

Elemente de fizica stării solide

Rețeaua cristalină

Corpul solid (caracterizat macroscopic prin formă geometrică proprie și volum determinat) se manifestă prin două forme sau stări de existență:

- **Starea amorfă** obținută prin răcirea stării lichide a unor corpuri care nu au o temperatură de topire bine determinată (de exemplu, sticla, masele plastice, cauciucul, unele aliaje metal – nemetal etc.) și care, prin răcire, devin din ce în ce mai vâscoase. Acestei stări îi corespunde un minim relativ al energiei interne, deci starea amorfă este o stare de echilibru metastabil. Corpurile amorfe prezintă numai o ordine apropiată, corespunzătoare distanțelor mici dintre atomi sau molecule.

- **Starea cristalină** este starea care prezintă o aranjare a unităților structurale ale sistemului (ioni, atomi, molecule) într-o ordine bine definită în cele 3 dimensiuni spațiale. Această așezare ordonată are loc atât în cadrul unui grup limitat de unități structurale (ordonare locală sau apropiată), cât și pe domenii mai extinse (ordonare globală sau depărtată).

Acest grup limitat de unități structurale se numește **celulă elementară sau structură cristalină**.

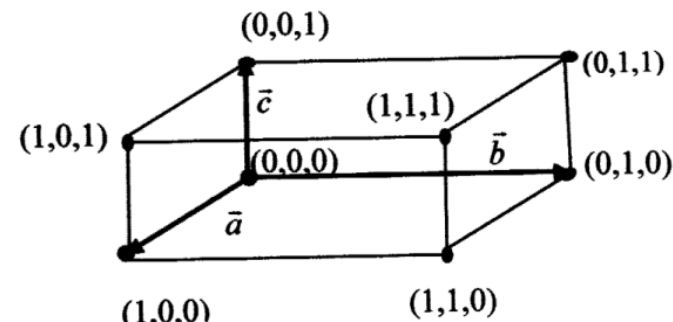
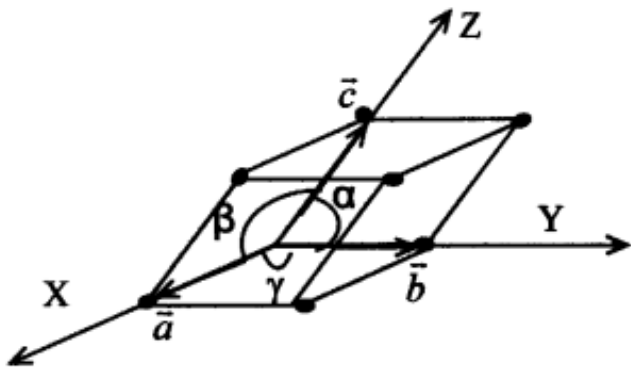
Elemente de fizica stării solide

Rețeaua cristalină

Muchiile celulei elementare se numesc *axe cristalografice*, iar vectorii \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sunt *vectorii de bază* ai rețelei cristaline (cristalografice), modulul și orientarea lor determinând în mod univoc caracteristicile rețelei cristalografice.

Constantele rețelei (6 numere), determină în mod univoc caracteristicile celulei elementare a cristalului.

În funcție de forma paralelipipedului care constituie celula elementară, cristalele se împart în 7 sisteme cristalografice numite *singonii* (triclinic, monoclinic, ortorombic, tetragonal sau pătratic, cubic, hexagonal și romboedric sau trigonal).



Elemente de fizica stării solide

- Un cristal are o astfel de structură geometrică periodică încât, dacă pornim dintr-o origine și efectuăm o translație în orice direcție, vectorul de poziție al oricărui atom (sau ion) situat într-un nod oarecare al rețelei cristaline va putea fi scris astfel:
- $$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad m, n, p \quad \text{-numere întregi}$$

Trei puncte necoliniare ale rețelei spațiale determină *planul cristalin* sau *nodal*. Planul cristalografic să fie specificat cu ajutorul a trei numere întregi h, k, l numite indici Miller. Indicii Miller se pun în paranteze acolade $\{h \ k \ l\}$ și se obțin luând valorile inverse ale numerelor m, n, p ($m=2, n=2, p=3$.) și reducerea acestora la trei numere întregi h, k, l astfel încât să avem egalitatea rapoartelor:

$$h:k:l = 1/m : 1/n : 1/p.$$

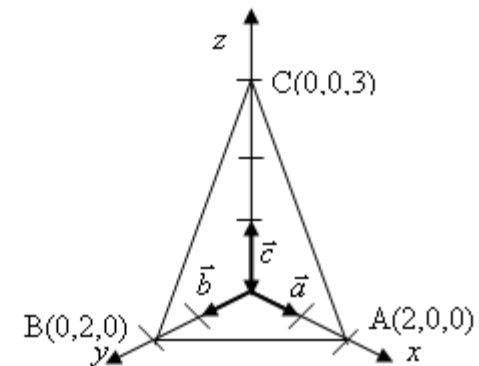


Fig.3.3 Planul nodal.

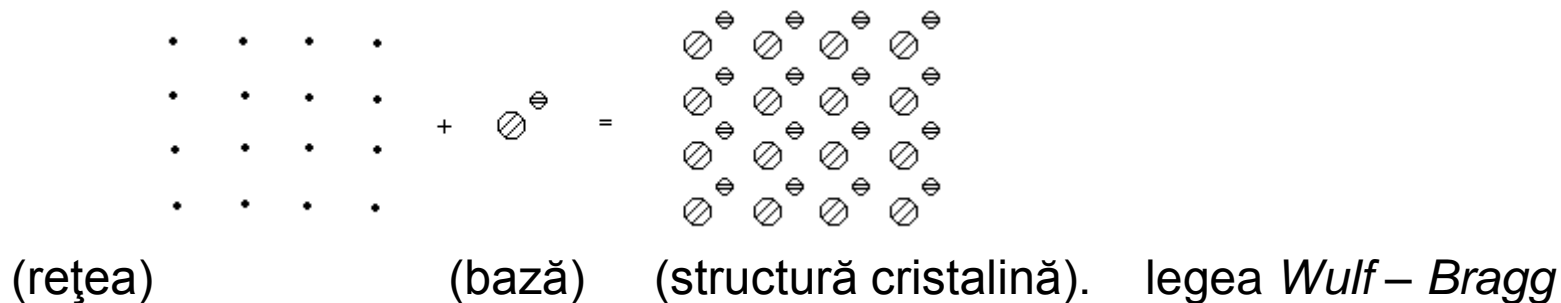
Elemente de fizica stării solide

- Distanța dintre două plane ale familiei $\{hkl\}$ este:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Mărimea d_{hkl} este constanta rețelei cristaline, se măsoară în Å (angström).

rețea + bază = structură cristalină



legea Wulf – Bragg

Structura cristalină poate fi studiată prin: - *microscopia electronică*;

- *difracția de neutron*;

- *difracția radiațiilor X*:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Fortele de legatura dintre atomi

- Între atomii constituenți ai corpurilor solide, cristaline sau amorfе, se exercită forțe de atracție sau de respingere, forțe care se găsesc în stare de echilibru pentru o anumită *distanță de echilibru* caracteristică fiecărei substanțe.

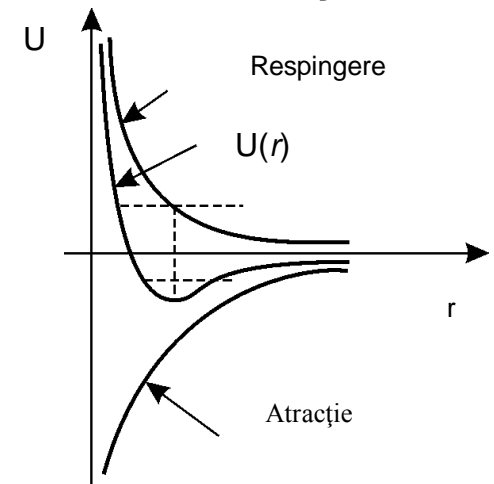
$$\vec{F} = -\nabla U(r) = -\frac{\partial U}{\partial r} \cdot \frac{\vec{r}}{r}$$

Condiția de echilibru într-un punct corespunzător poziției de echilibru se obține dacă derivata energiei potențiale se anulează în acel punct :

$$\vec{F}(r_0) = -\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} \frac{\vec{r}}{r} = 0$$

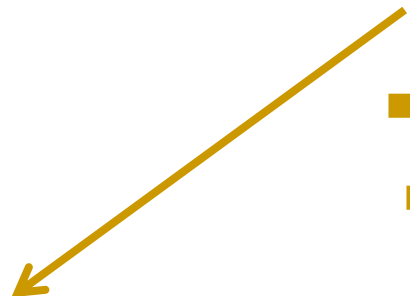
$$U(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n}$$

$$r_0 = \left(\frac{mA}{nB}\right)^{\frac{1}{n-m}}$$



Elemente de fizica stării solide

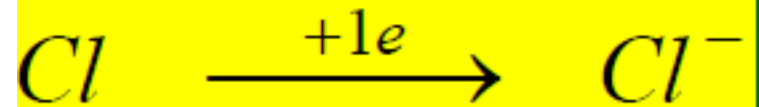
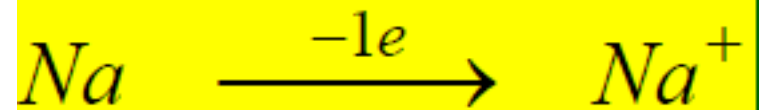
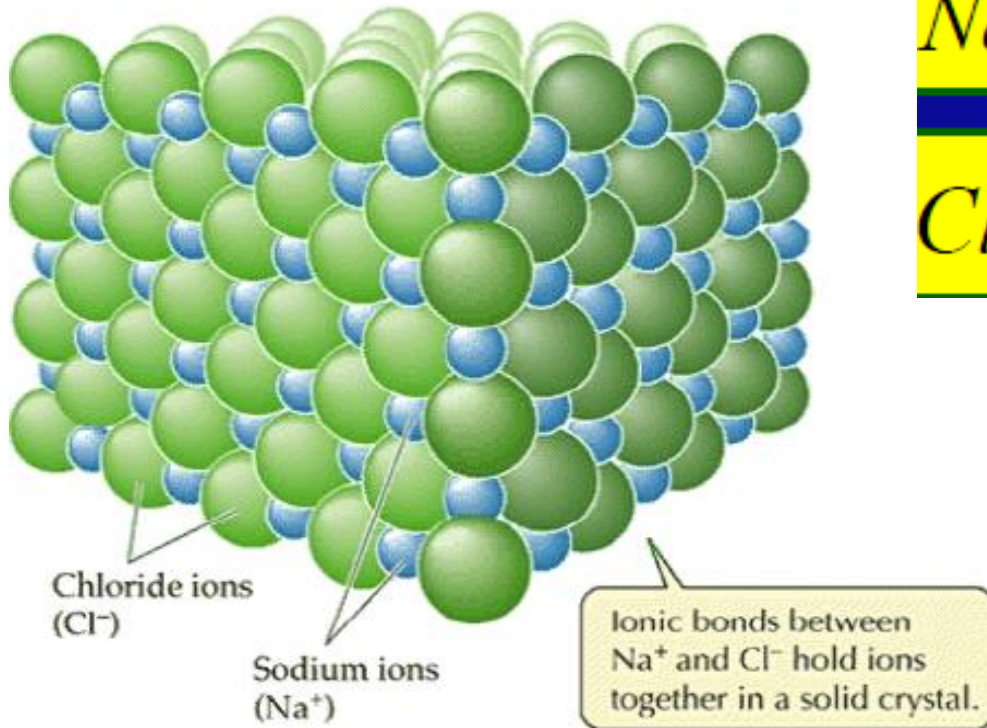
- Forțele de interacțiune dintre atomii solidelor determina trei tipuri de legaturi in aceste materiale:

- **Legatura ionica**
 - Legatura covalenta
 - Legatura metalica
- 

La cristalele ionice, punctele nodale ale rețelei cristaline sunt ocupate alternant de ioni ai elementelor puternic electronegative (F, Cl, Br, I) respectiv puternic electropozitive (Li, Na, K, Cs). Forțele coulombiene dintre ioni se manifestă pe toate direcțiile. Fiecare **cation** stabileste forte de atracție cu toti **anionii** rețelei si invers. Fiecare **cation** stabileste forte de respingere cu ceilalti **cationi**.

Exemplu: Legătura ionică Na^+Cl^- se formează prin trecerea electronului de pe nivelul 3s al Na pe nivelul 3p al Cl.

Legatura ionica



$$U(r) = \frac{B}{r^n} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Caracteristice ale cristalelor ionice

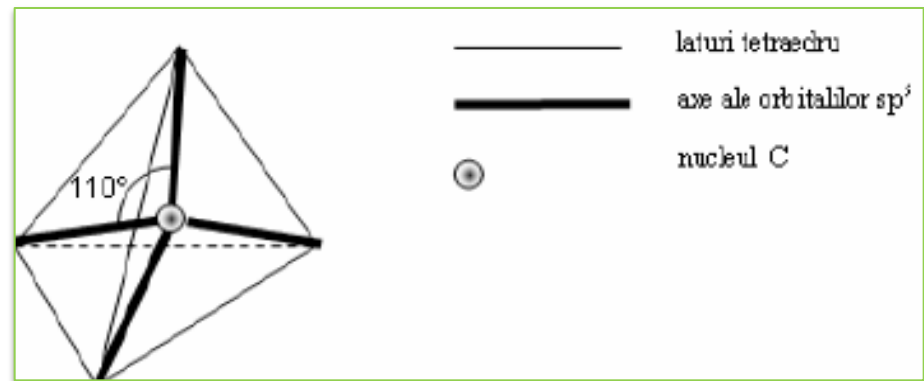
DURITATE

TEMPERATURĂ DE TOPIRE RIDICATĂ

DISOCIERE ÎN APĂ (PENTRU APĂ $\epsilon_r = 80$)

Legatura covalenta

- Legătura covalentă sau de valență este de natură cuantică și se realizează prin forțe de interacțiune numite forțe de schimb.
- **Diamantul** este prototipul rețelei atomice cu legături covalente.



- Distanțele C—C sunt de $1,54 \text{ \AA}$
- Proprietăți fizice:
 - - duritate foarte mare,
 - - punctul de topire foarte ridicat (diamantul nu are punct de topire, la $t = 3500 \text{ }^\circ\text{C}$ el trece direct în stare de vapori),
 - - solvabilitatea este redusă,
 - - colorate sau opace, excepție face diamantul (absoarbe numai radiația ultravioletă)
- Legătura covalentă este specifică cristalelor semiconductoare.
- La cristalele covalente sarcina electrică este localizată în legături, iar acestea sunt orientate în spațiu și sunt puternice.

Legătura metalică

- Electroni liberi în rețeaua cristalului.
- Cristalul conduce curentul electric.
- Electronii liberi provin din electronii de valență și nu sunt localizați în legături, ca la cristalele covalente, sau legați în ioni, ca la cristalele ionice.
- Cristalul metalic este:
 - Maleabil (poate fi tras în foi foarte subțiri),
 - Ductil (poate fi tras fire foarte subțiri)
 - Flexibil (poate fi încovoiat ușor fără a suferi deformații permanente)
 - **Legatura Van de Waals**- între moleculele neutre există forțe de atracție slabe.

$$U(r) = -\frac{C}{r^6}$$

Proprietăți electrice ale corpurilor solide

Conductibilitatea electrică

Electronii liberi din metale, în absența unui câmp electric exterior, se mișcă haotic și dezordonat, cu viteza medie de agitație termică $\langle v \rangle$: $\langle v \rangle = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle \tau \rangle}$

Sub acțiunea unui câmp electric exterior fiecare electron liber va începe să se miște accelerat în direcția câmpului electric exterior, cu viteza de drift:

$$\vec{v}_d = \vec{a} \langle \tau \rangle = -\frac{e \langle \lambda \rangle}{m \langle v \rangle} \vec{E}$$

Dacă concentrația electronilor liberi (numărul de electroni liberi din unitatea de volum) este n , va apare un *curent de conducție* cu densitatea superficială:

$$\vec{j} = \frac{dI}{d\vec{S}} = \frac{d}{d\vec{S}} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = n e \vec{v}_d = \sigma \vec{E} \leftarrow \text{legea vectorială a lui Ohm}$$

$$\text{Conductivitatea electrică : } \sigma = \frac{n e^2 \langle \lambda \rangle}{m \langle \tau \rangle}$$

Proprietăți electrice ale corpurilor solide

- **Mobilitatea electronilor-** raportul modulelor vitezei de drift și a intensității câmpului electric exterior:

$$\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{e \langle \lambda \rangle}{m \langle v \rangle}$$

$$[\mu]_{SI} = \frac{m^2}{V \cdot s}$$

$$\sigma = ne\mu$$

Conductivitatea electrică se poate calcula astfel, cunoscând doar mobilitatea și concentrația purtătorilor, depinzând de temperatură.

Gazul de fononi din cristal

Particulele din nodurile rețelei cristaline efectuează mișcări de vibrație continue în jurul pozițiilor de echilibru, numite oscilații normale.

- Datorită interacțiilor dintre atomi, vibrația oricărui atom se transmite, din aproape în aproape, tuturor atomilor din cristal. Undele se reflectă pe noduri și pe fețele cristalului și apar unde elastice staționare.
- ⇒ Pe orice direcție se propagă 3 unde elastice cu aceeași pulsație: 1 undă longitudinală și 2 unde transversale cu planele de vibrație perpendiculare între ele.
- Frenkel a introdus cuantificarea modurilor normale asociate vibrațiilor termice ale rețelei.
- Cuaanta de energie schimbată de un mod normal de vibrație la trecerea dintr-o stare de oscilație în alta se numește **fonon**.
- **Fononul este o particulă fictivă (cuasiparticulă).**

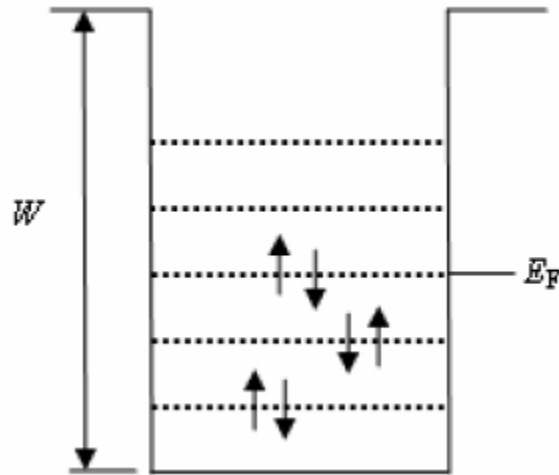
Nivelul Fermi. Potențialul chimic

- Electronii sunt particule cuantice cu numărul cuantic de spin semiîntreg, $s = 1/2$.
- Funcția de partiție Fermi-Dirac reprezintă numărul mediu de electroni din starea cu energia E :

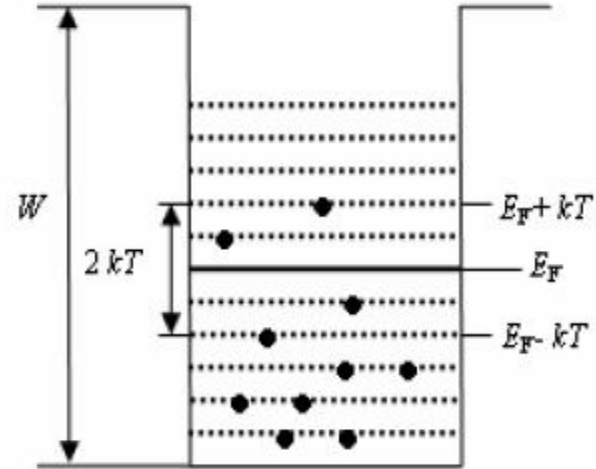
$$f_{F-D} = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

- Energia maximă pe care o au electronii la 0 K în groapa de potențial se numește **energie Fermi**, E_F .
- Nivelul Fermi separă, la $T = 0$ K, stările complet ocupate cu electroni de stările complet libere.
- Energia minimă necesară pentru scoaterea unui electron din cristalul metalic, în vid, se numește **potențial chimic**, μ .
- La 0 K, potențialul chimic, μ_0 , este egal cu energia Fermi, $\mu_0 = E_F$.

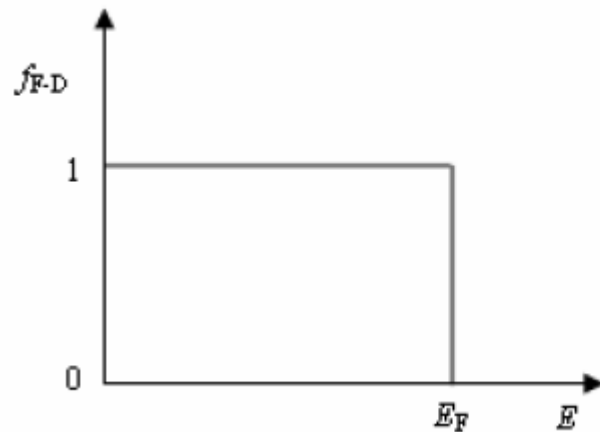
Funcția de distribuție Fermi-Dirac



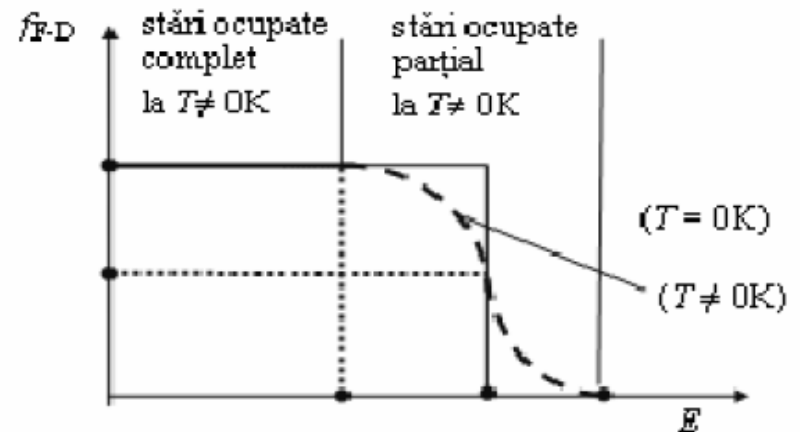
Groapa
de potențial a
cristalului la
 $T = 0 \text{ K}$.



Groapa
de potențial a
cristalului la
 $T \neq 0 \text{ K}$.



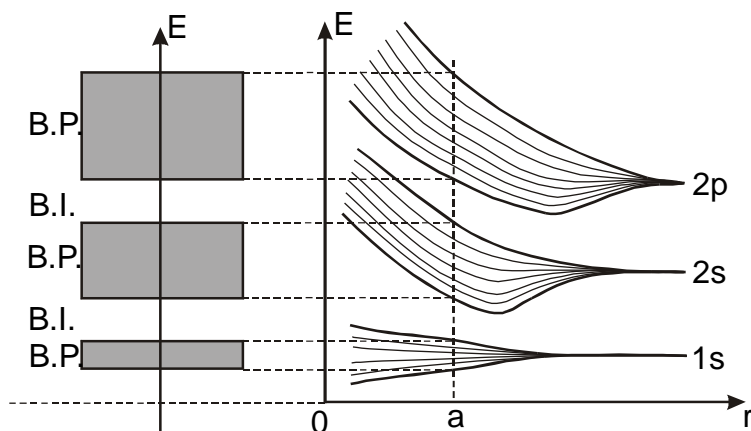
Funcția de distribuție
Fermi-Dirac la $T \rightarrow 0 \text{ K}$.



Formarea benzilor de energie

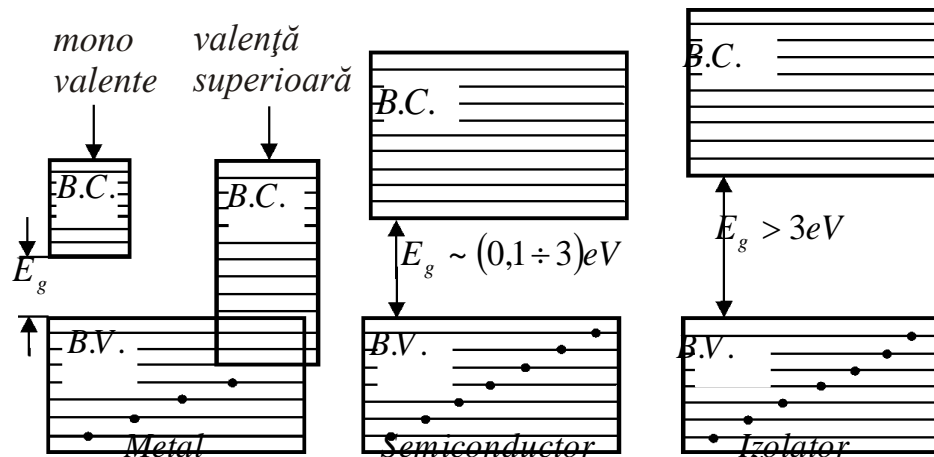
Cauza fizică ce determină deplasarea nivelelor energetice ale atomilor în procesul de formare al cristalului, precum și apariția benzilor de *energie permisă* este *interacțiunea* dintre electronii diferiților atomi, a cărei intensitate crește odată cu apropierea atomilor.

Fiecărei subpături de electroni ai atomilor individuali îi corespunde în cristalul nou format o *bandă de energie permisă* (BP). Benzile de energie permisă sunt separate prin *benzi de energie interzise* (BI).



Clasificarea corpurilor solide din punct de vedere al structurii de benzi

- Banda de energie permisă ocupată (parțial sau total) de electroni de valență se numește *bandă de valență (BV)* sau bandă fundamentală.
- Urmează *banda interzisă (BI)*, a cărei lărgime se notează cu E_g și se măsoară în eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).
- Banda de energie permisă, situată deasupra acestei benzi interzise, se numește *bandă de conducție (BC)*.
- Din analiza structurii și a lărgimii benzilor energetice permise și interzise, corpurile solide se împart în: **conductori**, **semiconductori** și **izolatori**.



Semiconductorii

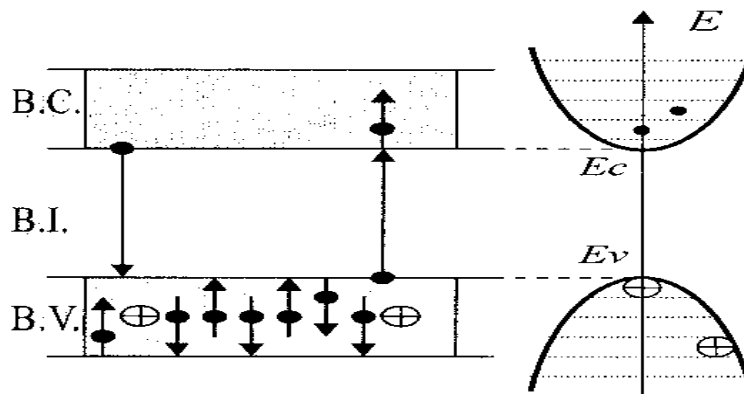
- **semiconductori *intrinseci*** (fără impurități), a căror conducție electrică se datorează doar trecerii electronilor din BV în BC;
- **semiconductori *extrinseci*** (cu impurități), la care conducția electrică se datorează, în plus, și unui număr foarte mic de atomi străini.

| Perioada | Pătura | Grupa | III | IV | V | VI | VII |
|----------|-----------------------|---|------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 2 | L K | $Z \rightarrow$ $E_g(\text{eV}) \rightarrow$ | 5 B (1,1) | 6 C (1,2) | | | |
| 3 | M L K | | | 14 Si (1,1) | 15 P (1,5) | 16 S (2,5) | |
| 4 | N M L K | | | 32 Ge (0,67) | 33 As (1,2) | 34 Se (1,7) | |
| 5 | O N M L K | | | 50 Sn (0,1) | 51 Sb (0,12) | 52 Te (0,36) | 53 I (1,25) |

Semiconductori intrinseci

- La temperaturi scăzute, toți electronii sunt atașați de atomii de care aparțin. Atomii în rețeaua cristalină sunt legați prin legături covalente, nu există electroni liberi, la $T=0$.
- Dacă temperatura crește, datorită agitației termice, o parte din legături slăbesc și unii electroni pot trece din BV în BC, având energie suficientă să treacă peste banda interzisă (BI).
- Prin plecarea unui electron, în locul lui rămâne un **gol**. Deoarece în ansamblu materialul semiconductor este neutru, **golul** din legătura chimică se manifestă ca o sarcină electrică pozitivă, egală în valoare cu sarcina electronului.

-**generare a golurilor**, prin trecerea unui electron din BV în BC;
- **recombinare a electronilor** cu golurile, prin trecerea electronilor din BC în BV.

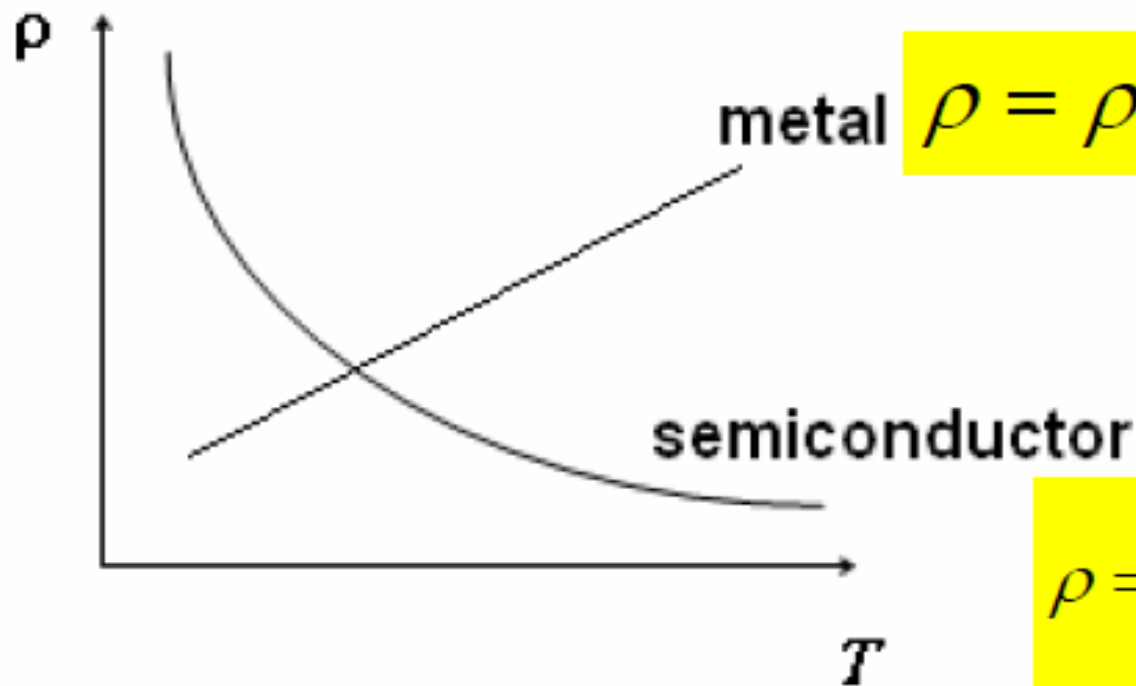


Semiconductori intrinseci

- La semiconductorul intrinsec concentrațiile purtătorilor sunt egale: $n=p$
- $\sigma_0 = e \cdot n_0 (\mu_e + \mu_g)$ - *conductivitatea inițială a semiconductorului.*
- *La semiconductoare rezistivitatea depinde de temperatură conform legii:*

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right)$$

Semiconduttori intrinseci

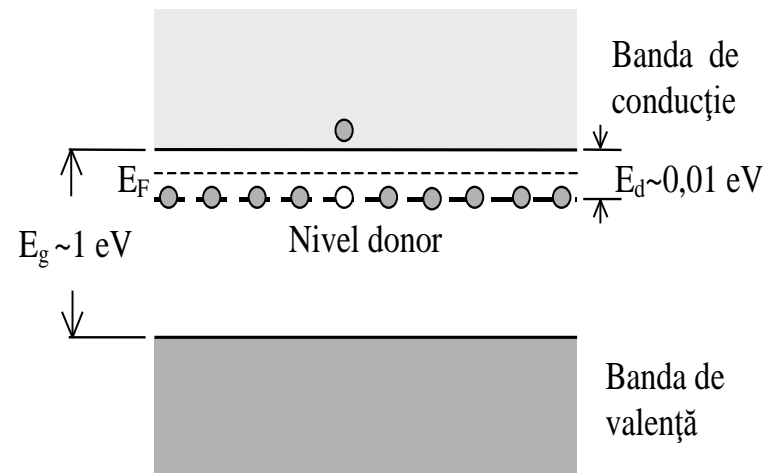
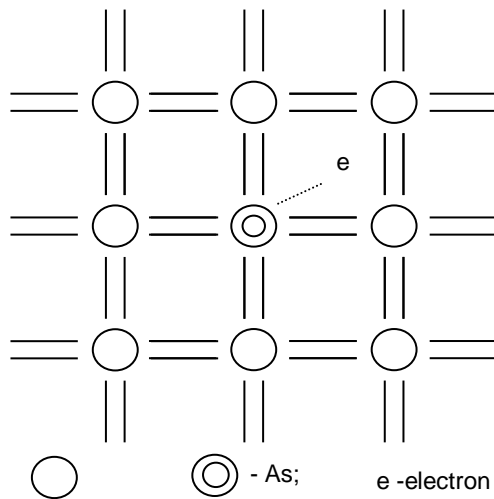


$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha t)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right)$$

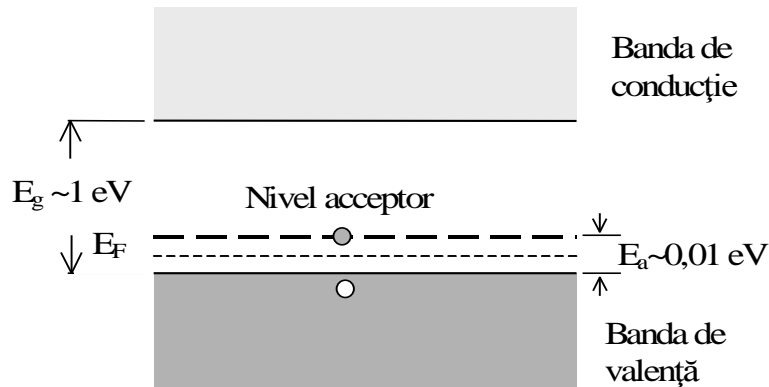
Semiconductori extrinseci

- În funcție de raportul dintre valența dopantului și valența semiconductorului de bază se pot deosebi:
 - Semiconductori de *tip n*, dacă $v_{\text{dop}} > v_{\text{baza}}$, de tip donor.
 - Semiconductori de *tip p*, dacă $v_{\text{dop}} < v_{\text{baza}}$, de tip acceptor.



Semiconductorul de bază (gr. A IV-a) și o impuritate din gr. a V-a (As), de tip *n*.

Semiconductori extrinseci

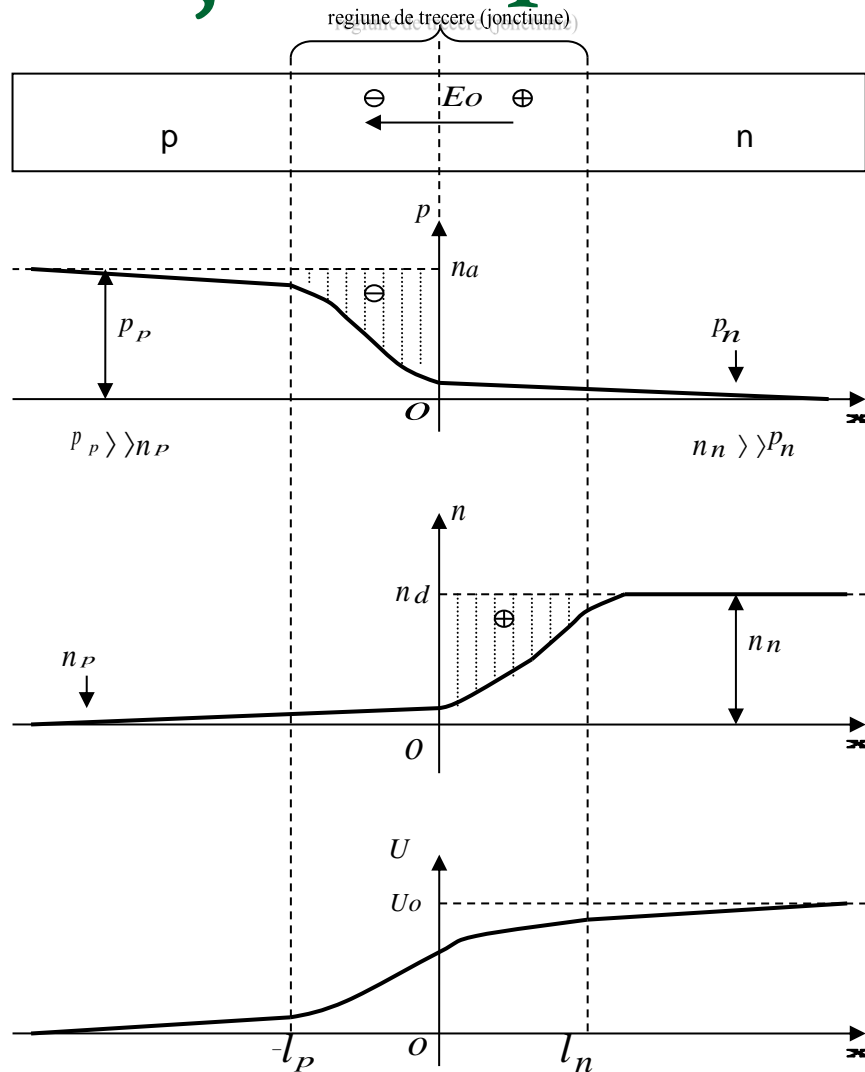


Nivele energetice în semiconductorul **p**.

În semiconductorii extrinseci dopați cu **impurități acceptoare**, purtătorii **majoritari** de sarcină sunt **golurile** din BV datorate impurităților acceptoare și a celor creați prin trecerea electronilor semiconductorului de bază din BV în BC. Purtătorii **minoritari** sunt electronii semiconductorului de bază trecuți din BV în BC.

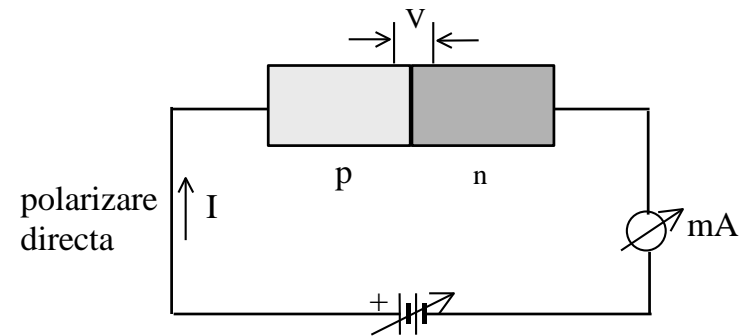
În semiconductorii dopați cu **impurități donoare**, purtătorii de sarcină sunt electronii, de aceea semiconductorii aceștia extrinseci se numesc de tip n. Purtătorii **majoritari** sunt **electronii**, iar purtătorii minoritari - golurile, create de electronii semiconductorului de bază.

Joncțiunea p-n



Joncțiunea p-n este zona de trecere de la semiconductorul p la semiconductorul n în aceeași rețea cristalină.

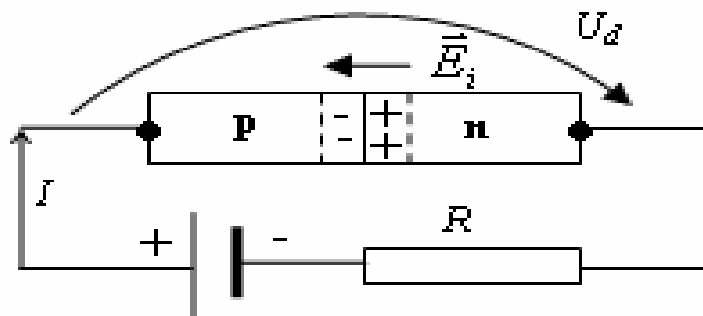
Are loc redistribuirea purtătorilor și formarea zonei de sarcină spațială (**Z.S.S.**): electronii majoritari din zona n trec prin difuzie în zona p și lasă în zona n sarcini pozitive fixe necompensate: în zona p electronii se combină cu golurile, astfel în zona p apar sarcini negative fixe necompensate.



Joncțiunea p-n

Joncțiunea este **polarizată direct** dacă zona p a acesteia se conectează la polul pozitiv al sursei iar zona n la polul negativ. Curentul direct prin joncțiune crește exponențial cu tensiunea directă.

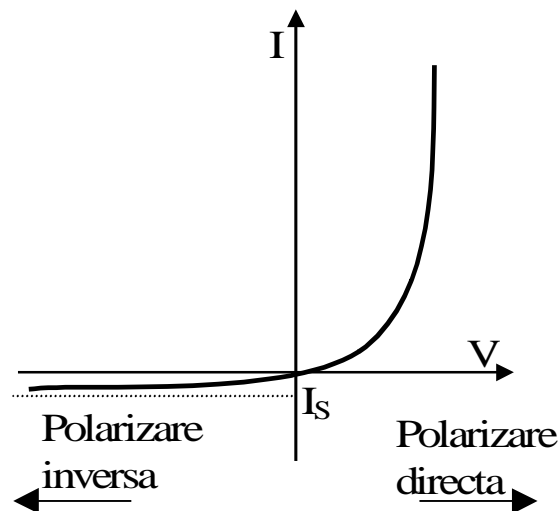
Joncțiunea este **polarizată invers** dacă zona p a acesteia se conectează la polul negativ al sursei iar zona n la polul pozitiv. Curentul prin joncțiunea polarizată invers este foarte mic și la creșterea tensiunii tinde spre o valoare de saturație numit **curent invers de saturație I_s** .



Polarizarea directă a joncțiunii p-n.

Joncțiunea p-n

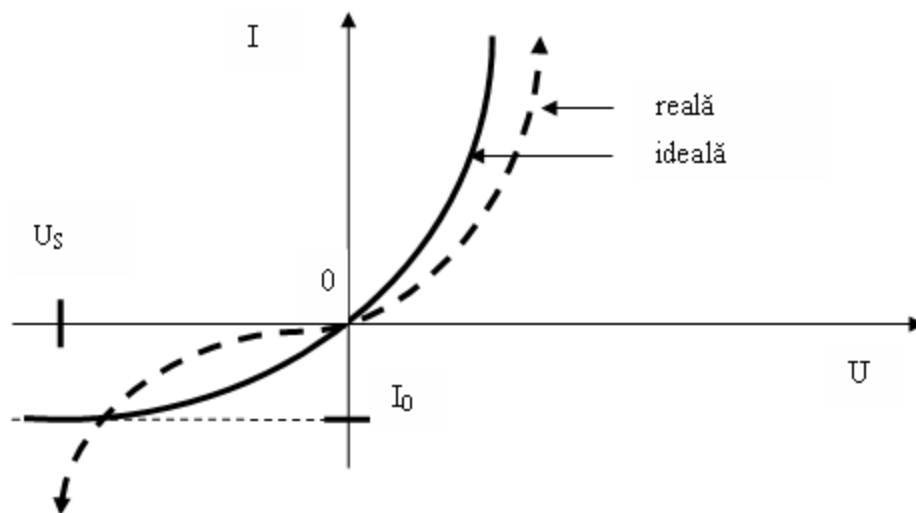
■ Caracteristica diodei



$$I = I_s [\exp(eU / mkT) - 1]$$

I_s - curentul invers de saturație.

m este un coeficient dependent de natura chimică a diodei și de modul de preparare al joncțiunii, $m=[1, 2]$.



Caracteristica curent-tensiune a *diodelor reale*, este într-un anumit fel diferită față de cea a diodei ideale, descrise de ecuația de mai sus. Diodele reale se caracterizează printr-o tensiune inversă de străpungere U_s la care curentul invers crește brusc.

DIODA SEMICONDUCTOARE

■ Dioda *electroluminiscentă* (LED)

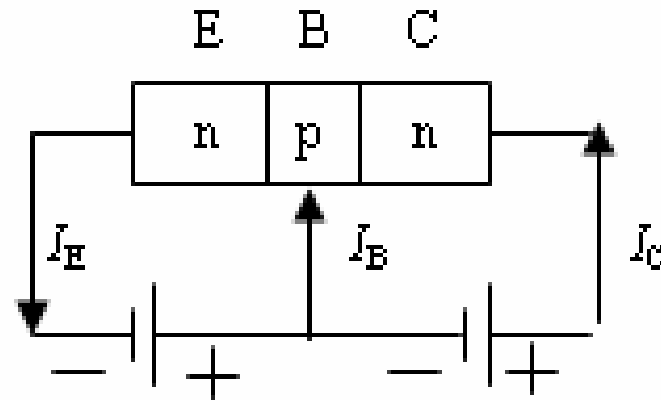
Este o **joncțiune p - n care emite lumină**. Când joncțiunea este polarizată direct, sunt injectate spre joncțiune un mare număr de goluri din regiunea p și electroni din regiunea n . În joncțiune electronii se recombina cu golurile, iar în urma recombinaării unei perechi electron-gol se emite un foton cu energie aproximativ egală cu lărgimea benzii interzise.

Efectul fotovoltaic

Semiconductorul absoarbe fotoni ai radiației cu care este iluminat, se crează perechi electron-gol. Perechile create în joncțiune sau destul de aproape de aceasta ca să poată migra fără recombinație sunt separate de către câmpul electric al joncțiunii, care antrenează electronii spre regiunea n și golurile spre regiunea p . Astfel dioda se comportă ca o sursă de tensiune electromotoare și poate menține un curent printr-o rezistență de sarcină conectată la bornele sale. Dispozitivul este numit adesea **celulă solară** deși el poate funcționa cu lumina oricărei surse, cu condiția ca energia fotonilor emiși de aceasta să fie mai mare ca lărgimea benzii interzise.

Tranzistorul

- Joncțiuni –npn
- - pnp



Tranzistorul.

La tranzistorul în conexiunea cu bază comună, curentul colectorului este comandat de curentul emitorului care la rândul său este determinat de tensiunea aplicată între emitor și bază.

Efectul Seebeck

- **Efectul Seebeck** constă în generarea unei tensiuni electromotoare
- între sudurile a două metale diferite sau două semiconductoare
- diferite sau un metal și un semiconductor când sudurile se află la
- temperaturi diferite.
- Tensiunea termoelectromotoare, φ , este generată prin trei procese:
- 1) gradientul de temperatură în lungul conductoarelor determină apariția unui flux ordonat al purtătorilor de sarcină;
- 2) fenomenul de contact determină modificarea nivelelor Fermi;
- 3) fononii rețelei antrenează electronii în lungul firului de la sudura caldă spre cea rece.

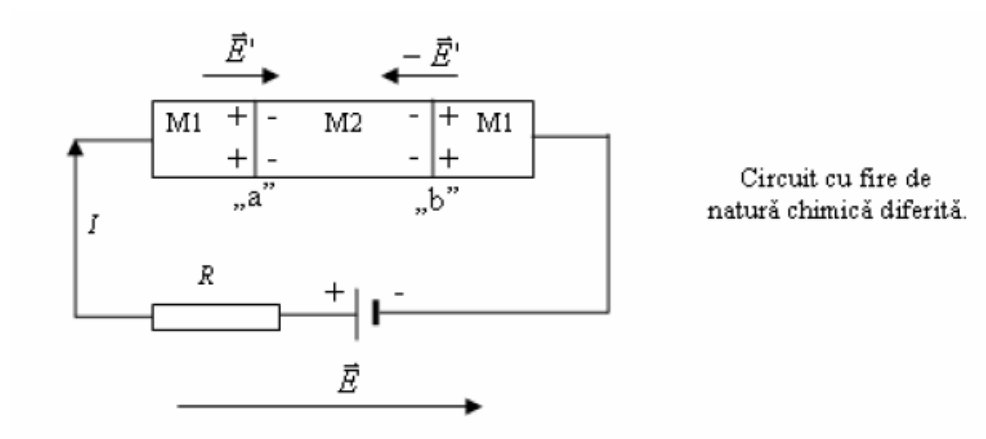
$$\varphi = \frac{k}{e} (T_1 - T_2) \cdot \ln \frac{n_1}{n_2} = \alpha \cdot \Delta T$$

$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}$$

→ coeficient termoelectric

Efectul Peltier

Efectul Peltier se produce dacă prin circuitul închis a două fire de natură chimică diferită trece un curent electric continuu și constă în încălzirea unei suduri și răcirea celeilalte. Este efect opus efectului Seebeck.



Din zona „a” vor pleca spre zona „b” electronii cei mai energetici. Prin plecarea acestora, distribuția de echilibru, în spațiul restrâns din jurul sudurii, este perturbată. Distribuția de echilibru se restabilește dacă electronii din zona „a” absorb energie de la rețea și, ca urmare, aceasta se va răci. Analog, rețeaua din zona „b” se va încălzi.