



TEMA 4

INTRODUCCIÓN A LA FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

1. ESTRUCTURA DEL ESTADO SÓLIDO
2. TIPOS DE SÓLIDOS CRISTALINOS
 - 2.1. Sólidos cristalinos: propiedades y ejemplos
3. BANDAS DE ENERGÍA EN LOS SÓLIDOS
 - 3.1. Energía de Fermi
 - 3.2. Mecanismos de conducción
4. CONDUCTORES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES
 - 4.1. Estructura de bandas y nivel de Fermi
 - 4.2. Potencial de contacto

1

FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

INTRODUCCIÓN A LA FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

CONCEPTOS

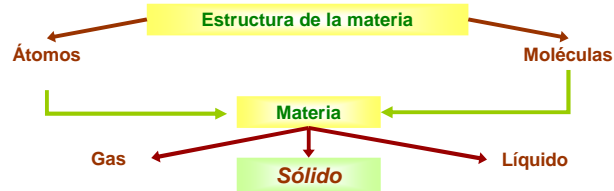
Sólidos cristalinos. Red cristalina. Bandas de energía. Nivel de Fermi. Conductor. Semiconductor. Aislante. Conducción eléctrica

OBJETIVOS

- Explicar los distintos tipos de sólidos cristalinos
- Analizar el origen de las bandas de energía en sólidos
- Entender la forma de la función de distribución de Fermi-Dirac
- Reconocer aislantes, semiconductores y conductores por su estructura de bandas
- Abordar problemas de diagramas de bandas y niveles de Fermi

2

1. ESTRUCTURA DEL ESTADO SÓLIDO

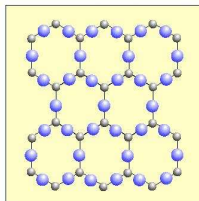


AGREGACIÓN DE LA MATERIA	Materia condensada	Materia gaseosa
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Predominio de la energía potencial de interacción entre sus componentes ▪ Orden espacial en sus componentes 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Predominio de la energía cinética de traslación ▪ Distribución caótica de sus componentes
n (densidad atómica)	10^{28} átomos/m ³	10^{25} átomos/m ³
ρ (densidad másica)	10^3 kg/m ³	1 kg/m ³
Distancia interatómica	3 Å	200 Å

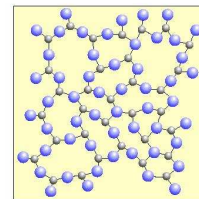
3

ESTRUCTURA DEL ESTADO SÓLIDO

Sólidos amorfos o no cristalinos: los átomos o moléculas que los constituyen están dispuestos de manera aleatoria



Sólidos cristalinos: los átomos o moléculas o iones que los constituyen presentan una distribución ordenada. El patrón regular que se repite recibe el nombre de **red cristalina**



Muchas de las propiedades de los sólidos sólo pueden ser explicadas partir de su estructura, es decir, de la forma en que se distribuyen los átomos en el cristal y de los tipos de enlace interatómicos.



4

2. SÓLIDOS CRISTALINOS

2.1. Tipos de enlace

<p>Enlace de hidrógeno y Enlace de van der Waals</p> <p>▼</p> <p>SÓLIDOS MOLECULARES</p> <p>Están constituidos por moléculas que actúan como dipolos</p>	<p>Enlace covalente</p> <p>▼</p> <p>SÓLIDOS COVALENTES</p> <p>Formados por átomos que están ligados por electrones de valencia compartidos</p>
<p>Enlace iónico</p> <p>▼</p> <p>SÓLIDOS IÓNICOS</p> <p>Distribución de iones positivos y negativos alternados</p> <p>El enlace es debido a la atracción electrostática</p>	<p>Enlace metálico</p> <p>▼</p> <p>SÓLIDOS METÁLICOS</p> <p>Todos los iones del cristal comparten electrones (<i>gas electrónico</i>)</p> <p>5</p>

2.2. Sólidos cristalinos: propiedades y ejemplos

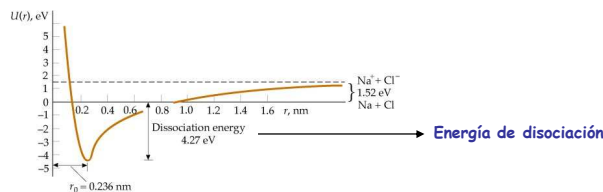
Cristales	Características	Propiedades	Ejemplos
Moleculares	<ul style="list-style-type: none"> Formados por moléculas Unidos por enlaces de van der Waals (1 kJ/mol) o enlaces por puente de hidrógeno 	<ul style="list-style-type: none"> Blandos, compresibles y deformables Puntos de fusión bajos Malos conductores del calor y electricidad 	SO ₂ , I ₂ , H ₂ O(s)
Covalentes	<ul style="list-style-type: none"> La cohesión cristalina se debe únicamente a enlaces covalentes (100-1000 kJ/mol) 	<ul style="list-style-type: none"> Duros e incompresibles Malos conductores eléctricos y del calor 	Carbón forma diamante, cuarzo (SiO ₂)
Iónicos	<ul style="list-style-type: none"> La cohesión se debe a enlaces iónicos (50-100 kJ/mol) Formados por especies cargadas: aniones y cationes de distinto tamaño 	<ul style="list-style-type: none"> Duros y quebradizos Puntos de fusión altos En estado líquido o fundidos son buenos conductores de la electricidad 	NaCl, Al ₂ O ₃ , BaCl ₂ , sales y silicatos
Metálicos	<ul style="list-style-type: none"> Cada punto reticular está formado por un átomo de un metal Los electrones se encuentran deslocalizados por todo el cristal 	<ul style="list-style-type: none"> Resistentes debido a la deslocalización Debido a la movilidad de los electrones, buenos conductores de la electricidad 	Ca, Na, Li, Fe, Cu

Enlace Molecular

- Mecanismo mediante el cual se mantiene rígida la estructura cristalina.
- Fuerzas de atracción entre átomos mayores que la agitación térmica (kT).
- La estructura conformada tiene una **energía mínima**.
- Fundamentalmente, **interacciones electrostáticas** entre electrones de valencia.
- Todos los átomos tienden a tener su **capa externa llena** (gases nobles).

Enlace iónico

- Atracción entre iones de distinto signo.
- **Transferencia** de electrones entre átomos.



Enlace covalente

- Los electrones de valencia de dos átomos son **compartidos simultáneamente** por los dos átomos.
- Esos electrones residen al mismo tiempo en dos orbitales de cada átomo.
- Enlace direccional.
- **Superposición** de orbitales: **ORBITAL MOLECULAR**

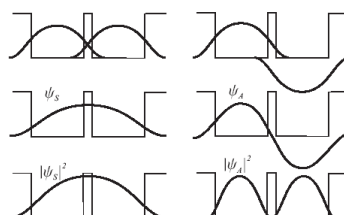
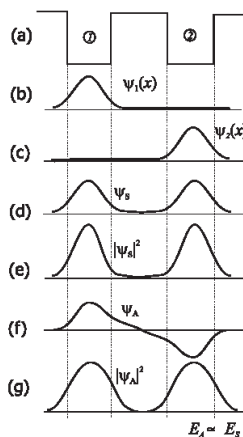
Función de onda de cada electrón dentro de la molécula

• Ecuación de Schrödinger para moléculas (electrones asociados a dos o más núcleos)

Ecuación de Schrödinger

Un electrón en dos pozos unidimensionales, rectangulares y finitos

Estados energéticos degenerados

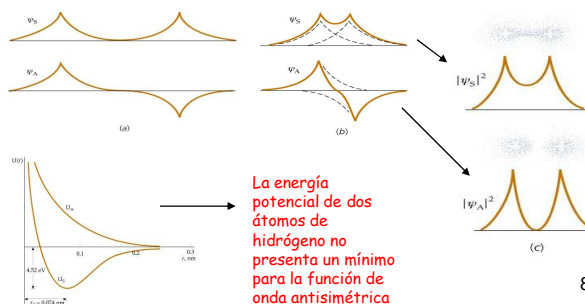


$$\Psi_S = C(\Psi_1 + \Psi_2)$$

$$\Psi_A = C(\Psi_1 - \Psi_2)$$

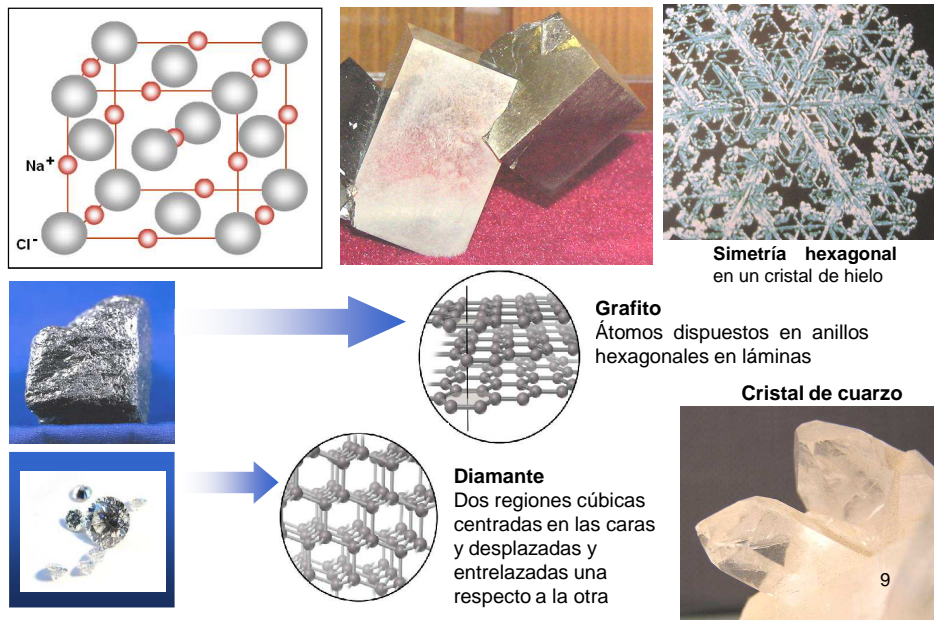
$E_S \neq E_A \rightarrow$ Se pierde la degeneración

Funciones de onda unidimensionales para dos átomos de hidrógeno

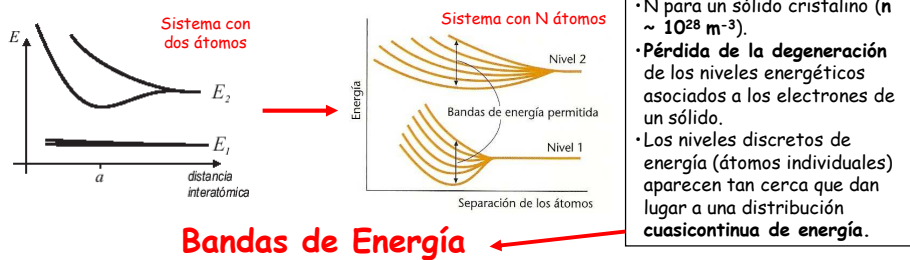


La energía potencial de dos átomos de hidrógeno no presenta un mínimo para la función de onda antisimétrica

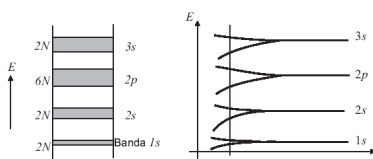
Sólidos cristalinos: propiedades y ejemplos



3. Teoría de Bandas Energías

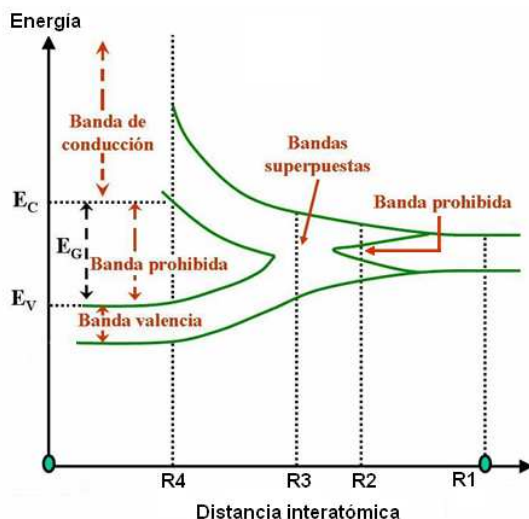


La configuración de las últimas bandas de energía son las de mayor interés para la conductividad eléctrica.



- **Banda de Valencia (BV):** Es la banda de energía más alta conteniendo electrones.
- **Bandas Prohibidas (BP):** corresponden a aquellos valores de energía en los cuales no hay niveles permitidos.
- **Banda de conducción (BC):** Si la BV está parcialmente llena se denomina banda de conducción. Si esta llena ($T^a = 0\text{K}$) entonces la BC será aquella banda inocupada inmediatamente superior a la de valencia.

BANDAS DE ENERGÍA



► Los electrones que pueden tomar parte en la conducción ocupan las bandas de energía más elevadas dentro de la banda de valencia.

► La ocupación o no ocupación de la banda de conducción por electrones y la magnitud de E_G determinan el comportamiento conductor o aislante del cristal.

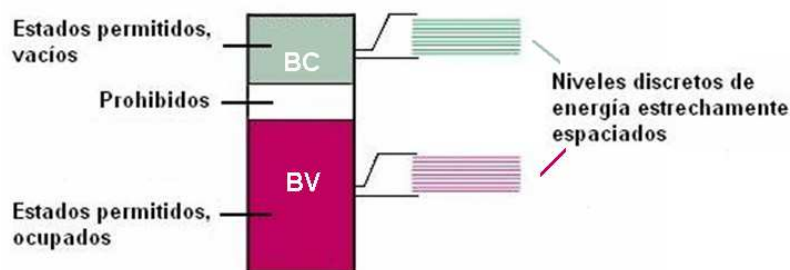
En un sistema cristalino **tridimensional** la **formación de bandas se complica**. Puede aparecer el fenómeno de la **HIBRIDACIÓN**: Bandas de energía que son **combinación** de niveles energéticos procedentes de diferentes niveles originales

12

BANDAS DE ENERGÍA

Toda clase de sólidos, independientemente de su tipo de enlace, se caracteriza porque sus estados electrónicos se agrupan en **bandas de energía**.

La estructura de bandas de energía depende de la orientación relativa de los átomos entre sí, es decir, de la estructura del cristal y del número atómico. La Mecánica Cuántica proporciona la solución a la estructura de bandas de un cristal.



Las bandas pueden estar muy separadas en su energía, pueden estar muy próximas, e incluso solaparse, según el tipo de átomos y el tipo de enlace en el sólido.

13

3.1. Energía de Fermi

Al estudiar un gas de electrones debe aplicarse la estadística de Fermi-Dirac que afirma que la probabilidad de encontrar un electrón en un estado de energía E está dada por lo que se denomina **función de distribución de Fermi-Dirac $f(E)$** :

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

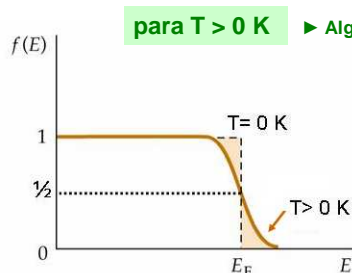
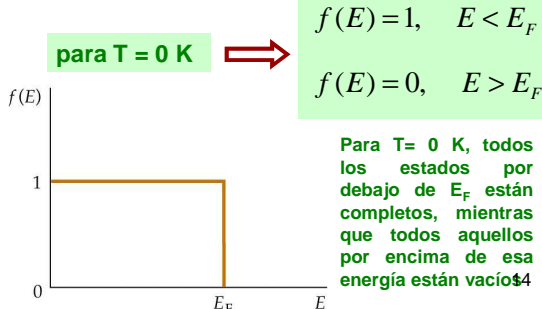
k_B es la constante de Boltzmann (eV/K)

T es la temperatura absoluta (K)

E_F es la energía del nivel de Fermi o energía característica del cristal (eV). Representa un nivel de energía de referencia

De acuerdo con esa expresión la probabilidad de encontrar un electrón con una energía E_F es (independientemente de T):

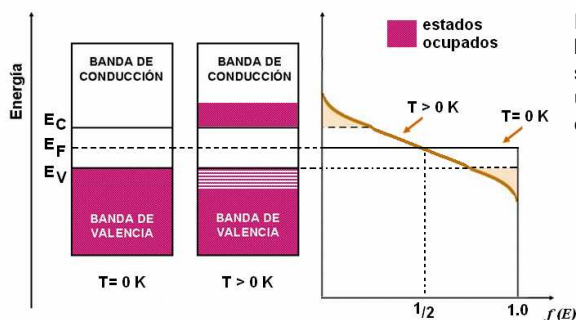
$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E_F - E_F)}{k_B T}}} = \frac{1}{2}$$



Energía de Fermi, E_F , es el valor de energía para el cual la función de distribución vale $1/2$

Nivel de Fermi, es el nivel más alto de energía ocupado por un electrón (como máximo dos electrones en cada nivel energético)

Determina las propiedades de conducción de un material

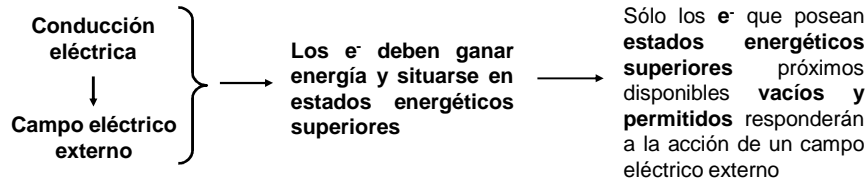


Relación entre el esquema de bandas de energía, BV y BC, en un sólido y la probabilidad de encontrar un electrón con una determinada energía.

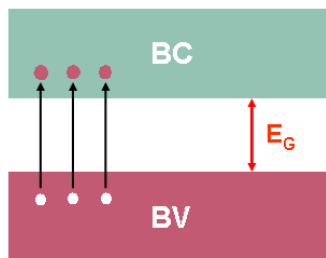
Velocidad de Fermi $v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_e}}$

Temperatura de Fermi $T_F = \frac{E_F}{k_B}$ 15

3.2. Mecanismos de conducción eléctrica



Sólo las bandas de energía parcialmente llenas pueden dar lugar a una corriente eléctrica bajo la acción de un campo eléctrico externo

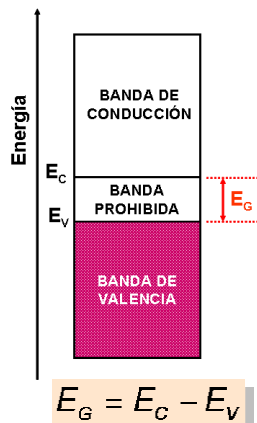


Un electrón en la banda de valencia puede adquirir suficiente energía como para convertirse en un electrón libre que contribuya a la conducción eléctrica. Se dice entonces que ese electrón tiene su energía en la banda de conducción.

Los e^- que participan en el proceso de la **conducción eléctrica** son los que se encuentran en la **banda de conducción**

16

Mecanismos de conducción eléctrica



Energía Térmica

$$U = k_B T$$

k_B es la constante de Boltzmann

Teniendo en cuenta la energía térmica, un material en el cero absoluto (0 K) tiene todos sus electrones ocupando los niveles más bajos de energía.

$T > 0 \text{ K}$

La probabilidad de salto de los e^- de BV a BC será directamente proporcional a la T^3 e inversamente proporcional a E_G

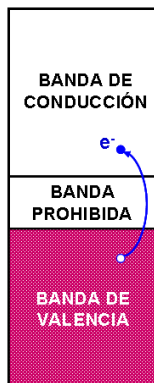
Campo eléctrico externo

Temperatura

Cuando a un material se le proporciona la suficiente energía para que sus electrones de valencia "salten" a la banda de conducción, se está aumentando el número de electrones libres y, por tanto, la conductividad del material.

17

Mecanismos de conducción eléctrica



- Un electrón que salta de la banda de valencia a la de conducción, deja un **nivel de energía vacío** en la banda de valencia
- Este nivel de energía se denomina **HUECO** y se comporta como si se tratase de una **partícula con carga positiva e^+**
- Un hueco no es una partícula positiva
- Cuando aumenta el número de electrones en la banda de conducción se dice que aumenta la densidad o concentración n de **portadores de carga negativa**
- Cuando aumenta el número de huecos en un material se dice que aumenta la densidad o concentración p de **portadores de carga positiva**

Podemos identificar dos procesos que pueden ocurrir en un material:

- **Generación de pares electrón-hueco**
- **Recombinación**

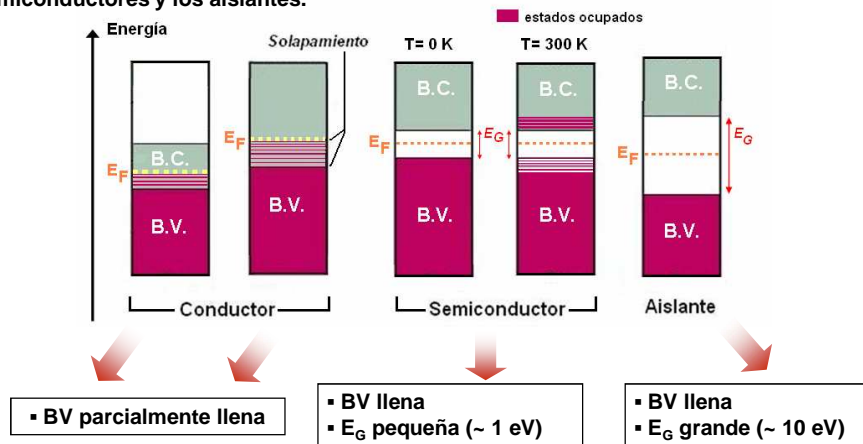
El movimiento de los huecos produce una corriente de cargas de signo positivo de la misma forma que el movimiento de los electrones libres produce una corriente de cargas negativas

18

4. CONDUCTORES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES

4.1. Estructura de bandas y nivel de Fermi

La estructura de bandas energéticas de los electrones de un cristal permite explicar las diferencias entre las conductividades eléctricas y térmicas de los conductores, los semiconductores y los aislantes.



La energía del nivel de Fermi determina las propiedades de conducción de un material

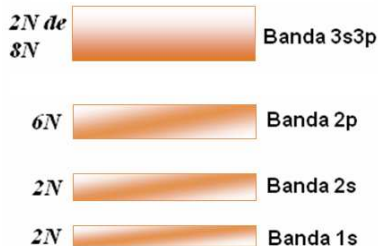
19

Ejemplo de bandas de energía de un material conductor

Sodio (Na, Z= 11)



- Banda 3s parcialmente llena
- Esta banda constituye una banda de conducción



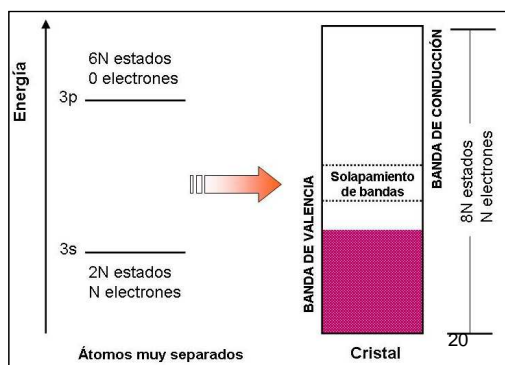
Situación para Mg

- Hibridación de las bandas 3s y 3p para formar una única banda 3s3p con 8N estados energéticos.
- Esto ocurre tanto en el Na como en el Mg.
- Ambos son buenos conductores

Magnesio (Mg, Z= 12)



- Última banda con electrones llena
- Sin embargo, el Mg es un buen conductor



Ejemplo de bandas de energía de un material aislante

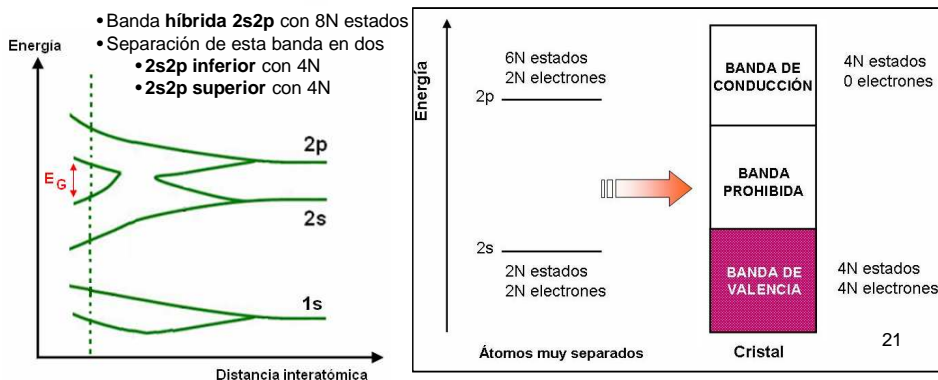
Diamante (C, Z=6)



Situación esperada para el C

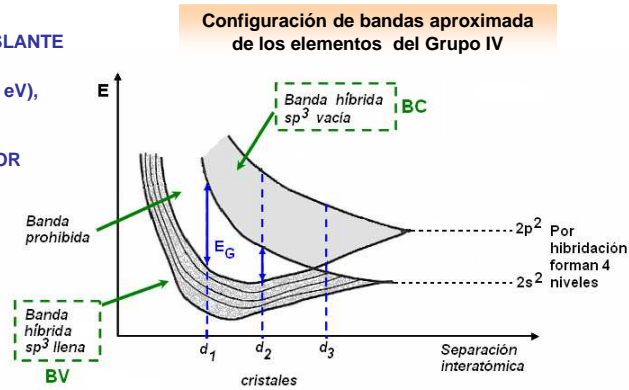
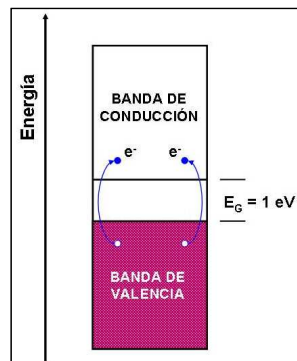
Se puede esperar que el **carbono** sea un buen **conductor**

Sin embargo, el **diamante** (carbono cristalizado) es un **aislante** excelente



Ejemplo de bandas de energía de un material semiconductor

- d_1 = Diamante ($E_G \sim 10$ eV), **AISLANTE**
- d_2 = Silicio y Germanio ($E_G \sim 1$ eV), **SEMICONDUCTORES**
- d_3 = Grafito ($E_G \sim 0$), **CONDUCTOR**



- Los semiconductores son aislantes a bajas temperaturas porque la banda de conducción se encuentra vacía
- Al aumentar la temperatura, aparecen estados ocupados en la banda de conducción

22

CONDUCTORES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES

		$\sigma (\Omega \cdot m)^{-1}$
Conductores	Li, Na, Cs, Cu, Ag, Au, etc.	10^8
Semiconductores	Si, Ge, AsGa, Si(P), Si(B), AsGa(Se), AsGa(Be), etc.	$10^4 - 10^{-8}$
Aislantes	Mica, ámbar, cuarzo, plásticos, diamante, etc	10^{-14}

- En **semiconductores** y **aislantes** la conductividad **crece** con la temperatura.
- En **conductores**, la situación energética de los electrones ligados en la BV es muy similar a la de los electrones libres dentro del pozo de potencial finito (Sommerfeld). La conductividad **decrece** con la temperatura ($\sim T^{-1}$).

23

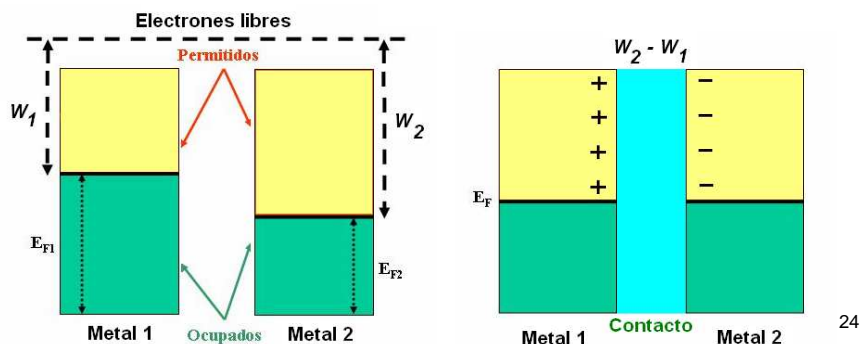
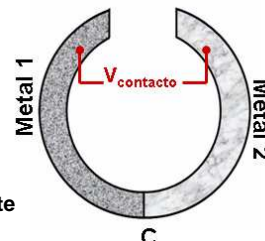
4.2. Potencial de contacto entre dos metales

Potencial de contacto, V_{contacto} : Es la diferencia de potencial que se produce entre dos metales distintos que se ponen en contacto.

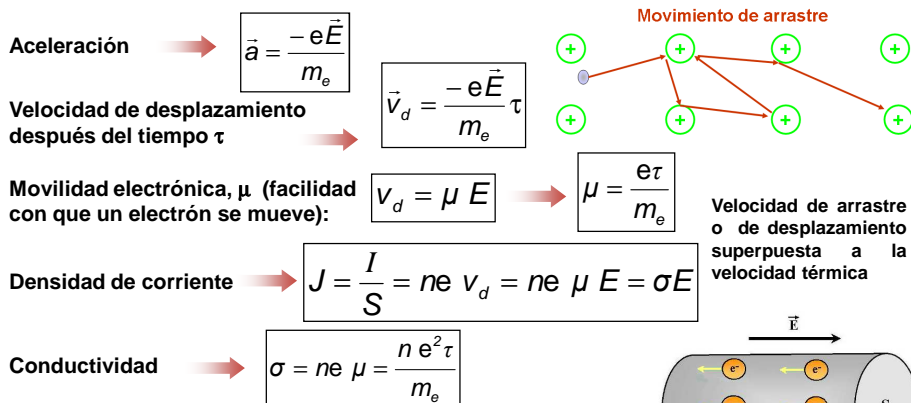
Depende de las funciones trabajo de los metales (W_1 y W_2) y de las respectivas energías de Fermi.

$$V_1 - V_2 = V_{\text{contacto}} = \frac{W_2 - W_1}{e}$$

El metal con menor función de trabajo se carga positivamente y el de mayor función de trabajo se carga negativamente.



Modelo clásico de la conducción al aplicar un campo eléctrico externo



Explica cualitativamente la ley de Ohm y la disminución de la conductividad eléctrica con la temperatura

- Sólo aplicable a metales (conductores)
- No explica cuantitativamente la dependencia de la conductividad con T
- No explica la aparente presencia de cargas positivas como portadores de carga en algunos sólidos

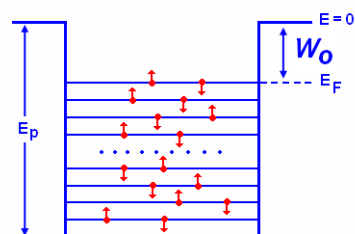
Modelo Cuántico: Gas cuántico o de Fermi(Sommerfeld, ≈ 1927)

Gas de electrones de Fermi: Electrones libres en un metal que obedecen a la distribución de energía cuántica de Fermi-Dirac y al principio de exclusión de Pauli

► Los electrones son fermiones, partículas cuánticas de spin semientero, obedecen los principios de Pauli y de Heisenberg. Las energías de los componentes de este gas están cuantizadas

► Los electrones de conducción son “libres” (no interaccionan con la red) e “independientes” (no interaccionan con el resto de los electrones de conducción). El movimiento del electrón conlleva la propagación de una onda material

► La distribución de energías entre los electrones que componen el gas electrónico no obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann, sino la de Fermi-Dirac



El estudio del *gas de Fermi* se hace en dos etapas:

- Determinación de los posibles estados energéticos cuantizados de los electrones
- Probabilidad de que sean ocupados estos estados utilizando la **distribución de Fermi-Dirac**.

28

Energía de Fermi

$$E_F = \frac{h^2}{2m_e} (3N/8\pi V)^{2/3} = \frac{h^2}{2m_e} (3n/8\pi)^{2/3}$$

Elementos	n (N/V), e/nm ³	E _F (eV)
Aluminio (Al)	181	11.7
Plata (Ag)	58	5.50
Oro (Au)	59	5.53
Cobre (Cu)	85	7.04
Hierro (Fe)	170	11.2
Potasio (K)	14	2.11
Litio (Li)	47	4.75
Magnesio (Mg)	86	7.11
Sodio (Na)	27	3.24
Estaño (Sn)	148	10.2

$$E_F \approx k_B T_F \approx \frac{1}{2} m_e v_F^2$$

$$\text{Velocidad de Fermi } v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_e}}$$

$$\text{Temperatura de Fermi } T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

29

Modelo cuántico de la conducción eléctrica

$$\sigma = \frac{ne^2 \lambda}{m_e v_F}$$

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_T$$

$$\lambda \propto T^{-1} \quad \sigma \propto T^{-1}$$

- Todos los electrones contribuyen a la conducción
- La dinámica de los electrones sometidos a un campo externo (colisiones) debe venir dado a través de la **dispersión de la onda electrónica** por los iones, es decir, la **reflexión de la onda electrónica** en su interacción con la red cristalina
- En un cristal perfecto no hay dispersión. La función de onda del electrón se acopla a la periodicidad de la red. El **recorrido libre medio**, τ , será del orden de las dimensiones del cristal. Esto implica una conductividad infinita.
- La dispersión proviene de las **desviaciones de la periodicidad** de la red cristalina

- Presencia de impurezas
- Agitación térmica de los iones

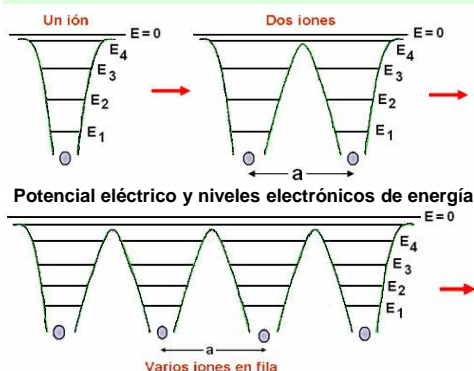
- Explica el diferente comportamiento térmico y eléctrico de los electrones
- Conduce a la correcta dependencia de la conductividad con la temperatura

- No explica el diferente comportamiento de conductores y semiconductores con respecto a la temperatura
- No explica la gran dependencia de las propiedades de la conducción en semiconductores con respecto a las impurezas añadidas
- No explica la aparente presencia de cargas positivas como portadores de carga en algunos metales

Modelo cuántico del electrón ligado

(Bloch, ≈ 1930)

- Interacción electrostática de los electrones con la estructura cristalina del sólido
- Periodicidad real del potencial en el sólido cristalino
- Los electrones dejan de ser totalmente libres
- Solución rigurosa a partir de la ecuación de Schrödinger teniendo en cuenta la periodicidad del potencial



- El potencial disminuye entre ambos iones y no cambia en los extremos
- Los electrones con energía E_4 pueden moverse entre los dos iones (dejan de pertenecer a átomos individuales)
- Principio de exclusión de Pauli: El nivel energético E_4 debe desdoblarse para evitar e^- con el mismo conjunto de números cuánticos
- Los niveles inferiores también se desdoblan. Cuanto más interior es el nivel, más próximos son los subniveles desdoblados

Un sólido cristalino tiene **muchos iones** (N). Cada nivel energético se divide en **N subniveles**.

Cada nivel correspondiente a un átomo aislado se transforma en una **BANDA de ENERGÍA** en el sólido