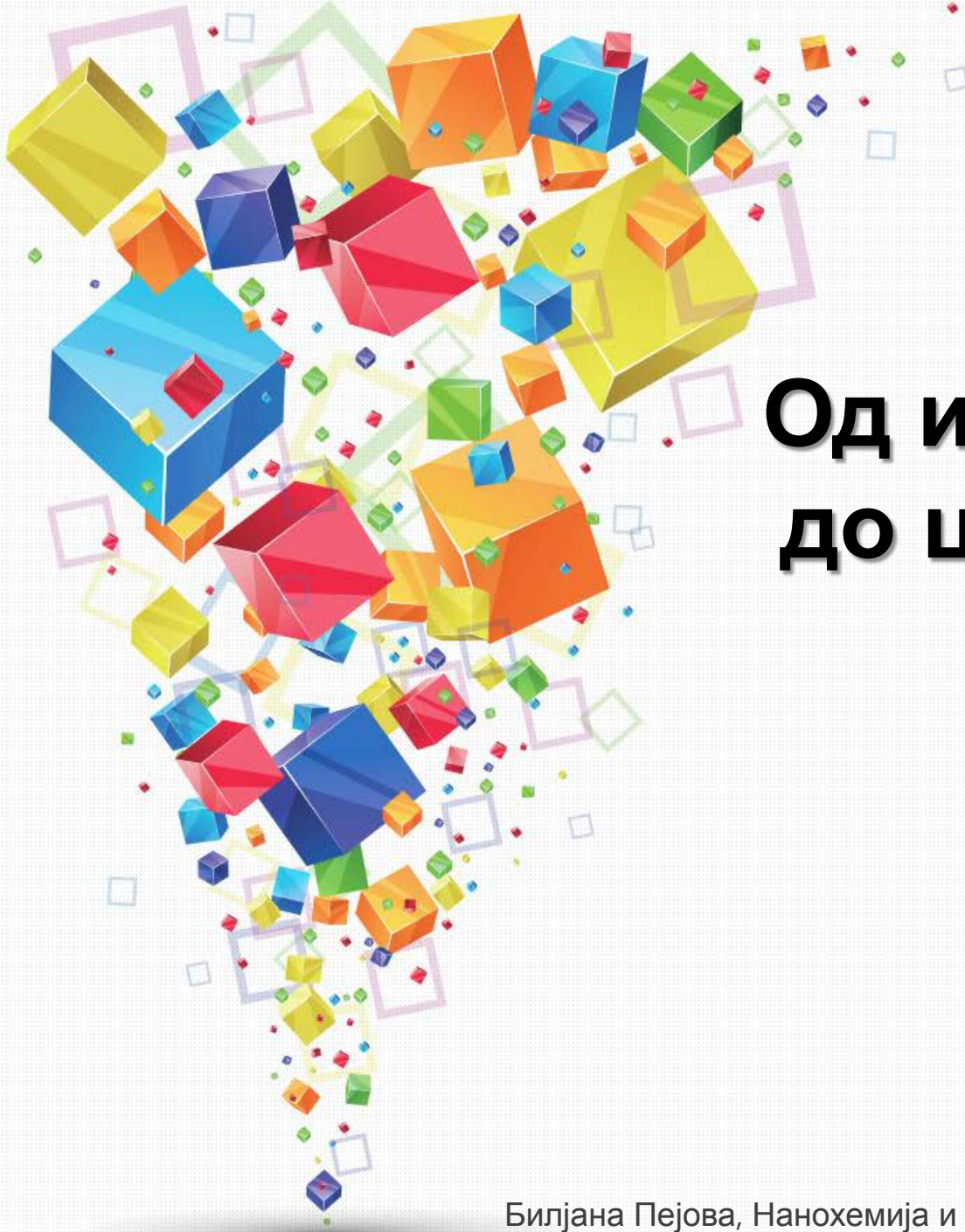




Од изолиран атом до цврста фаза и обратно

Глава 3

ЕЛЕКТРОНСКА СТРУКТУРА: ОД ИЗОЛИРАН АТОМ ДО ЦВРСТА ФАЗА И ОБРАТНО

Зошто е важно?

Ќе одговориме:

- ✓ Што се случува кога поминуваме од микро во наноскала
- ✓ Зошто се менуваат својствата на наноскала



Електронската енергетска структура на атомот:

директна последица на
браново-корпускуларната природа на електронот

Равенка на De Brolie:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

m_e - маса на електронот

v - брзина на електронот

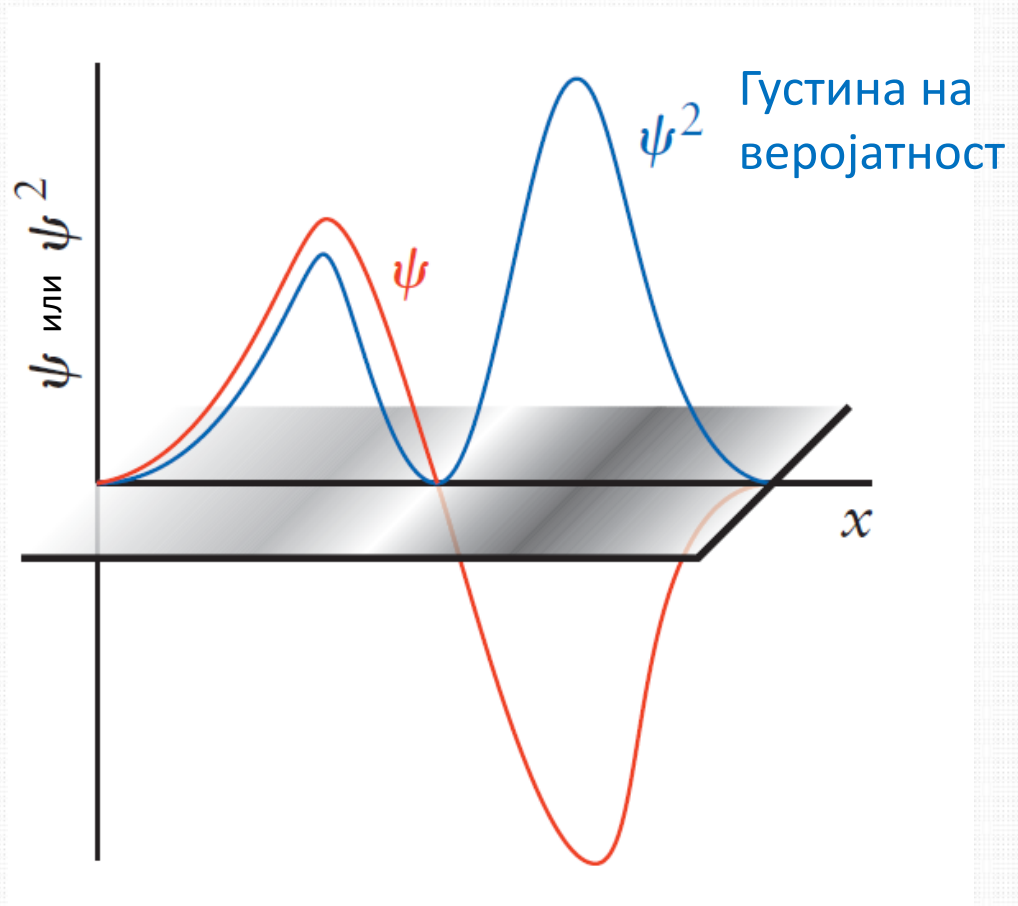
h - Планкова константа

λ - бранова должина



Интерпретација на брановата функција според Max Born

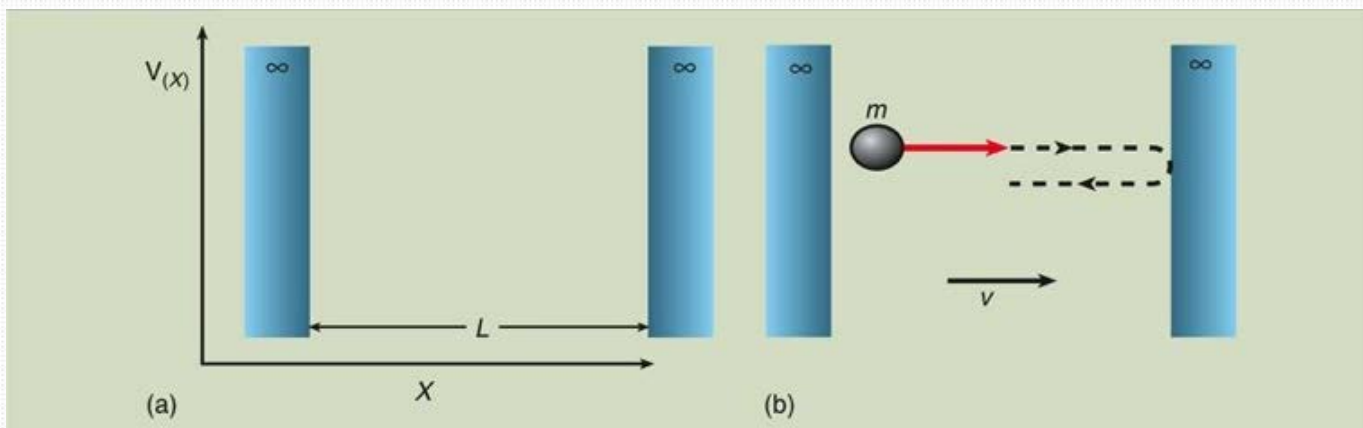
Веројатноста за наоѓање
на честичката (електронот)
во определен дел од просторот
е пропорционално со ψ^2 .



Во јазолот:

- ✓ $\psi^2 = 0$ (нема електронската густина)
- ✓ ψ поминува низ 0

Честичка во еднодимензионална кутија



Решението е од голема корист за разбирање
на многу својства на наночестичките!

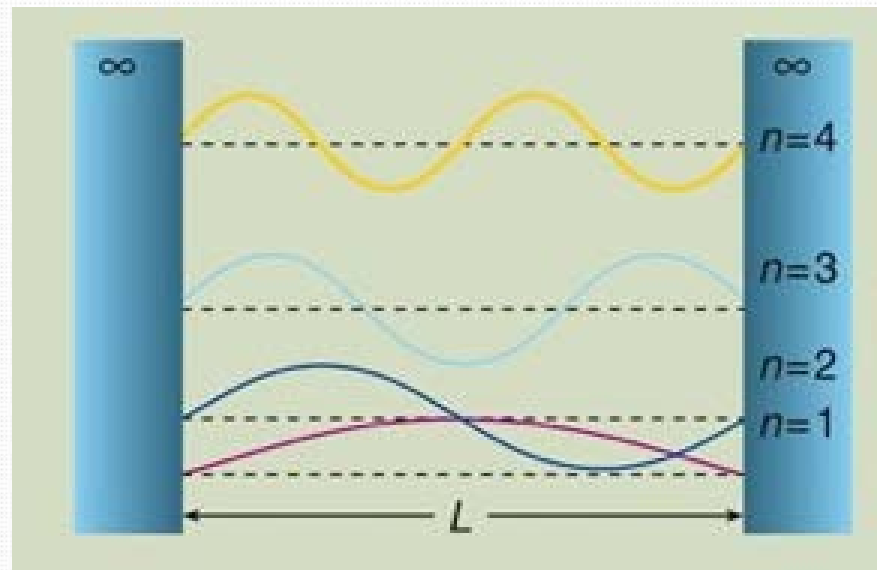
Честичка во еднодимензионална кутија

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x) \cdot \psi = E \cdot \psi$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

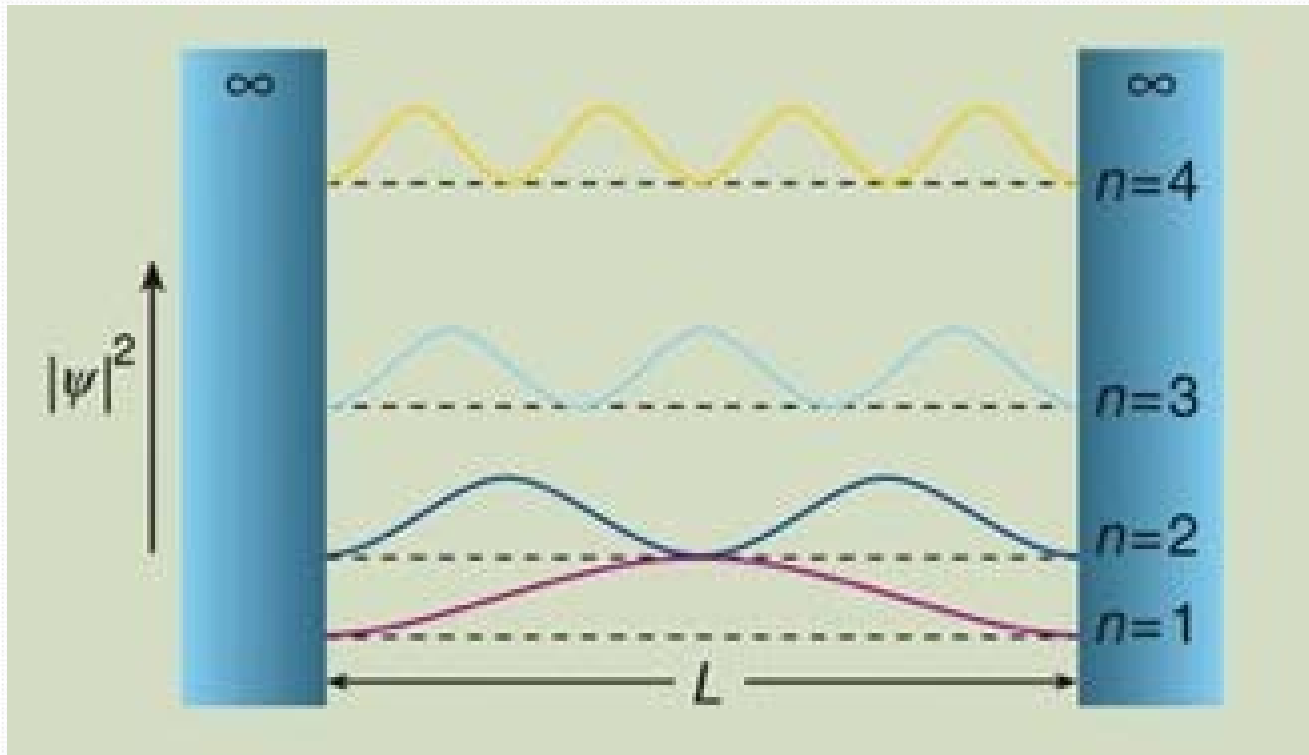
$$n = 1, 2, \dots$$

↑
главен
квантен број



Брановите функции за првите
четири стационарни состојби

Честичка во еднодимензионална кутија



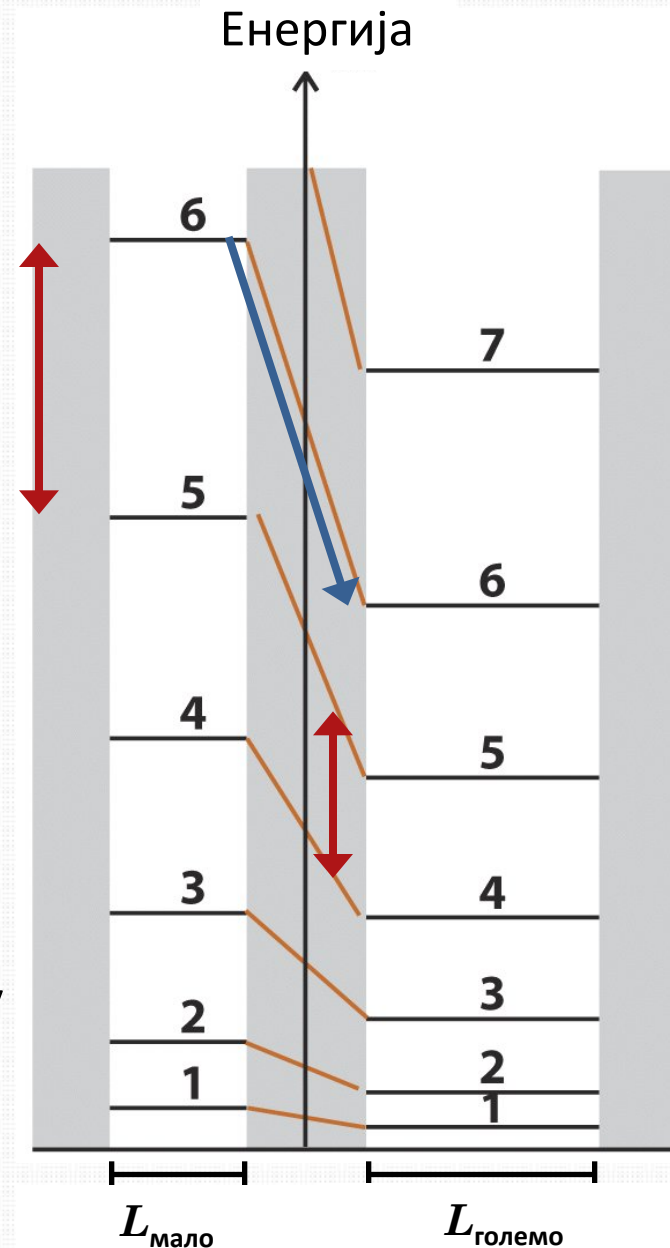
Густина на веројатност за првите
четири стационарни состојби

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\begin{aligned} E_{n+1} - E_n &= \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \\ &= 2(n+1) \frac{h^2}{8mL^2} \end{aligned}$$

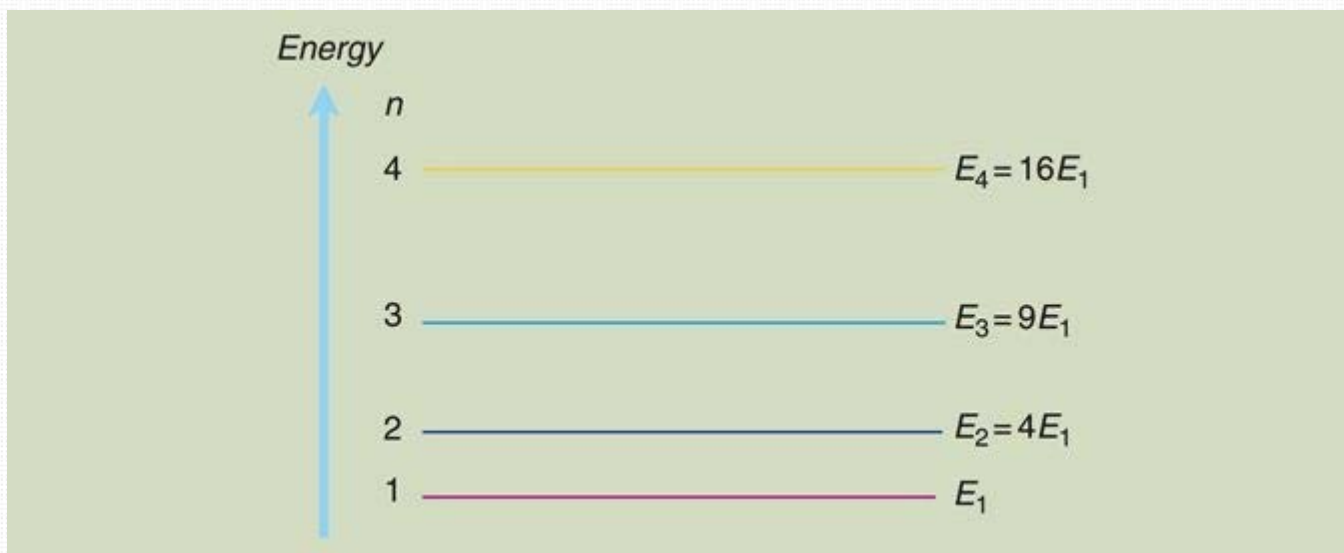
Ако L се намалува (честичката станува поограничена):

- ✓ енергиите на нивоата се зголемуваат
- ✓ енергетската разлика меѓу нивоата се зголемува



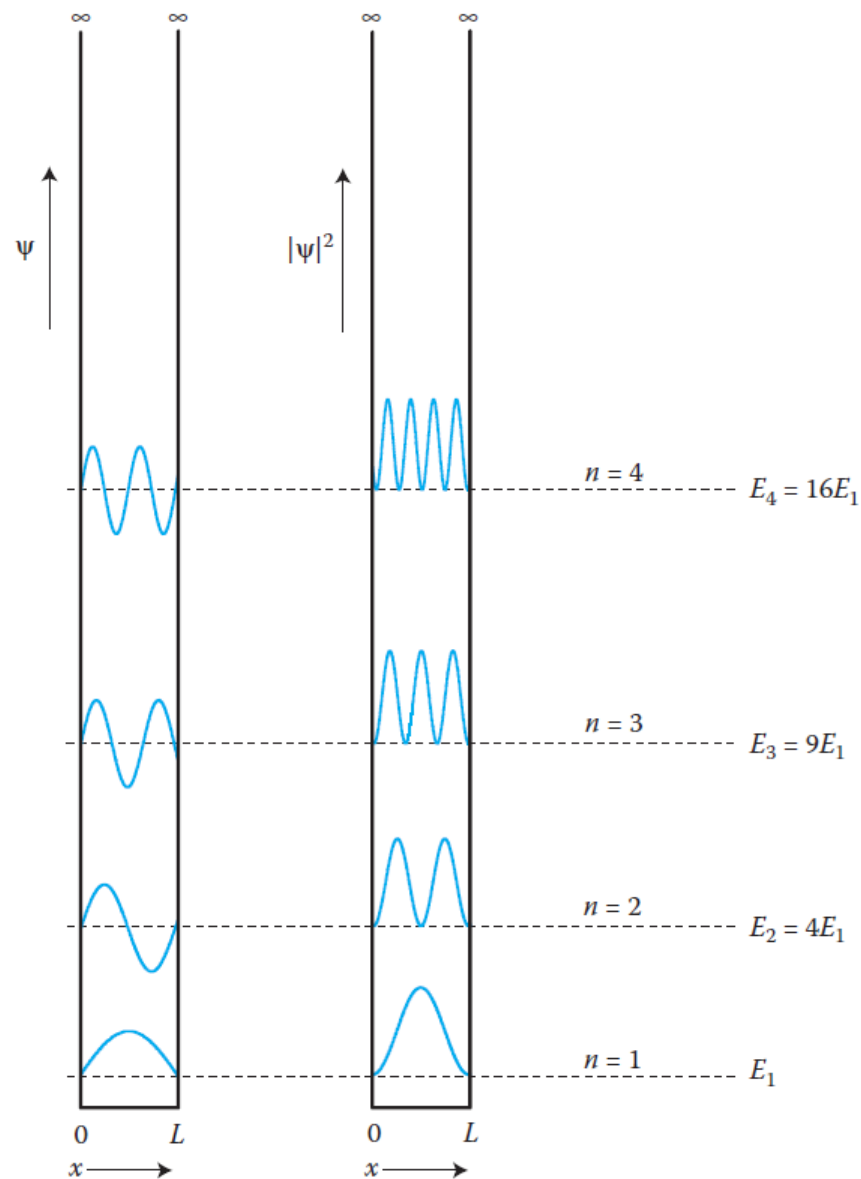
Честичка во еднодимензионална кутија

ДИСКРЕТЕН ЕНЕРГЕТСКИ СПЕКТАР



Енергиите за првите
четири стационарни состојби

Честичка во еднодимензионална кутија



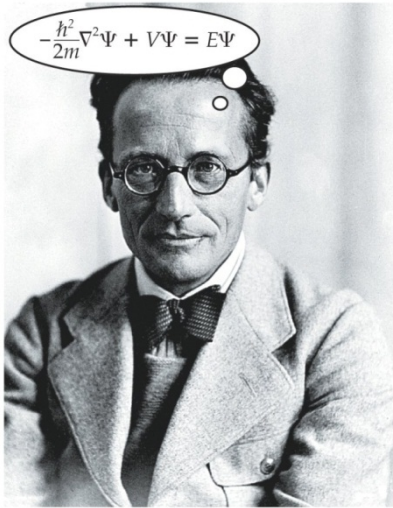
Честичка во кутија

**Од еднодимензионален до
повеќедимензионален случај:**

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_{n,l,m} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n^2}{L_x^2} + \frac{l^2}{L_y^2} + \frac{m^2}{L_z^2} \right)$$

Квантно-механички модел



Erwin Schrödinger

Едноелектронски систем:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + V(r) \cdot \psi = E \cdot \psi$$

Потенцијална енергија на електростатска интеракција меѓу електронот со полнеж $-e$ и јадрото со полнеж $+e$ на растојани r :

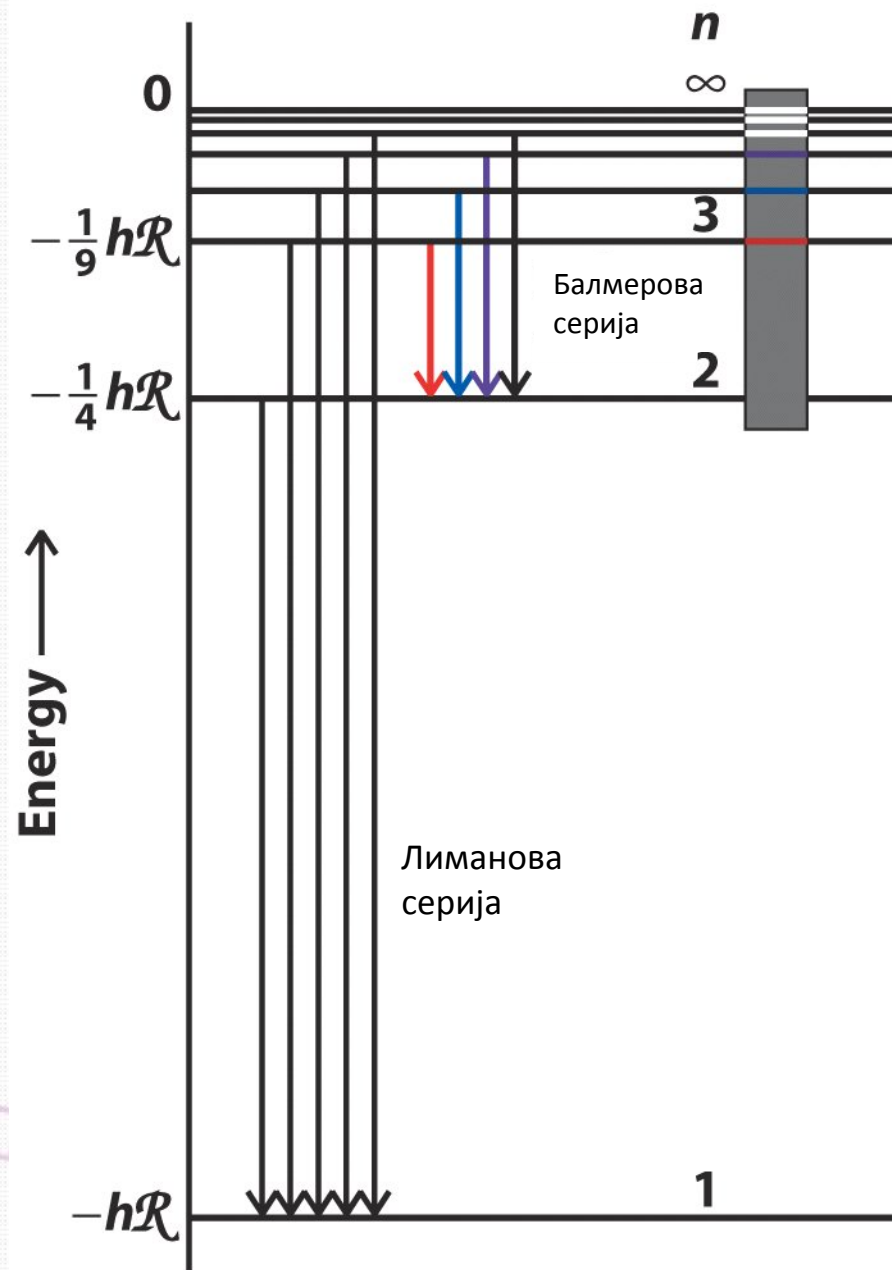
$$V(r) = \frac{(-e) \cdot (+e)}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Дозволен енергетски нивоа :

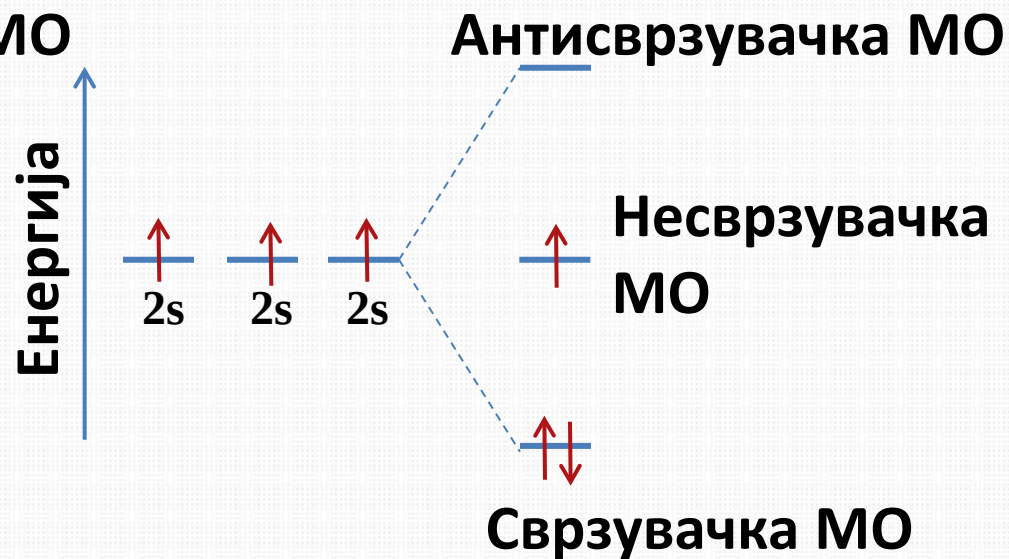
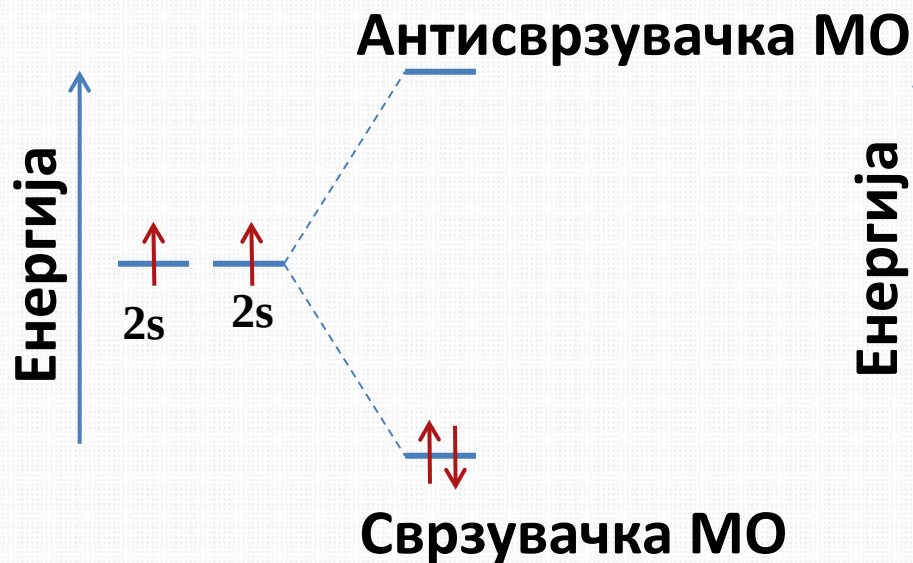
$$E_n = -\frac{\hbar R}{n^2} \quad R = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0 r} \quad n = 1, 2, \dots$$

Енергетски дијаграм на водород

$$E_n = -\frac{hR}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$



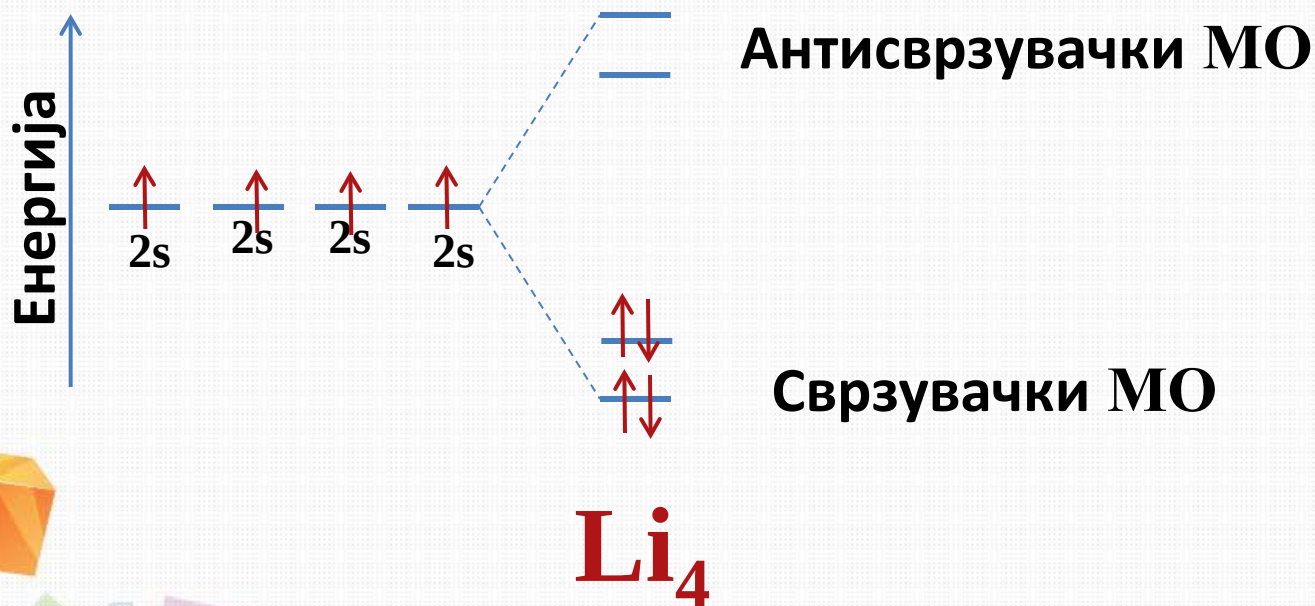
Молекулски орбитали кај Li_2 и Li_3



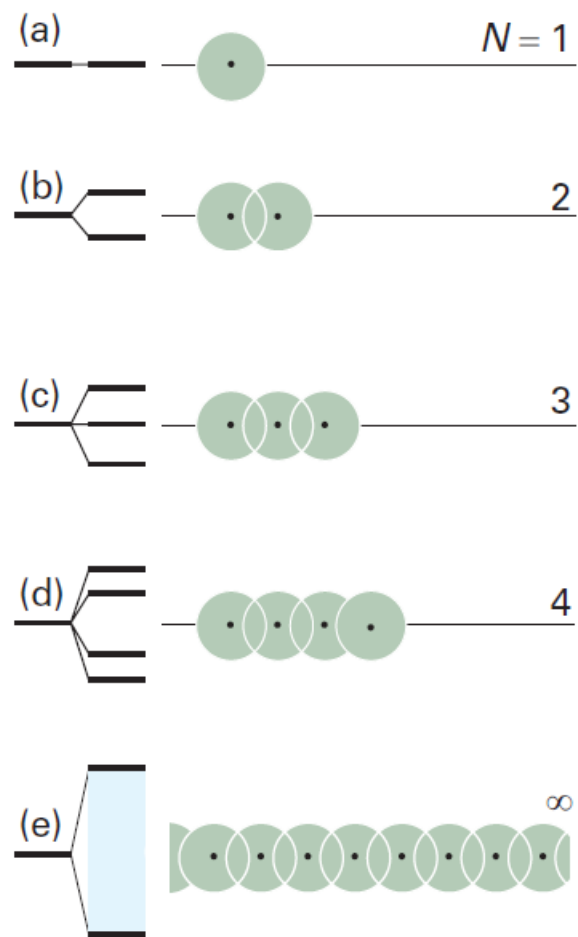
Li_2

Li_3

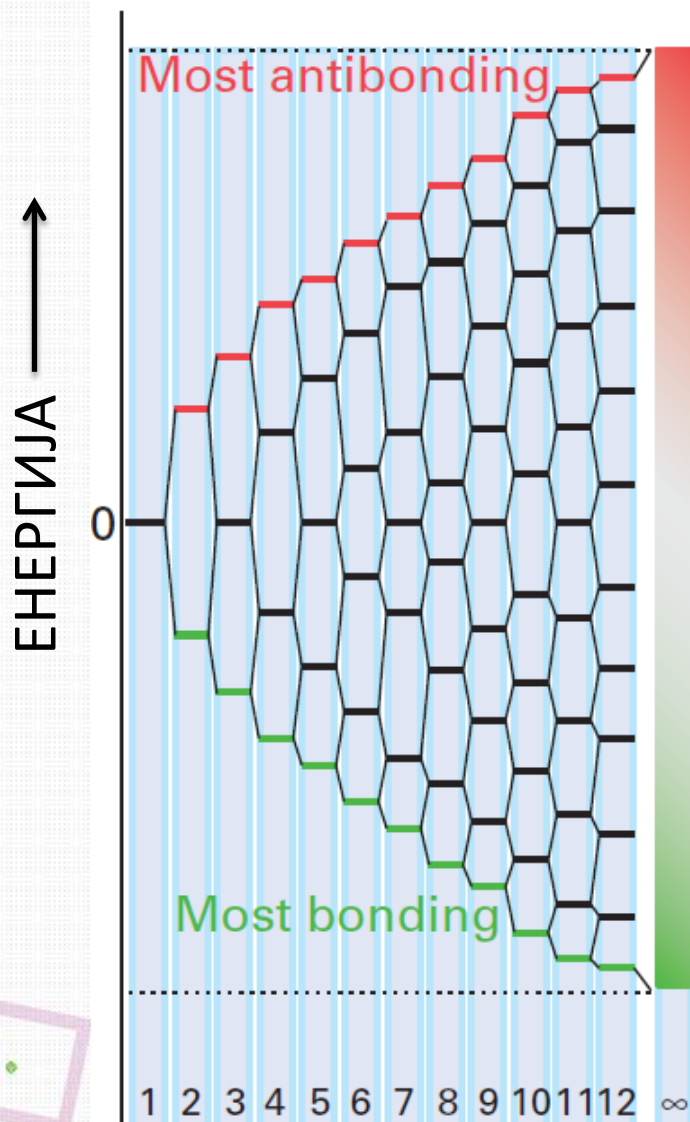
Молекулски орбитали кај Li_4



Од индивидуална АО до енергетска зона



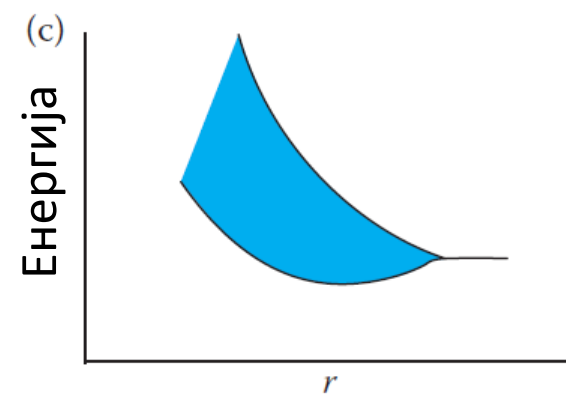
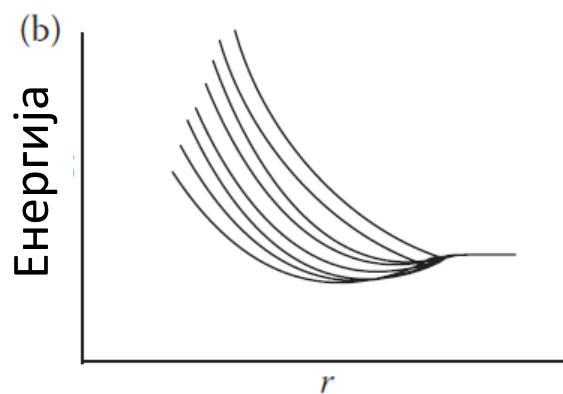
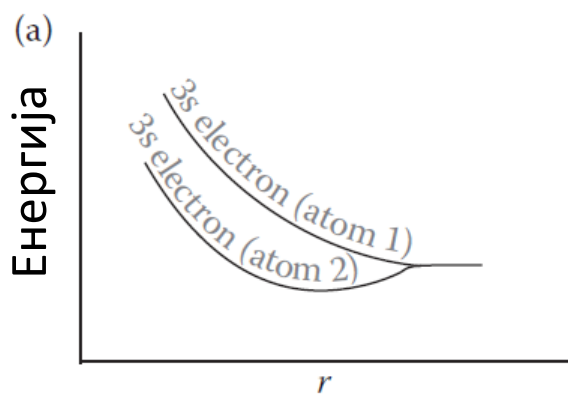
Од индивидуална АО до енергетска зона



Број на атоми, N

Енергетска зона

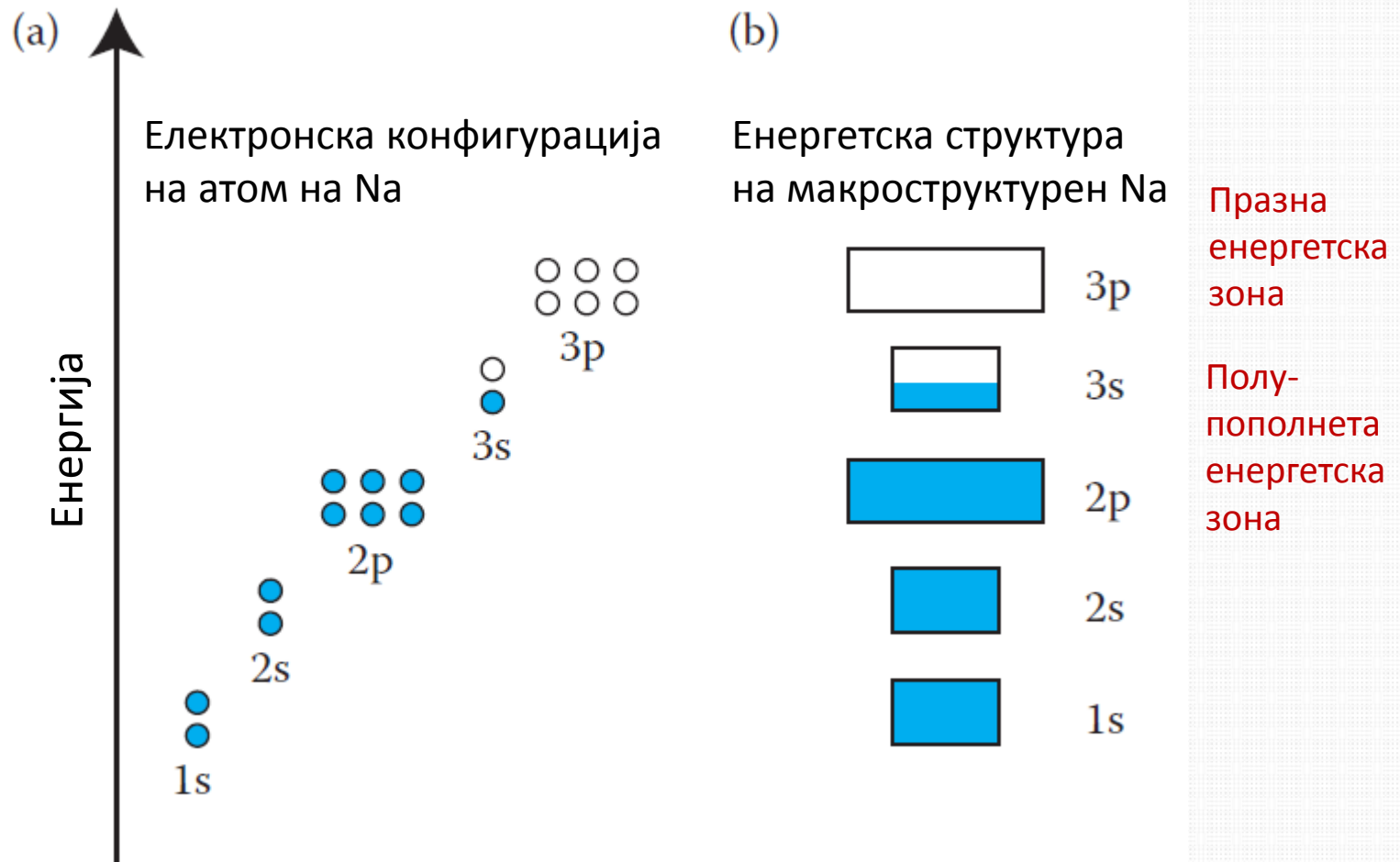
Аналогија со сообраќајот!



**Енергија на валентните електрони кај Na
како функција од растојанието**

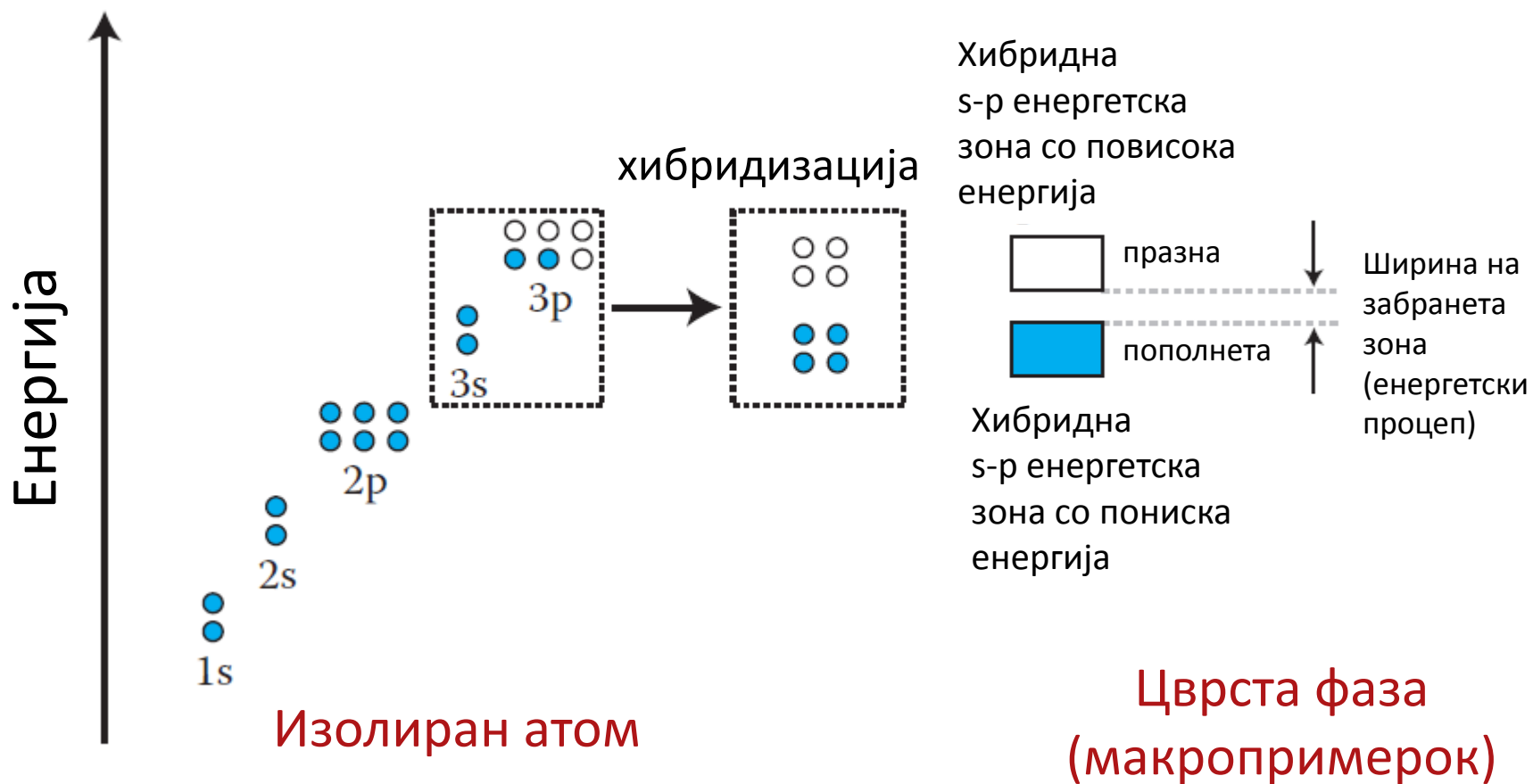
Енергетски зони

Енергетските зони соодветствуваат на квантизираните енергетски нивоа т.е. на електронските подслоеви!

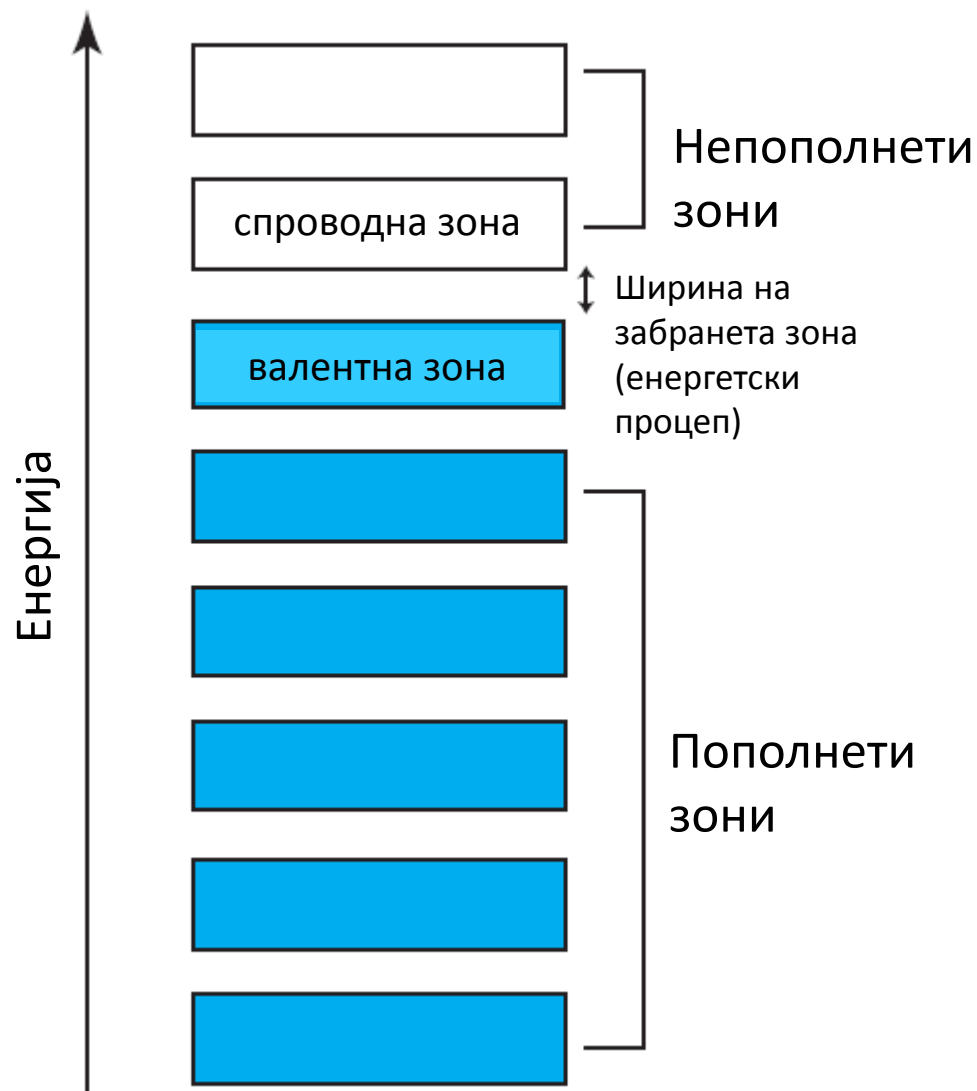


Енергетски зони

Силициум (слично кај Ge)



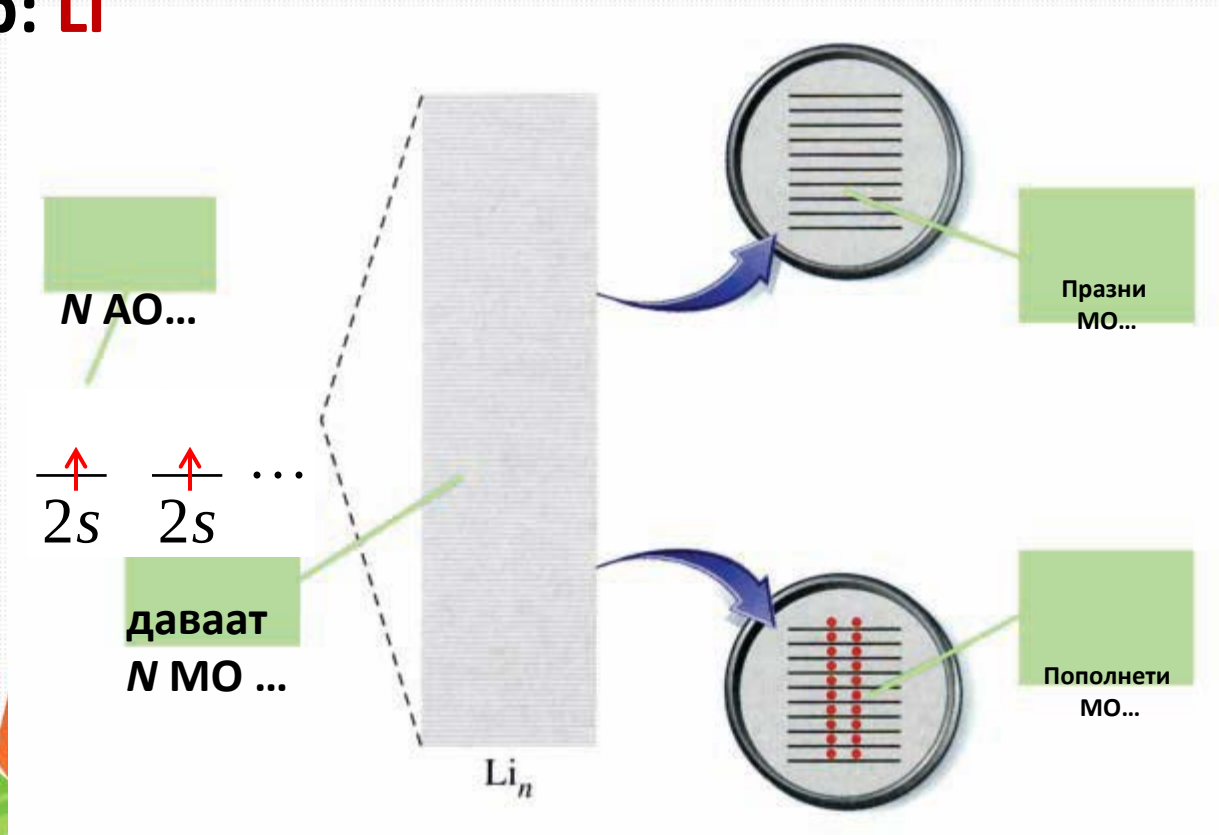
Енергетска структура на цврста фаза



s енергетска зона:

1) алкален метал

Пример: **Li**

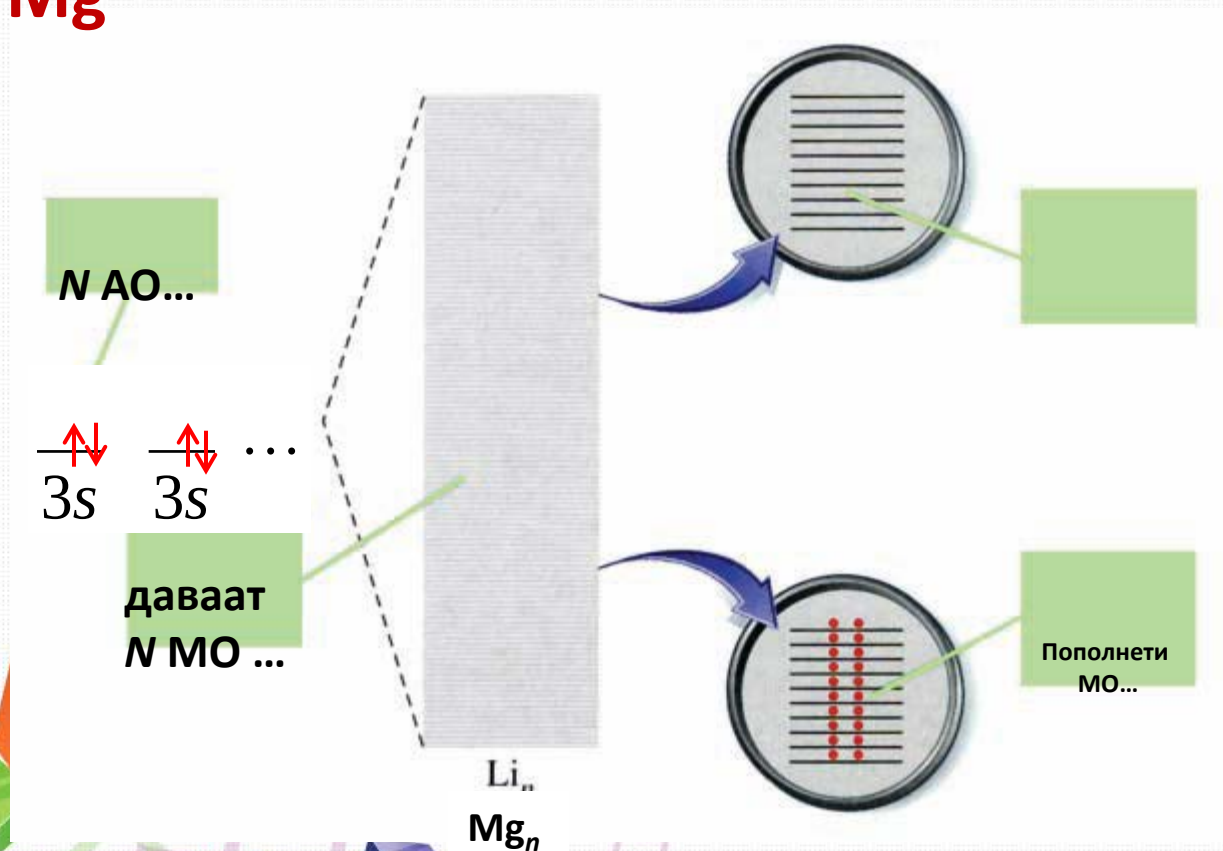


При $T = 0$ К, $2s$ енергетската зона е
полуполнета со валентните електрони.

s енергетска зона:

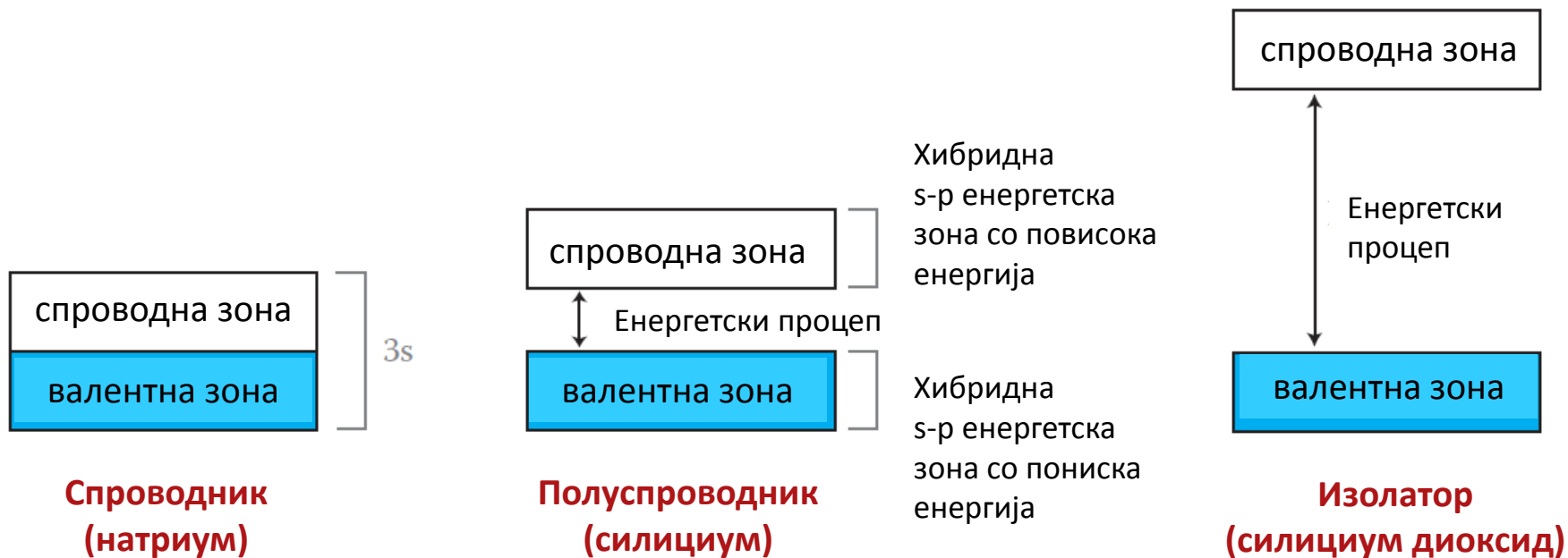
2) земноалкален метал

Пример: **Mg**

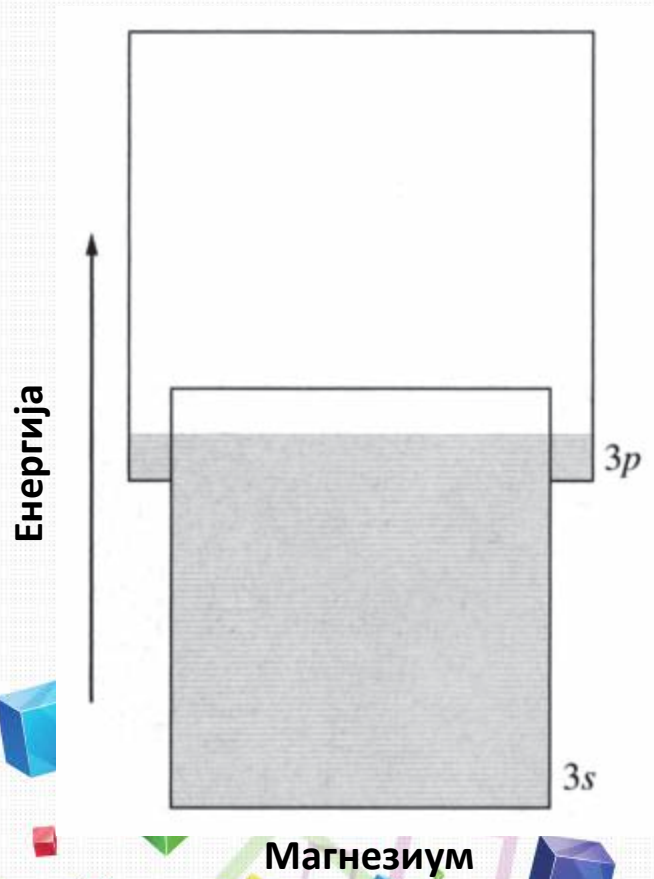


При $T = 0 \text{ K}$, 3s енергетската зона е целосно пополнета со валентните електрони.

Спроводник, полупроводник, изолатор



Како зонската теорија ја објаснува електричната спроводливост на Mg ?



3s и 3p зоните се препокриваат и функционираат како спроводна зона правејќи го магнезиумот електричен спроводник.

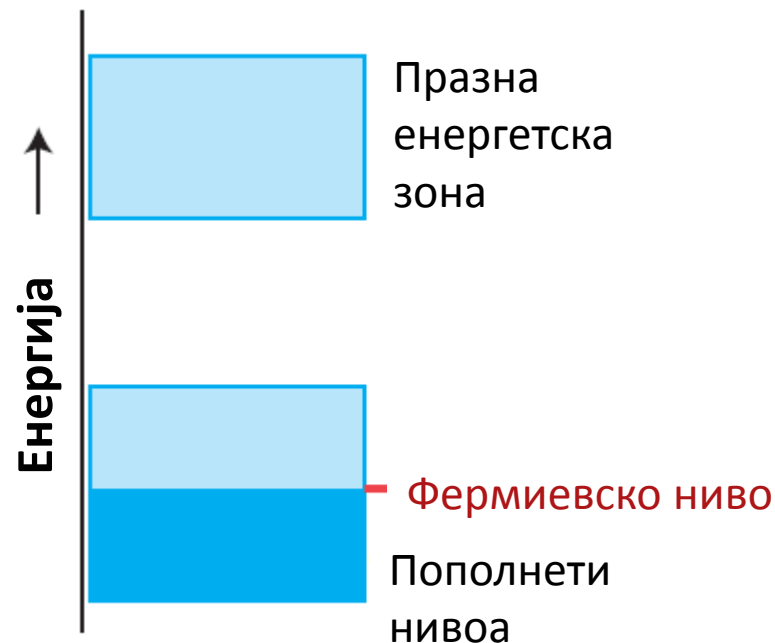
Енергетска ширина на забранетата зона (E_g)

	E_g / eV		E_g / eV
LiF	12	GaP	2,26
CaF ₂	10	AlAs	2,14
Al ₂ O ₃	9,9	CdSe	1,74
SiO ₂	8,4	CdTe	1,45
Дијамант (C)	5,5	GaAs	1,43
ZnS	3,6	InP	1,35
CuCl	3,4	Si	1,14
GaN	3,4	Ge	0,67
ZnO	3,2	PbS	0,41
SiC	2,8-3,2		
TiO ₂	2,9		
ZnSe	2,58		
CdS	2,42		
ZnTe	2,28		

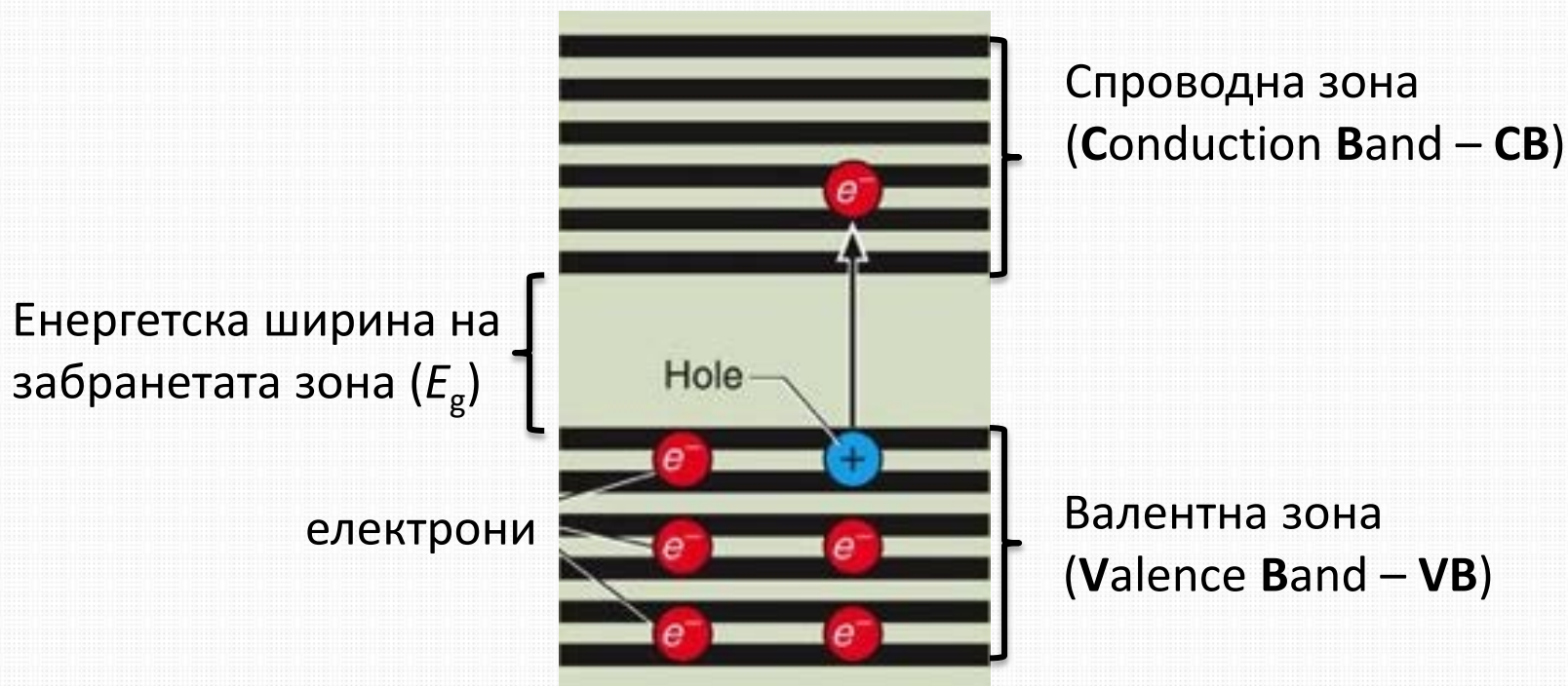
Пополнување на орбиталите од енергетската зона

При $T = 0\text{ K}$, кога N електрони ја пополнуваат енергетската зона од N -те МО, зоната е полупополнета.

- ✓ **Фермиевско ниво**
највисокоенергетската попълнета молекулска орбитала (НОМО) .



Спроводна и валентна зона



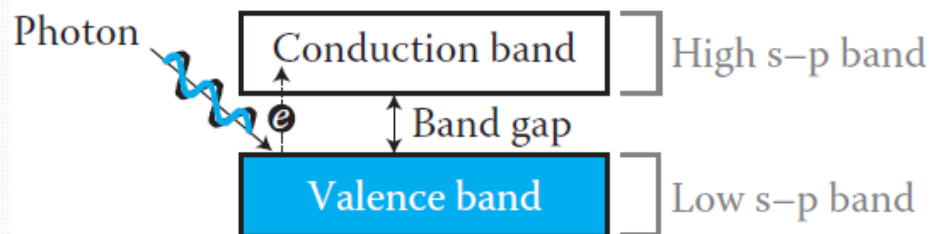
Експитацијата на електронот во спроводната зона резултира со генерирање на слободни носители на полнеж: *слободни електрони* во спроводната зона и *слободни електронски празнини* во валентната зона.

Апсорпција на фотони

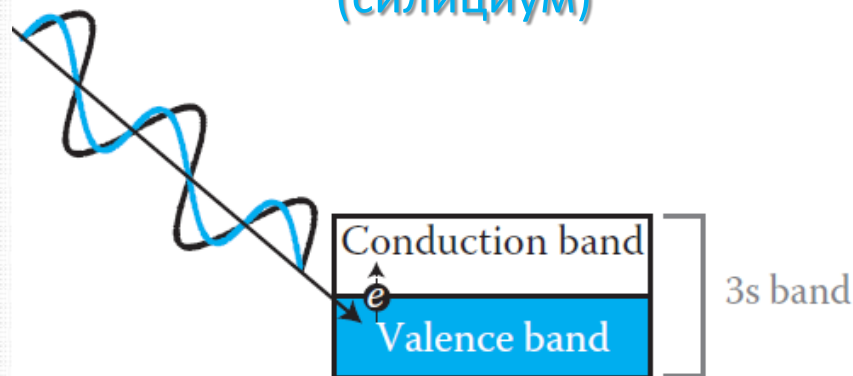
Изолатори и полупроводници:

меѓузонски електронски премини (валентниот електрон може да апсорбира фотон кој има доволно енергија за да се индуцира електронски премини во спроводната зона)

Метали: интразонски електронски премини (во делумно пополнетата енергетска зона на располагање се голем број празни енергетски состојби, валентниот електрон може да апсорбира фотони со помала енергија т.е. поголема бранова должина).



Меѓузонска апсорпција
(силициум)



Интразонска апсорпција
(натриум)

Фермиевска функција

веројатност за наоѓање на слободниот електрон во определена енергетска состојба E

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/k_B T} + 1}$$

Фермиевска енергија

$$T = 0 \text{ K} \longrightarrow f(E) = 1$$

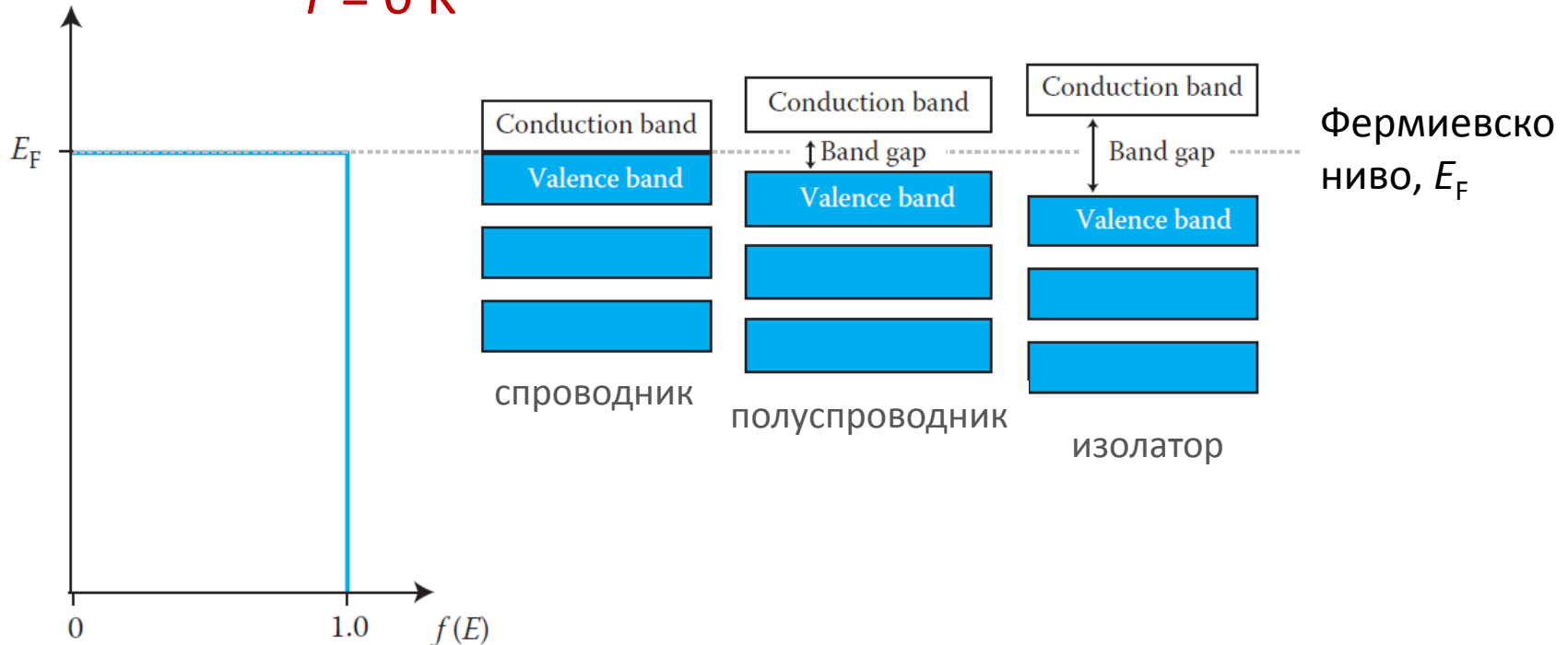
100 % веројатност за наоѓање на електронот под Фермиевското ниво

0 % веројатност енергијата на електронот да биде поголема од E_F

Фермиевска функција

енергија

$T = 0 \text{ K}$



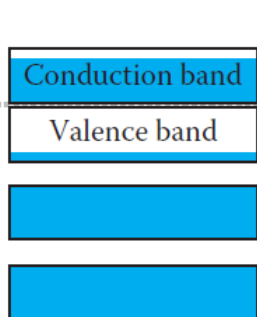
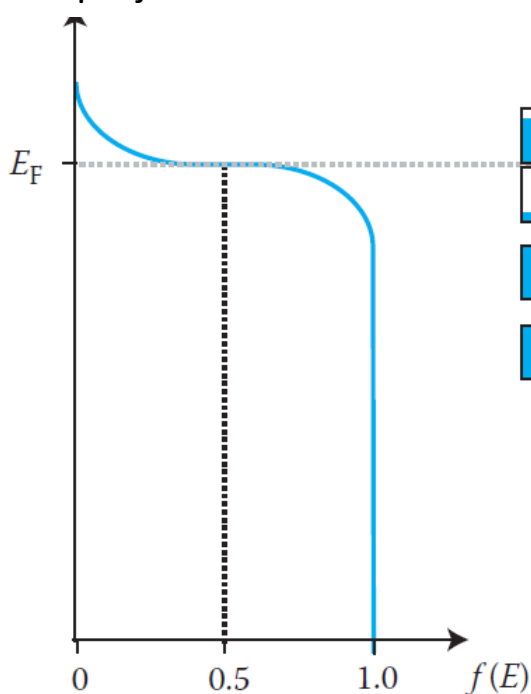
- ☐ При $T = 0 \text{ K}$, енергетските состојби со $E < E_F$ се пополнети, додека, пак, оние со $E > E_F$ се непополнети!
- ☐ Фермиевско ниво
 - ✓ **Метали:** во средината на енергетски највисоката зона која се пополнува со електрони
 - ✓ **Полупроводници и изолатори:** во средината на забранетата енергетска зона (меѓу валентната и спроводната)

Фермијева функција

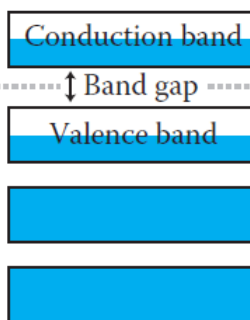
$$T > 0 \text{ K} \longrightarrow f(E) = 1/2$$

$T = 300 \text{ K}$

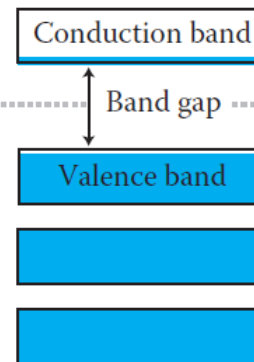
енергија



спроводник



полупроводник



изолатор

Фермијево
ниво, E_F

- ✓ При $T = 300 \text{ K}$, некои електрони имаат доволно енергија да преминат во спроводната зона.
- ✓ Бројот на електрони кој ќе преминат во спроводната зона е најголем кај спроводниците, а најмал кај изолаторите!
- ✓ Кои електрони може да станат мобилни? БЛИСКУ до Фермијевската енергија!

Густина на состојби кај цврста фаза

Вкупен број на електронски состојби (N_S) со енергии до E :

карактеристична димензија

$$N_S = \left(\frac{8\pi}{3} \right) (\underbrace{2m}_{\text{маса на електрон}} E)^{3/2} \frac{\underbrace{D^3}_{\text{Планкова константа}}}{\underbrace{h^3}_{\text{Планкова константа}}}$$

маса на електрон Планкова константа

$$\frac{N_S}{D^3} = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \frac{(2mE)^{3/2}}{h^3} = n_s$$

Бројна концентрација на електронски состојби (n_s) со енергии до E

Густина на состојби кај цврста фаза

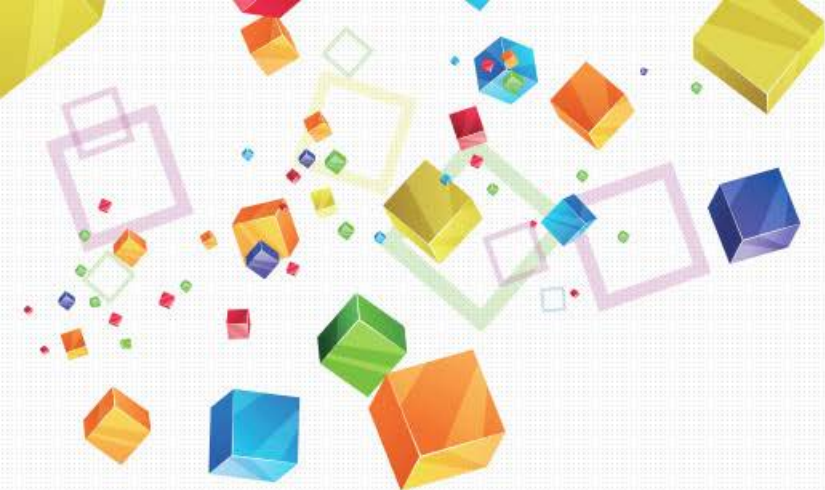
$$n_s = \frac{N_s}{D^3} = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \frac{(2mE)^{3/2}}{h^3} \xrightarrow{\frac{dn_s}{dE}}$$

$$\xrightarrow{\quad} \underbrace{D_s(E)} = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}$$

ГУСТИНА НА СОСТОЈБИ

Број на достапни енергетски состојби во одреден енергетски интервал на единица волумен!

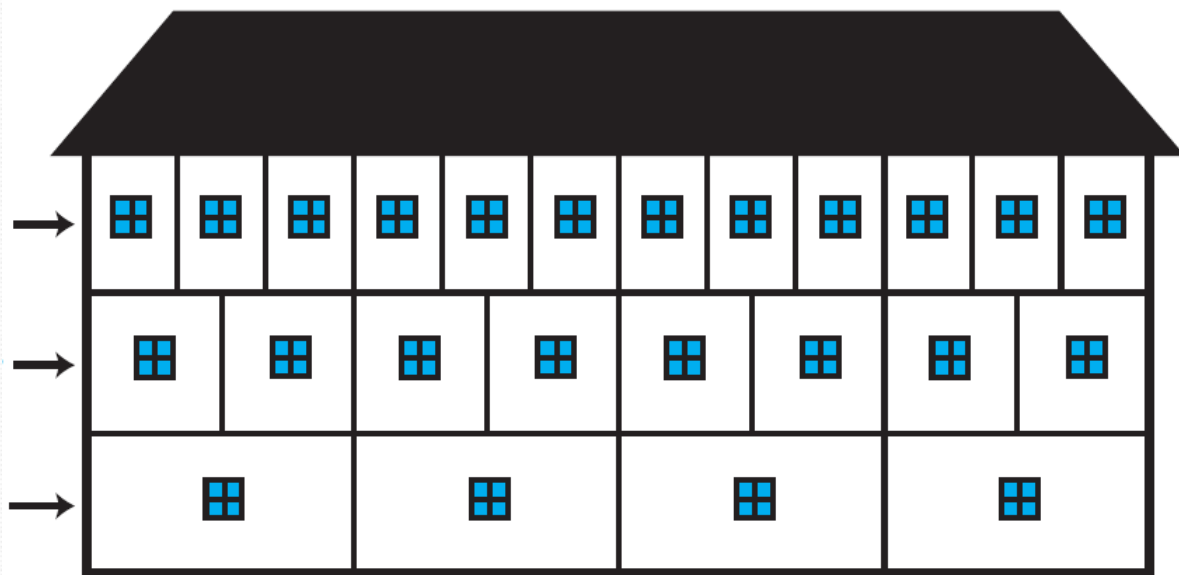




Густина на состојби

Аналогно со густината на станови на различни катови:
Становите (енергетски состојби) во зградата (волумен аналоген со честичка) со три ката (енергии)

3 кат: 0,12 станови $\text{кат}^{-1} \text{ m}^{-3}$



2 кат: 0,08 станови $\text{кат}^{-1} \text{ m}^{-3}$

1 кат: 0,04 станови $\text{кат}^{-1} \text{ m}^{-3}$

Волуменот на оваа зграда = 100 m^3

Зграда со поголем волумен би вклучувала поголем број на станови/ката!

Густина на состојби кај цврста фаза

$$D_S(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}$$

$$D_S(E) \propto \sqrt{E}$$

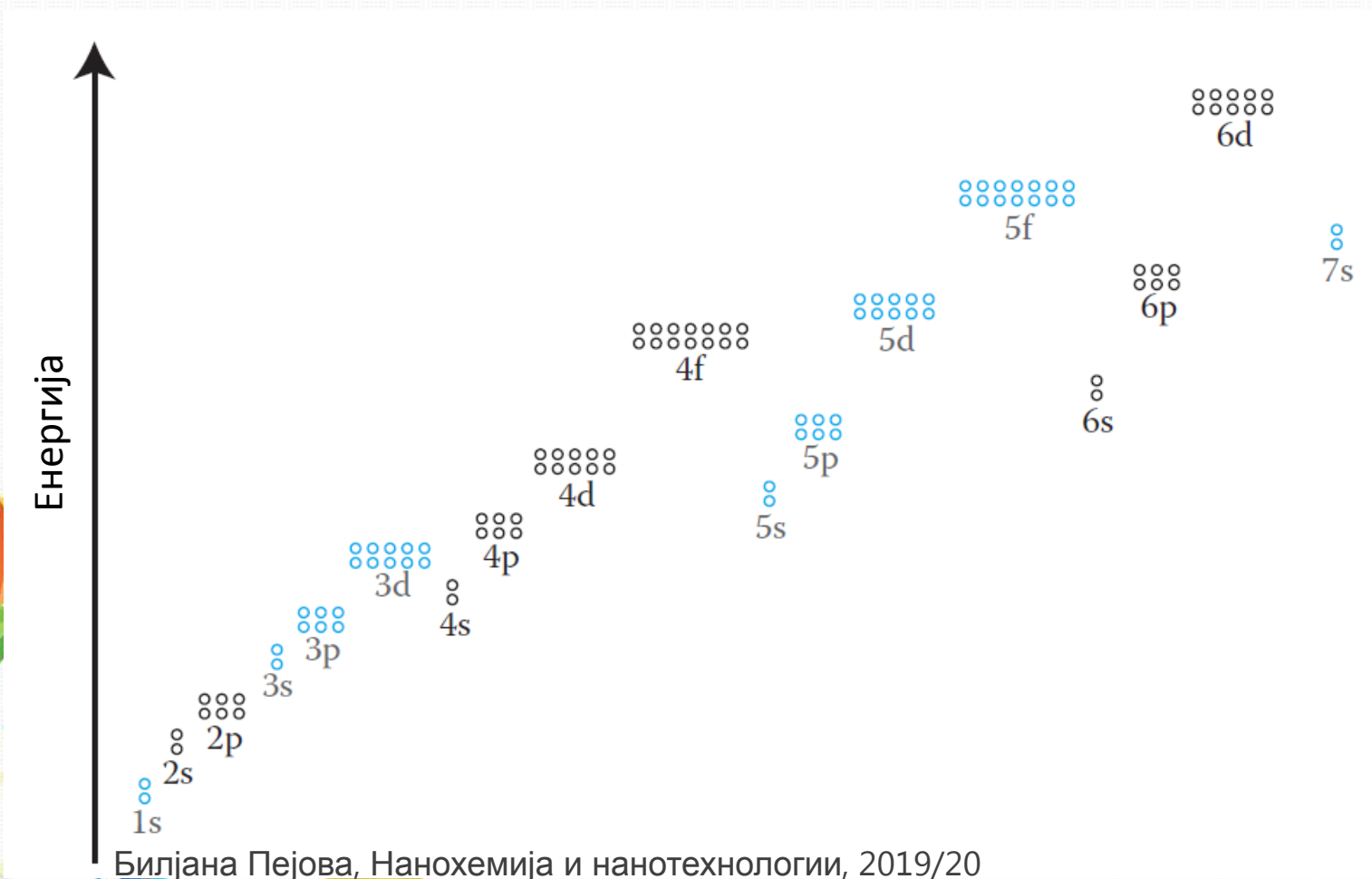
Поголема енергија, поголема густина на состојби!

Многу својства на материјалите
зависат од густината на состојби!

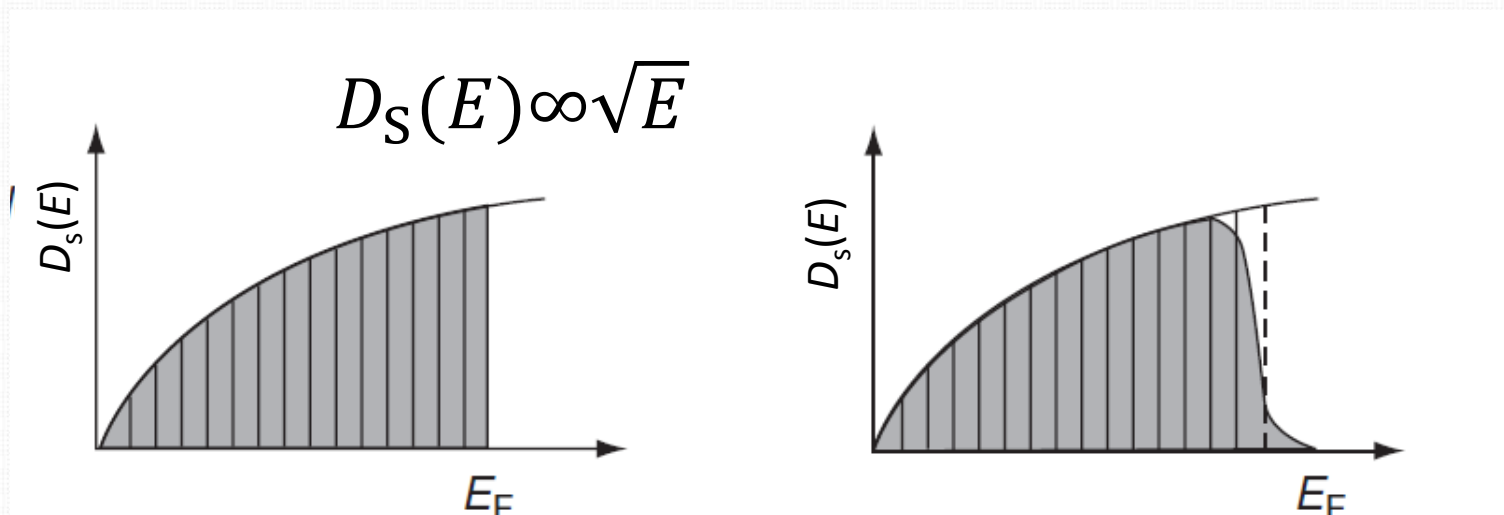


За споредба...

Повисоките електронските подслоеви имаат повеќе електрони!
Поголема енергија, поголема густина на состојби!



Густина на состојби кај цврста фаза



$T = 0 \text{ K}$

$T > 0 \text{ K}$

Квантни ограничувања

- При доволно намалување на волуменот на цврстата фаза, енергетскиот спектар се здобива со дисконтинуиран карактер
- Ограничено движење на слободните (спроводни) електрони
- „лажни“ атоми со електронски својства кои можат да се подесат



Цврста фаза



Честичка
(13 атоми)



Честичка
(4 атоми)



1 атом

Енергетска зона
(n кратно
расцепување)

E



13 кратно
расцепување
на електр. ниво

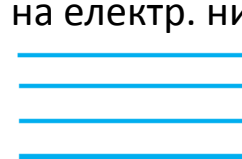
E



ΔE

4 кратно
расцепување
на електр. ниво

E



ΔE

Електронско ниво

E



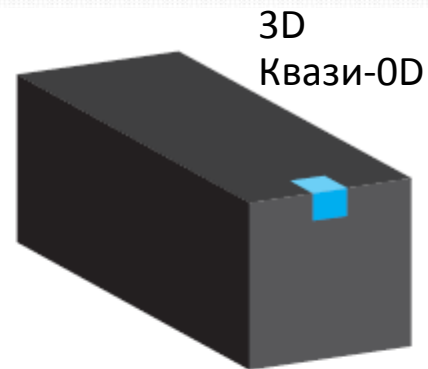
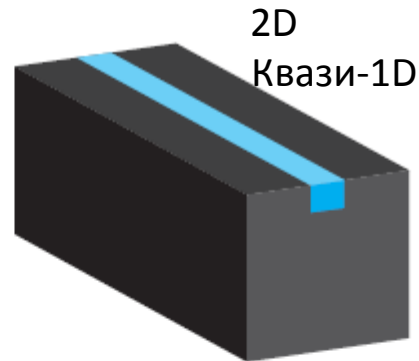
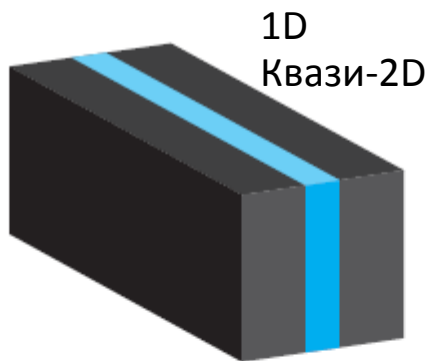
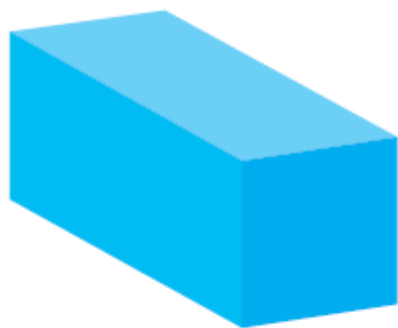
Квантни структури

Цврста фаза

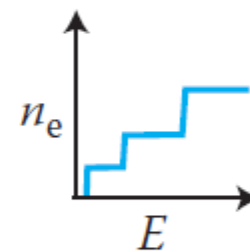
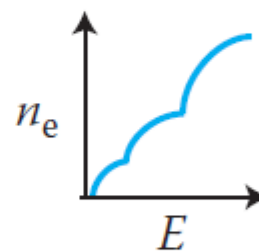
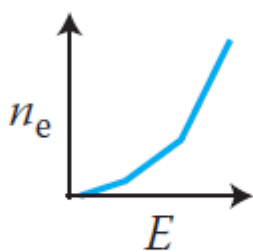
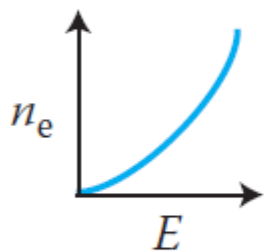
Квантна јама

Квантна жица

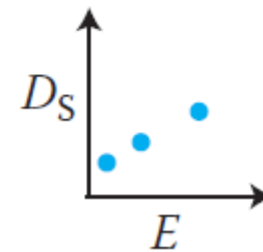
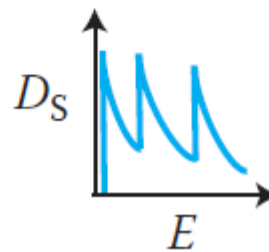
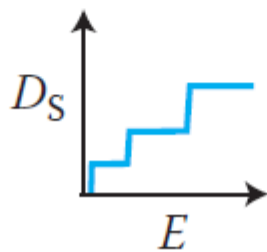
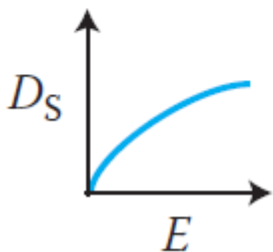
Квантна точка



Electron
density

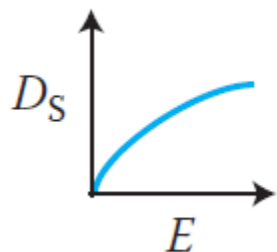


Density-of-
states



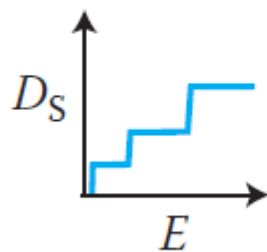
Квантни структури

ГУСТИНАТА НА СОСТОЈБИ:



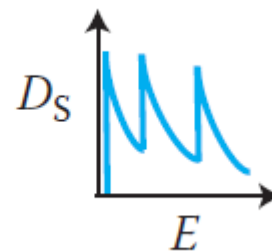
**макродимензионален
полупроводник:**

- ✓ континуиран карактер



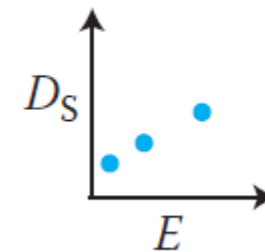
квантна јама:

- ✓ практично континуирана при мали промени за E (скалест облик)



**Квантна
жица:**

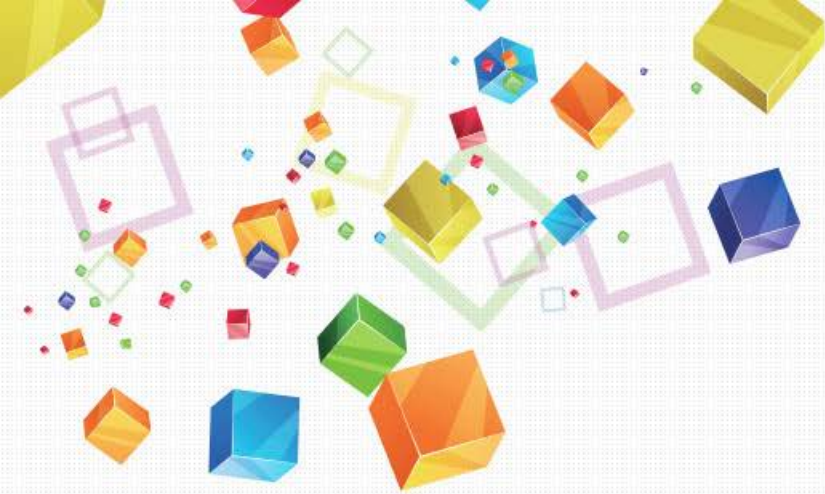
- ✓ практично дискретен карактер



квантна точка:

- ✓ дискретен карактер (слично како кај молекулите)!

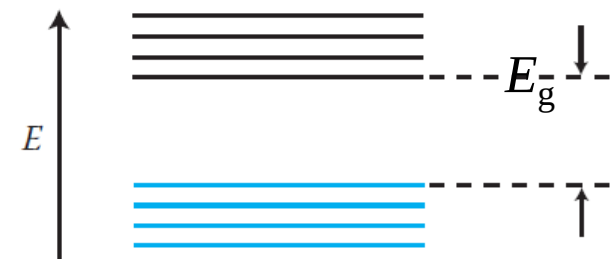
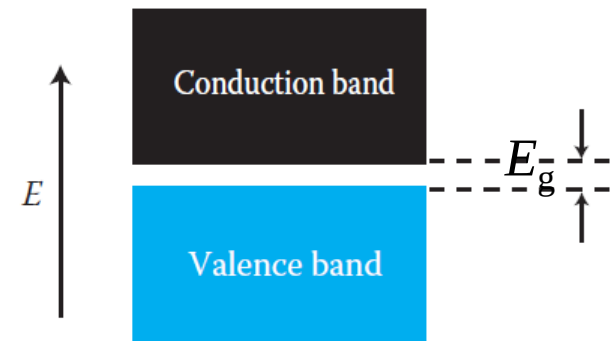
Со зголемување на бројот на димензии на наноскала (т.е. димензии на ограничено движење на слободните електрони), густината на состојби на системот, од континуиран тежи кон дискретен карактер.



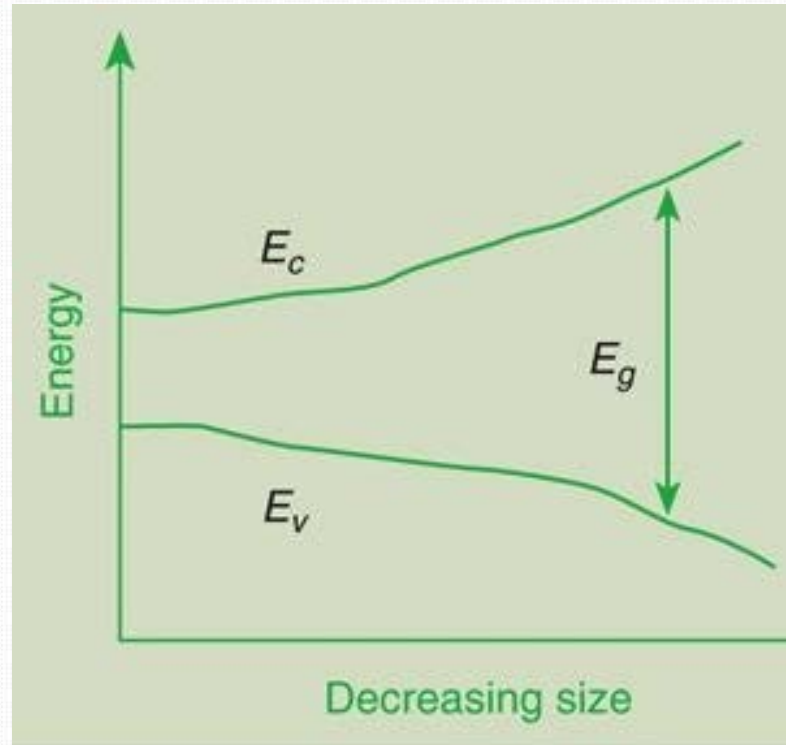
Енергетска ширина на забранетата зона (E_g)

Какви промени претрпува при влегување во режим на наноскала?

- ❑ Помали наночестички, поголем енергетски процеп
- ❑ Можност за подесување на оптичките и електронските карактеристики

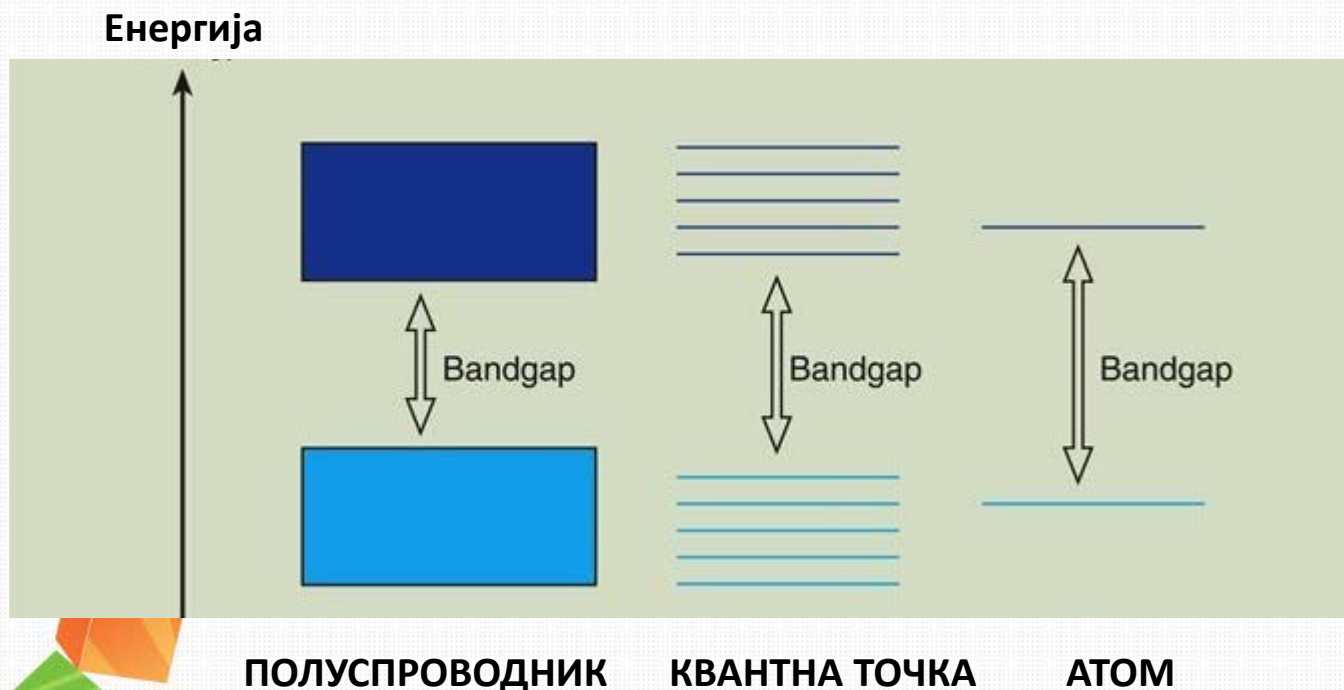


Енергетска ширина на забранетата зона (E_g)

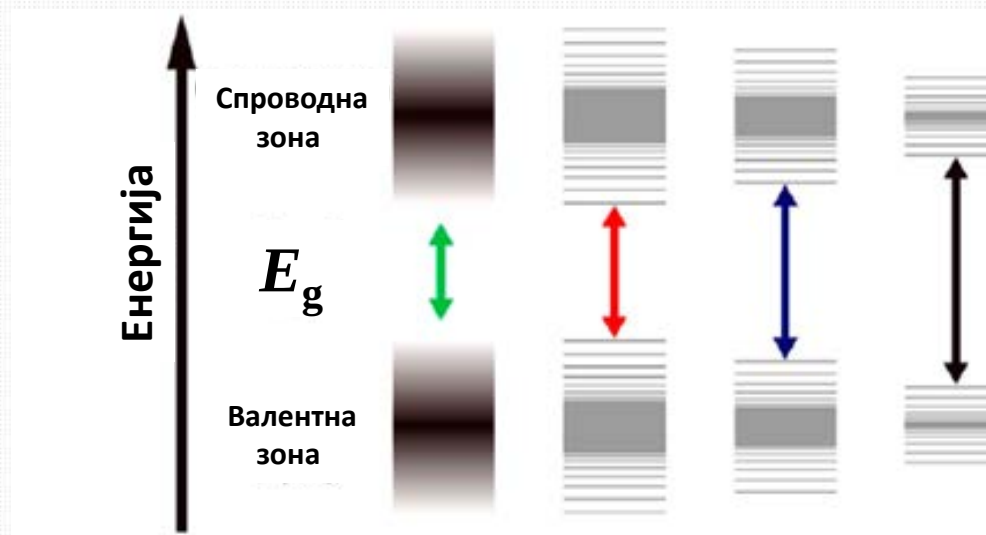


$$E_{g,\text{нанокристал}} = E_{g,\text{макрокристал}} + \Delta E_g = E_{g,\text{макрокристал}} + \frac{h^2 \pi^2}{2m} \frac{1}{r^2}$$

Енергетски дијаграм: од макроструктурен до наноструктурен примерок

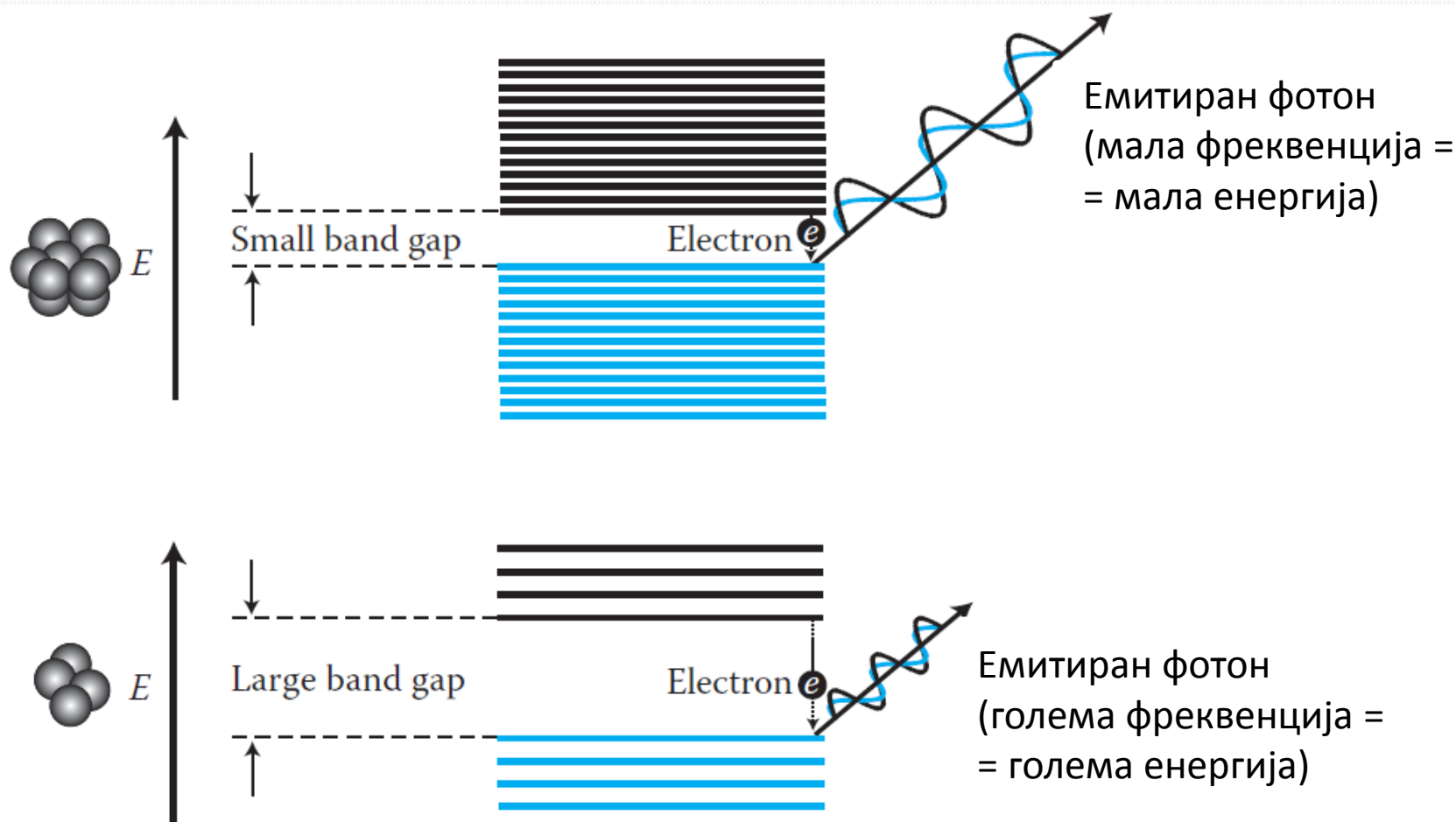


Енергетски дијаграм: од макроструктурен до наноструктурен примерок

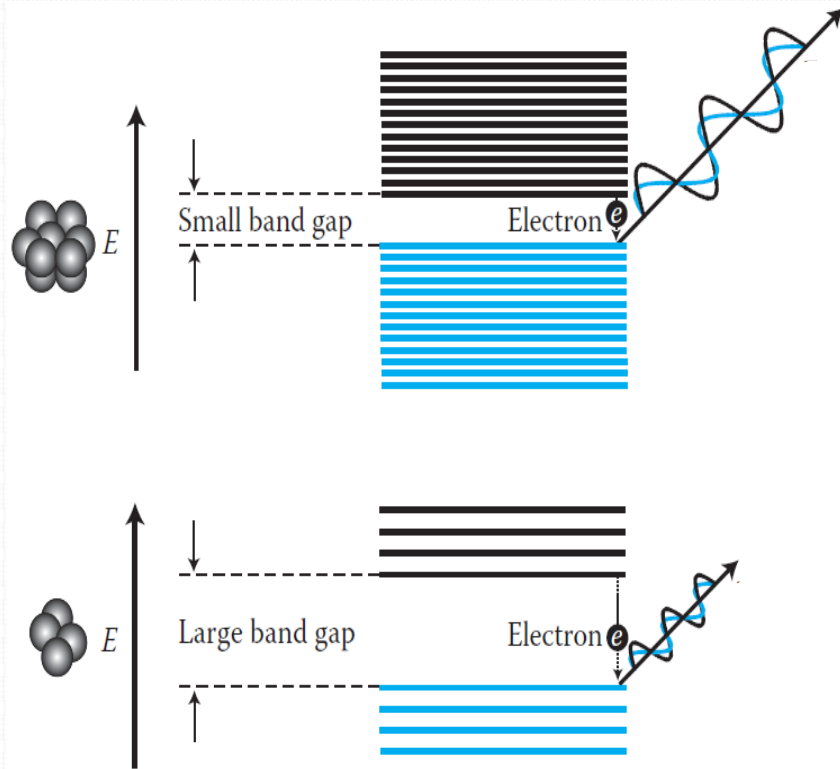


КВАНТНИ ТОЧКИ
со различни големини

Енергетска ширина на забранетата зона (E_g)

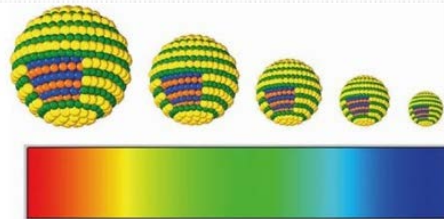
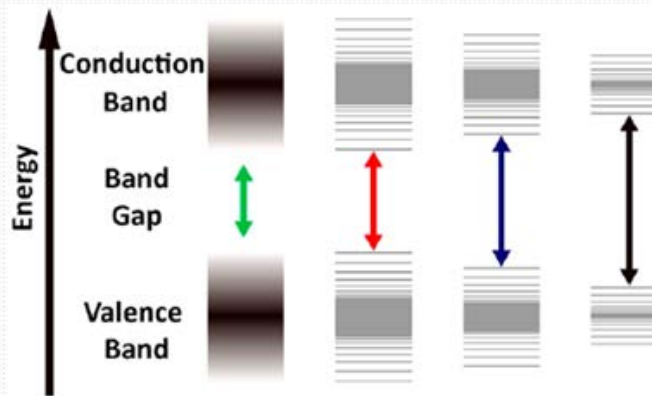


Енергетска ширина на забранетата зона (E_g)



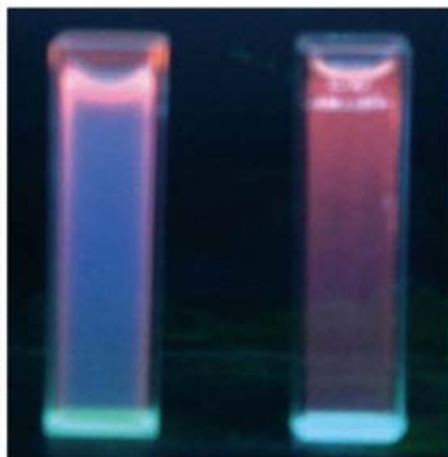
- ❑ Апсорпцијата и луминисценцијата кај сопствен полупроводник (без примеси и од директен тип) се одвиваат при енергии еднакви на E_g .
- ❑ Намалувањето на димензиите на наночестичките е придружено со зголемување на E_g (**КВАНТНИ ЕФЕКТИ**).
- ❑ Помали квантни точки ќе емитираат зрачење со помала бранова должина (поместување кон сино), додека флуоресценцијата на поголемите квантни точки се јавува при поголеми бранови должини (поместување кон црвено)!

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЈА КАЈ КВАНТНИ ТОЧКИ од CdSe:



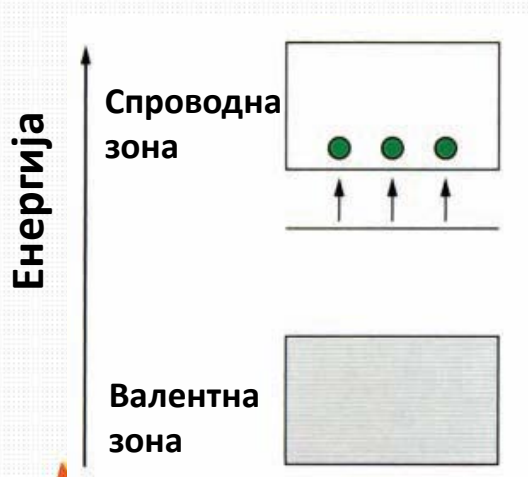
Помала квантната точка,
помала брановата должина при
апсорпција/фотолуминисценција!

Флуоресценција кај квантни точки од ZnS допингувани со Mn

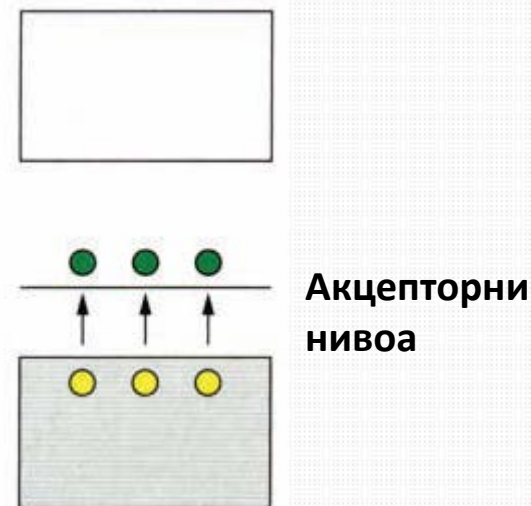


Несопствен (примесен) полупроводник

n-тип полупроводник



p-тип полупроводник



Можност за контрола на
оптичките својства по пат
на внесување на допанти!!