

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ, ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ, ΜΟΝΩΤΩΝ**1. Μέταλλα, ημιαγωγοί και μονωτές**

Ηλεκτρόνια που ανήκουν σε τελείως γεμάτη ενεργειακή ζώνη δεν είναι διαθέσιμοι φορείς ρεύματος. Το γεγονός αυτό είναι η βάση της διάκρισης ανάμεσα στα μέταλλα και στους μονωτές. Στη θεμελιώδη κατάσταση οι ενεργειακές ζώνες ενός μονωτή είναι είτε τελείως γεμάτες είτε τελείως άδειες. Αντίθετα σ' ένα μέταλλο υπάρχει τουλάχιστον μια ζώνη μερικώς γεμάτη, διότι μια από τις βασικές συνθήκες μεταλλικής συμπεριφοράς ενός κρυστάλλου αποτελεί η ύπαρξη μη κατειλημμένων ιδιοκαταστάσεων κοντά (σε άμεση ενεργειακά συνέχεια) με κατειλημμένες ιδιοκαταστάσεις ενός ηλεκτρονίου. Μόνο σε τέτοιες καταστάσεις τα ηλεκτρόνια μπορούν να προσλάβουν ένα έστω απειροελάχιστο ποσό ενέργειας και να κινηθούν στην κατεύθυνση του εξωτερικού πεδίου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, αυτό συμβαίνει μόνον όταν η ενέργεια Fermi τέμνει τις ζώνες ενέργειας που πηγάζουν από τους εξωτερικούς φλοιούς των ατόμων που απαρτίζουν τον κρύσταλλο. Οι ζώνες αυτές καλούνται *ζώνες αγωγιμότητας* ή, συλλογικά, *ζώνη αγωγιμότητας*.

Μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τους μονωτές από το *απόλυτο ενεργειακό χάσμα*, E_g , ανάμεσα στην κορυφή της ενεργειακά υψηλότερης κατειλημμένης ζώνης και τον πυθμένα της ενεργειακά χαμηλότερης κενής ζώνης. Ένα υλικό στο οποίο εμφανίζεται ενεργειακό χάσμα θα είναι μη αγωγίμο στο απόλυτο μηδέν. Αν βέβαια η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση είναι τόσο ισχυρή και το ενεργειακό χάσμα τόσο μικρό, ώστε η λόγω του ομογενούς εξωτερικού πεδίου προκαλούμενη κλίση των ενεργειακών ζωνών να επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων από το ένα άκρο του υλικού στο άλλο, θα έχουμε ηλεκτρική κατάρρευση του υλικού. Αγωγιμότητα μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε αν εφαρμόσουμε εξωτερικό εναλλασσόμενο πεδίο υψηλής συχνότητας ώστε $\hbar\omega > E_g$ (φωτοαγωγιμότητα).

Όταν η θερμοκρασία είναι διάφορη του μηδενός, υπάρχει μια μη μηδενική πιθανότητα μερικά ηλεκτρόνια, λόγω θερμικής διέγερσης, να υπερπηδήσουν το ενεργειακό χάσμα και να μεταβούν στις ενεργειακά χαμηλότερες κενές ζώνες οι οποίες λέγονται *ζώνες αγωγιμότητας* (ή, συλλογικά, *ζώνη αγωγιμότητας*), αφήνοντας πίσω κενές καταστάσεις στις ενεργειακά υψηλότερες πλήρεις ζώνες οι οποίες

ονομάζονται ζώνες σθένους (ή, συλλογικά, ζώνη σθένους). Τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια προκαλούν αγωγιμότητα, ενώ αγωγιμότητα τύπου οπών εμφανίζεται επίσης στην όχι πλέον ολότελα γεμάτη ζώνη σθένους απ' όπου μετανάστευσαν τα ηλεκτρόνια. Το αν η θερμική διέγερση μπορεί να οδηγήσει σε παρατηρήσιμη αγωγιμότητα εξαρτάται από το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος και από τη θερμοκρασία, εφόσον το ποσοστό των θερμικά διεγερμένων ηλεκτρονίων είναι της τάξης του $\exp(-E_g/2k_B T)$. Με ενεργειακό χάσμα 4 eV σε θερμοκρασία δωματίου ($k_B T \cong 0.025\text{ eV}$) το ποσοστό αυτών των ηλεκτρονίων είναι αμελητέο ($\cong 10^{-35}$). Αν όμως το χάσμα είναι 0.25 eV , το ποσοστό αυτό σε θερμοκρασία δωματίου γίνεται 10^{-2} , που είναι αρκετά σημαντικό για να έχουμε παρατηρήσιμη αγωγιμότητα. Υλικά που είναι μονωτές στο απόλυτο μηδέν, αλλά των οποίων το ενεργειακό χάσμα είναι τόσο μικρό ώστε θερμική διέγερση να οδηγεί σε παρατηρήσιμη αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξης, είναι γνωστά ως ημιαγωγοί. Προφανώς, η διαχωριστική γραμμή ανάμεσα σε ημιαγωγούς και μονωτές δεν είναι σαφής, χονδρικά όμως το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών κυμαίνεται από την τάξη δεκάτου του eV , έως $\approx 2\text{ eV}$. Τυπικές τιμές ειδικής αντίστασης ημιαγωγών σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνονται ανάμεσα στα 10^{-3} και 10^9 Ohm cm , ενώ στα μέταλλα είναι της τάξης του 10^{-6} Ohm cm και στους μονωτές 10^{22} Ohm cm .

2. Ηλεκτρονική δομή απλών μετάλλων

Τα απλά μέταλλα χαρακτηρίζονται από το ότι τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας δεν είναι εντοπισμένα κοντά στα άτομα, αλλά δημιουργούν μια σχεδόν ομοιογενή κατανομή ηλεκτρονικού νέφους. Μια τέτοια εικόνα συναντάμε συνήθως σε μέταλλα ατόμων που έχουν ηλεκτρόνια s ή/και p στην εξωτερική στιβάδα (αλκάλια, αλκαλικές γαίες, Al, κλπ.). Η χωρική έκταση αυτών των ηλεκτρονικών καταστάσεων είναι συνήθως μεγάλη σε σύγκριση με την πλεγματική σταθερά (αντίθετα από τις καταστάσεις d και f) λόγω του σχετικά ασθενούς κεντρομόλου δυναμικού, $\approx \ell(\ell+1)/r^2$, που αισθάνονται. Επομένως, τέτοιες καταστάσεις γειτονικών ατόμων αλληλοεπικαλύπτονται σε σημαντικό βαθμό και δημιουργούν στον κρύσταλλο ζώνες αγωγιμότητας που μοιάζουν με αυτή των ελεύθερων ηλεκτρονίων (παραβολική σχέση διασποράς, ομοιογενής χωρική κατανομή ηλεκτρονίων). Για το λόγο αυτό, μπορούμε να περιγράψουμε τα απλά μέταλλα με τη μέθοδο των επιπέδων κυμάτων, κρατώντας

ένα σχετικά μικρό αριθμό συνιστωσών Fourier του δυναμικού που θα τροποποιήσουν λίγο τις ιδιοκαταστάσεις των ελεύθερων ηλεκτρονίων (μέθοδος σχεδόν ελεύθερων ηλεκτρονίων). Θα σκιαγραφήσουμε τη μέθοδο αυτή σ' ένα ρεαλιστικό παράδειγμα.

Το αλουμίνιο είναι ένα τρισθενές άτομο και το πλέγμα του κρυσταλλικού αλουμινίου είναι fcc. Αν θεωρήσουμε τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στον κρύσταλλο αυτό ελεύθερα, προκύπτει μια σταθερή ηλεκτρονική πυκνότητα $n = 12/a^3$, όπου a είναι η πλεγματική σταθερά. Η πυκνότητα αυτή αντιστοιχεί σε ενέργεια Fermi $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} (36\pi^2)^{2/3}$. Μπορεί να επαληθεύσει κανείς άμεσα ότι, μέχρι την ενέργεια αυτή, οι ζώνες των ελεύθερων ηλεκτρονίων αναδιπλώνονται μέσα στο μη αναγώγιμο τμήμα της 1^{ης} ZB (βλ. σχήμα 3.3) χρησιμοποιώντας μόνο τέσσερα διανύσματα αντίστροφου πλέγματος

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{k}} &= \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K}_\nu)^2 \\ \mathbf{K}_\nu &= \frac{2\pi}{a}(0,0,0), \quad \frac{2\pi}{a}(1,1,1), \quad \frac{2\pi}{a}(1,1,-1), \quad \frac{2\pi}{a}(2,0,0). \end{aligned} \quad (1)$$

Ειδικότερα, στο σημείο W: $\mathbf{k}_W = \frac{\pi}{a}(2,1,0)$, η χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη

$\varepsilon_W = \frac{\hbar^2}{2ma^2} (5\pi)^2$ είναι τετραπλά εκφυλισμένη και βρίσκεται πολύ κοντά στην ενέργεια Fermi. Αυτή η στάθμη αντιστοιχεί στις τέσσερις ιδιοκαταστάσεις της χαμιλτονιανής των ελεύθερων ηλεκτρονίων, $\hat{H}^0 = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m$, που περιγράφονται από τις ορθοκανονικές κυματοσυναρτήσεις

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \nu \mathbf{k}_W \rangle &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i(\mathbf{k}_W - \mathbf{K}_\nu) \cdot \mathbf{r}] \\ \mathbf{K}_\nu &= \frac{2\pi}{a}(0,0,0), \quad \frac{2\pi}{a}(1,1,1), \quad \frac{2\pi}{a}(1,1,-1), \quad \frac{2\pi}{a}(2,0,0). \end{aligned} \quad (2)$$

Η παρουσία του κρυσταλλικού δυναμικού μπορεί να αντιμετωπισθεί ως διαταραχή που θα τροποποιήσει κάπως τις παραπάνω καταστάσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στα πλαίσια της θεωρίας διαταραχών, σε προσέγγιση πρώτης τάξης, κατασκευάζουμε

αρχικά μια προσεγγιστική λύση της διαταραγμένης κατάστασης ως γραμμικό συνδυασμό των τεσσάρων κυματοσυναρτήσεων που δίνονται από την Εξ.(2)

$$|\Psi\rangle = \sum_{\nu=1}^4 C_{\nu\mathbf{k}_W} |\nu\mathbf{k}_W\rangle \quad (3)$$

που διαφέρει από την ακριβή λύση κατά $|\partial\Psi\rangle$. Έτσι, η εξίσωση Schrödinger για το διαταραγμένο σύστημα παίρνει τη μορφή

$$(\hat{H}^0 + \hat{V})(|\Psi\rangle + |\partial\Psi\rangle) = (\varepsilon_W + \delta\varepsilon_W)(|\Psi\rangle + |\partial\Psi\rangle). \quad (4)$$

Θεωρώντας το δυναμικό ασθενές και παραλείποντας τους όρους δεύτερης τάξης, η Εξ.(4) γράφεται

$$(\hat{H}^0 - \varepsilon_W)|\Psi\rangle + (\hat{H}^0 - \varepsilon_W)|\partial\Psi\rangle + (\hat{V} - \delta\varepsilon_W)|\Psi\rangle = 0 \Rightarrow (\hat{H}^0 - \varepsilon_W)|\partial\Psi\rangle + (\hat{V} - \delta\varepsilon_W)|\Psi\rangle = 0. \quad (5)$$

Δρώντας στην Εξ.(5) από αριστερά με $\langle\nu\mathbf{k}_W|$, διαδοχικά για $\nu = 1, 2, 3, 4$, καταλήγουμε στο σύστημα γραμμικών εξισώσεων

$$\begin{pmatrix} \tilde{V}(\mathbf{0}) & \tilde{V}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1) & \tilde{V}(\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_1) & \tilde{V}(\mathbf{K}_4 - \mathbf{K}_1) \\ \tilde{V}(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2) & \tilde{V}(\mathbf{0}) & \tilde{V}(\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_2) & \tilde{V}(\mathbf{K}_4 - \mathbf{K}_2) \\ \tilde{V}(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_3) & \tilde{V}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_3) & \tilde{V}(\mathbf{0}) & \tilde{V}(\mathbf{K}_4 - \mathbf{K}_3) \\ \tilde{V}(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_4) & \tilde{V}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_4) & \tilde{V}(\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_4) & \tilde{V}(\mathbf{0}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1\mathbf{k}_W} \\ C_{2\mathbf{k}_W} \\ C_{3\mathbf{k}_W} \\ C_{4\mathbf{k}_W} \end{pmatrix} = \delta\varepsilon_W \begin{pmatrix} C_{1\mathbf{k}_W} \\ C_{2\mathbf{k}_W} \\ C_{3\mathbf{k}_W} \\ C_{4\mathbf{k}_W} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

όπου $\tilde{V}(\mathbf{K})$ είναι οι συντελεστές του αναπτύγματος Fourier (3.25) του δυναμικού. Όπως προκύπτει απευθείας από τον ορισμό τους [Εξ.(3.27)], ισχύει γενικά ότι $\tilde{V}(\mathbf{K}) = \tilde{V}(\mathbf{PK})$, όπου $\hat{P}$ μετασχηματισμός της σημειακής ομάδας συμμετρίας του κρυστάλλου. Βασισμένοι σ' αυτή την ιδιότητα, μπορούμε αμέσως να δούμε ότι

$$\begin{aligned} \tilde{V}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1) &= \tilde{V}(\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_1) = \tilde{V}(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2) = \tilde{V}(\mathbf{K}_4 - \mathbf{K}_2) = \tilde{V}(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_3) \\ &= \tilde{V}(\mathbf{K}_4 - \mathbf{K}_3) = \tilde{V}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_4) = \tilde{V}(\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_4) \equiv b \\ \tilde{V}(\mathbf{K}_4 - \mathbf{K}_1) &= \tilde{V}(\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_2) = \tilde{V}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_3) = \tilde{V}(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_4) \equiv c. \end{aligned} \quad (7)$$

Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι, επειδή ισχύει $\tilde{V}(\mathbf{K}) = \tilde{V}^*(-\mathbf{K})$ και η αντιστροφή είναι ένας μετασχηματισμός συμμετρίας της O_h , οι συντελεστές Fourier είναι πραγματικοί αριθμοί στην περίπτωσή μας. Θέτοντας το μηδέν της ενέργειας στο $\tilde{V}(\mathbf{0})$, η συνθήκη να έχει το σύστημα γραμμικών εξισώσεων (6) μη τετριμμένη λύση γράφεται

$$\begin{vmatrix} -\delta\varepsilon_W & b & b & c \\ b & -\delta\varepsilon_W & c & b \\ b & c & -\delta\varepsilon_W & b \\ c & b & b & -\delta\varepsilon_W \end{vmatrix} = 0, \quad (8)$$

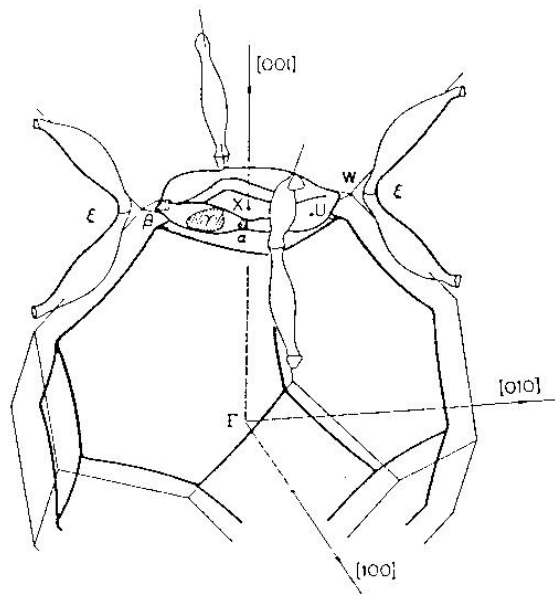
απ' όπου παίρνουμε τις λύσεις: $\delta\varepsilon_W = c + 2b$ (απλά εκφυλισμένη), $\delta\varepsilon_W = c - 2b$ (απλά εκφυλισμένη) και $\delta\varepsilon_W = -c$ (διπλά εκφυλισμένη). Παρατηρούμε λοιπόν ότι το κρυσταλλικό δυναμικό έχει ως αποτέλεσμα τη μερική άρση του εκφυλισμού στη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη στο σημείο W. Γενικά, ένα σημαντικό αποτέλεσμα της παρουσίας μια περιοδικής διαταραχής σ' ένα ομοιογενές σύστημα είναι η άρση του εκφυλισμού των καταστάσεων στα όρια της 1^{ης} ZB όπου, κατ' ανάγκη, δυο ή περισσότεροι κλάδοι της σχέσης διασποράς (στο ομοιογενές σύστημα) διασταυρώνονται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία χασμάτων. Επειδή η 1^η ZB οριοθετείται από μεσοκάθετα επίπεδα στα διανύσματα αντίστροφου πλέγματος (επίπεδα Bragg), τα χάσματα αυτά ονομάζονται *χάσματα Bragg*. Αξίζει να τονισθεί ότι ο μηχανισμός δημιουργίας τέτοιων χασμάτων δεν περιορίζεται στα ηλεκτρόνια των κρυστάλλων. Ισχύει σε κάθε περίπτωση κυματικής διάδοσης σε ομοιογενές μέσο όπου εφαρμόζεται μια περιοδική διαταραχή. Για παράδειγμα, τα χάσματα Bragg στη διάδοση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε κρύσταλλο, λόγω της ασθενούς περιοδικής διαταραχής της διηλεκτρικής σταθεράς, είναι αυτά που προκαλούν την περίθλαση αντίνων X (ανακλάσεις Bragg).

Όπως είπαμε παραπάνω, οι ζώνες των ελεύθερων ηλεκτρονίων αναδιπλώνονται μέσα στο μη αναγώγιμο πολύεδρο της 1^{ης} ZB χρησιμοποιώντας μόνο τα τέσσερα συγκεκριμένα διανύσματα αντίστροφου πλέγματος, μέχρι τουλάχιστον την ενέργεια Fermi. Επομένως, για κάθε σημείο μέσα στο πολύεδρο αυτό, μπορούμε να υπολογίσουμε τις ενεργειακές ζώνες του αλουμινίου μέχρι την ενέργεια Fermi σε

προσέγγιση πρώτης τάξης επιλύοντας την ακόλουθη εξίσωση ιδιοδιανυσμάτων-ιδιοτιμών

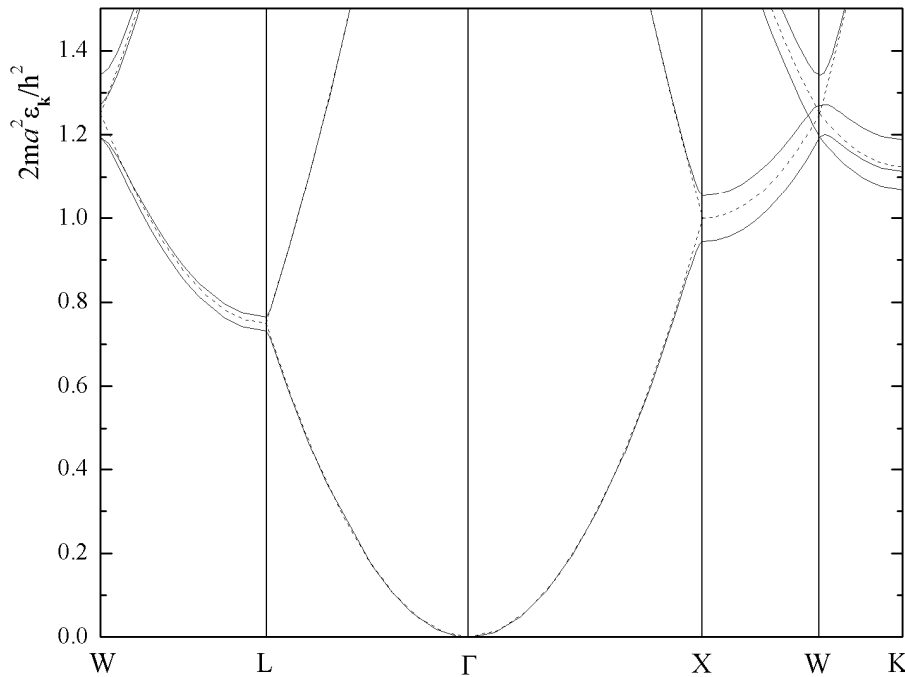
$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{K}_1)^2}{2m} & b & b & c \\ b & \frac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{K}_2)^2}{2m} & c & b \\ b & c & \frac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{K}_3)^2}{2m} & b \\ c & b & b & \frac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{K}_4)^2}{2m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1\mathbf{k}} \\ C_{2\mathbf{k}} \\ C_{3\mathbf{k}} \\ C_{4\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} C_{1\mathbf{k}} \\ C_{2\mathbf{k}} \\ C_{3\mathbf{k}} \\ C_{4\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

σύμφωνα με την Εξ.(3.31), θέτοντας το μηδέν της ενέργειας στο $\tilde{V}(\mathbf{0})$. Ο Aschcroft υπολόγισε τις δυο παραμέτρους b, c προσαρμόζοντας τα αποτελέσματα του υπολογισμού της επιφάνειας Fermi [$\varepsilon_{\mathbf{v}}(\mathbf{k}) = E_F$] σε πειραματικές μετρήσεις τροχιών που διαγράφονται πάνω στην επιφάνεια αυτή από ένα ηλεκτρόνιο του κρυστάλλου, ενέργειας E_F , που κινείται υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (φαινόμενο de Haas-van Alphen). Η επιφάνεια Fermi του αλουμινίου, καθώς και χαρακτηριστικές τροχιές πάνω σ' αυτή, φαίνονται στο σχήμα 1. Οι τιμές που προκύπτουν μ' αυτόν τον τρόπο για τις παραμέτρους b, c είναι: $2ma^2b/h^2 = 0.0179$ και $2ma^2c/h^2 = 0.0562$.



Σχήμα 1. Τροχιές ηλεκτρονίων πάνω στην επιφάνεια Fermi του αλουμινίου.

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων b, c , μπορούμε να υπολογίσουμε τις ενεργειακές ζώνες του αλουμινίου βρίσκοντας τις ιδιοτιμές του πίνακα στο αριστερό μέλος της Εξ.(9), για τιμές του κυματανύσματος κατά μήκος διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας της $1^{ης}$ ΖΒ. Τα αποτελέσματα ενός τέτοιου υπολογισμού φαίνονται στο σχήμα 2 και βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία τόσο με αποτελέσματα άλλων υπολογισμών από πρώτες αρχές όσο και με το πείραμα. Βλέπουμε ότι οι ενεργειακές ζώνες του αλουμινίου είναι ουσιαστικά ενεργειακές ζώνες ελεύθερων ηλεκτρονίων, ελαφρά διαταραγμένες, με τις μεγαλύτερες διαφορές να υπάρχουν κοντά στα όρια της $1^{ης}$ ΖΒ με την εμφάνιση χασμάτων Bragg. Η μηδενική κλίση των ζωνών στα όρια της $1^{ης}$ ΖΒ είναι υπεύθυνη για την παρουσία ιδιαζόντων σημείων van Hove στην πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων.



Σχήμα 2. Ενεργειακές ζώνες του αλουμινίου. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις αντίστοιχες ζώνες ελεύθερων ηλεκτρονίων.

3. Η μέθοδος γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών

Είδαμε στο προηγούμενο εδάφιο ότι τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας των απλών μετάλλων μπορούν να θεωρηθούν σχεδόν ελεύθερα. Στον αντίποδα αυτής της προσέγγισης, βρίσκεται η θεώρηση μιας ενεργειακής ζώνης ως αποτέλεσμα της ασθενούς αλληλεπίδρασης ηλεκτρονικών καταστάσεων μεμονωμένων ατόμων. Κάτι

τέτοιο θα είναι ρεαλιστικό αν η χωρική έκταση των αντίστοιχων κυματοσυναρτήσεων είναι μικρή σε σύγκριση με την πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου, ώστε να μην υπάρχει μεγάλη αλληλοεπικάλυψη τέτοιων τροχιακών γειτονικών ατόμων. Η εικόνα αυτή περιγράφει τις ενεργειακές ζώνες που σχηματίζονται από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών φλοιών των ατόμων, που βρίσκονται ενεργειακά πολύ χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας (προκειμένου για μέταλλο) ή τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας (προκειμένου για ημιαγωγό, μονωτή). Κάτι ανάλογο ισχύει και για τις ζώνες αγωγιμότητας μετάλλων που προέρχονται από ατομικές καταστάσεις d ή/και f (μεταβατικά μέταλλα, σπάνιες γαίες, κλπ.). Η χωρική έκταση αυτών των ηλεκτρονικών καταστάσεων είναι συνήθως μικρή σε σύγκριση με την πλεγματική σταθερά, λόγω του σχετικά ισχυρού κεντρομόλου δυναμικού, $\approx \ell(\ell+1)/r^2$, που αισθάνονται. Τέλος, με ανάλογο τρόπο μπορεί κανείς να περιγράψει την ηλεκτρονική δομή ημιαγωγών και μονωτών.

Ας θεωρήσουμε τις ενεργειακές ζώνες που δημιουργούνται, με τον τρόπο που περιγράψαμε παραπάνω, από τροχιακά $\langle \mathbf{r} | \alpha n \rangle \equiv \Phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ ατόμων που βρίσκονται στις πλεγματικές θέσεις $\mathbf{R}_n$ ενός κρυστάλλου. Εφόσον οι ζώνες αυτές προέρχεται ουσιαστικά μόνον από τις συγκεκριμένες ατομικές καταστάσεις, εισάγουμε για την περιγραφή τους μια βάση συναρτήσεων την οποία κατασκευάζουμε από τα τροχιακά $|\alpha n\rangle$

$$|\alpha \mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) |\alpha n\rangle. \quad (10)$$

Εύκολα επαληθεύεται ότι οι κυματοσυναρτήσεις $\Psi_{\alpha \mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \alpha \mathbf{k} \rangle$ ικανοποιούν το θεώρημα του Bloch: $\Psi_{\alpha \mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \Psi_{\alpha \mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Στη συνέχεια κατασκευάζουμε τις τελικές κυματοσυναρτήσεις Bloch των ενεργειακών ζωνών $\nu = 1, 2, \dots$, που συζητάμε, ως γραμμικό συνδυασμό των $|\alpha \mathbf{k}\rangle$

$$|\nu \mathbf{k}\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha \mathbf{k}}^\nu |\alpha \mathbf{k}\rangle. \quad (11)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις αυτές είναι ιδιοσυναρτήσεις της χαμιλτονιανής, $\hat{H}$, του κρυστάλλου και οι αντίστοιχες ιδιοτιμές, $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, προσδιορίζουν τις ενεργειακές ζώνες. Έχουμε

$$\hat{H} |\mathbf{k}\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \Rightarrow \sum_{\alpha} \langle \alpha' \mathbf{k} | \hat{H} | \alpha \mathbf{k} \rangle C_{\alpha \mathbf{k}}^{\nu} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \langle \alpha' \mathbf{k} | \alpha \mathbf{k} \rangle C_{\alpha \mathbf{k}}^{\nu}, \forall \alpha'. \quad (12)$$

Ορίζοντας $H_{\alpha'\alpha}(\mathbf{k}) \equiv \langle \alpha' \mathbf{k} | \hat{H} | \alpha \mathbf{k} \rangle$ και $S_{\alpha'\alpha}(\mathbf{k}) \equiv \langle \alpha' \mathbf{k} | \alpha \mathbf{k} \rangle$, η Εξ.(12) γράφεται κομψά χρησιμοποιώντας συμβολισμό πινάκων

$$\mathbf{H}(\mathbf{k})\mathbf{C}^{\nu}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}\mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}^{\nu}(\mathbf{k}) \Rightarrow [\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{k})\mathbf{H}(\mathbf{k})]\mathbf{C}^{\nu}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}\mathbf{C}^{\nu}(\mathbf{k}), \quad (13)$$

που δείχνει ότι οι καταστάσεις των ενεργειακών ζωνών που περιγράφουμε προσδιορίζονται από τις ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές του πίνακα $\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{k})\mathbf{H}(\mathbf{k})$. Ο αριθμός των ενεργειακών ζωνών $\nu = 1, 2, \dots$ ισούται με τη διάσταση αυτού του πίνακα, η οποία καθορίζεται από τον αριθμό των τροχιακών $|\alpha\rangle$ που θεωρούμε συνολικά για όλα τα άτομα στη θεμελιώδη κυψελίδα του κρυστάλλου. Για παράδειγμα, αν έχουμε δυο άτομα στη θεμελιώδη κυψελίδα, το ένα με εξωτερικά τροχιακά p και το άλλο με d , θα σχηματιστούν συνολικά οκτώ ενεργειακές ζώνες.

Θα περιγράψουμε τώρα πώς υπολογίζονται τα στοιχεία πίνακα $H_{\alpha'\alpha}(\mathbf{k}) \equiv \langle \alpha' \mathbf{k} | \hat{H} | \alpha \mathbf{k} \rangle$ και $S_{\alpha'\alpha}(\mathbf{k}) \equiv \langle \alpha' \mathbf{k} | \alpha \mathbf{k} \rangle$. Με τη βοήθεια της Εξ.(10) βρίσκουμε

$$\begin{aligned} H_{\alpha'\alpha}(\mathbf{k}) &= \sum_{n=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \langle \alpha' 0 | \hat{H} | \alpha n \rangle \\ S_{\alpha'\alpha}(\mathbf{k}) &= \sum_{n=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \langle \alpha' 0 | \alpha n \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι αν γνωρίζουμε τα στοιχεία πίνακα $\langle \alpha' 0 | \hat{H} | \alpha n \rangle$ και $\langle \alpha' 0 | \alpha n \rangle$ για κάποιο διάνυσμα πλέγματος, $\mathbf{R}_n$, μπορούμε να υπολογίσουμε, χρησιμοποιώντας τη θεωρία ομάδων, τα στοιχεία πίνακα $\langle \alpha' 0 | \hat{H} | \alpha n' \rangle$ και $\langle \alpha' 0 | \alpha n' \rangle$ για όλα τα διανύσματα πλέγματος, $\mathbf{R}_{n'}$, που έχουν το ίδιο μέτρο και μπορούν να ληφθούν από το

$\mathbf{R}_n$ με ένα μετασχηματισμό $\hat{P}$ της σημειακής ομάδας συμμετρίας του κρυστάλλου:

$$\mathbf{R}_{n'} = \mathbf{P}\mathbf{R}_n.$$

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα μια μη εκφυλισμένη ατομική κατάσταση s σε κάθε πλεγματοειδές σημείο ενός κρυστάλλου. Επειδή η κατάσταση s έχει σφαιρική συμμετρία, παραμένει αναλλοίωτη σε μετασχηματισμούς συμμετρίας και έτσι έχουμε

$$\begin{aligned} \langle s0|\hat{H}|sn\rangle &= \langle s0|\hat{P}^{-1}\hat{P}\hat{H}\hat{P}^{-1}\hat{P}|sn\rangle = \langle s0|\hat{P}\hat{H}\hat{P}^{-1}|sn'\rangle = \langle s0|\hat{H}|sn'\rangle \\ \langle s0|sn\rangle &= \langle s0|\hat{P}^{-1}\hat{P}|sn\rangle = \langle s0|sn'\rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Γράφοντας τη χαμιλτονιανή του κρυστάλλου ως τη χαμιλτονιανή $\hat{H}_{at}^0$ ενός μεμονωμένου ατόμου στην πλεγματοειδή θέση 0 συν μια διαταραχή $\Delta\hat{V}$, έχουμε

$$\langle s0|\hat{H}|sn\rangle = \langle s0|\hat{H}_{at}^0|sn\rangle + \langle s0|\Delta\hat{V}|sn\rangle = \varepsilon_{at}^s \langle s0|sn\rangle + W_{ss}^{(n)}. \quad (16)$$

Αν τα τροχιακά είναι ισχυρά εντοπισμένα γύρω από κάθε άτομο, συνήθως αγνοούμε την αλληλοεπικάλυψη τροχιακών γειτονικών ατόμων, δηλαδή θέτουμε $\langle sn|sn'\rangle = \delta_{nn'}$. Όσον αφορά για τα ολοκληρώματα μεταπήδησης, $W_{ss}^{(n)}$, πέραν του ενδοπλεγματοειδούς, $W_{ss}^{(0)} \equiv \alpha$, λαμβάνουμε υπόψη και αυτό μεταξύ πρώτων πλησιέστερων γειτόνων $W_{ss}^{(1)} \equiv w$. Κάτι τέτοιο είναι επιβεβλημένο διότι, αν αγνοούσαμε και το $W_{ss}^{(1)}$, θα είχαμε ως αποτέλεσμα ένα άθροισμα ανεξάρτητων, πανομοιότυπων ατομικών καταστάσεων και όχι σχηματισμό ενεργειακής ζώνης. Εξ άλλου, μπορεί οι κυματοσυναρτήσεις να φθίνουν εκθετικά μακριά από κάθε άτομο, η διαταραχή όμως του δυναμικού, $\Delta\hat{V}$, μολονότι είναι μικρή κοντά στο κεντρικό άτομο, είναι σημαντική μακριά από αυτό εφόσον πρακτικά ισούται με το ίδιο το κρυσταλλικό δυναμικό. Στο πλαίσιο αυτής της προσέγγισης ισχυρής δέσμμευσης, η Εξ.(14) μας δίνει το στοιχείο του πίνακα $\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{k})\mathbf{H}(\mathbf{k})$, διαστάσεων 1×1 , που ταυτίζεται με την ιδιοτιμή του

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{at}^s + a + w \sum_{\mathbf{R} \in \Pi^*} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \equiv \varepsilon_0 + w \sum_{\mathbf{R} \in \Pi^*} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}), \quad (17)$$

όπου το άθροισμα περιορίζεται στα πλεγματικά διανύσματα $\mathbf{R}$ των πρώτων γειτόνων (ΠΓ). Είναι ενδιαφέρον ότι, στην προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης, οι ιδιοκαταστάσεις του συστήματος λαμβάνονται από την απλή χαμιλτονιανή

$$\hat{H} = \varepsilon_0 \sum_n |n\rangle\langle n| + w \sum_{n,n':\Pi\Gamma} |n\rangle\langle n'|, \quad (18)$$

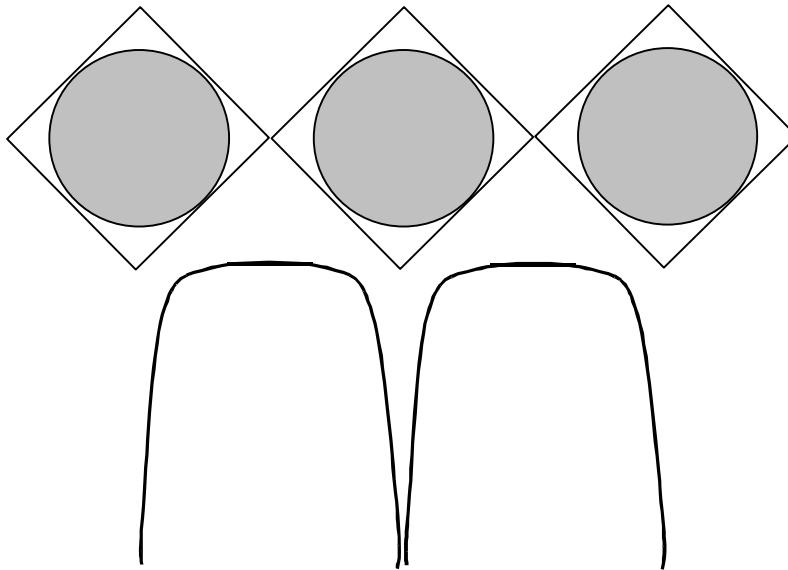
όπου, για απλότητα, παραλείψαμε το δείκτη s .

Εφαρμόζοντας την Εξ.(17) στην περίπτωση ενός απλού κυβικού πλέγματος, πλεγματικής σταθεράς a , βρίσκουμε $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_0 + 2w(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$, ενώ για μια γραμμική αλυσίδα, πλεγματικής σταθεράς a , $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_0 + 2w \cos k_x a$. Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι το εύρος της ενεργειακής ζώνης ($12|w|$ στην πρώτη περίπτωση και $4|w|$ στη δεύτερη) αυξάνεται όσο αυξάνεται το ολοκλήρωμα μεταπήδησης w και ο αριθμός σύνταξης, κάτι που μπορεί να επαληθευθεί θεωρώντας και άλλα πλέγματα.

4. Μέθοδοι από πρώτες αρχές. Μεταβατικά μέταλλα

Στις μεθόδους υπολογισμού ενεργειακών ζωνών που είδαμε ως τώρα, αναπτύσσει κανείς τις κυματοσυναρτήσεις Bloch σε μια προκαθορισμένη, σταθερή βάση συναρτήσεων (επίπεδα κύματα, ατομικές κυματοσυναρτήσεις) και το πρόβλημα ανάγεται τελικά στην εύρεση των ιδιοδιανυσμάτων και ιδιοτιμών του χαμιλτονιανού πίνακα στην εκάστοτε συγκεκριμένη βάση. Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται κάθε φορά από το φυσικό σύστημα, ώστε να οδηγούμαστε τελικά σε πίνακες μικρών διαστάσεων. Πολλές φορές μάλιστα, τα στοιχεία του χαμιλτονιανού πίνακα δεν είναι εύκολο να υπολογιστούν από πρώτες αρχές, και κανείς τα χειρίζεται ως παραμέτρους τις οποίες προσδιορίζει προσαρμόζοντας αποτελέσματα του υπολογισμού, π.χ., σε κάποια πειράματα. Για το λόγο αυτό, τέτοιες μέθοδοι είναι γνωστές ως *ημιεμπειρικές μέθοδοι*. Υπάρχουν όμως και *μέθοδοι από πρώτες αρχές*, που αντιμετωπίζουν το πρόβλημα στη γενικότητά του, και προσδιορίζουν το κρυσταλλικό δυναμικό με αυτοσυνέπεια, στα πλαίσια, π.χ., της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας που συζητήσαμε στο κεφάλαιο 1. Η ακρίβεια αυτών των μεθόδων βασίζεται, μεταξύ άλλων, στη χρήση των ακριβών λύσεων της κυματικής εξίσωσης για το δυναμικό στη

θεμελιώδη μοναδιαία κυψελίδα, στο ανάπτυγμα των κυματοσυναρτήσεων Bloch, και για το λόγο αυτό είναι γνωστές και ως *κυψελιδικές μέθοδοι*.



Σχήμα 3. Σχηματική παράσταση δυναμικού *muffin tin*

Η επίλυση της κυματικής εξίσωσης διευκολύνεται σημαντικά αν θεωρήσουμε ότι το δυναμικό σε μια ατομική κυψελίδα έχει τη μορφή “muffin tin”, όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Είναι δηλαδή σφαιρικά συμμετρικό στο εσωτερικό της εγγεγραμμένης στην κυψελίδα σφαίρας (σφαίρα muffin tin) και σταθερό στον υπόλοιπο χώρο. Μπορεί μάλιστα να επιχειρηματολογήσει κανείς γιατί σε συμμετρικές και πυκνές δομές η προσέγγιση αυτή θα είναι αξιόπιστη. Όσο πυκνότερη είναι η δομή, τόσο μικρότερος γίνεται ο χώρος που κάνουμε τη χονδροειδέστερη προσέγγιση, αυτή του σταθερού δυναμικού. Από την άλλη μεριά, όσο συμμετริกότερη είναι η δομή, τόσο περισσότερες είναι οι συνιστώσες (πέραν της σφαιρικά συμμετρικής) σε ένα πολυπολικό ανάπτυγμα του κρυσταλλικού δυναμικού

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (19)$$

που μηδενίζονται λόγω συμμετρίας. Αυτό φαίνεται αμέσως αν θεωρήσουμε ότι το δυναμικό δεν αλλάζει με τους μετασχηματισμούς $\hat{P}_i, i=1, \dots, g$ της σημειακής ομάδας συμμετρίας του κρυστάλλου οπότε, από την Εξ.(19), μπορούμε να γράψουμε

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^g \hat{P}_i V(\mathbf{r}) = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^g \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) \hat{P}_i Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (20)$$

Για να βρούμε το αποτέλεσμα της δράσης των μετασχηματισμών $\hat{P}_i, i = 1, \dots, g$ στις σφαιρικές αρμονικές, $Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$, εκφράζουμε τις σφαιρικές αρμονικές σε βάση γωνιακών συναρτήσεων, $U_{\lambda \mu p}(\hat{\mathbf{r}})$, που μετασχηματίζονται σύμφωνα με τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις Γ_λ της σημειακής ομάδας συμμετρίας του κρυστάλλου

$$Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\lambda \mu p} b_{\lambda \mu p}^{\ell m} U_{\lambda \mu p}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (21)$$

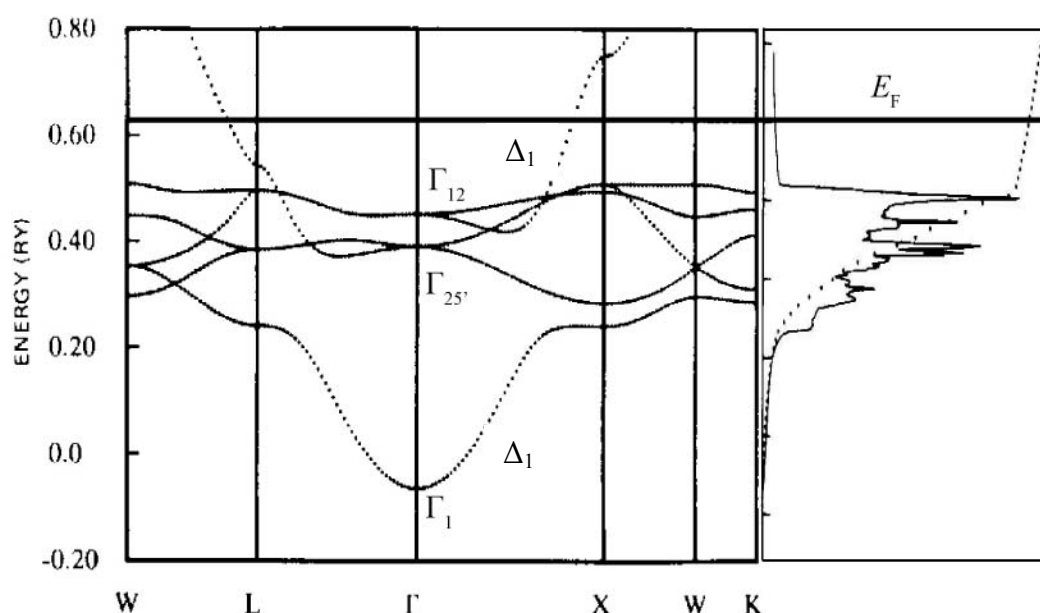
Προφανώς, αν μια αναπαράσταση Γ_λ δεν υπεισέρχεται στην αναγωγή μιας κατάστασης στροφορμής ℓ , οι αντίστοιχοι συντελεστές $b_{\lambda \mu p}^{\ell m}$ στο ανάπτυγμα (21) μηδενίζονται. Αντικαθιστώντας την Εξ.(21) στην Εξ.(20) και χρησιμοποιώντας το θεώρημα ορθογωνιότητας, βρίσκουμε

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) \sum_p b_{11p}^{\ell m} U_{11p}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (22)$$

Αυτό σημαίνει ότι στο πολυπολικό ανάπτυγμα του κρυσταλλικού δυναμικού μηδενίζονται οι όροι που αντιστοιχούν σε στροφορμή ℓ που δεν προβάλλεται στην ταυτοτική αναπαράσταση. Είναι αναμενόμενο, σε μικρές ομάδες που έχουν λίγες και χαμηλοδιάστατες μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις, όλες (σχεδόν) οι αναπαραστάσεις να υπεισέρχονται στην αναγωγή όλων (σχεδόν) των καταστάσεων στροφορμής. Έτσι ελάχιστοι όροι στο ανάπτυγμα (22) μηδενίζονται λόγω συμμετρίας. Κάτι τέτοιο όμως δε συμβαίνει με μεγάλες ομάδες. Ας πάρουμε για παράδειγμα την ομάδα O_h . Στην ομάδα αυτή, η επόμενη (μετά την $\ell = 0$) κατάσταση που προβάλλεται στην ταυτοτική αναπαράσταση είναι η $\ell = 4$. Έτσι, στην περίπτωση αυτή, η προσέγγιση muffin tin είναι ουσιαστικά μια οκταπολική ($\ell = 3$), και όχι σφαιρικά συμμετρική, προσέγγιση.

Οι μέθοδοι από πρώτες αρχές μπορούν να εφαρμοστούν και σε κρυστάλλους που απαρτίζονται από άτομα που έχουν ταυτόχρονα εντοπισμένα και απεντοπισμένα ηλεκτρόνια σθένους. Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα τον κρύσταλλο του χαλκού. Το

άτομο του χαλκού έχει συνολικά 29 ηλεκτρόνια. Τα 18 από αυτά βρίσκονται στους εσωτερικούς φλοιούς $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, που δεν παίζουν ρόλο στο σχηματισμό των ζωνών αγωγιμότητας του κρυστάλλου στις οποίες βρίσκονται τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών φλοιών $3d^{10}$, $4s^1$. Εδώ αξίζει να σημειώσουμε ότι η χωρική έκταση των κυματοσυναρτήσεων $3d$ (0.3 Å) είναι πολύ μικρότερη από αυτή των κυματοσυναρτήσεων $4s$ (1.2 Å), ενώ η απόσταση πρώτων πλησιέστερων γειτόνων στον κρύσταλλο χαλκού είναι 2.5 Å. Αναμένουμε λοιπόν, σύμφωνα με όσα είπαμε σε προηγούμενα εδάφια, ότι το διάγραμμα ζωνών αγωγιμότητας του χαλκού χαρακτηρίζεται από εκτεταμένες ζώνες σχεδόν ελεύθερων ηλεκτρονίων που προέρχονται από τις ατομικές καταστάσεις $4s$, και από στενές ζώνες που προέρχονται από τα ατομικά τροχιακά $3d$. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 4.



Σχήμα 4. Ενεργειακές ζώνες και πυκνότητα καταστάσεων του χαλκού.

Μπορούμε να αναγνωρίσουμε την προέλευση των ενεργειακών ζωνών και από τη συμμετρία στο σημείο Γ . Η συμμετρία Γ_1 προέρχεται από τις ατομικές καταστάσεις $4s$ ενώ συμμετρίες Γ_{12} και $\Gamma_{25'}$ προέρχονται από τις $3d$. Η ενέργεια Fermi βρίσκεται ψηλότερα από τις στενές ζώνες, σε συμφωνία με το γεγονός ότι οι καταστάσεις $3d$ στο άτομο Cu είναι πλήρως κατειλημμένες. Σε κρυστάλλους μεταβατικών στοιχείων έχουμε παρόμοια μορφή ενεργειακών ζωνών όπως στο χαλκό. Καθώς μετατοπιζόμαστε κατά μήκος μιας σειράς μεταβατικών στοιχείων, η ενέργεια Fermi ανεβαίνει προοδευτικά από τον πυθμένα προς την κορυφή των στενών ζωνών,

αντικατοπτρίζοντας το γεγονός της σταδιακής συμπλήρωσης του ατομικού φλοιού $3d$. Όταν η ενέργεια Fermi τέμνει τις στενές ζώνες έχουμε μεγάλη πυκνότητα καταστάσεων στην ενέργεια Fermi, γεγονός που συνεπάγεται μεγάλη συνεισφορά των ηλεκτρονίων στην ειδική θερμότητα του κρυστάλλου.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στο σχήμα 4, η ζώνη σχεδόν ελεύθερων ηλεκτρονίων, με περίπου παραβολική σχέση διασποράς, διακόπτεται στην περιοχή που διασταυρώνεται με τις στενές ζώνες. Αυτό συμβαίνει γενικά όταν ζώνες της ίδιας συμμετρίας κατά μήκος μιας διεύθυνσης τέμνονται (βλ. κεφάλαιο 3). Έτσι, π.χ. κατά τη διεύθυνση ΓΧ, έχουμε τομή δυο ζωνών συμμετρίας Δ_1 : η μια προέρχεται από ατομικές καταστάσεις $4s$ και η άλλη από $3d$. Οι άλλες ζώνες έχουν διαφορετική συμμετρία, γι' αυτό και δεν παρατηρούμε άρση του εκφυλισμού στα σημεία που αυτές τέμνονται. Μπορούμε να περιγράψουμε ποσοτικά αυτόν τον υβριδισμό $s-d$ με το εξής απλό πρότυπο. Κατασκευάζουμε αρχικά βάσεις κυματοσυναρτήσεων Bloch από τα τροχιακά $|sn\rangle$ και $|dn\rangle$ (που για απλότητα υποθέτουμε μη εκφυλισμένα) σύμφωνα με τη μέθοδο γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών

$$|s\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) |sn\rangle, \quad |d\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) |dn\rangle. \quad (23)$$

Αν δεχθούμε ότι $\langle sn' | sn \rangle = \delta_{nn'}$, $\langle dn' | dn \rangle = \delta_{nn'}$, $\langle dn' | sn \rangle = 0$, έχουμε

$$\langle s\mathbf{k} | s\mathbf{k} \rangle = 1, \quad \langle d\mathbf{k} | d\mathbf{k} \rangle = 1, \quad \langle d\mathbf{k} | s\mathbf{k} \rangle = 0. \quad (24)$$

Εκφράζοντας τις ιδιοσυναρτήσεις Bloch της χαμιλτονιανής, $\hat{H}$, του κρυστάλλου ως γραμμικό συνδυασμό των $|s\mathbf{k}\rangle, |d\mathbf{k}\rangle$

$$|\mathbf{k}\rangle = C_{s\mathbf{k}}^\nu |s\mathbf{k}\rangle + C_{d\mathbf{k}}^\nu |d\mathbf{k}\rangle, \quad (25)$$

οι αντίστοιχες ιδιοτιμές, $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, προσδιορίζονται ως εξής

$$\hat{H} |\nu \mathbf{k}\rangle = \varepsilon_{\nu \mathbf{k}} |\nu \mathbf{k}\rangle \Rightarrow \begin{cases} \langle s \mathbf{k} | \hat{H} | s \mathbf{k} \rangle - \varepsilon_{\nu \mathbf{k}} C_{s \mathbf{k}}^\nu + \langle s \mathbf{k} | \hat{H} | d \mathbf{k} \rangle C_{d \mathbf{k}}^\nu = 0 \\ \langle d \mathbf{k} | \hat{H} | s \mathbf{k} \rangle C_{s \mathbf{k}}^\nu + \langle d \mathbf{k} | \hat{H} | d \mathbf{k} \rangle - \varepsilon_{\nu \mathbf{k}} C_{d \mathbf{k}}^\nu = 0 \end{cases} \quad (26)$$

Το στοιχείο πίνακα $\langle s \mathbf{k} | \hat{H} | d \mathbf{k} \rangle = \langle d \mathbf{k} | \hat{H} | s \mathbf{k} \rangle^* \equiv V_{sd}(\mathbf{k})$ εισάγει τη σύζευξη (υβριδισμό) καταστάσεων Bloch χαρακτήρα s και d . Για απλότητα θεωρούμε αυτό το στοιχείο πίνακα ανεξάρτητο του $\mathbf{k}$ ($\equiv V_{sd}$).

Απουσία υβριδισμού ($V_{sd} = 0$), το σύστημα των Εξ.(26) μας δίνει $\varepsilon_{1\mathbf{k}} = \langle s \mathbf{k} | \hat{H} | s \mathbf{k} \rangle$ και $\varepsilon_{2\mathbf{k}} = \langle d \mathbf{k} | \hat{H} | d \mathbf{k} \rangle$. Η πρώτη ενεργειακή ζώνη δημιουργείται από καταστάσεις s με σχετικά μεγάλη χωρική έκταση. Οριακά μπορεί να περιγραφεί ως μια ζώνη ελεύθερων ηλεκτρονίων

$$\varepsilon_{1\mathbf{k}} = \langle s \mathbf{k} | \hat{H} | s \mathbf{k} \rangle \cong \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (27)$$

Η δεύτερη ενεργειακή ζώνη δημιουργείται από ισχυρά εντοπισμένες καταστάσεις d , έτσι, οριακά, υποθέτουμε ότι έχει αμελητέο εύρος

$$\varepsilon_{2\mathbf{k}} = \langle d \mathbf{k} | \hat{H} | d \mathbf{k} \rangle \cong \varepsilon_d \quad (28)$$

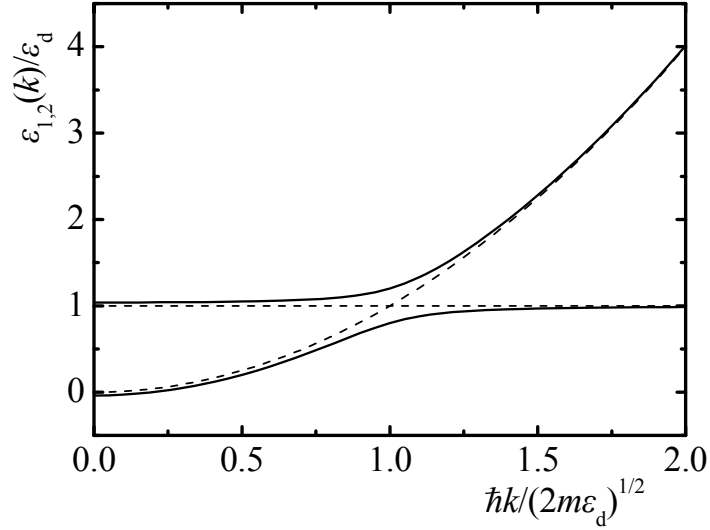
Παρουσία υβριδισμού ($V_{sd} \neq 0$), το σύστημα των Εξ.(26), με τη βοήθεια των Εξ.(27) και (28), γράφεται

$$\begin{cases} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon_{\nu \mathbf{k}} \right) C_{s \mathbf{k}}^\nu + V_{sd} C_{d \mathbf{k}}^\nu = 0 \\ V_{sd}^* C_{s \mathbf{k}}^\nu + (\varepsilon_d - \varepsilon_{\nu \mathbf{k}}) C_{d \mathbf{k}}^\nu = 0 \end{cases} \quad (29)$$

Το σύστημα αυτό έχει μη τετριμμένη λύση αν η ορίζουσα των συντελεστών των αγνώστων μηδενίζεται, συνθήκη από την οποία προσδιορίζονται οι δυο κλάδοι $\nu = 1, 2$ της σχέσης διασποράς

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_d + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\varepsilon_d - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right)^2 + |V_{sd}|^2} . \quad (30)$$

Στο σχήμα 5 δείχνουμε μια τέτοια περίπτωση υβριδισμού για $|V_{sd}| = \varepsilon_d / 5$.



Σχήμα 5. Υβριδισμός s - d

5. Σιδηρομαγνητικά μέταλλα

Ένα ενδιαφέρον ερώτημα είναι πότε τα ηλεκτρόνια των ενεργειακών ζωνών ενός κρυστάλλου εμφανίζουν αυθόρμητα πόλωση σπιν. Είδαμε στο κεφάλαιο 1 ότι κάτι τέτοιο δε μπορεί να συμβεί στα ελεύθερα ηλεκτρόνια, τουλάχιστο σε συνηθισμένες πυκνότητες. Είδαμε επίσης ότι ο μόνος όρος του δυναμικού που εξαρτάται από το σπιν του ηλεκτρονίου είναι το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης. Στην απλή προσέγγιση X_α αυτό έχει τη μορφή

$$V_{xc}^s(\mathbf{r}) = -\alpha \frac{3e^2}{2\pi} [6\pi^2 n_s(\mathbf{r})]^{1/3} . \quad (31)$$

Εισάγοντας, αντί για τις πυκνότητες ανά κατεύθυνση σπιν, την ολική πυκνότητα $n(\mathbf{r}) = n_+(\mathbf{r}) + n_-(\mathbf{r})$ και τη μαγνήτιση $m(\mathbf{r}) = [n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})]\mu_B$, η Εξ.(31) γράφεται σε προσέγγιση πρώτης τάξης ως προς τη μαγνήτιση

$$V_{xc}^{\pm}(\mathbf{r}) = V_{xc}(\mathbf{r}) \pm \frac{V_{xc}(\mathbf{r})m(\mathbf{r})}{3n(\mathbf{r})\mu_B}, \quad (32)$$

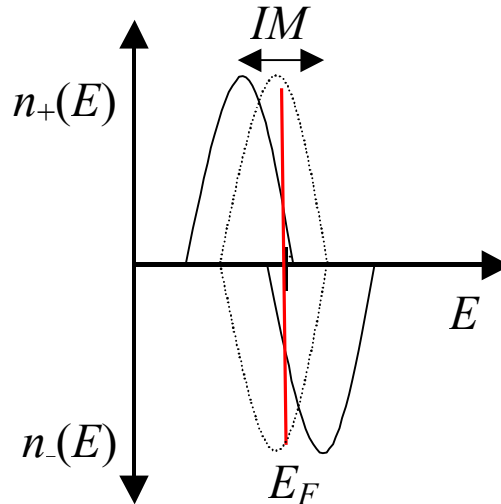
όπου $V_{xc}(\mathbf{r}) = -\alpha \frac{3e^2}{2\pi} [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$ είναι το δυναμικό ανταλλαγής και συσχέτισης στην περίπτωση που δεν έχουμε πόλωση σπιν. Μπορούμε να απλουστεύσουμε περισσότερο την Εξ.(32) αν αντικαταστήσουμε το δεύτερο όρο με μια σταθερά (τη μέση τιμή του στη θεμελιώδη κυψελίδα). Έτσι γράφουμε

$$V_{xc}^{\pm}(\mathbf{r}) = V_{xc}(\mathbf{r}) \mp \frac{IM}{2}, \quad (33)$$

όπου M είναι η μαγνητική ροπή στη θεμελιώδη κυψελίδα και I θετική σταθερά (σταθερά ανταλλαγής). Η Εξ.(33) μας λέει ότι τα ηλεκτρόνια με σπιν πάνω (τα περισσότερα εξ ορισμού) και τα ηλεκτρόνια με σπιν κάτω (τα λιγότερα εξ ορισμού) αισθάνονται το ίδιο δυναμικό, $V_{xc}(\mathbf{r})$, μετατοπισμένο κατά $-IM/2$ (ελκτικότερο) και κατά $IM/2$ (απωστικότερο), αντίστοιχα. Έτσι, αν $n(E)$ είναι η πυκνότητα καταστάσεων στην περίπτωση που δεν έχουμε πόλωση σπιν, οι πυκνότητες καταστάσεων ανά σπιν είναι

$$n_{\pm}(E) = n(E \pm IM/2), \quad (34)$$

όπως φαίνεται στο σχήμα 6.



Σχήμα 6. Διαχωρισμός των πυκνοτήτων καταστάσεων στην περίπτωση πόλωσης σπιν.

Θεωρώντας τη μαγνητική ροπή ως μεταβλητή παράμετρο του προβλήματος, η ενέργεια Fermi, $E_F(M)$, προσδιορίζεται κάθε φορά από το δεδομένο αριθμό των ηλεκτρονίων του συστήματος. Στο απόλυτο μηδέν έχουμε

$$N = \int_{-\infty}^{E_F(M)} dE [n(E + IM/2) + n(E - IM/2)]. \quad (35)$$

Από την άλλη μεριά, η μαγνητική ροπή στο απόλυτο μηδέν δίνεται από τη σχέση

$$M = \int_{-\infty}^{E_F(M)} dE [n(E + IM/2) - n(E - IM/2)] \mu_B \equiv F(M). \quad (36)$$

Η συνάρτηση $F(M)$ που ορίζεται από την Εξ.(36) είναι μια περιττή συνάρτηση διότι, προφανώς, $E_F(M) = E_F(-M)$. Επίσης, οριακά, αν διαχωρίσουμε πολύ τις ζώνες των καταστάσεων σπιν πάνω και κάτω, θα επιτύχουμε πλήρη πόλωση, $N\mu_B$, οπότε $F(M) \xrightarrow{M \rightarrow \pm\infty} \pm N\mu_B$. Μπορούμε επίσης να υπολογίσουμε και την παράγωγο της $F(M)$. Η Εξ.(36) μας δίνει

$$\begin{aligned} \frac{dF(M)}{dM} &= \frac{I}{2} [n(E_F(M) + IM/2) + n(E_F(M) - IM/2)] \\ &+ \frac{dE_F(M)}{dM} [n(E_F(M) + IM/2) - n(E_F(M) - IM/2)]. \end{aligned} \quad (37)$$

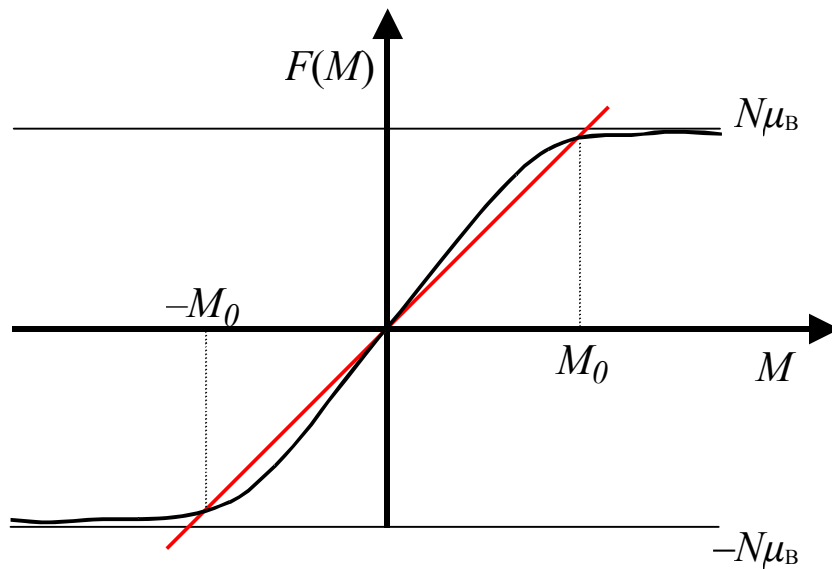
Εξ' άλλου, παραγωγή της Εξ.(35), λαμβάνοντας υπόψη ότι $dN/dM = 0$, μας δίνει την έκφραση της παραγώγου $\frac{dE_F(M)}{dM}$, την οποία αντικαθιστούμε στην Εξ.(37) και παίρνουμε

$$\begin{aligned} \frac{dF(M)}{dM} &= \frac{I}{2} [n(E_F(M) + IM/2) + n(E_F(M) - IM/2)] \\ &\times \left\{ 1 - \left[\frac{n(E_F(M) + IM/2) - n(E_F(M) - IM/2)}{n(E_F(M) + IM/2) + n(E_F(M) - IM/2)} \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (38)$$

Προφανώς, εφόσον η πυκνότητα καταστάσεων είναι πάντα θετική, $dF(M)/dM > 0$. Με βάση τις παραπάνω ιδιότητες, η συνάρτησης $F(M)$ έχει τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα 7. Η γραφική επίλυση της Εξ.(36) θα μας δώσει μαγνητική λύση, $\pm M_0 \neq 0$, αν $dF(M)/dM > 1$, δηλαδή αν

$$In(E_F(0)) > 1. \quad (38)$$

Η Εξ.(38) διατυπώνει το κριτήριο για να έχουμε πόλωση σπιν στα ηλεκτρόνια των ενεργειακών ζωνών κρυστάλλου στο απόλυτο μηδέν (κριτήριο Stoner)



Σχήμα 7. Γραφική επίλυση της Εξ.(36)

Το κριτήριο του Stoner απαιτεί να έχουμε μεγάλη πυκνότητα καταστάσεων στην ενέργεια Fermi αν στο σύστημα επιβάλλουμε εκφυλισμό των καταστάσεων σπιν. Κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί σε μεταβατικά μέταλλα (στενές ζώνες d δίνουν μεγάλη πυκνότητα καταστάσεων) και όχι σε απλά μέταλλα ή σε ημιαγωγούς/μονωτές. Λεπτομερείς υπολογισμοί έδειξαν ότι το κριτήριο του Stoner ικανοποιείται μόνο για Fe, Co, Ni και για κανένα μέταλλο $4d$ ή $5d$. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό διότι οι κυματοσυναρτήσεις $4d$ και $5d$ έχουν μεγαλύτερη χωρική έκταση συγκριτικά με τις $3d$ με αποτέλεσμα, λόγω της μεγαλύτερης αλληλοεπικάλυψης, οι ζώνες $4d$ και $5d$ να είναι ευρύτερες και να δίνουν μικρότερες πυκνότητες καταστάσεων απ' ότι οι $3d$. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το γεγονός ότι τα μέταλλα Fe, Co, Ni

είναι τα μόνα σιδηρομαγνητικά. Έχουν μαγνητικές ροπές 2.2, 1.6, 0.6 μ_B /άτομο στο απόλυτο μηδέν και θερμοκρασίες Curie 1043, 1388, 627 K, αντίστοιχα. Τα μέταλλα των σπάνιων γαιών έχουν ακόμη στενότερες ζώνες, που απορρέουν από τις καταστάσεις f , και το κριτήριο Stoner ικανοποιείται και για τέτοια μέταλλα. Λόγω όμως της πολύ μικρής χωρικής έκτασης των κυματοσυναρτήσεων f , η αλληλεπίδραση μαγνητικών ροπών γειτονικών ατόμων είναι ασθενής με αποτέλεσμα να έχουμε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες Curie (Gd: 292 K, Dy: 88 K). Τονίζουμε ότι ο σιδηρομαγνητισμός είναι συλλογικό φαινόμενο και απαιτεί τον παράλληλο προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών των ατόμων. Μαγνητικές ροπές δημιουργούνται για παράδειγμα και από εντοπισμένες καταστάσεις ιόντων, βάσει των κανόνων του Hund. Αν όμως δεν υπάρχει αλληλεπίδραση τέτοιων μαγνητικών ροπών, λόγω του ισχυρού εντοπισμού των καταστάσεων, το σύστημα συμπεριφέρεται ως παραμαγνητικό και όχι ως σιδηρομαγνητικό. Γίνεται επομένως σαφές ότι στα μέταλλα Fe, Co, Ni οι καταστάσεις $3d$ είναι επαρκώς εντοπισμένες ώστε να είναι πολωμένες λόγω του κριτηρίου Stoner και ταυτόχρονα επαρκώς απεντοπισμένες ώστε να έχουμε σιδηρομαγνητισμό με σχετικά υψηλές θερμοκρασίες Curie. Τέλος πρέπει να σημειώσουμε ότι το κριτήριο του Stoner δεν μπορεί να προβλέψει μορφές μαγνητικής τάξης όπως ο αντισιδηρομαγνητισμός (π.χ. στο χρώμιο) ή ακόμη και πιο πολύπλοκες (σιδηριμαγνητισμός, μη συγγραμμικές μαγνητικές διατάξεις, κλπ.).

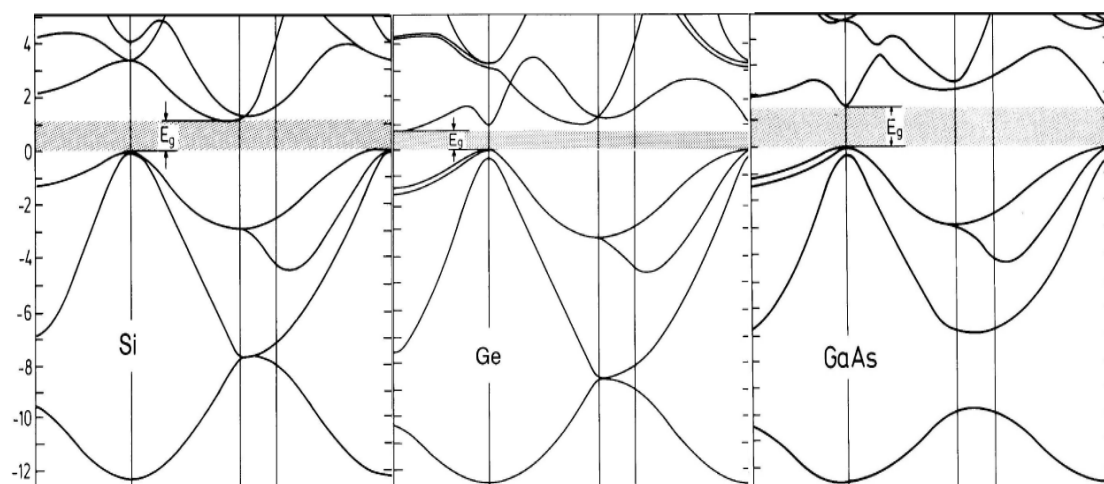
8. Ημιαγωγοί

Οι πιο συνηθισμένοι ημιαγωγοί είναι το πυρίτιο και το γερμάνιο, που έχουν δομή διαμαντιού, δηλαδή κρυσταλλικό πλέγμα fcc πλεγματοτικής σταθεράς a με βάση δυο ατόμων στα σημεία $a(0,0,0)$ και $\tau = a(1/4, 1/4, 1/4)$. Όπως προκύπτει από αριθμητικούς υπολογισμούς ενεργειακών ζωνών για ημιαγωγούς δομής διαμαντιού (Si, Ge) ή σφαλερίτη (GaAs), τα ακρότατα των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας εμφανίζονται είτε στο κέντρο Γ της 1^{ης} ΖΒ ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) είτε κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας ΓΧ και ΓΛ. Επομένως, η πλέον ενδιαφέρουσα πληροφορία μπορεί να εξαχθεί από το διάγραμμα της σχέσης διασποράς κατά μήκος αυτών των διευθύνσεων, όπως φαίνεται στο σχήμα 8. Η κλίμακα των ενεργειών έχει επιλεγεί έτσι ώστε η κορυφή της ζώνης σθένους να αντιστοιχεί στο μηδέν, ενώ οι ενεργειακές ζώνες είναι ίδιες και για τις δυο κατευθύνσεις σπιν (οι ημιαγωγοί αυτοί είναι μη μαγνητικά υλικά).

Ας αναλύσουμε τη δομή ενεργειακών ζωνών στον κρύσταλλο του πυριτίου. Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν ιδιοκαταστάσεις ηλεκτρονίων με ενέργεια μεταξύ 0 και 1.1 eV περίπου, και αυτό ισχύει για όλα τα σημεία εντός της $1^{η}$ ΖΒ και όχι μόνον κατά μήκος των γραμμών συμμετρίας που παρουσιάζονται στο διάγραμμα. Η περιοχή αυτή ενέργειας είναι το απόλυτο ενεργειακό χάσμα του Si. Η ηλεκτρονική δομή του ατόμου του Si είναι: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Από τα 14 ηλεκτρόνια του ατόμου, τα 10 που ανήκουν σε εσωτερικούς φλοιούς κατανέμονται σε αντίστοιχες χαμηλής ενέργειας και μικρού ενεργειακού εύρους ζώνες του κρυστάλλου που δεν παρουσιάζονται στο σχήμα 8. Τα υπόλοιπα 4 ηλεκτρόνια ανά άτομο κατανέμονται στις ζώνες του σχήματος. Γνωρίζουμε ότι την κάθε ενεργειακή ζώνη απαρτίζουν, για δεδομένο σπιν, N ιδιοκαταστάσεις που αντιστοιχούν στα N σημεία της ζώνης Brillouin, όπου N ο αριθμός των θεμελιωδών κυψελίδων του κρυστάλλου. Επομένως, το σύνολο των ιδιοκαταστάσεων ενός ηλεκτρονίου, ανά σπιν, στις τέσσερις ζώνες σθένους ισούται με $4N$. Δηλαδή, ο συνολικός αριθμός ιδιοκαταστάσεων, και για τις δυο κατευθύνσεις σπιν, στις ζώνες σθένους ισούται με $8N$, ακριβώς όσο και ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους στο δεδομένο κρύσταλλο [$(N$ θεμελιώδεις κυψελίδες fcc) $\times$ (2 άτομα Si ανά θεμελιώδη κυψελίδα fcc) $\times$ (4 ηλεκτρόνια ανά άτομο Si)]. Στο απόλυτο μηδέν οι ζώνες σθένους του Si είναι πλήρως κατειλημμένες και οι ζώνες αγωγιμότητας εντελώς άδειες.

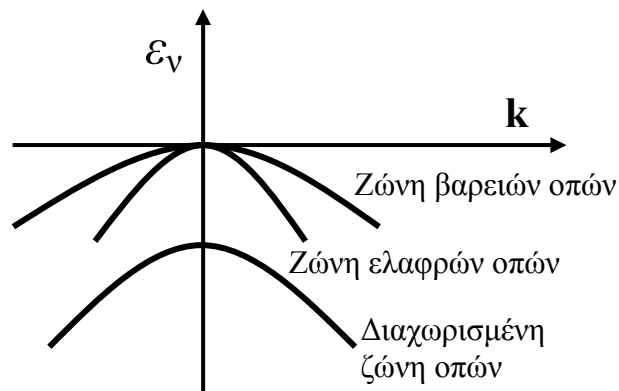
Από τα ατομικά τροχιακά $3s$ του πυριτίου μπορούμε να κατασκευάσουμε κυματοσυναρτήσεις Bloch $\Psi_{\mathbf{k}(3s)}^0$ και $\Psi_{\mathbf{k}(3s)}^\tau$ για καθένα από τα δυο άτομα της μοναδιαίας κυψελίδας. Αναγωγή της αναπαράστασης που βασίζεται σε γραμμικό συνδυασμό των δυο αυτών κυματοσυναρτήσεων για κάποιο $\mathbf{k}$ θα μας πει πώς προβάλλονται οι καταστάσεις $3s$ στις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της ομάδας συμμετρίας του $\mathbf{k}$. Για $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, στην αναγωγή υπεισέρχονται οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις Γ_1 και Γ_2' . Η συνάρτηση βάσης για την αναπαράσταση Γ_1 είναι το δεσμικό τροχιακό $\Psi_{\mathbf{0}(3s)}^0 + \Psi_{\mathbf{0}(3s)}^\tau$ και για τη Γ_2' το αντιδεσμικό τροχιακό $\Psi_{\mathbf{0}(3s)}^0 - \Psi_{\mathbf{0}(3s)}^\tau$. Από τα τροχιακά $3p$ του πυριτίου προκύπτουν συνολικά έξι κυματοσυναρτήσεις. Για $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ αυτές προβάλλονται στις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις Γ_{15} και $\Gamma_{25'}$, με συναρτήσεις βάσης $\Psi_{\mathbf{0}(3p)}^0 + \Psi_{\mathbf{0}(3p)}^\tau$ και $\Psi_{\mathbf{0}(3p)}^0 - \Psi_{\mathbf{0}(3p)}^\tau$. Βλέπουμε λοιπόν ότι, επειδή η δομή του διαμαντιού χαρακτηρίζεται

από μη σύμμορφη ομάδα χώρου, οι καταστάσεις s και p προβάλλονται στο σημείο Γ όχι μόνο στις αναπαραστάσεις Γ_1 και Γ_{15} , αλλά επίσης στις $\Gamma_{2'}$ και $\Gamma_{25'}$.



Σχήμα 8. Ενεργειακές ζώνες Si, Ge, GaAs.

Βλέπουμε στο σχήμα 8 ότι, σ' όλες τις περιπτώσεις, η κορυφή της ζώνης σθένους εμφανίζεται στο κέντρο της 1^{ης} ΖΒ (σημείο Γ). Εξετάζοντας με λεπτομέρεια τις τρεις ενεργειακά υψηλότερες από τις τέσσερις συνολικά ζώνες σθένους, παρατηρούμε ότι οι δυο είναι εκφυλισμένες στο σημείο Γ ενώ η τρίτη βρίσκεται λίγο χαμηλότερα ενεργειακά (στην περίπτωση του Si δεν διακρίνεται στο σχήμα ο διαχωρισμός των δυο ανωτέρων ζωνών σθένους κατά τις διευθύνσεις ΓX και ΓL). Το γεγονός ότι έχουμε τετραπλό και διπλό εκφυλισμό στο σημείο Γ , και όχι εξαπλό όπως θα ανέμενε κανείς από την προβολή των καταστάσεων p λαμβάνοντας υπόψη και τον εκφυλισμό σπιν, οφείλεται στην αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς. Πράγματι, οι μετασχηματισμοί συμμετρίας χωρικών συντεταγμένων και συγχρόνως συντεταγμένων σπιν συνιστούν τις λεγόμενες διπλές ομάδες, και επομένως ο εκφυλισμός των καταστάσεων παρουσία αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς δικαιολογείται αν αναλύσουμε τις καταστάσεις στις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της κατάλληλης διπλής ομάδας. Κοντά στο σημείο Γ , η μορφή και συνεπώς η καμπυλότητα των ζωνών εξαρτώνται από τη διεύθυνση που ακολουθούμε στον αντίστροφο χώρο.



Σχήμα 9. Ενεργειακές ζώνες ημιαγωγών κοντά στην κορυφή της ζώνης σθένους

Από τις δυο εκφυλισμένες στο σημείο Γ ζώνες, εκείνη που έχει τη μικρότερη καμπυλότητα και συνεπώς μεγαλύτερη ενεργή μάζα αναφέρεται ως *ζώνη βαρειών οπών* (δείκτης hh από το “heavy hole”). Η άλλη ενεργειακή ζώνη έχει μεγαλύτερη καμπυλότητα και ονομάζεται *ζώνη ελαφρών οπών* (δείκτης lh από το “light hole”). Η ενεργή μάζα των ελαφρειών οπών είναι τυπικά το ένα δέκατο της μάζας του ηλεκτρονίου. Η τρίτη ζώνη που βρίσκεται λίγο χαμηλότερα ενεργειακά λέγεται *διαχωρισμένη ζώνη οπών* (δείκτης soh από το “split-off hole”). Οι ζώνες αυτές φαίνονται σχηματικά στο σχήμα 9.

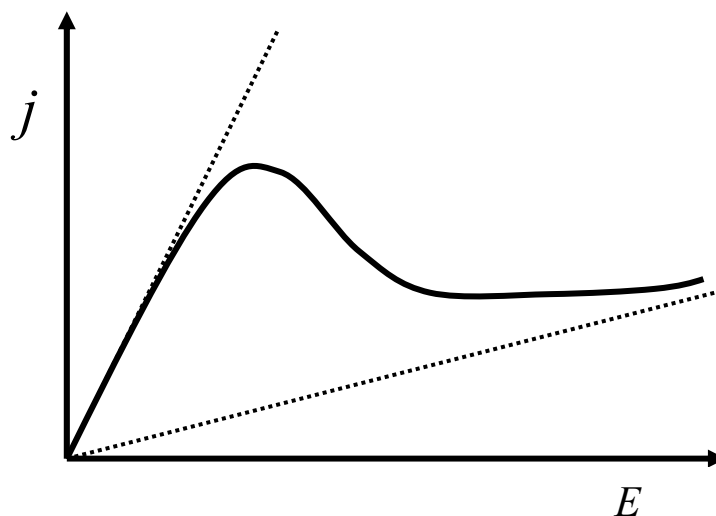
Ας συζητήσουμε τώρα τη ζώνη αγωγιμότητας, κοντά στο ενεργειακό χάσμα. Όπως βλέπουμε στα παραδείγματα του σχήματος 8, ενώ η κορυφή της ζώνης σθένους βρίσκεται πάντα στο σημείο Γ , ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας μπορεί να βρίσκεται σε άλλο σημείο (π.χ. στο σημείο X). Στο σημείο Γ , η καμπυλότητα των ζωνών αγωγιμότητας είναι σχετικά μεγάλη και συνεπώς η ενεργή μάζα είναι μικρή. Ημιαγωγοί στους οποίους οι ακμές των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας εμφανίζονται στο ίδιο σημείο της ζώνης Brillouin ονομάζονται ημιαγωγοί *άμεσου χάσματος* (π.χ. Si, Ge, GaP), ενώ σε αντίθετη περίπτωση ονομάζονται ημιαγωγοί *έμμεσου χάσματος* (π.χ. GaAs, InP, ZnSe). Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στο κύριο και σε άλλα δευτερεύοντα ελάχιστα της ζώνης αγωγιμότητας είναι επίσης μια πολύ σημαντική παράμετρος, ιδιαίτερα σε φαινόμενα μεταφοράς. Για παράδειγμα, ένα ηλεκτρόνιο στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας του GaAs βρίσκεται στην κοιλάδα περί το σημείο Γ . Κατά μια διαδικασία μεταφοράς, το ηλεκτρόνιο αυτό επιταχύνεται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Η πιθανότητα να δραπετεύσει από την κοιλάδα περί το σημείο Γ μεταβαίνοντας σε μια άλλη δευτερεύουσα κοιλάδα, π.χ. περί το

σημείο X ή L, μειώνεται εκθετικά με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των καταστάσεων που ενέχονται σ' αυτή τη διαδικασία. Η καμπυλότητα όμως των ζωνών, και συνεπακόλουθα η ενεργή μάζα, στα διάφορα ελάχιστα μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική. Για παράδειγμα, στο GaAs η ενεργή μάζα στο σημείο X είναι περίπου πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτή στο σημείο Γ. Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο που διεγείρεται από το Γ στο X κερδίζει μεν ενέργεια αλλά ταυτόχρονα μειώνεται η ευκινησία του ($\mu_X \ll \mu_\Gamma$), γεγονός που συνεπάγεται αρνητική διαφορική αγωγιμότητα. Πράγματι, έχει παρατηρηθεί ότι αν στα άκρα ενός ημιαγωγού GaAs εφαρμοστεί συνεχής τάση μεγαλύτερη από κάποιο όριο (που αντιστοιχεί σε ένταση ηλεκτρικού πεδίου $\cong 3.3 \text{ kV cm}^{-1}$) η αγωγιμότητα ελαττώνεται όσο αυξάνουμε την τάση. Αυτό είναι το γνωστό φαινόμενο Gunn που ερμηνεύεται ως εξής: Θεωρούμε ότι η πυκνότητα ρεύματος που οφείλεται στα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας είναι το άθροισμα των συνεισφορών των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στην κύρια (Γ) και σε μια δευτερεύουσα (δ) κοιλάδα

$$j = (n_\Gamma \mu_\Gamma + n_\delta \mu_\delta) e E . \quad (39)$$

Αν υποθέσουμε ότι ο συνολικός αριθμός φορέων είναι σταθερός για δεδομένη θερμοκρασία, και είναι ανεξάρτητος του εφαρμοζόμενου πεδίου ($n_\Gamma + n_\delta = \text{const.} \Rightarrow dn_\Gamma/dE = -dn_\delta/dE$) έχουμε

$$dj/dE = (n_\Gamma \mu_\Gamma + n_\delta \mu_\delta) e - (\mu_\Gamma - \mu_\delta) e E dn_\delta/dE . \quad (40)$$



Σχήμα 10. Αρνητική διαφορική αγωγιμότητα.

Όταν έχουμε πολύ υψηλά πεδία, η πιθανότητα να διεγερθούν ηλεκτρόνια από την κύρια στη δευτερεύουσα κοιλάδα, παίρνοντας την απαραίτητη ενέργεια και ορμή ύστερα από επιτάχυνση λόγω του πεδίου και σκέδαση με κάποιο φωνόνιο, αυξάνεται έναντι της πιθανότητας να συμβεί η αντίστροφη διαδικασία όσο αυξάνουμε το πεδίο. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του πληθυσμού της δευτερεύουσας κοιλάδας αυξανόμενου του πεδίου, δηλαδή $dn_s/dE > 0$. Έτσι, ο δεύτερος όρος στην Εξ.(40) μπορεί να επικρατήσει του πρώτου και να έχουμε $dj/dE < 0$ (βλ. σχήμα 10).

Συνήθως στους ημιαγωγούς ενδιαφερόμαστε για ενεργειακές καταστάσεις γύρω από την κορυφή της ζώνης σθένους και τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Κοντά σε αυτά τα ακρότατα, $E_0 = \varepsilon_v(\mathbf{k}_0)$, μπορούμε να κάνουμε ένα ανάπτυγμα της σχέσης διασποράς κατά Taylor μέχρι δεύτερη τάξη, οπότε έχουμε

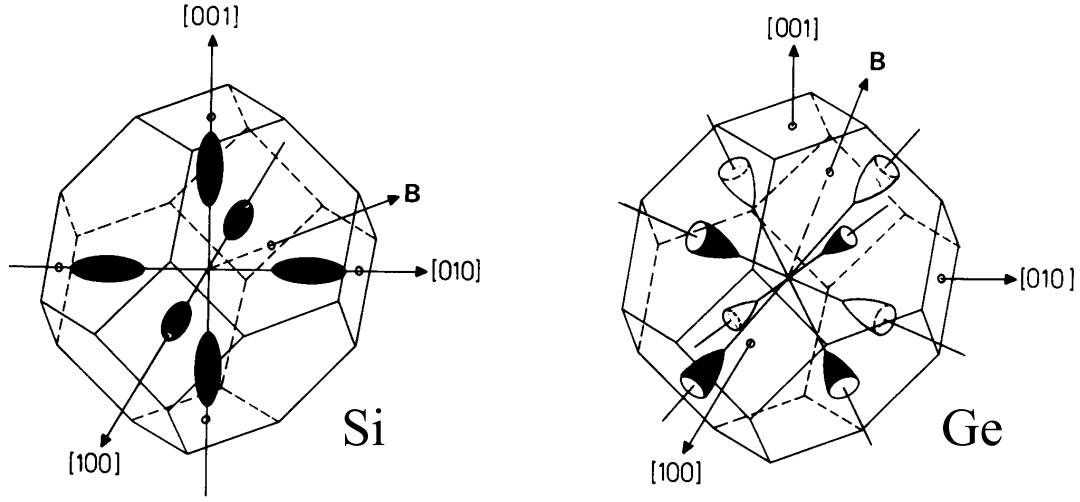
$$\begin{aligned} \varepsilon_v(\mathbf{k}) &\cong \varepsilon_v(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=x,y,z} \left. \frac{\partial^2 \varepsilon_v(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\mathbf{k}_0} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}) \\ &\cong E_0 + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=x,y,z} [\mathbf{m}^*]_{ij}^{-1} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}) \quad , \end{aligned} \quad (41)$$

όπου $\mathbf{m}^*$ είναι ο τανυστής ενεργής μάζας. Εισάγοντας τις συντεταγμένες k_1, k_2, k_3 του κυματανύσματος ως προς το σημείο $\mathbf{k}_0$ του ακροτάτου και κατά τις διευθύνσεις των κυρίων αξόνων του τανυστή ενεργής μάζας, επειδή ο τανυστής ενεργής μάζας είναι διαγώνιος σ' αυτό το σύστημα συντεταγμένων, η Εξ.(41) γράφεται

$$\varepsilon_v(\mathbf{k}) - E_0 \cong Ak_1^2 + Bk_2^2 + Ck_3^2 \quad , \quad (42)$$

όπου A, B, C είναι σταθερές. Για κυβικούς κρυστάλλους όπως το Si, Ge, GaAs, τουλάχιστον δυο από τις σταθερές είναι ίσες μεταξύ τους λόγω συμμετρίας. Έτσι οι επιφάνειες σταθερής ενέργειας $\varepsilon_v(\mathbf{k}) = E$ είναι σφαιρικές ($A = B = C$) ή ελλειψοειδείς εκ περιστροφής ($A \neq B = C$). Οι επιφάνειες σταθερής ενέργειας κοντά στην κορυφή της ζώνης σθένους (περί το σημείο Γ) είναι σ' όλες τις περιπτώσεις σφαιρικές. Κοντά στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, έχουμε σφαιρικές

επιφάνειες σταθερής ενέργειας στην περίπτωση του GaAs, ενώ ελλειψοειδείς εκ περιστροφής στις περιπτώσεις των Si, Ge, όπως φαίνεται στο σχήμα 11.



Σχήμα 11. Επιφάνειες σταθερής ενέργειας κοντά στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας, για Si, Ge, GaAs.

Για το GaAs το σύστημα συντεταγμένων k_x, k_y, k_z είναι ένα σύστημα κυρίων αξόνων. Επί πλέον, λόγω της σφαιρικότητας των επιφανειών σταθερής ενέργειας, ο τανυστής ενεργής μάζας εκφυλίζεται σε βαθμωτό μέγεθος (m_e^*). Η περιγραφή των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας σε Si, Ge είναι λίγο πιο πολύπλοκη. Για κάθε ελλειψοειδή επιφάνεια σταθερής ενέργειας μπορούμε πάντα να ορίσουμε ένα σύστημα κυρίων αξόνων k_1, k_2, k_3 , όπου k_1 είναι ο άξονας ανάπτυξης του ελλειψοειδούς (στο Ge αυτός διευθύνεται κατά την $[111]$), και να γράψουμε τη σχέση διασποράς στην περιοχή του ακρότατου

$$\varepsilon_{c1}(\vec{k}) - E_c \cong Ak_1^2 + B(k_2^2 + k_3^2) \quad (43)$$

Σ' αυτό το σύστημα συντεταγμένων, ο τανυστής ενεργής μάζας είναι διαγώνιος με στοιχεία $m_{11}^* = \hbar^2/2A$, $m_{22}^* = m_{33}^* = \hbar^2/2B$. Επειδή η ενεργή μάζα m_{11}^* αντιστοιχεί στη διεύθυνση του άξονα ανάπτυξης του ελλειψοειδούς, λέγεται *διαμήκης ενεργή μάζα* (δείκτης 1 από το “longitudinal”), ενώ η ενεργή μάζα $m_{22}^* = m_{33}^*$ που αντιστοιχεί

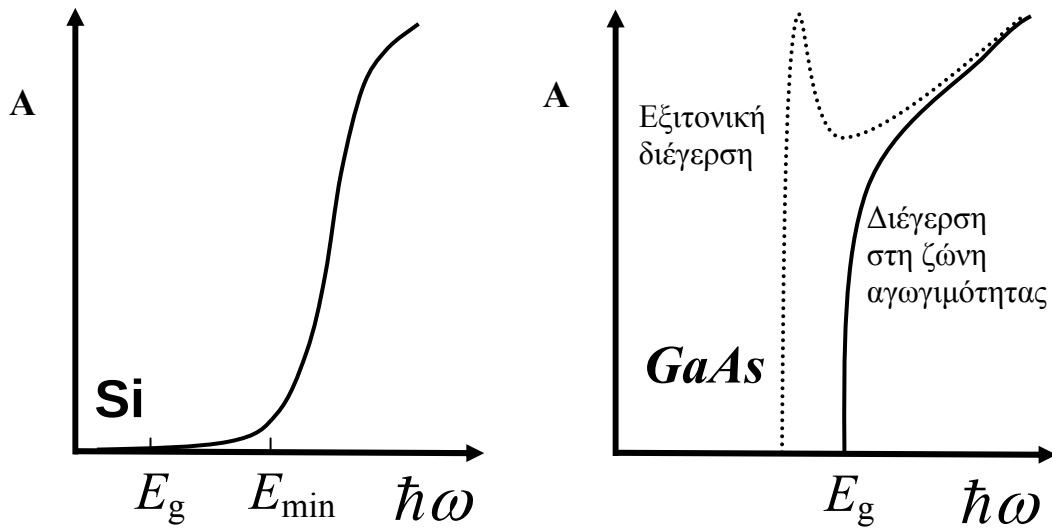
σε διεύθυνση κάθετη στον άξονα ανάπτυξης του ελλειψοειδούς λέγεται *εγκάρσια ενεργή μάζα* (δείκτης t από το “transverse”). Ο λόγος των ενεργών μαζών m_l^*/m_l^* προσδιορίζεται από το σχήμα της ελλειψοειδούς επιφάνειας σταθερής ενέργειας. Εύκολα βρίσκουμε ότι ισούται με το τετράγωνο του λόγου του άξονα ανάπτυξης προς τον εγκάρσιο άξονα του ελλειψοειδούς. Όπως φαίνεται στο σχήμα 11, για Si και Ge έχουμε $m_l^* > m_t^*$. Οι τιμές για τις διάφορες ενεργές μάζες που χαρακτηρίζουν τους ημιαγωγούς που συζητούμε βρίσκονται συγκεντρωμένες στον πίνακα 1. Τέλος ας σημειωθεί ότι όλες οι ενεργές μάζες που εισαγάγαμε είναι παράμετροι του ημιαγωγού που μετρούνται απ’ ευθείας με πειράματα κυκλοτρονικού συντονισμού.

Ενεργή μάζα	Si	Ge	GaAs
m_l^*	0.916	1.588	-
m_t^*	0.191	0.082	-
m_e^*	-	-	0.067
m_{hh}^*	0.537	0.347	0.510
m_{lh}^*	0.153	0.043	0.082
m_{soh}^*	0.234	0.077	0.154

Πίνακας 1. Ενεργές μάζες ηλεκτρονίων και οπών (σε μονάδες μάζας ηλεκτρονίου) για Si, Ge, GaAs σε 4 °K.

Η σημαντικότερη οπτική παράμετρος ενός ημιαγωγού είναι το μέγεθος του απολύτου χάσματος. Φωτόνια με ενέργειες μικρότερες αυτού του μεγέθους δεν μπορούν να απορροφηθούν. Αν θέλουμε να έχουμε έναν πομπό ή απορροφητή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, πρέπει να βρούμε έναν ημιαγωγό με το κατάλληλο χάσμα. Σε θερμοκρασία δωματίου, $E_g(\text{Si}) \cong 1.1 \text{ eV}$, $E_g(\text{Ge}) \cong 0.7 \text{ eV}$ και $E_g(\text{GaAs}) \cong 1.4 \text{ eV}$. Επειδή η ορμή των εκπεμπόμενων ή απορροφούμενων φωτονίων είναι συνήθως αμελητέα σε σχέση με τις διαστάσεις της $1^{ης}$ ZB, η διατήρηση της ορμής επιβάλλει η οπτική μετάβαση να είναι κατακόρυφη. Δηλαδή, το άλμα ενός ηλεκτρονίου που διεγείρεται με

ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία γίνεται μεταξύ καταστάσεων που αντιστοιχούν στο ίδιο κυματάνυσμα της $1^{ηs}$ ΖΒ. Στους ημιαγωγούς με άμεσο χάσμα, όπως το GaAs, το κατώφλι $E_{\min}$ της ηλεκτρονικής οπτικής απορρόφησης ισούται με E_g . Αντίθετα, για τους ημιαγωγούς εμμέσου χάσματος, όπως το Si, $E_0 > E_g$. Για παράδειγμα, στο Si έχουμε $E_g \cong 1.1 \text{ eV}$, ενώ $E_{\min} \cong 3 \text{ eV}$. Η “ουρά” αυτή της πολύ χαμηλής απορρόφησης που φαίνεται στο σχήμα 12, σε μια περιοχή που θα περίμενε κανείς να είναι μηδέν, οφείλεται σε διαδικασίες όπου κατά την απορρόφηση του φωτονίου δεν διεγείρεται μόνο ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας, αλλά ταυτόχρονα εκπέμπεται ή απορροφάται και ένα φωνόνιο. Η διατήρηση της κρυσταλλικής ορμής στην περίπτωση αυτή έχει τη μορφή $\mathbf{k}_i \cong \mathbf{k}_f \pm \mathbf{k}_{\text{φων}}$, όπου $\mathbf{k}_{\text{φων}}$ είναι η ορμή του φωνονίου και $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$ είναι η αρχική και η τελική ορμή του ηλεκτρονίου. Συνεπώς, η συμμετοχή του φωνονίου επιτρέπει στη μετάβαση να μην είναι κατακόρυφη και επομένως να λαμβάνει χώρα για κάθε συχνότητα τέτοια ώστε $\hbar\omega \geq E_g$, αφού η ενέργεια του φωνονίου $\hbar\omega_{\text{φων}}$ είναι αμελητέα σε σχέση με το E_g . Η πιθανότητα όμως να απορροφηθεί ή να εκπεμφθεί και ένα φωνόνιο κατά τη διαδικασία της φωτοδιέγερσης του ηλεκτρονίου είναι πολύ μικρή, γι’ αυτό και η τιμή του συντελεστή απορρόφησης στην περιοχή $E_g \leq \hbar\omega \leq E_{\min}$ είναι πολύ μικρότερη από αυτήν της περιοχής $E_{\min} \leq \hbar\omega$, όπου η απορρόφηση δεν χρειάζεται την εμπλοκή φωνονίου. Συνεπώς, ημιαγωγοί με έμμεσο χάσμα δεν είναι κατάλληλοι για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Είναι επίσης δυνατόν, κατά την απορρόφηση φωτονίου, το διεγερόμενο ηλεκτρόνιο να μη μεταβεί σε κάποια κατάσταση Bloch της ζώνης αγωγιμότητας, αλλά να δημιουργήσει μια δέσμια κατάσταση με την εναπομένονσα στη ζώνη σθένους οπή. Η δέσμια αυτή κατάσταση ηλεκτρονίου-οπής, που ονομάζεται *εξιτόνιο*, αντιστοιχεί σε ενέργεια μέσα στο χάσμα και είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση κορυφής (ή και κορυφών) απορρόφησης κάτω από το κατώφλι απορρόφησης, όπως φαίνεται στο σχήμα 12. Τα εξιτόνια στους ημιαγωγούς έχουν μικρή ενέργεια σύνδεσης (*εξιτόνια Mott-Wannier*). Έτσι, οι εξιτονικές κορυφές απορρόφησης παρατηρούνται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, για να μη γίνει θερμική διάσπαση του εξιτονίου.



Σχήμα 12. Συντελεστής οπτικής απορρόφησης σε Si και GaAs.

Σύμφωνα με την εικόνα του χημικού δεσμού, μεταξύ ατόμων π.χ. σε κρύσταλλο Si έχουμε ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς που οφείλονται στην αλληλοεπικάλυψη υβριδικών τροχιακών sp^3 που ανήκουν σε γειτονικά άτομα. Τα τροχιακά αυτά δημιουργούνται με διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη στιβάδα $3s$ στην $3p$ και σχηματισμό υβριδίων sp^3 με γραμμικούς συνδυασμούς των αντίστοιχων ατομικών τροχιακών

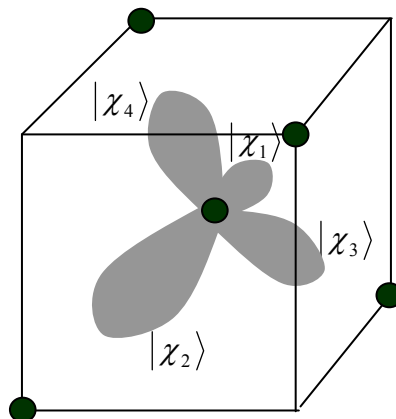
$$|\chi_1\rangle = 1/2(|\varphi_s\rangle + |\varphi_{p_x}\rangle + |\varphi_{p_y}\rangle + |\varphi_{p_z}\rangle),$$

$$|\chi_2\rangle = 1/2(|\varphi_s\rangle + |\varphi_{p_x}\rangle - |\varphi_{p_y}\rangle - |\varphi_{p_z}\rangle), \quad |\chi_3\rangle = 1/2(|\varphi_s\rangle - |\varphi_{p_x}\rangle + |\varphi_{p_y}\rangle - |\varphi_{p_z}\rangle), \quad \text{και}$$

$$|\chi_4\rangle = 1/2(|\varphi_s\rangle - |\varphi_{p_x}\rangle - |\varphi_{p_y}\rangle + |\varphi_{p_z}\rangle),$$

που έχουν διευθύνσεις $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ και $[\bar{1}\bar{1}1]$, αντίστοιχα. Αυτά τα ορθοκανονικά υβριδικά τροχιακά sp^3 που κατασκευάσαμε γύρω από κάθε άτομο κατευθύνονται προς όλα τα γειτονικά άτομα, όπως φαίνεται στο σχήμα 13.

Σχήμα 13. Σχηματική παράσταση υβριδικών τροχιακών sp^3 .



Ο σχηματισμός ενός δεσμού μεταξύ δυο πρώτων γειτόνων, α και β , μπορεί να περιγραφεί ξεκινώντας από τα δυο υβριδικά τους τροχιακά, $|\chi_{m\alpha}\rangle$ και $|\chi_{n\beta}\rangle$, που κατευθύνονται το ένα προς το άλλο. Αναζητούμε τις ιδιοσυναρτήσεις της χαμιλτονιανής, $\hat{H}$, των αλληλεπιδρώντων γειτόνων ως γραμμικό συνδυασμό των $|\chi_{m\alpha}\rangle$ και $|\chi_{n\beta}\rangle$

$$\hat{H}\{C_\alpha|\chi_{m\alpha}\rangle + C_\beta|\chi_{n\beta}\rangle\} = E\{C_\alpha|\chi_{m\alpha}\rangle + C_\beta|\chi_{n\beta}\rangle\}. \quad (44)$$

Δρώντας στα δυο μέλη της Εξ.(44) με $\langle\chi_{m\alpha}|$ και $\langle\chi_{n\beta}|$, λαμβάνουμε

$$\begin{aligned} C_\alpha(\varepsilon_\alpha - E) + C_\beta(V_2 - ES) &= 0 \\ C_\alpha(V_2^* - ES^*) + C_\beta(\varepsilon_\beta - E) &= 0 \quad , \end{aligned} \quad (45)$$

όπου $\varepsilon_\alpha \equiv \langle\chi_{m\alpha}|\hat{H}|\chi_{m\alpha}\rangle$, $\varepsilon_\beta \equiv \langle\chi_{n\beta}|\hat{H}|\chi_{n\beta}\rangle$, $S \equiv \langle\chi_{m\alpha}|\chi_{n\beta}\rangle$, $V_2 \equiv \langle\chi_{m\alpha}|\hat{H}|\chi_{n\beta}\rangle$.

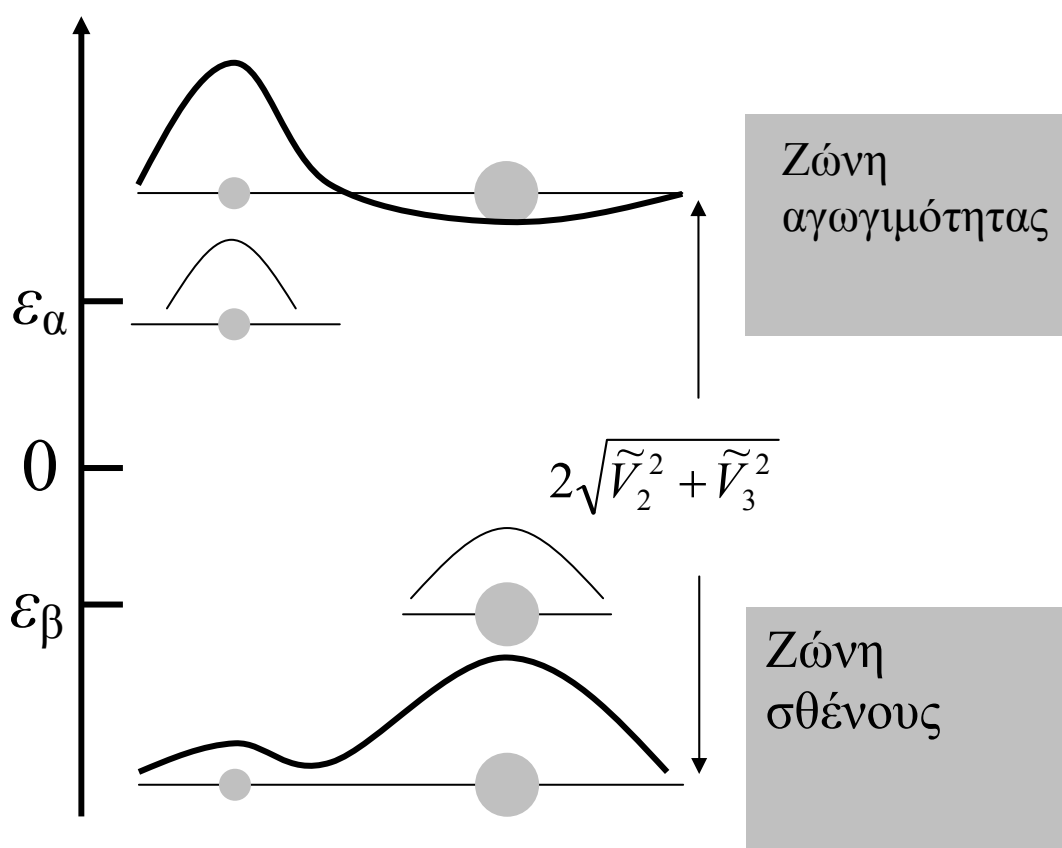
Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τροχιακά sp^3 είναι πραγματικές συναρτήσεις, επομένως τα ανωτέρω μεγέθη είναι πραγματικοί αριθμοί. Το γραμμικό σύστημα (45) έχει μη τετριμμένη λύση αν η ορίζουσα των συντελεστών των αγνώστων ισούται με μηδέν. Μετρώντας τις ενέργειες από τη στάθμη $(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta)/2$, βρίσκουμε για τις ενεργειακές στάθμες του ζεύγους των πρώτων γειτόνων τις τιμές

$$E = \frac{-V_2S \pm \sqrt{(V_2S)^2 + (1-S^2)(V_2^2 + V_3^2)}}{1-S^2}, \quad (46)$$

όπου θέσαμε $V_3 \equiv (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta)/2$. Η μορφή της Εξ.(46) μπορεί να απλουστευθεί περισσότερο αν εισαγάγουμε τις ποσότητες $\tilde{V}_2 \equiv V_2/(1-S^2)$ και $\tilde{V}_3 \equiv V_3/\sqrt{1-S^2}$, οπότε έχουμε

$$E = -\tilde{V}_2S \pm \sqrt{\tilde{V}_2^2 + \tilde{V}_3^2}. \quad (47)$$

Βλέπουμε δηλαδή ότι οι ιδιοκαταστάσεις του ζεύγους των πρώτων γειτόνων απέχουν μεταξύ τους ενεργειακά $2\sqrt{\tilde{V}_2^2 + \tilde{V}_3^2}$. Η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση λέγεται δεσμική και η υψηλότερη αντιδεσμική. Στη δεσμική κατάσταση το ηλεκτρονικό νέφος είναι περισσότερο συγκεντρωμένο προς το άτομο που αντιστοιχεί η μικρότερη των ενεργειών $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta$. Στην αντιδεσμική κατάσταση συμβαίνει το αντίθετο (βλ. σχήμα 14). Προφανώς σ' ένα δεσμό μεταξύ ίδιων ατόμων το ηλεκτρονικό νέφος κατανέμεται εξ' ίσου μεταξύ των δυο ατόμων (ομοιοπολικός δεσμός).



Σχήμα 14. Σχηματισμός ενεργειακών ζωνών από δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά.

Η σύζευξη γειτονικών μοριακών τροχιακών διαπλάτνει τη μοριακή δεσμική στάθμη σε ενεργειακή ζώνη. Το ίδιο συμβαίνει και στην αντιδεσμική μοριακή στάθμη, χωρίς να υπάρχει σημαντική σύζευξη μεταξύ δεσμικής και αντιδεσμικής ενεργειακής ζώνης λόγω μεγάλης ενεργειακής απόστασης σχετικά με το πλάτος τους. Το κατάλληλο της επιλογής των ατομικών υβριδικών τροχιακών sp^3 έγκειται στο ότι η

κατευθυντικότητά τους προς τα γειτονικά άτομα μεγιστοποιεί το ολοκλήρωμα $\tilde{V}_2$, γεγονός που μας επιτρέπει να αγνοήσουμε στη συνέχεια στοιχεία μήτρας μεταξύ δεσμικών και αντιδεσμικών καταστάσεων λόγω της μεγάλης ενεργειακής τους διαφοράς. Το ενεργειακό κέρδος λόγω αλληλοεπικάλυψης τροχιακών sp^3 σε τετραεδρικό σχηματισμό υπερκαλύπτει την απαιτούμενη ενέργεια διέγερσης των ηλεκτρονίων από τη στιβάδα $3s$ στην $3p$. Τα ηλεκτρόνια του κάθε δεσμού έχουν αντιπαράλληλο σπιν και καταλαμβάνουν τις δεσμικές καταστάσεις. Έτσι όλες οι δεσμικές καταστάσεις είναι κατειλημμένες και συνθέτουν τη ζώνη σθένους, ενώ οι αντιδεσμικές είναι μη κατειλημμένες και συνθέτουν τη ζώνη αγωγιμότητας. Τα δεσμικά ηλεκτρόνια τείνουν να τοποθετηθούν μερικώς στην περιοχή μεταξύ των ατόμων κατά τις διευθύνσεις $\langle 111 \rangle$.

Η ενεργειακή απόσταση δεσμικών-αντιδεσμικών καταστάσεων, και συνεπώς το ενεργειακό χάσμα, μειώνονται στην ομάδα IV-B του περιοδικού πίνακα καθώς κατεβαίνουμε από τον άνθρακα (διαμάντι) προς το μόλυβδο. Αυτό συμβαίνει κατά κύριο λόγο διότι οι διαστάσεις των ατόμων και οι αποστάσεις μεταξύ τους μεγαλώνουν, οπότε η αλληλεπίδραση $\tilde{V}_2$ μεταξύ υβριδικών τροχιακών γίνεται ασθενέστερη, ενώ προφανώς $\tilde{V}_3 = 0$. Έτσι, ενώ το διαμάντι είναι μονωτής με $E_g = 5.4 \text{ eV}$, το πυρίτιο και το γερμάνιο είναι ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα 1.1 eV και 0.7 eV , αντίστοιχα. Ο κασσίτερος βρίσκεται στο μεταίχμιο μετάλλου-ημιαγωγού, τόσο ως προς το ενεργειακό του χάσμα ($E_g \cong 0$), όσο και ως προς την κρυσταλλική δομή και τον τύπο του χημικού δεσμού. Πράγματι, για θερμοκρασία μικρότερη των 13.2°C εμφανίζεται με τετραεδρική δομή μια φάση που είναι γνωστή ως $\alpha\text{-Sn}$ ή γκρίζος κασσίτερος. Για θερμοκρασίες πάνω από 13.2°C αλλάζει σε μια νέα φάση, γνωστή ως $\beta\text{-Sn}$ ή λευκός κασσίτερος, που είναι ένα σύνθετο μέταλλο με τετραγωνική δομή. Ο μόλυβδος, τέλος, είναι ένα τυπικό μέταλλο.

Ο σχηματισμός υβριδίων sp^3 είναι σημαντικός για το χημικό δεσμό σε ημιαγωγούς τόσο αμιγών στοιχείων (π.χ. Si, Ge), όσο και σε σύνθετες ενώσεις τετραεδρικής δομής (π.χ. δομής σφαλερίτη), αρκεί τα άτομα στη θεμελιώδη κυψελίδα να έχουν συνολικά οκτώ εξωτερικά ηλεκτρόνια ώστε να συμπληρωθεί ακριβώς η ζώνη δεσμικών μοριακών τροχιακών (βλ. σχήμα 14). Τέτοιες ενώσεις είναι, για παράδειγμα, ημιαγωγικές ενώσεις με στοιχεία των ομάδων III-V, όπως InSb, InAs,

InP, GaP, GaAs, GaSb, AlSb. Εδώ, λόγω της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό, το ηλεκτρονικό νέφος είναι μετατοπισμένο προς το στοιχείο της ομάδας V και εμφανίζεται πολικότητα. Αντίστοιχα έχουμε ημιαγωγικές ενώσεις με στοιχεία των ομάδων II-VI, για παράδειγμα ZnS. Στην περίπτωση αυτή η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας, και κατά συνέπεια η πολικότητα, είναι μεγαλύτερη. Τέλος, ενώσεις των ομάδων I-VII (αλογονούχα αλκάλια) δημιουργούν τυπικό ετεροπολικό δεσμό. Σημειώνουμε βέβαια ότι τέτοιοι κρύσταλλοι έχουν δομή χλωριούχου νατρίου ή χλωριούχου καισίου και όχι τετραεδρική διάταξη. Καθώς η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεγαλώνει τα ενεργειακά χάσματα διευρύνονται, κυρίως λόγω της αύξησης της πολικότητας $\tilde{V}_3$ (για ενώσεις στοιχείων των οποίων οι ατομικοί αριθμοί δε διαφέρουν πολύ μπορούμε να θεωρήσουμε ότι σε πρώτη προσέγγιση το $\tilde{V}_2$ είναι σταθερό).

Όσο η θερμοκρασία χαμηλώνει, η συστολή του πλέγματος ισχυροποιεί τους κρυσταλλικούς δεσμούς και, επομένως, επέρχεται αύξηση του εύρους του ενεργειακού χάσματος. Αυτό ισχύει για τη συντριπτική πλειονότητα των ημιαγωγών, συμπεριλαμβανομένων των Si, Ge, GaAs. Η μεταβολή του εύρους του χάσματος ημιαγωγού με τη θερμοκρασία προσεγγίζεται ικανοποιητικά από την εμπειρική σχέση

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta) \quad (48)$$

όπου οι σταθερές α, β προσδιορίζονται με προσαρμογή σε πειραματικά αποτελέσματα.