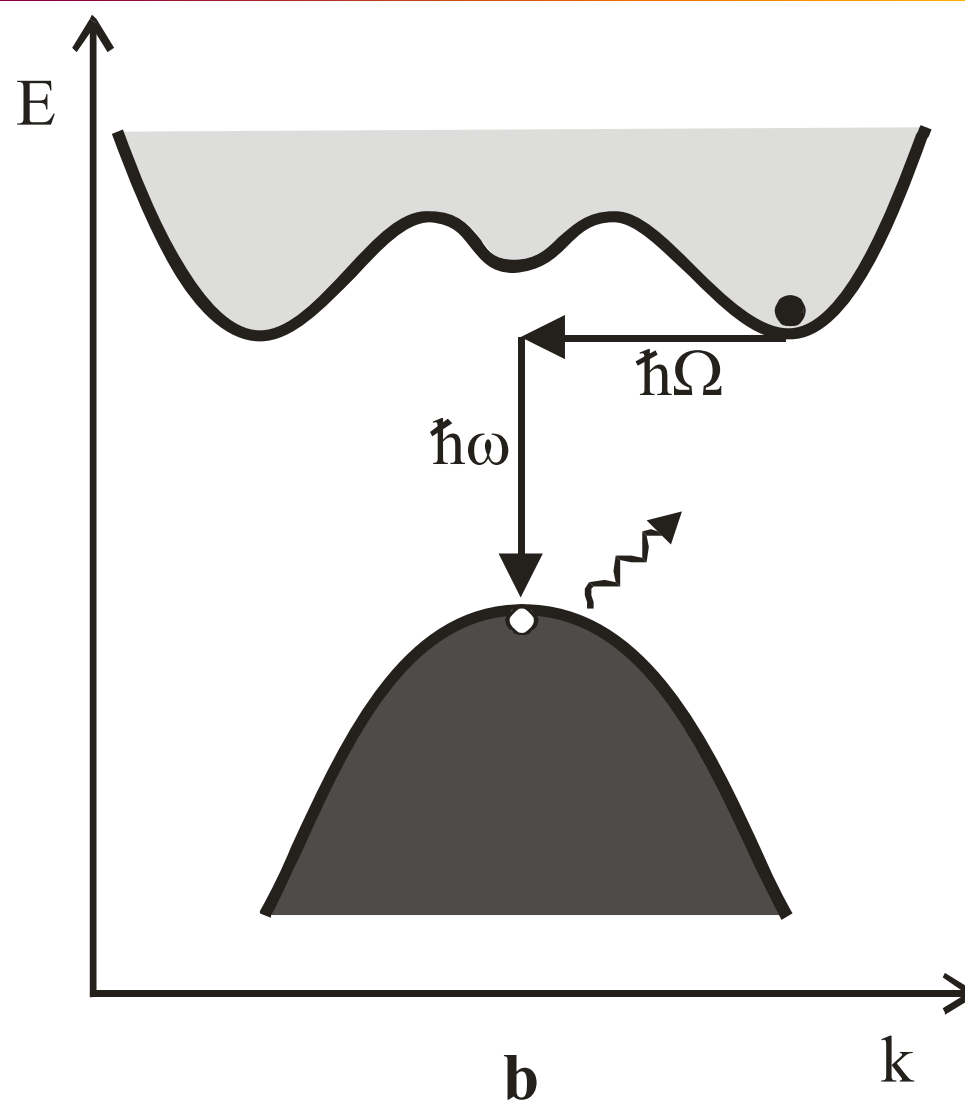
V reálných polovodičích existují v zakázaném pásu kromě excitonových hladin diskrétní hladiny v důsledku přítomnosti příměsí nebo poruch v krystalové mřížce.

Tyto hladiny hrají důležitou roli v elektronových přechodech a elektronovém transportu.

# Fotoluminiscence polovodičů

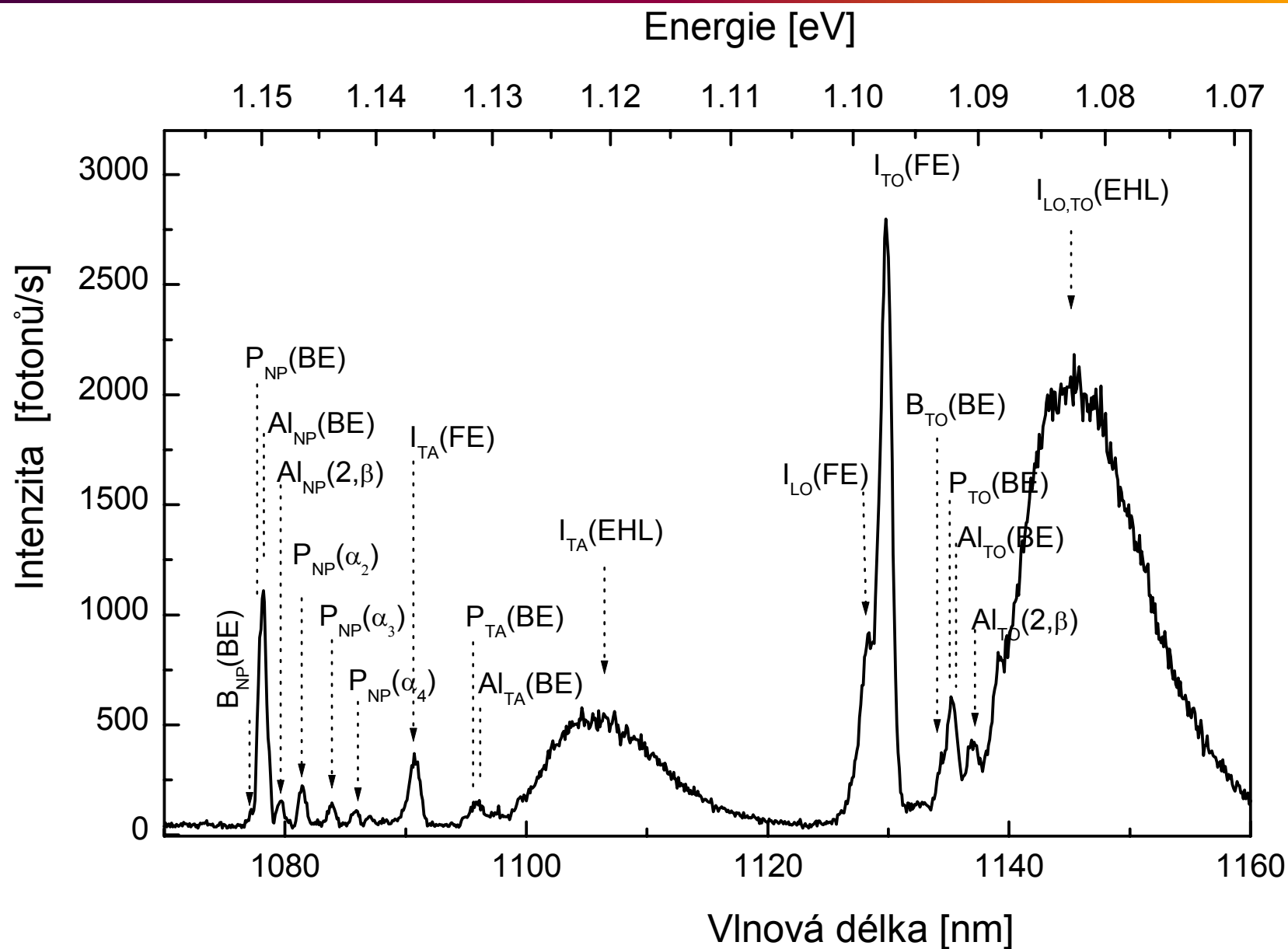


$\eta \approx 0.1-1$   $\tau \approx 1-10$  ns



$\eta \approx 10^{-5}-10^{-4}$   $\tau \approx 10-100$   $\mu$ s

# Fotoluminiscence krystalického Si



# Proč by měly materiály na bázi Si vykazovat VIS luminiscenci?

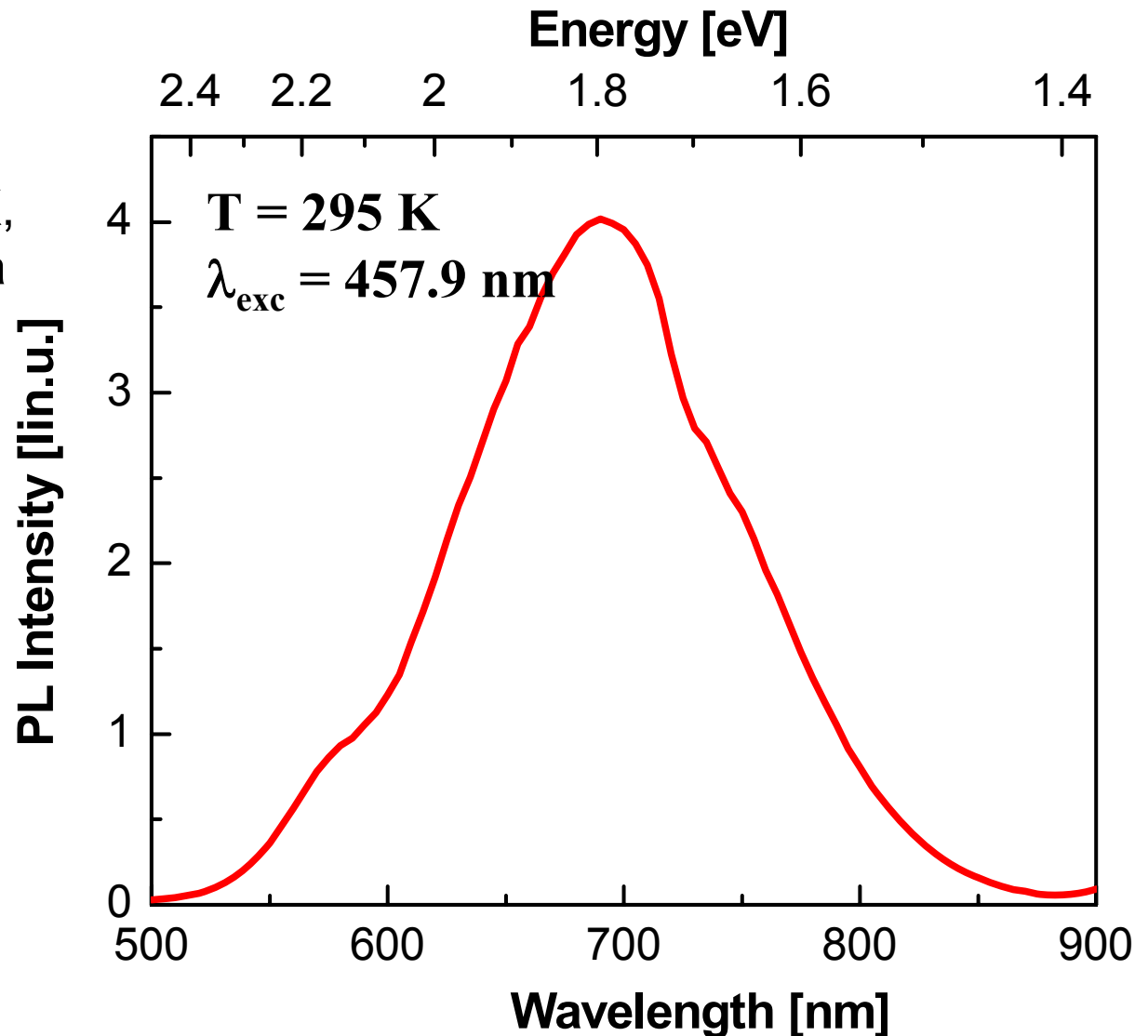
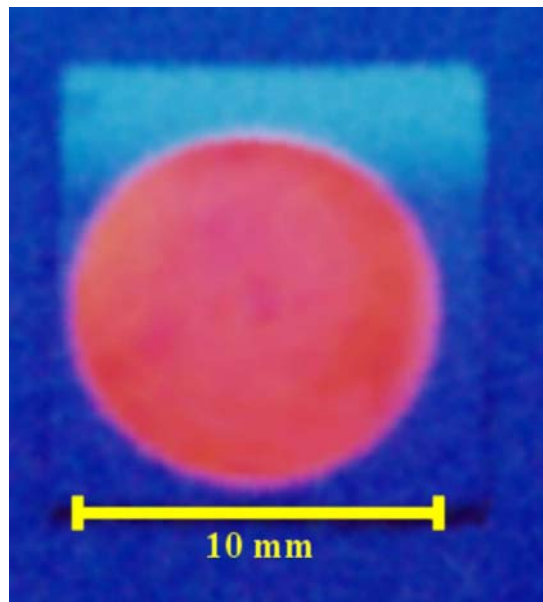
---

- základním materiálem mikroelektroniky je křemík, optoelektronické prvky jsou na bázi III-V polovodičů
- integrace mikroelektronických a optoelektronických prvků → problém materiálové kompatibility Si a III-V polovodičů
- vývoj nových prvků, které jsou řízeny luminiscenčními parametry

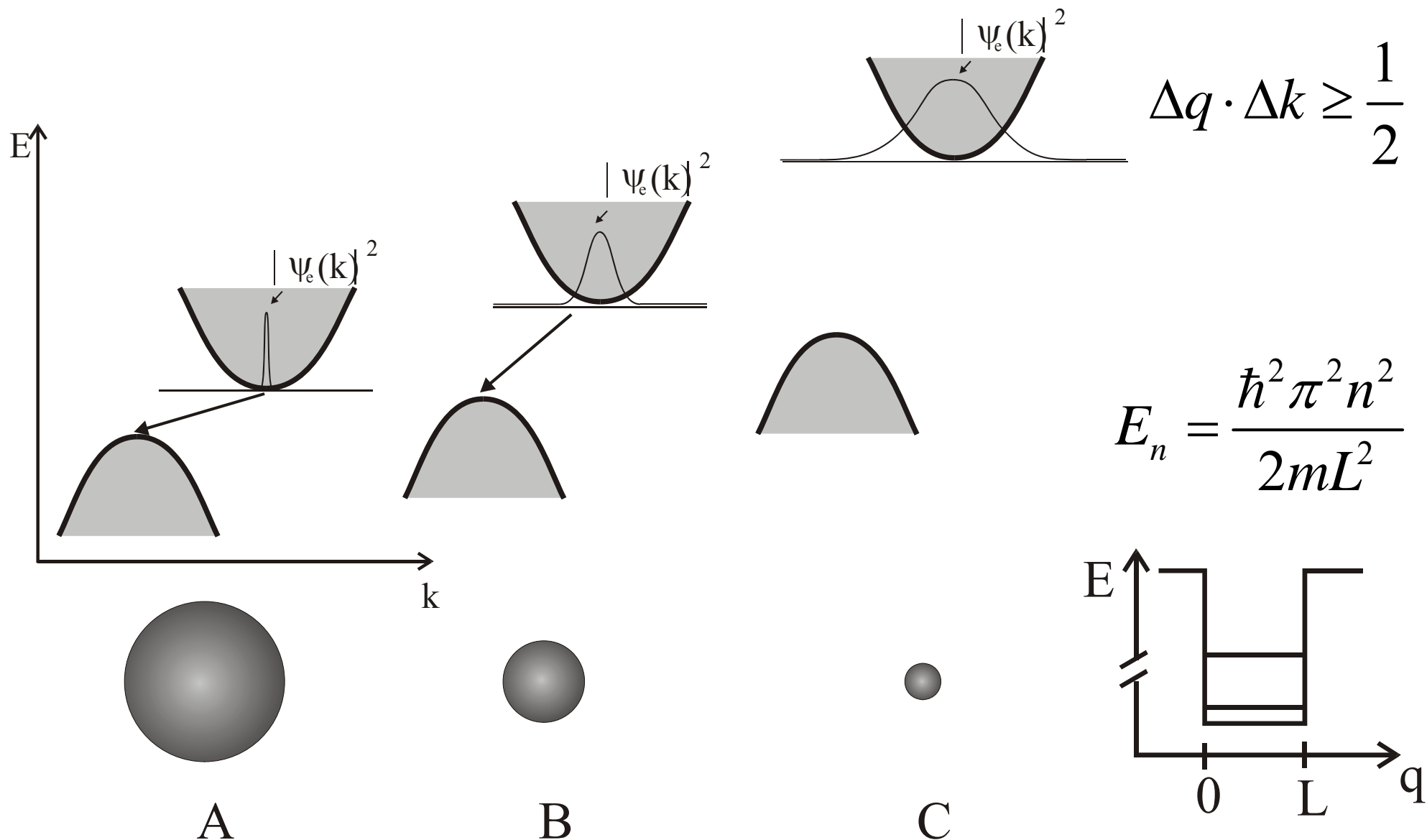
# Fotoluminiscence porézního křemíku

1950 – Uhlir a Turner, Bell  
Labs, USA, první  
příprava

1990 – Canham, Malvern, UK,  
poprvé pozorována  
viditelná  
fotoluminiscence

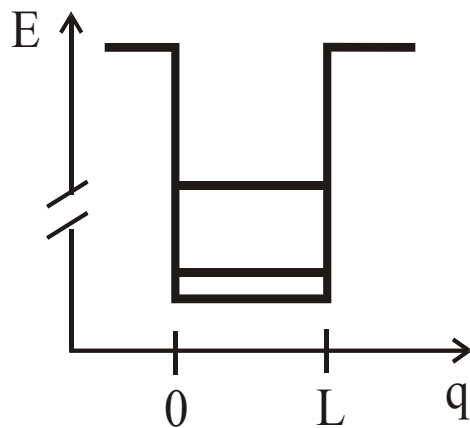
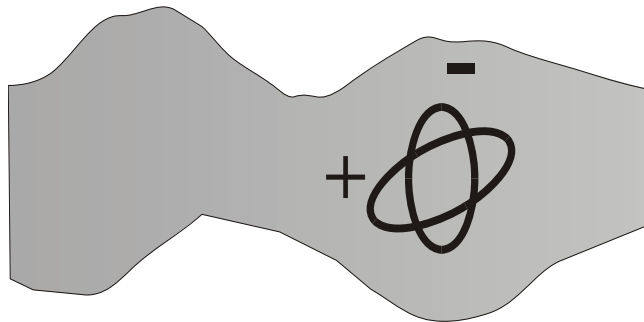


# Kvantový rozměrový jev v nc-Si



# Původ viditelné FL Si nanostruktur

kvantový rozměrový jev



$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}$$

povrchové stavy

