

3. ELEMENTE DE FIZICA SOLIDULUI

3.1. Starea cristalină. Generalități

În natură, substanțele se găsesc în patru stări de agregare: gazoasă, lichidă, solidă și plasmă. Starea solidă se prezintă sub două forme: cristalină și amorfă, după cum prezintă sau nu o stare de ordine la nivel macroscopic. La nivel microscopic și starea solidă amorfă și cea lichidă prezintă domenii microscopice în care predomină ordinea atomilor și a moleculelor.

Starea cristalină se caracterizează prin simetrie datorată ordonării elementelor constituente și prin anizotropie care generează proprietăți fizice diferite pe direcții diferite (ex: constantă dielectrică, modul de elasticitate, etc.).

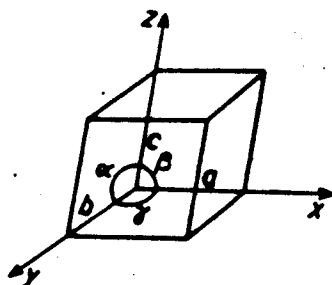


Fig.3.1.

Fiecare cristal are un element structural de bază numit celulă elementară. Cristalul se obține prin repetarea multiplă în cele trei direcții a celulei elementare. Celula elementară este definită prin vectorii de bază (a, b, c) și prin unghiurile dintre ei, care alcătuiesc constantele rețelei, Fig.3.1. Bravais a arătat că toate cristalele se pot reduce la 14 tipuri

diferite de rețele, prezentate în Fig.3.2. Cele 14 tipuri se grupează în 7 familii sau sisteme cristalografice cu următoarele caracteristici:

<i>cubic</i>	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
<i>tetragonal</i>	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

<i>ortorombic</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>hexagonal</i>	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
<i>trigonal</i>	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
<i>monoclinic</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
<i>triclinic</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

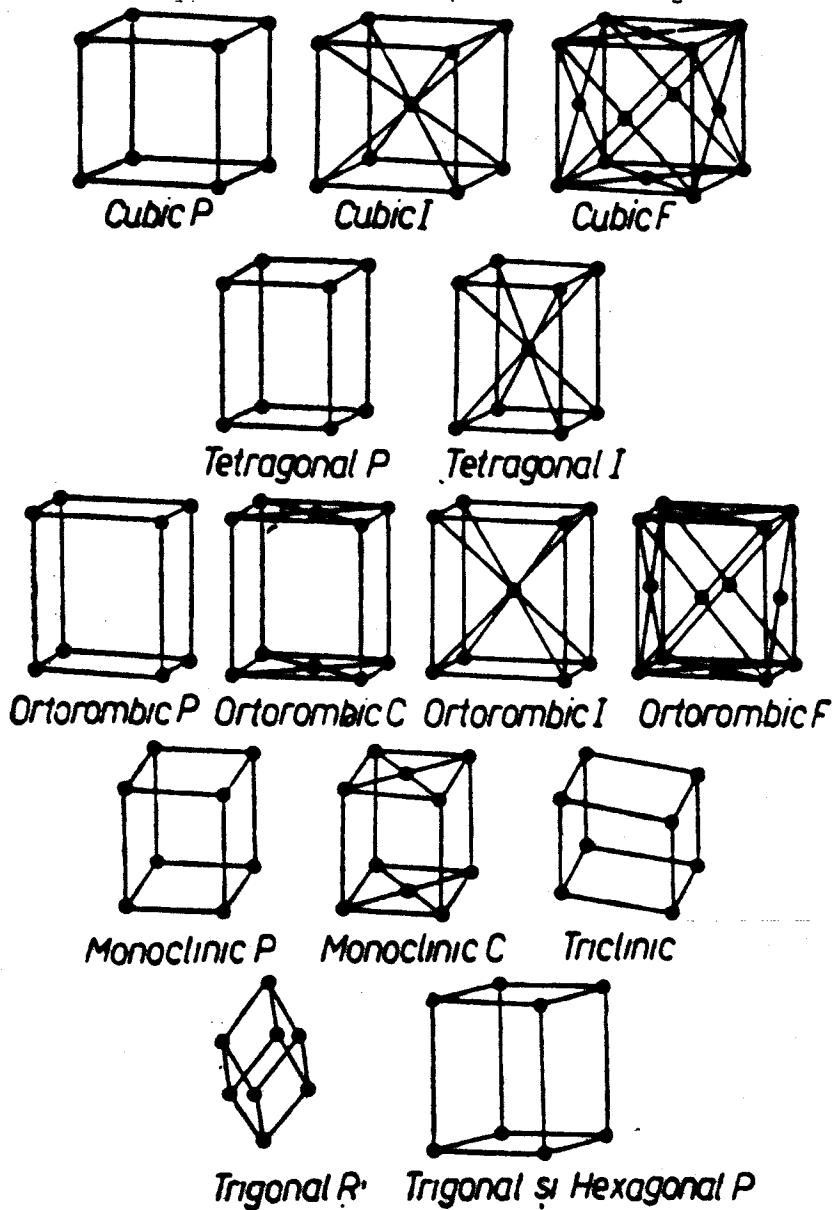


Fig.3.2.

in fiecare familie se pot afla rețele care au atomi:

- doar în unghiurile poliedrului;
- și în centrul fețelor (cu fețe centrate FC);
- și în centrul poliedrului (centrate C);
- și în centrul unor fețe (baza centrată BC).

Astfel, există rețea cubică simplă (C), cubică centrată (CC), cubică cu fețe centrate (CFC).

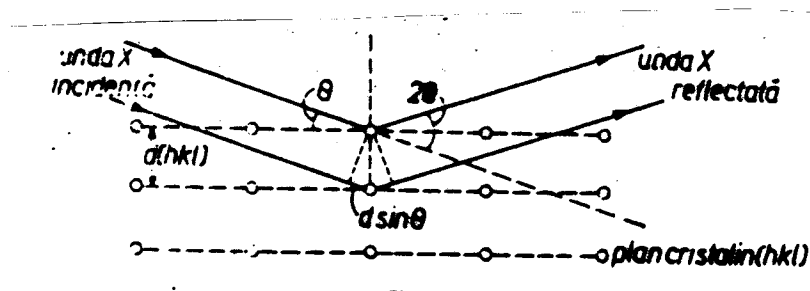


Fig.3.3

Studiul structurii solidului se realizează prin difracția razelor X. Rețeaua cristalină constituie o rețea de difracție pentru rezele X deoarece distanțele dintre noduri sunt de cca 10^{-10} Å, de același ordin de mărime cu razele X, Fig.3.3. Aceste radiații sunt împrăștiate de nodurile rețelei cristaline, iar fasciculul difractat interferă constructiv, rezultând maxime, dacă este îndeplinită condiția:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n=1,2,3,\dots \quad (3.1)$$

unde d este distanța interplanară, iar λ este lungimea de undă a radiației X. Relația (3.1) este numită și legea lui Bragg. O familie de plane determină maxime de difracție sub un anumit unghi pentru un λ dat. Măsurând unghiul θ și cunoscând lungimea de undă se deduce distanța dintre plane, deci în final, structura cristalului.

Cristalele se clasifică în funcție de legăturile chimice dintre atomii constituenți:

- cristale ionice - realizate prin legătura

electrovalență între elemente chimice puternic electropozitive și elemente puternic electronegative, prin cedare și acceptare de electroni. De exemplu, cristalele de NaCl.

Tabelul 3.1.

Tipul de cristal	Exemple	Energia de legătură (kcal/mol)	Proprietăți caracteristice
ionic	KCl NaCl AgCl LiF	690 760 850 1010	conducție electrică slabă la temperaturi joase; absorbție puternică a radiației IR
covalent	Ce Si C-diamant SiC	375 447 710 1130	conducție electrică slabă la temperaturi joase în probe pure; duritate mare
metalic	Na Cu Fe W	109 338 400 835	conducție electrică și termică foarte bună; sunt opace; absorb și reflectă bine lumina
cu legătură de hidrogen	HF-solid H ₂ O-gheața	29 50	tendința de polimerizare
molecular	Ar-solid CH ₄ -solid	7,7 10	puncte de topire și fierbere joase; foarte compresibile

- cristale de valență - realizate prin legătură covalentă, deci prin punere în comun de electroni. Ea este specifică elementelor din grupa a IV-a, ex: Si, Ge.

- cristale metalice - realizate prin legătură metalică în cadrul căreia electronii de valență aparțin tuturor atomilor din metal.

- cristale moleculare - realizate prin legături Van der Waals între molecule monoatomice de gaze inerte.

- cristale cu legături de hidrogen - în care atomii de hidrogen pun în comun câte un electron realizând punți de hidrogen și generând molecule cu moment de dipol electric permanent care conferă proprietăți feroelectrice cristalelor respective. În Tabelul 3.1. sunt redate principalele proprietăți ale cristalelor generate de tipurile de legături cristaline.

3.2. Stări energetice ale electronilor liberi în cristal

Electronii periferici ai atomilor dintr-un cristal cu legătura metalică se mișcă aproape liber prin întregul volum al cristalului. Forțele de interacțiune dintre acești electroni și ionii din nodurile rețelei cristaline sunt neglijabile, iar energia totală a sistemului de electroni liberi este exclusiv cinetică. Din acest punct de vedere, electronii liberi din cristal se aseamănă cu atomii sau moleculele unui gaz ideal și de aceea se consideră că formează un gaz electronic. Modelul teoretic ce tratează electronii sub acest aspect se numește modelul electronilor liberi.

În cadrul acestui model se consideră că solidul constituie pentru electroni o groapă de potențial de dimensiuni finite, macroscopică. În solid, electronii se află într-o groapă de potențial tridimensională pentru care $U(x,y,z)=0$ în interiorul gropii de volum $V=abc$ și $U(x,y,z)=\infty$ în afara ei. Funcția de undă atașată unui electron cu

energia E aflat în aceste condiții $\Psi = \Psi(x, y, z)$ satisface ecuația lui Schrödinger tridimensională:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi = 0 \quad (3.2)$$

și se reprezintă sub forma:

$$\Psi(x, y, z) = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z \quad (3.3)$$

Din condiția de continuitate pe fețele gropii rezultă că:

$$\begin{aligned} \sin k_x a = 0 & \quad k_x a = n_x \pi \\ \sin k_y b = 0 & \quad k_y b = n_y \pi \\ \sin k_z c = 0 & \quad k_z c = n_z \pi \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

Înlocuind, funcția Ψ în ecuația lui Schrödinger se găsește:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ k^2 &= k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \end{aligned} \quad (3.5)$$

Cu condițiile (3.4) Ψ devine:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (3.6)$$

Dacă groapa de potențial are forma cubică, $a=b=c$, atunci energia particulei este:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.7)$$

Se observă că pentru fiecare grup de numere întregi (n_x, n_y, n_z) există o funcție de undă distinctă, iar energia are aceeași valoare pentru toate stările pentru care suma $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ are aceeași valoare. Când aceeași energie se realizează prin mai multe stări se spune că stările sunt degenerate. Numărul stărilor corespunzătoare unei valori energetice se numește pondere statistică sau pondere cuantică

a acelei stări. De exemplu, pentru valorile (1, 2, 3) nivelul energetic $E=14 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ are ponderea statistică 6 conform numărului de permutări ale celor trei valori.

În concluzie, spectrul valorilor energetice ale electronilor liberi într-o groapă de potențial tridimensională este cuantificat și degenerat.

Pentru o groapă de potențial macroscopică numărul nivelelor de energie este foarte mare (valoarea lui E este invers proporțională cu pătratul lărgimii gropii), distanța dintre nivele este foarte mică, astfel că stările energetice au o distribuție aproape continuă. Numărul stărilor cuantice pentru care vectorul de undă are proiecția pe axa Ox cuprinsă în intervalul (k_x, k_x+dk_x) este:

$$dn_x = \frac{a}{\pi} dk_x \quad (3.8)$$

și asemănător pentru vectorii de undă pentru axele O_y și O_z :

$$dn_y = \frac{b}{\pi} dk_y \quad (3.9)$$

$$dn_z = \frac{c}{\pi} dk_z$$

Numărul de stări cuantice din intervalul $dk_x dk_y dk_z$ este chiar ponderea statistică a stărilor energetice respective, dg :

$$dg = dn_x dn_y dn_z = \frac{abc}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z \quad (3.10)$$

Pentru a exprima ponderea statistică în funcție de modulul vectorului de undă se înlocuiește elementul de volum din spațiul k , $dk_x \cdot dk_y \cdot dk_z$ cu o coroană sferică de volum $4\pi k^2 dk$, Fig.3.4. Astfel, numărul stărilor cu modulul vectorului de undă cuprins în intervalul $(k, k+dk)$ din volumul $V=abc$, va fi:

$$dg = \frac{V}{\pi^3} 4\pi k^2 dk \quad (3.11)$$

Dacă ne interesează ponderea statistică a unei stări cu impulsul cuprins în intervalul $(p, p+dp)$ se înlocuiește $p=\hbar k$, $dp=\hbar dk$ și se împarte la 2 pe fiecare direcție, deoarece același k se obține pentru două valori egale și de sens opus ale lui p .
Rezultă:

$$dg = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} p^2 dp \quad (3.12)$$

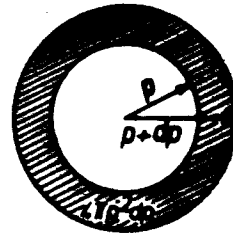


Fig.3.4.

3.3. Distribuția electronilor liberi

Într-o groapă de potențial electronii sunt caracterizați doar prin numerele cuantice n și m_s ; într-o stare energetică cu n dat există doi electroni care au $m_s = \pm 1/2$. Electronii sunt fermioni, deci se supun statisticii Fermi-Dirac:

$$f_{FD} = \bar{n} = \frac{dn}{dg} = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1} \quad (3.13)$$

Conform acestei statistici la $T=0$ K, electronii se repartizează câte doi cu spinul antiparalel pe fiecare nivel energetic, ultimul nivel ocupat se numește nivelul de energie Fermi E_f . La temperaturi peste 0° K electronii excitați termic populează și nivelele energetice superioare prin depopularea celor inferioare, Fig.3.5.

Numărul cel mai probabil de electroni cu energia

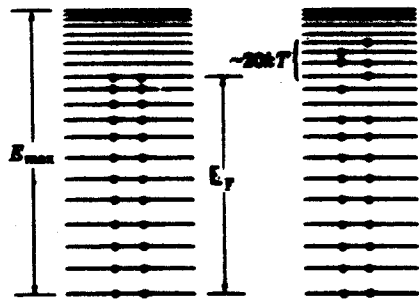


Fig.3.5.

cuprinsă în intervalul $(E, E+dE)$ la temperatura T este:

$$dn_e(E) = 2 \bar{n} dg(E) = 2 f_{FD} dg(E)$$

(3.14)

Cifra 2 apare deoarece pe fiecare nivel energetic se află doi electroni. Calculul ponderii statistice în funcție

de energie se efectuează știind că:

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

$$p = \sqrt{2mE}$$

(3.15)

$$dp = \frac{1}{2} \sqrt{2m} E^{-1/2} dE$$

Înlocuind (3.15) în (3.14) se obține:

$$dg(E) = \frac{1}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE$$

(3.16)

Numărul de electroni din unitatea de volum, $V=1$, devine:

$$dn_e(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{E^{1/2} dE}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

(3.17)

Cu ajutorul acestei expresii se calculează numărul total de electroni din unitatea de volum corespunzător tuturor valorilor de energie $(0, \infty)$, prin integrarea lui dn_e între aceste limite:

$$n_e = \int_0^{n_e} dn_e(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

(3.18)

Calculul integralei din (3.18) se simplifică în două

situații cunoscute sub denumirea de gazul de electroni degenerat și gazul de electroni nedegenerat:

a. gazul de electroni degenerat pentru temperaturi scăzute și concentrații mari de electroni. în acest caz funcția de distribuție Fermi-Dirac este:

$$T=0 \rightarrow f_{FD}=1$$

Concentrația de electroni n_0 va fi:

$$n_0 = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = \frac{(2m)^{1/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \frac{2}{3} E_F^{3/2} \quad (3.19)$$

Se observă că valoarea energiei Fermi depinde de concentrația de electroni prin relația:

$$E_F = (3\pi^2 n_0)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (3.20)$$

Aceasta permite definirea vectorului de undă Fermi k_F , a vitezei Fermi v_F și a temperaturii Fermi T_F :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{mv_F^2}{2} = kT_F \quad (3.21)$$

a căror valori sunt prezentate orientativ în Tabelul 3.2.

Tabel 3.2.

Va- len- ța	metalul	n_0 10^{22} . cm^{-3}	k_F 10^8 . cm^{-1}	v_F 10^8 . cm/s	E_F eV	T_F 10^4 . K
1	Li	4,7	1,11	1,29	4,72	5,48
2	Be	24,2	1,93	2,23	14,14	16,41
3	Al	18,06	1,75	2,02	11,63	13,49
4	Pb	13,20	1,57	1,82	9,37	10,84

Energia totală a electronilor din unitatea de volum

la temperatura $T=0^\circ$ K numită și energia de zero a gazului Fermi este:

$$\begin{aligned} E_o &= \int_0^{E_F} E dn_o(E) = 2 \int_0^{E_F} E f_{FD} dg(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \\ &= \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \frac{2}{5} E_F^{5/2} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Prin compararea relațiilor (3.19) cu (3.22) se găsește:

$$E_o = \frac{3}{5} n_o E_F \quad (3.23)$$

Energia medie a unui electron se definește ca:

$$E_m = \frac{E_o}{n_o} = \frac{3}{5} E_F \quad (3.24)$$

Pentru valori curente, $n_o = 6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, energia medie este $E_m = 9 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 5,4 \text{ eV}$ și corespunde unor temperaturi Fermi de $10^4 - 10^5 \text{ K}$.

b. gazul de electroni nedegenerat pentru temperaturi ridicate și densități mici de electroni. În acest caz se consideră:

$$e^{\frac{E-E_F}{kT}} \gg 1 \Rightarrow f_{FD} = e^{-\frac{E-E_F}{kT}}$$

Concentrația de electroni va fi:

$$n = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty E^{1/2} e^{-\frac{E-E_F}{kT}} dE = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} e^{\frac{E_F}{kT}} \int_0^\infty E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE \quad (3.25)$$

Valoarea integralei se obține cu ajutorul substituției:

$$x = E^{1/2} \text{ si } \alpha = \frac{1}{kT}$$

$$2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = \frac{1}{2} \pi^{1/2} (kT)^{3/2} \quad (3.26)$$

Concentrația de electroni în aceste condiții este:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_F}{kT}} \quad (3.27)$$

În metale nu toți electronii sunt liberi și de aceea integrala se efectuează de la baza benzii de conducție E_c . Concentrația de electroni liberi la temperatura T devine:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} \quad (3.28)$$

expresie pe care o vom utiliza și în studiul semiconductorilor.

În Fig.3.6. se prezintă densitatea energetică de electroni:

$$\frac{dn}{dE} = f_{FD} \cdot E^{1/2} \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (3.29)$$

în funcție de energie la $T=0^\circ\text{K}$ și $T>0^\circ\text{K}$. La o temperatură dată densitatea energetică de electroni depinde de poziția intervalului dE pe scara energiilor, deoarece nivelele de energie nu sunt echidistante ci se îndesesc la valori mari ale lui E (E este proporțional cu n^2).

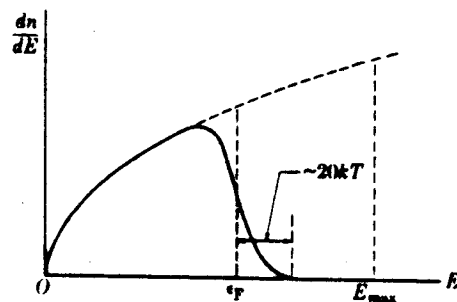


Fig.3.6.

3.4. Stări energetice ale electronilor cvasiliberi

* A.

Să recapitulăm câteva cunoștințe privitoare la mișcarea unidimensională a electronilor:

a. electronii liberi sunt descriși de ecuația lui Schrödinger:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0, \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad (3.30)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

unde k este modulul vectorului de undă atașat electronului liber. Funcția de undă care este soluția acestei ecuații este de tip oscilatoriu și nu este limitată de nici o restricție; energia electronului liber ia orice valoare, respectiv, are un spectru continuu:

$$\psi = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (3.31)$$

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

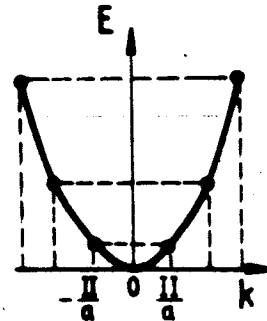


Fig.3.7.

b. electronii legați (într-o groapă de potențial, ex: electronii în atom) sunt descriși de o ecuație asemănătoare cu (3.40), dar, din condiția de continuitate a funcției de undă la frontieră a rezultat un spectru discret de valori ale energiei, Fig.3.7.:

$$k = n \frac{\pi}{a} \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \quad (3.32)$$

c. Într-un cristal electronii de valență nu sunt nici total liberi, nici total legați de un anumit atom. Deci, nici unul din modelele a. sau b. nu explică proprietățile

cristalelor. Acești electroni îi numim cvasiliberi și intuitiv ne dăm seama că spectrul energetic al acestor electroni este format din zone continue de energie ca la electronii liberi separate de zone de energie interzisă ca la electronii legați.

* B.

O altă modalitate de abordare a structurii energetice a electronilor dintr-un cristal este cea care pornește de la structura cuantificată a nivelelor energetice într-un atom izolat.

Să considerăm N atomi necesari pentru a forma un cristal. Cât timp atomii sunt depărtați unul de altul fiecare

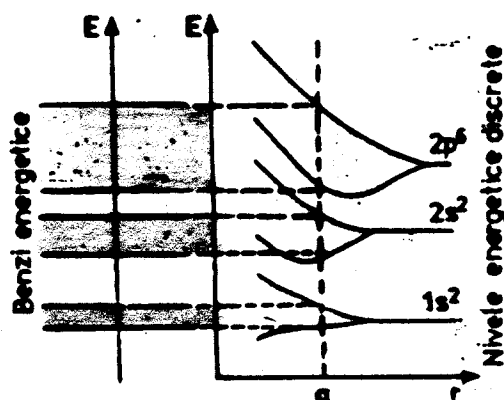


Fig.3.8.

posedă un sistem propriu al nivelelor de energie corespunzător câmpului electrostatic al nucleului. Apropriind atomii, interacțiunea dintre ei generează coeziunea cristalului și fiecare electron se află în câmpul electrostatic rezultat. Pentru ca principiul lui Pauli să fie satisfăcut fiecare nivel energetic trebuie să se descompună în

N nivele distincte. Cu alte cuvinte, fiecare nivel energetic al electronului într-un atom izolat se despică din cauza perturbației energetice în N subnivele, Fig.3.8. Aceste subnivele formează o bandă de energie permisă. Nivelelor de energie dintr-un atom izolat le corespund benzi de energie într-un cristal.

* C.

În solid electronii nu sunt absolut liberi ci se află sub influența potențialului periodic al rețelei cristaline. Considerăm o rețea cristalină unidimensională în

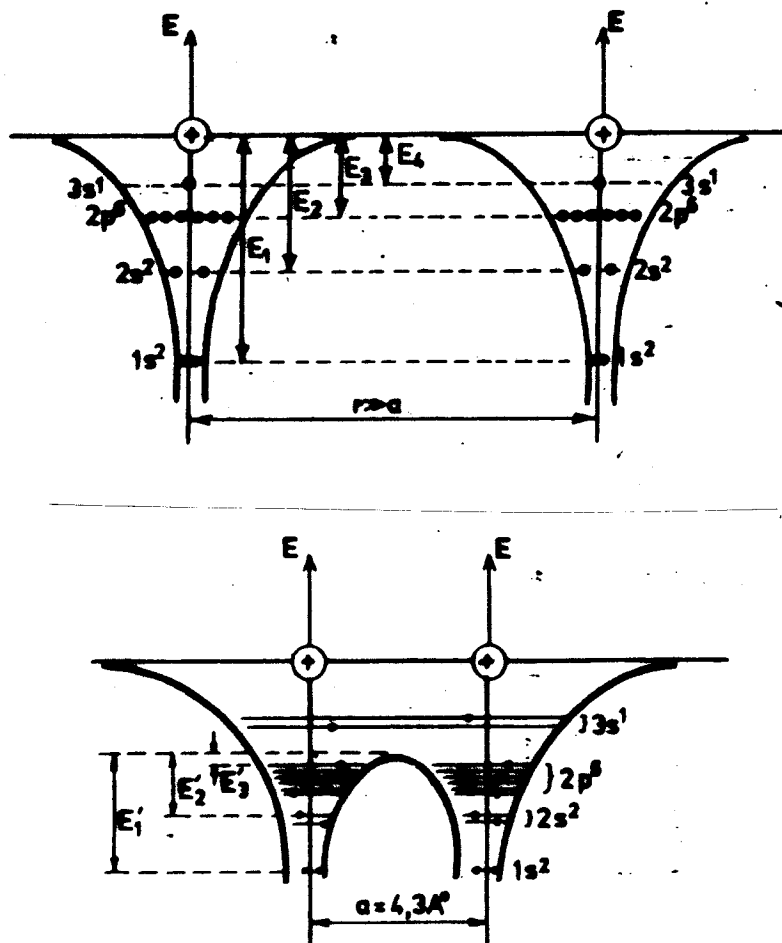


Fig.3.9.

care ionii sunt plasați în noduri la distanța a , iar electronii se mișcă în lungul axei Ox ; poziția fiecărui nod este:

$$x_n = na \quad \text{cu } n \text{ întreg } \in (-\infty, \infty) \quad (3.33)$$

În Fig.3.9.a. este prezentată groapa de potențial pentru doi atomi izolați de Li și nivelele de energie ale electronilor. În Fig.3.9.b. se prezintă aceleași caracteristici în cazul în care cei doi atomi sunt apropiați la o distanță egală cu constanta rețelei. Se observă că electronii aflați în profunzimea gropii (mai aproape de nucleu) sunt influențați mai puțin de prezența celorlalți

atomi, în timp ce electronii de valență sunt mai mult afectați de potențialul periodic al rețelei cristaline. Într-o rețea alcătuită din mai mulți atomi acest potențial se repetă periodic. De aceea energia potențială de interacțiune între electroni și nodurile rețelei este o funcție periodică de distanța x cu perioada egală cu constanta rețelei a :

$$U(x) = U(x+na) \quad (3.34)$$

Electronii care se mișcă într-un asemenea potențial se numesc electroni cvasiliberi; ecuația lui Schrödinger în acest caz va fi:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi = 0 \quad (3.35)$$

Datorită simetriei nodurilor probabilitatea de a găsi un electron la un anumit nod este aceeași indiferent de poziția nodului, deci:

$$P(x) = P(x+na) \quad (3.36)$$

Rezultă că și funcția de undă ce descrie mișcarea electronilor cvasiliberi trebuie să conțină o componentă periodică de forma:

$$u(x) = u(x+na) \quad (3.37)$$

Astfel electronii cvasiliberi dintr-un cristal sunt descriși de funcția de undă corespunzătoare electronilor liberi, e^{ikx} , a cărei amplitudine nu este constantă ci este funcția periodică $u(x)$:

$$\psi(x) = e^{ikx} u(x) \quad (3.38)$$

Relația de mai sus descrie matematic o undă progresivă care se propagă într-o singură direcție; ea rezultă prin produsul dintre unda plană e^{ikx} și funcția $u(x)$ periodică cu perioada rețelei cristaline. Această funcție de undă se numește funcție Bloch și descrie electronii cvasiliberi dintr-

un cristal într-o stare staționară.

Undele atașate electronilor, în urma interacțiunii cu nodurile rețelei se vor reflecta. Pentru anumite valori ale vectorului de undă, undele reflectate de nodurile succesive vor interfera constructiv, Fig.3.10. În acest caz pentru o rețea unidimensională de constantă a undele atașate electronilor (undele electronice) au direcția Ox ($\alpha = 90^\circ$), deci legea lui Bragg conduce la:

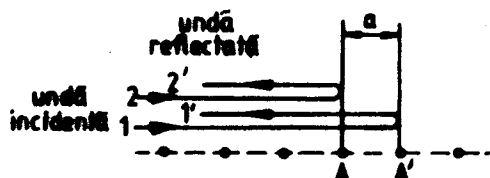


Fig.3.10.

$$2a = n\lambda = n \frac{2\pi}{k} \Rightarrow k = n \frac{\pi}{a} \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.39)$$

Aceste valori ale lui k apar ca valori critice pentru care electronii cvasilibri din cristal nu mai sunt descriși de funcțiile Bloch ci de unde staționare. În urma reflexiei Bragg apar două unde staționare diferite de undele progresive, care conțin termenii:

$$e^{i \frac{\pi}{a} x} \quad \text{și} \quad e^{-i \frac{\pi}{a} x}$$

și anume:

$$\Psi(+) = e^{i \frac{\pi}{a} x} + e^{-i \frac{\pi}{a} x} = 2 \cos \frac{\pi}{a} x \quad (3.40)$$

$$\Psi(-) = e^{i \frac{\pi}{a} x} - e^{-i \frac{\pi}{a} x} = 2i \sin \frac{\pi}{a} x$$

Cele două unde "îngrămădesc" electronii în regiuni diferite în raport cu ionii și astfel, celor două unde le corespund energii potențiale diferite. Conform mecanicii cuantice, densitatea de sarcină în punctul x se calculează cu formula:

$$\rho = e |\Psi|^2 \quad (3.41)$$

Pentru electronii liberi :

$$\rho = e |\Psi|^2 = e \Psi \Psi^* = e (e^{ikx} \cdot e^{-ikx}) = e \quad (3.42)$$

densitatea de sarcină este constantă, deci sarcina este uniform distribuită în spațiu. Pentru electronii dintr-un cristal în condiții de reflexie Bragg, densitatea de sarcină nu este constantă:

$$\rho = e |\Psi(+)|^2 = 4e \cos^2 \frac{\pi}{a} x \quad (3.43)$$

$$\rho = e |\Psi(-)|^2 = 4e \sin^2 \frac{\pi}{a} x$$

Funcția $\Psi (+)$ distribuie sarcina electrică lângă ionii rețelei unde energia potențială electrostatică este mai mare. Funcția $\Psi (-)$ distribuie sarcina la jumătatea distanței dintre ioni, deci mai departe de nucleu, în zona cu energia potențială mai mică, Fig.3.11. Între cele două valori ale energiei definite prin același k (de ex: π/a sau $-\pi/a$) există un domeniu de energie în care k nu ia valori reale.

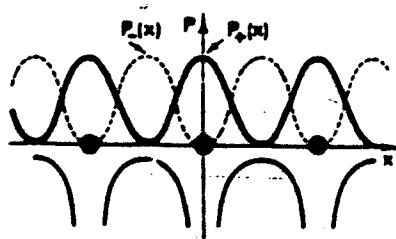


Fig.3.11.

În consecință, spectrul de energie c o n t i n u u a l electronilor liberi este fragmentat în benzi (zone) de energie permise și benzi (zone) de energie interzise în dreptul valorilor critice ale lui k ,

Fig.3.12.

Intervalul pentru care $k \in (-\pi/a, \pi/a)$ se numește prima zonă Brillouin, deci prima zona de energie permisă. Pentru $k \in (-2\pi/a, -\pi/a)$, respectiv, $k \in (\pi/a, 2\pi/a)$ se

formează a doua zonă de energie permisă și așa mai departe. Se observă că discontinuitatea spectrului energetic este o consecință a structurii periodice a rețelei cristaline.

Numărul nivelelor energetice dintr-o bandă se află ținând cont că la frontiera cristalului funcția de undă este nulă:

$$\sin kL=0 \rightarrow kL=n\pi \quad \text{cu } L=na \rightarrow kNa=n\pi \quad (3.44)$$

unde N este numărul de atomi din cristal. Valoarea maximă a lui k în prima zonă este π/a , ceea ce duce la concluzia că $n=N$. În fiecare zonă există atâtea nivele energetice câți atomi are cristalul.

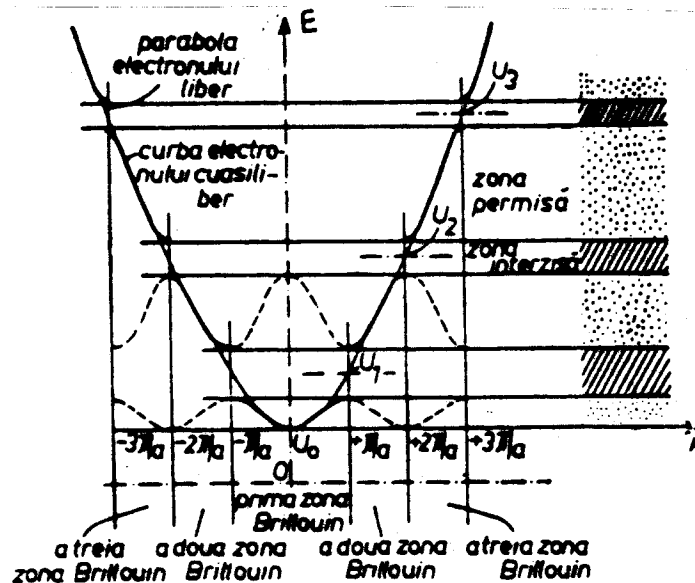


Fig.3.12.

3.5. Clasificarea solidelor pe baza teoriei benzilor de energie

Una din concluziile paragrafului anterior a fost aceea că fiecare bandă de energie permisă conține atâtea

nivele energetice câți atomi are cristalul. Într-un cm^3 de cristal există în medie 10^{23} atomi, deci într-o bandă de lărgime energetică de 1 eV există 10^{23} nivele cu distanța dintre ele de 10^{-23} eV. Aceasta înseamnă că într-o zonă de energie permisă densitatea de nivele energetice este foarte mare, practic, spectrul energetic este continuu. Să amintim că energia termică este $kT=1,38 \cdot 10^{-23} \cdot T$ [J] = $10^{-4} \cdot T$ [eV]. La temperatura de $T=1$ K, $kT=10^{-4}$ eV, ceea ce înseamnă că și la temperaturi foarte joase există tranziții între nivelele unei benzi permise.

La temperatura de 0 K energia ultimului nivel ocupat este energia Fermi E_f , așa cum s-a arătat în cazul electronilor liberi. Valoarea nivelului Fermi depinde de concentrația de electroni liberi. În cadrul modelului electronilor cvasiliberi nivelul Fermi se poate afla într-o zonă de energie permisă sau într-o zonă de energie interzisă.

Dacă:

a. nivelul Fermi se află într-o zonă permisă, nivelele energetice cu energia mai mică decât E_f sunt complet ocupate, iar cele cu energia mai mare decât E_f sunt complet libere, Fig.3.13.a.

b. nivelul Fermi se află într-o zonă interzisă, benzile de energie de sub E_f sunt ocupate, iar cele peste E_f sunt libere, Fig.3.13.b. Ultima zonă ocupată se numește zona (banda) de valență (BV) și este ocupată de electronii de valență (legați de atom), iar prima zonă liberă deasupra celei de valență se numește zonă (banda) de conducție (BC). Distanța energetică dintre ele se numește energie de activare și se notează cu E_g , Fig.3.13.b.

La temperaturi mai mari de 0 K energia termică este suficientă pentru a excita electronii pe nivele energetice mai mari ca E_f în cadrul aceleiași benzi în cazul a. Acești electroni sunt, practic, electroni liberi, care în prezența unui câmp electric participă la conducție. Solidele care fac parte din această categorie se numesc conductoare.

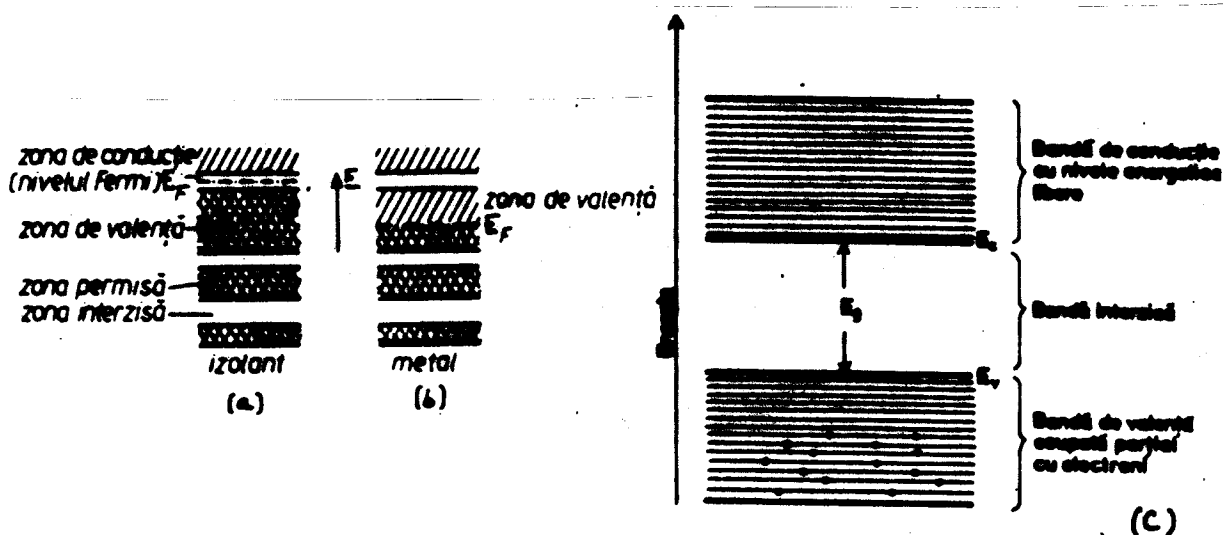


Fig.3.13.

În cazul b., pentru ca electronii să efectueze tranziții din banda de valență în banda de conducție sunt necesare energii de ordinul lui E_g . Pentru $E_g < 3$ eV, energiile se pot obține prin încălzire în mod obișnuit. Aceste solide se numesc semiconductoare, conducția electrică se asigură cu ajutorul electronilor din BC și a golurilor din BV.

Pentru solidele cu $E_g > 3$ eV tranziția în BC a electronilor este, practic, imposibilă și acestea nu posedă purtători liberi de sarcină. Este cazul izolatorilor. După valoarea energiei interzise, conductorii sunt considerați ca având $E_g = 0$.

În Fig.3.14. sunt prezentate curbele de variație a energiei în funcție de vectorul de undă k și densitatea de stări în funcție de energie pentru: a. conductori, b. izolatori, c. semiconductori. Zonele hașurate reprezintă stările ocupate.

În acest mod teoria cuantică explică dintr-un punct de vedere unic și coerent existența conductorilor, semiconductoarelor și a izolatorilor.

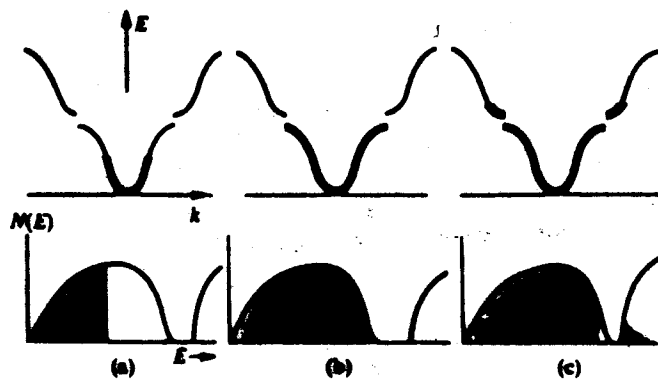


Fig.3.14.

3.6. Legile de mișcare ale electronului în solid

În solide electronii se mișcă în potențialul periodic al rețelei cristaline, în conformitate cu teoria benzilor de energie. Electronilor din solid li se asociază un grup de unde a cărui viteză este egală cu cea a electronilor:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (3.45)$$

iar accelerația corespunzătoare este:

$$a_g = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (3.46)$$

Relațiile (3.45) și (3.46) reprezintă legea vitezei și respectiv, legea accelerației pentru electronii din solid.

Să calculăm raportul dk/dt din variația energiei electronilor sub acțiunea unor forțe exterioare determinate de câmpul electric ε :

$$dE = F \cdot ds = e\mathcal{E} v_g dt = e\mathcal{E} \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt$$

$$\Rightarrow \frac{dk}{dt} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} = \frac{F}{\hbar} \quad (3.47)$$

Accelerația electronului în prezența câmpului va fi:

$$a = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \Rightarrow F = a\hbar^2 \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (3.48)$$

Prin compararea relației (3.48) cu formula clasică a accelerației, $a = F/m$, se definește masa efectivă m^* a electronului:

$$m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (3.49)$$

Masa efectivă include efectul potențialului periodic al rețelei asupra mișcării electronului dintr-un solid sub acțiunea câmpului electric exterior.

Graficele de variație ale energiei, vitezei și masei efective în funcție de vectorul de undă pentru prima zonă Brillouin într-o rețea unidimensională sunt prezentate în Fig.3.15. și indică o serie de proprietăți ale electronului. Pornind din $k=0$, m^* crește rapid cu valoarea lui k (și a vitezei), are apoi o singularitate, după care devine negativă până în vârful primei zone .

Pentru un metal dat masa efectivă depinde de poziția nivelului de energie Fermi și de lărgimea distribuției electronilor; în acest fel se justifică valorile raportului m^*/m din Tabelul 3.3.

În metalele tranziționale energia Fermi se află în banda electronilor 3d puternic legați, deci acestea vor avea valori relativ mari pentru dE/dk (v) și d^2E/dk^2 (m^*), respectiv, pentru raportul m^*/m la Ni și Fe. Valori mici pentru m^*/m apar în cazul electronilor de valență slab legați și sunt determinate numai de poziția nivelului Fermi în diagrama (E, k).

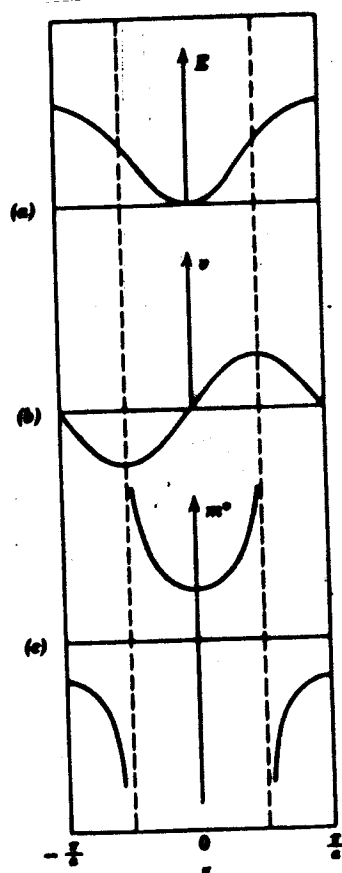


Fig.3.15.

Tabelul 3.3.

metal	m^*/m
Ni	28
Fe	12
Pd	43
Pt	22
Cu	1,46
Mb	1,33
Ti	3,15
Zr	2,24
Cr	2,93
Li	1,53
Na	0,94
K	0,58
Be	1,62

Masa efectivă negativă se atașează golurilor, considerate ca fiind purtători de sarcină electrică pozitivă. Utilizarea noțiunii de goluri ca purtători de sarcină care se deplasează în câmp electric în sens contrar electronilor, ușurează considerabil analiza procesului de conducție electrică. Se știe că în absența unor acțiuni exterioare, electronii dintr-o bandă de energie permisă ocupă nivelele de energie începând cu energia minimă, în ordine crescătoare, respectând principiul de excluziune a lui Pauli.

Dacă numărul electronilor este mult mai mic decât numărul nivelelor de energie, aceștia vor ocupa numai nivelele din partea inferioară a benzii. Acești electroni au masa

efectivă pozitivă și practic, constantă. Dacă numărul electronilor este aproape egal cu cel al nivelelor de energie din bandă, rămân puține stări neocupate - goluri - în partea superioară a benzii, proprietățile sistemului fiind determinate formal de comportamentul acestora.

Ca și electronii, golurile au tendința de a ocupa nivelele cu energia cât mai mică. Deoarece se consideră că energia golurilor scade invers decât cea a electronilor, adică de la marginea inferioară a benzii spre marginea superioară a acesteia, golurile vor avea tendința de a urca în banda de energie. Astfel, un electron care trece de pe nivelul 1 pe nivelul 2 va absorbi (ceda) aceeași cantitate de energie cu cea absorbită (cedată) de golul care trece de pe nivelul 2 pe nivelul 1. Frânarea electronilor sub acțiunea câmpului electric poate fi considerată ca un proces echivalent cu accelerarea golurilor sub acțiunea aceluiasi câmp.

3.7. Conducția electrică în metale

Dacă un conductor nu se află în câmp electric, electronii săi sunt distribuiți pe stările energetice până la un nivel energetic maxim E_{\max} (sau E_f în cazul temperaturilor scăzute), în conformitate cu cele arătate în paragrafele anterioare. Există stări energetice ocupate cu electroni cărora le corespunde un vector de undă negativ și în egală măsură stări cărora le corespunde un vector de undă pozitiv, adică nu există mai mulți electroni care se deplasează într-un sens decât în celălalt. Dacă se face suma după numărul total de electroni, viteza medie este nulă, deci nu există curent electric net.

Când se aplică un câmp electric de intensitate ϵ , fiecare electron este supus unei forțe $-e\epsilon$ care produce accelerarea electronilor pe direcția forței. Distribuția stărilor ocupate nu mai este echilibrată și se generează astfel un curent electric net. Dacă se menține câmpul,

electronii ar trebui să fie accelerați continuu, iar curentul să crească la infinit. Dar, se cunoaște din experiență că în prezența unui câmp electric curentul se stabilește rapid la o valoare determinată de mărimea câmpului. Această stabilizare survine deoarece electronii de pe nivelele de energie înaltă (aproșiți de E_c) sunt împrăștiați prin diferite mecanisme de vibrațiile rețelei cristaline sau de impurități în stări energetice vacante cu valori mai mici ale energiei și ale lui k . Se stabilește astfel un echilibru dinamic între electronii care sunt continuu accelerați și cei care sunt împrăștiați înapoi.

Pe durata τ a accelerației numită și timp de relaxare, înainte de a fi împrăștiați, electronii ajung la viteza v_d , numită viteză de drift:

$$v_d = a\tau = \frac{F}{m^*}\tau = \frac{-e\mathcal{E}}{m^*}\tau \quad (3.50)$$

Densitatea de curent j (curentul electric pe unitatea de suprafață) generată prin deplasarea a n electroni de conducție din unitatea de volum este:

$$j = n(-e)v_d = \frac{ne^2\tau}{m^*}\mathcal{E} = \sigma\mathcal{E} \rightarrow j = \sigma\mathcal{E} \quad (3.51)$$

Se observă că densitatea de curent este proporțională cu intensitatea câmpului electric, factorul de proporționalitate fiind conductivitatea electrică σ .