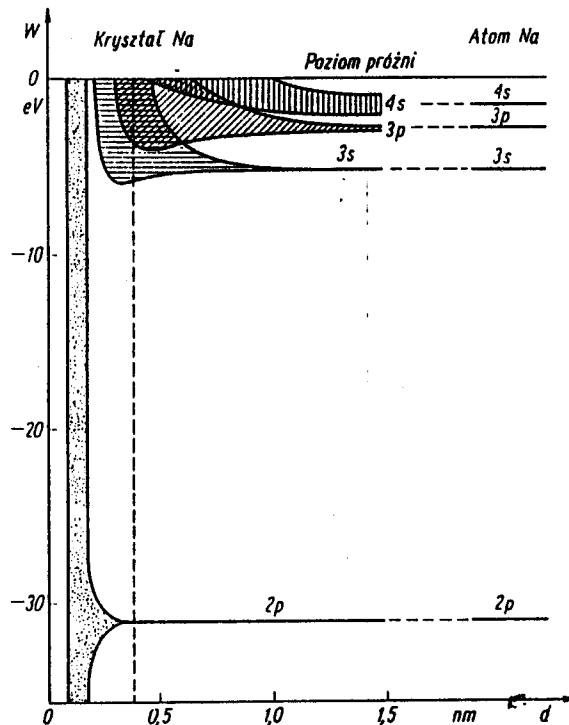


Ad c) Rozpatrzmy kryształ sodu jako przykład kryształu w którym występują wiązania metaliczne. W izolowanym atomie Na w którym jest 11 elektronów, tylko jeden z nich jest elektronem walencyjnym (patrz rys. 3a). Ten elektron jest słabo związany z rdzeniem atomowym ponieważ obecność pozostałych 10 elektronów położonych bliżej rdzenia ekranuje przyciągające oddziaływanie jądra. W ciele stałym bliskość innych atomów powoduje rozszczepianie się poziomów na szereg podpoziomów. I tak np. jeśli w ciele stałym istnieje N atomów, to stany s rozszczepiają się na N podpoziomów, stany p – na $3N$ podpoziomów, itd. Dla poziomów $1s$ $2s$ i $2p$. to rozszczepienie jest niewielkie, ale dla poziomu $3s$ tworzy się całe pasmo dozwolonych energii o szerokości ok. 5.5 eV (patrz rys. 3b). Na rys. 10 przedstawiono rozszczepianie się atomowych poziomów energetycznych przy tworzeniu się kryształu sodu.

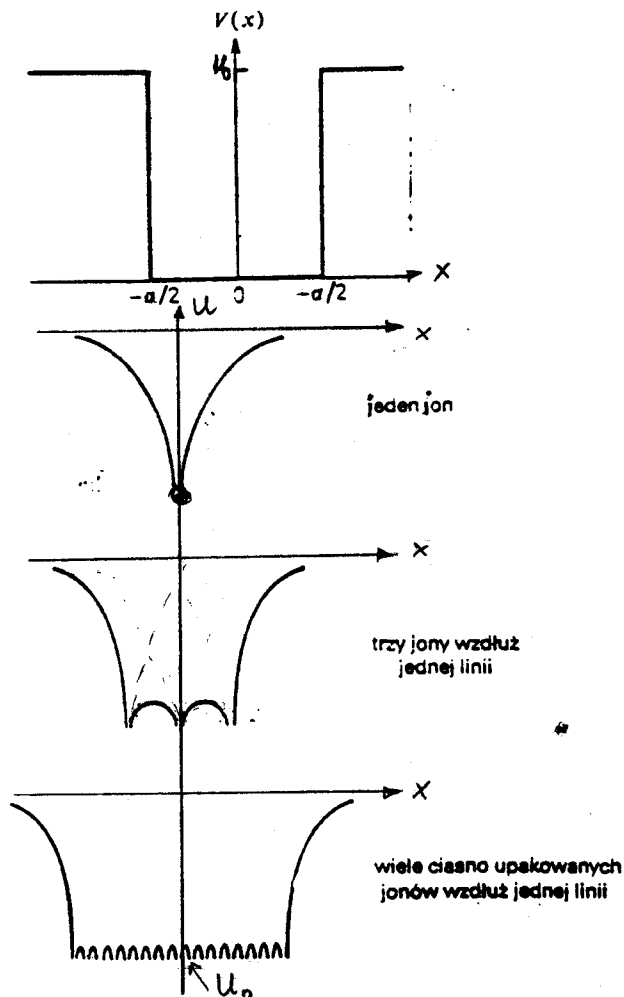


Rys. 10. Rozszczepienie poziomów atomowych podczas tworzenia się kryształu sodu.

Elektrony w stanach o wąskich pasmach energii, tj w stanach $1s$, $2s$ i $2p$. przebywają bardzo długo zaś w paśmie $3s$ – bardzo krótko, nie dłużej niż 10^{-16} s. Jest to konsekwencją zasady nieoznaczoności Heisenberga: $\Delta E \Delta t \geq \hbar$. Rozszczepieniu $\Delta E = 5.5$ eV odpowiada $\Delta t = 10^{-16}$ s. Krótki czas życia elektronów w paśmie $3s$ oznacza, że mogą one swobodnie przemieszczać się po całym kryształcie i brać udział w transporcie prądu. Stąd wysokie przewodnictwo metali.

Zajmijmy się teraz pasmem $3s$ w kryształcie sodu. Każdy atom sodu ma jeden elektron walencyjny. Zatem pasmo $3s$ jest obsadzone przez N elektronów. Jednakże w paśmie tym jest $2N$ miejsc dla elektronów, ze względu na to, że zgodnie z zakazem Pauliego w każdym stanie mogą znajdować się dwa elektrony różniące się spinem. Oznacza to, że tylko połowa ze stanów $3s$ jest obsadzona elektronami, tak jak to przedstawiono na rys.11. W temperaturze zera bezwzględnej połowa pasma $3s$, zwanego pasmem walencyjnym, jest obsadzona elektronami, aż do tzw. poziomu Fermiego. Z taką sytuacją mamy do czynienia w większości metali.

Poniżej na rys.12 przedstawiono układ okresowy pierwiastków z pierwiastkami zaliczanymi do metali zaznaczonymi na szaro. Jak widać stanowią one znakomitą większość spotykanych pierwiastków.



Rys. 13 Jednowymiarowa prostokątna studnia potencjału i przybliżony potencjał wielu jonów ułożonych w łańcuchach jednowymiarowy w metalu.

Problem cząstki kwantowej uwięzionej w prostokątnej studni potencjału został dokładnie rozwiązany w mechanice kwantowej. Jak wiadomo, rozwiązaniem jest układ fal stojących, a dozwolone, skwantowane poziomy energetyczne opisuje wzór:

$$E_m = \frac{m^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \quad (1)$$

gdzie m jest liczbą naturalną, m_e – masą elektronu, a – szerokością studni.

Powyższy wzór można również otrzymać rozważając jakie fale mogą powstać podczas pobudzenia do drgań struny o długości a . Ta pozornie zupełnie różna sytuacja fizyczna jest równoznaczna sytuacji w jakiej jest cząstka uwięziona w studni potencjału. Otóż fakt, że cząstka nie może wydostać się ze studni potencjału oznacza, że dochodząc do ściany studni musi ulec odbiciu. W języku mechaniki kwantowej, cząstkę reprezentuje funkcja falowa a dokładniej kwadrat modułu funkcji falowej, który jest równy zgodnie z jednym z postulatów mechaniki kwantowej prawdopodobieństwu znalezienia cząstki. Skoro cząstka ma się odbić od ściany studni, to prawdopodobieństwo znalezienia cząstki przy ścianie musi być równe zero, a zatem funkcja falowa musi się też równać zero w punkcie $x = \pm a/2$. Zatem podobnie jak w strunie gitary ograniczonej progami i pobudzonej do drgań powstaje fala stojąca, bo nakładają się fala biegnąca i odbita od przeszkody, tak i w studni potencjału

funkcja falowa uwięzionego elektronu musi mieć postać fali stojącej. Jeśli odległość między progami struny jest równa a , wówczas na tej odległości może zmieścić się tylko całkowita wielokrotność połówek długości fali i drgająca struna jest źródłem fal stojących o następujących długościach (patrz rys.14):



Rys.14. Fale stojące w strunie o długości a

Fale elektronowe w studni potencjału będą miały takie same długości. Ale elektron jest cząstką i zgodnie z hipotezą de Broglie'a pęd elektronu i długość fali wiążą się ze sobą zależnością:

$$\lambda = h/p. \quad (2)$$

Zatem pędy i energie odpowiadające długościom fal λ_m są odpowiednio równe:

$$p_1 = h/\lambda_1 = h/2a \quad E_1 = \frac{p_1^2}{2m_e} = \frac{h^2}{8m_e a^2}$$

$$p_2 = h/\lambda_2 = 2h/2a \quad E_2 = \frac{p_2^2}{2m_e} = \frac{4h^2}{8m_e a^2}$$

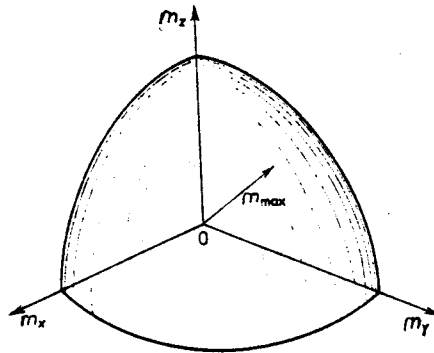
$$p_3 = h/\lambda_3 = 3h/2a \quad E_3 = \frac{p_3^2}{2m_e} = \frac{9h^2}{8m_e a^2}$$

$$p_m = h/\lambda_m = mh/2a \quad E_m = \frac{p_m^2}{2m_e} = \frac{m^2 h^2}{8m_e a^2} = \frac{m^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2}$$

Przechodząc teraz do trzech wymiarów, jak wynika z powyższego rozumowania, możemy próbkę metalu o objętości V uważać za pudło zawierające N elektronów. Z zakazu Pauliego wynika, że w każdym ze stanów opisanych wzorem (1) mogą znajdować się tylko 2 elektrony różniące się spinem. Tak więc N elektronów będzie zapełniać stany energetyczne od najniższej położonego aż do poziomu Fermiego, czyli najwyższego stanu obsadzonego elektronami w $T = 0K$. Jak zostanie pokazane poniżej, wartość energii Fermiego zależy od liczby elektronów w metalu i objętości pudła, czyli od koncentracji elektronów $n = N/V$.

Niech pudło zawierające N elektronów jest sześcianem. W pudle jednowymiarowym

położenie i liczba poziomów energetycznych zależy od liczby kwantowej $m = 2ap/h$. W pudle trójwymiarowym – położenie poziomów energetycznych i ich liczba zależy od 3 liczb kwantowych związanych z wymiarami a_x , a_y i a_z pudła i 3 składowymi pędu p_x , p_y i p_z . Dla sześcianu $a_x = a_y = a_z = a$ i wówczas położenie i liczba poziomów zależą tylko od trzech liczb kwantowych związanych z 3 składowymi pędu: $m_x = 2ap_x/h$, $m_y = 2ap_y/h$ i $m_z = 2ap_z/h$. Liczba wszystkich możliwych liczb kwantowych m_x , m_y i m_z pomnożona przez dwa (ze względu na zakaz Pauliego) jest więc liczbą wszystkich stanów możliwych do obsadzenia przez elektrony. Aby policzyć tę liczbę, utwórzmy przestrzeń trójwymiarową w której na osi x , y i z umieścimy liczby kwantowe m_x , m_y i m_z . W takiej przestrzeni wektor wodzący powierzchni kuli będzie miał długość $m = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}$ (patrz rys. 15).



Rys. 15 Liczba trójek dodatnich liczb całkowitych m_x , m_y i m_z jest dana przez 1/8 objętości kuli, której objętość całkowita wynosi $\frac{4}{3} \pi m_{max}^3$

Całkowita liczba L wszystkich możliwych układów liczb kwantowych jest wówczas równa 1/8 objętości kuli o promieniu m . (1/8 wynika stąd, że liczby kwantowe są liczbami naturalnymi). Po uwzględnieniu spinu elektronu mamy więc:

$$L = \frac{2}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi m^3 \quad (3)$$

Jeśli teraz założyc, że mamy do dyspozycji N elektronów, to liczba L stanów zajętych przez te N elektronów, czyli $L = N$ będzie równa m_{max} :

$$m_{max}^3 = \frac{3 N}{\pi} \quad (4)$$

Policzymy stąd m_{max}^2 i dalej energię najwyższego, ostatniego poziomu zajętego przez elektrony, czyli energie Fermiego E_F :

$$m_{max}^2 = \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

$$E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e V^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3N}{V\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6)$$

A więc energia poziomu Fermiego zależy tylko od koncentracji elektronów w metalu.

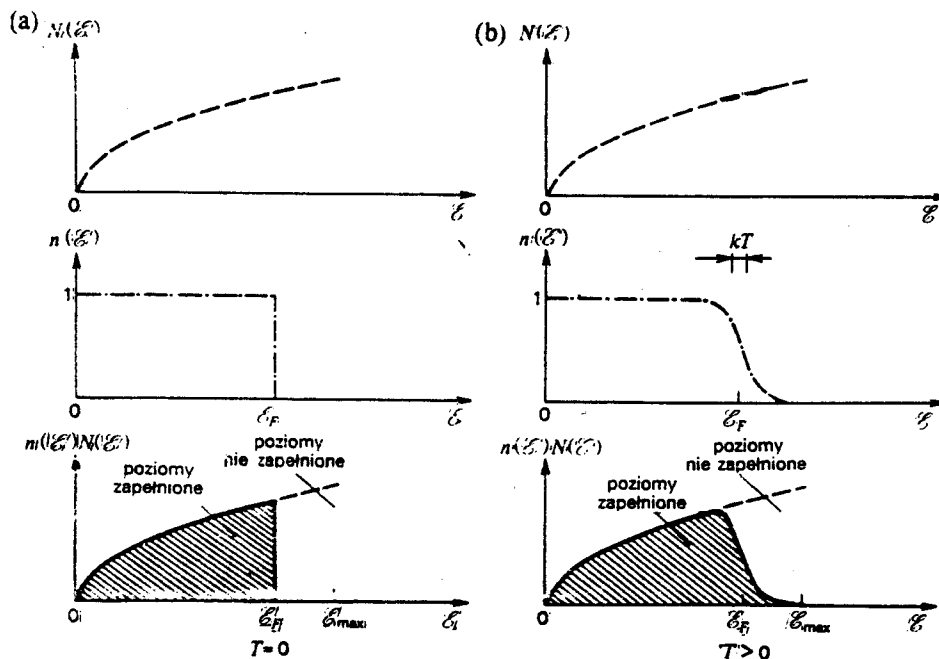
Korzystając ze wzoru (6) można policzyć koncentrację elektronów w metalu w funkcji energii:

$$n = \left(\frac{2m_e \varepsilon}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{3} \quad (7)$$

oraz tzw. gęstość stanów, czyli pochodną $\frac{dn}{d\varepsilon}$:

$$\frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{\sqrt{2m_e}}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

na rys.16 przedstawiono gęstość stanów $N(\varepsilon) = dn/d\varepsilon$ wg. modelu elektronów swobodnych w $T = 0K$ (rys. 16a) oraz w wyższej temperaturze (rys. 16b). Przedstawiono również funkcję rozkładu Fermiego – Diraca, $n(\varepsilon)$, obowiązującą dla elektronów jako cząstek o spinie połówkowym. Jest to funkcja która opisuje prawdopodobieństwo zapelnienia stanów energetycznych fermionami. W $T = 0K$ jej wartość jest równa 1 dla energii mniejszych lub równych energii poziomu Fermiego i 0 dla większych energii (rys. 16a). W wyższej temperaturze funkcja Fermiego – Diraca wygląda tak jak na rys. 16b.

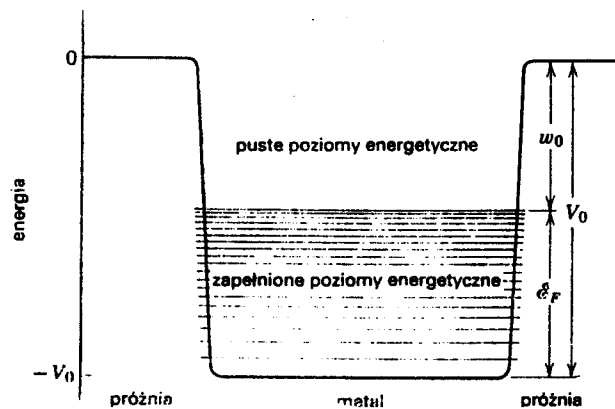


Rys.16. Rozkład energii elektronów przewodnictwa w ciele stałym wg. modelu elektronów swobodnych a) w $T = 0K$; b) w $T > 0K$.

Iloczyn gęstości stanów i funkcji Fermiego – Diraca przedstawiony również na rys. 16 jako $n(\epsilon)N(\epsilon)d\epsilon$ daje koncentrację elektronów o energii zawartej w przedziale między ϵ a $\epsilon + d\epsilon$. Na rys. 16 zaznaczono również ϵ_{\max} czyli największą energię dozwoloną dla elektronów w obrębie danego pasma. W każdej temperaturze istnieje pewna liczba pustych stanów dostępna dla elektronów. Mogą więc zmieniać swój stan energetyczny co oznacza, że mogą brać udział w transporcie prądu (porównaj z rys. 11).

Korzystając z modelu elektronów swobodnych można wyjaśnić zjawisko powstawania kontaktowej różnicy potencjałów na styku dwóch różnych metali. Zjawisko to jest wykorzystywane w termometrii. Na rys. 17 przedstawiono metal jako studnię potencjału. Głębokość studni potencjału jest równa V_0 . Na krańcach metalu potencjał rośnie do zera (porównaj z rys. 13). Gęstość poziomów energetycznych rośnie jak $\sqrt{\epsilon}$. W $T = 0K$ wszystkie poziomy są zapelnione aż do energii Fermiego ϵ_F . Wprowadza się pojęcie pracy wyjścia, czyli minimalnej energii którą należy dostarczyć elektronowi aby mógł opuścić metal, tzn. energii niezbędnej do pokonania bariery potencjału o wysokości w_0 . W tabeli III podano wartości prac wyjścia i energii Fermiego dla niektórych metali.

$$V_0 = \epsilon_F + w_0.$$

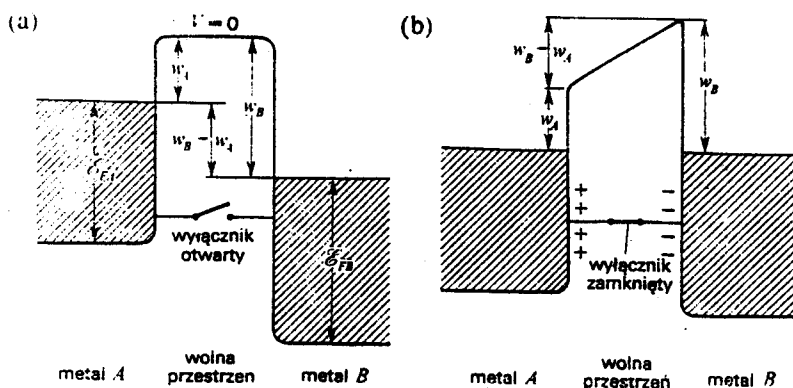


Rys. 17 Studnia potencjału dla elektronu w metalu

Tabela III

Metal	w_0 (eV)	ϵ_F (eV)
Ag	4,7	5,5
Au	4,8	5,5
Ca	3,2	4,7
Cu	4,1	7,1
K	2,1	2,1
Li	2,3	4,7
Na	2,3	3,1

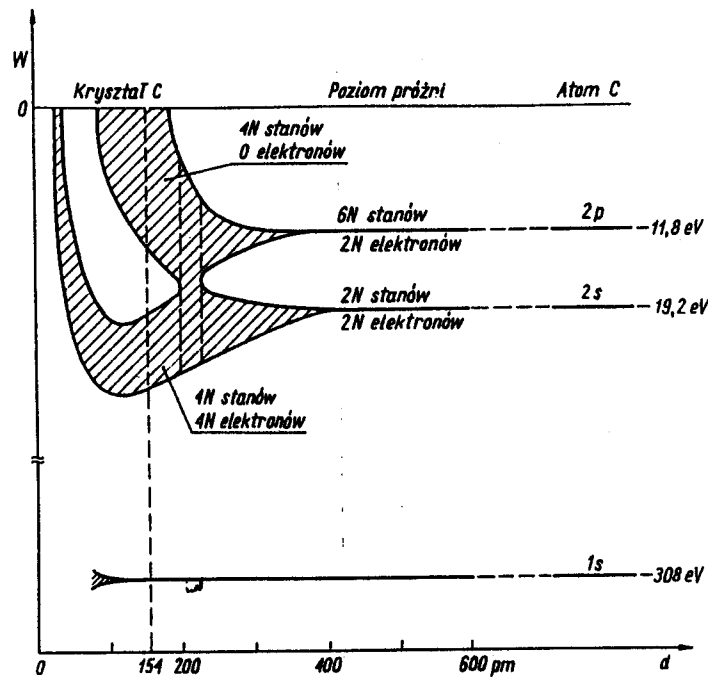
Teraz wyjaśnimy kontaktową różnicę potencjału. Na rys. 18 przedstawiono dwie studnie potencjału dla dwóch różnych metali A i B o różnych pracach wyjścia, gdy są one od siebie oddalone (rys. 18a) i gdy stykają się ze sobą (rys. 18b).



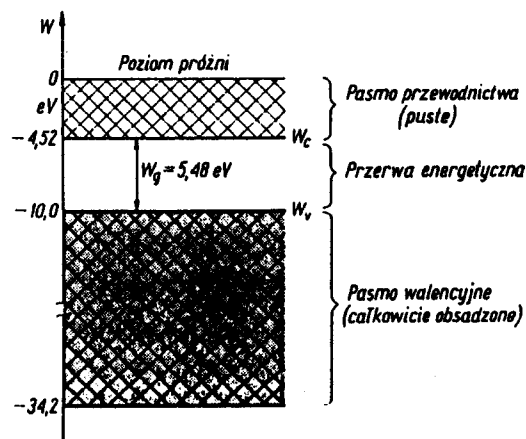
Rys.18 Studnie potencjału dla dwóch różnych metali a) oddalonych od siebie; b) gdy się stykają.

Po zetknięciu obydwu metali elektrony przechodzą z metalu A do metalu B. Ten proces trwa dopóty dopóki nie nastąpi stan równowagi, czyli gdy poziomy Fermiego w obydwu metalach nie zrównają się. W związku z przechodzeniem elektronów metal A ładuje się dodatnio a metal B – ujemnie. Przeniesienie kolejnych elektronów wymaga wykonania pracy przeciwko siłom odpychania elektrostatycznego. Jak wiadomo, w polu sił zachowawczych praca sił równoważących siły tych pól jest równa przyrostowi energii potencjalnej. Dlatego energia potencjalna w metalu B rośnie w porównaniu z energią potencjalną w metalu A. Ta różnica energii potencjalnych jest równa różnicy prac wyjścia metalu B i metalu A: $\Delta E_{\text{potencj}} = w_B - w_A$. Dlatego na styku między dwoma różnymi metalami powstaje kontaktowa różnica potencjałów równa $U_{AB} = (w_B - w_A)/e$. Ponieważ położenie poziomu Fermiego w metalu zależy od temperatury, to ten sam styk dwóch metali znajdujący się w różnych dwóch temperaturach T_1 i T_2 będzie dawał inną kontaktową różnicę potencjału $U_{AB}(T_1)$ i $U_{AB}(T_2)$. W efekcie na wyjściu układu złożonego z dwóch kontaktów metali A i B, z których jeden ma temperaturę T_1 a drugi temperaturę T_2 , będziemy obserwować napięcie $U = U_{AB}(T_2) - U_{AB}(T_1)$. Zjawisko powstawania różnicy potencjałów w takim układzie wykorzystuje się do pomiaru temperatury a sam układ dwóch styków różnych metali nazywa się termoparą.

Model elektronów swobodnych dostatecznie dobrze opisuje również powstawanie pasm energetycznych w półprzewodnikach i izolatorach. Na rys. 19 pokazano rozszczepianie się poziomów energetycznych w miarę zbliżania do siebie atomów węgla podczas tworzenia się kryształu diamentu. Stany $2s$ i $2p$ rozszczepiają się początkowo na $2N$ i odpowiednio $6N$ stanów. Ale w miarę dalszego zbliżania się atomów węgla następuje grupowanie się rozszczepionych poziomów w dwa pasma: jedno zdolne pomieścić $4N$ elektronów i drugie również dla $4N$ elektronów. Ponieważ w kryształach diamentu mamy tylko $4N$ elektronów walencyjnych, to tylko dolne pasmo zostanie całkowicie wypełnione elektronami. Górne pasmo pozostanie puste. Tak jest w temperaturze $0K$. W wyższej temperaturze zawsze pewna część elektronów będzie w stanie pokonać barierę energetyczną występującą między dolnym wypełnionym pasmem, zwanym pasmem walencyjnym i przedostać się do górnego pustego pasma, zwanego pasmem przewodnictwa. Na rys.20 przedstawiono schemat pasm energetycznych diamentu w $T = 0K$ W_c i W_v na tym rysunku oznaczają odpowiednio energie dna i wierzchołka pasma przewodnictwa i walencyjnego.

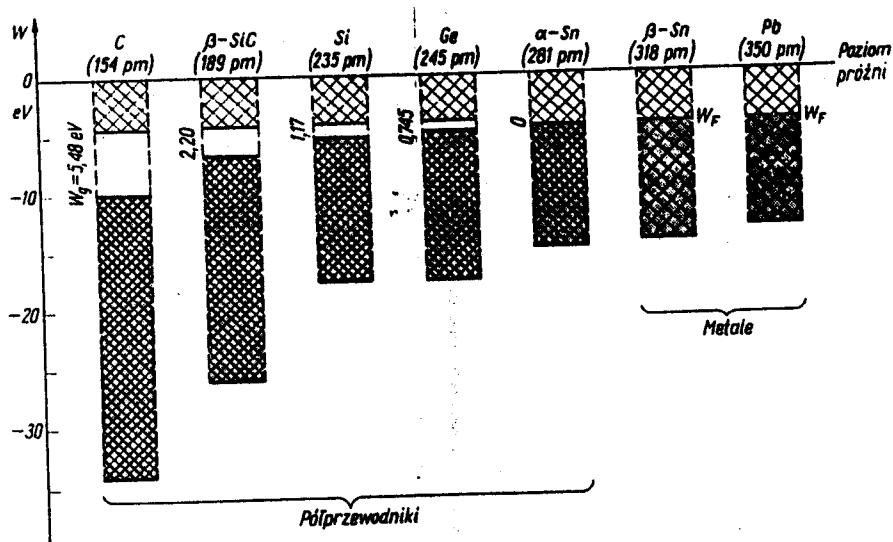


Rys.19 Rozszczepianie się poziomów energetycznych atomu węgla podczas tworzenia się kryształu diamentu.



Rys.20. Schemat pasm energetycznych diamentu w $T=0\text{K}$

W $T = 0\text{K}$ ani całkowicie wypełnione pasmo walencyjne ani puste pasmo przewodnictwa nie dają wkładu do przewodnictwa, więc diament jest wówczas izolatorem. W $T > 0\text{K}$ lub po oświetleniu fotonami o energii $E_f \geq W_g$ część elektronów przechodzi do pasma przewodnictwa i przewodnictwo diamentu rośnie. Na rys. 21 pokazano schematy pasm energetycznych dla innych półprzewodników i metali. Podobny schemat energetyczny słuszny jest również dla izolatorów. Różnica polega jedynie na wielkości przerwy wzbronionej W_g .



Rys. 21 Schemat pasm energetycznych w wybranych półprzewodnikach i metalach

Na podstawie przedstawionej teorii pasmowej ciała stałego można wyjaśnić własności elektryczne metali oraz izolatorów i półprzewodników przedstawione wcześniej. W półprzewodnikach i izolatorach pasmo walencyjne i przewodnictwa są oddzielone przerwą wzbronioną W_g zaś w metalach nie ma przerwy wzbronionej między nimi, bądź też pasmo przewodnictwa jest częściowo wypełnione elektronami.

Z punktu widzenia teorii pasmowej, o własnościach elektrycznych ciała stałego decyduje stan wypełnienia elektronami pasma przewodnictwa. Puste, nieobsadzone poziomy energetyczne w obrębie jednego pasma oznaczają, że elektron może zmieniać swój stan energetyczny, czyli może się poruszać! Może zatem brać udział w przewodnictwie prądu. Model pasmowy przedstawiony na rys.21 dotyczy sytuacji kiedy temperatura ciała stałego jest równa 0K. Jak widzimy w tej temperaturze w metalu elektrony mają do dyspozycji stany puste w obrębie pasma przewodnictwa. Dlatego metale nawet w najniższych temperaturach mają niską oporność właściwą. Półprzewodniki i izolatory w niskich temperaturach mają puste pasmo przewodnictwa i dlatego mają wysoką oporność właściwą. Wartość oporności właściwej jest wyższa dla izolatorów niż dla półprzewodników. Wiąże się to z większą wartością energii wzbronionej W_g w izolatorach. Przyjęło się uważać, że jeśli wartość E_g jest większa od ok. 2eV, to mamy do czynienia z izolatorem. Dlaczego uważa się, że istnieje związek między wartością W_g a własnościami izolującymi materiału? Żeby elektron mógł uczestniczyć w transporcie prądu, musi dostać się do pasma przewodnictwa. Jeśli tylko temperatura jest różna od 0K, to zawsze istnieje skończone prawdopodobieństwo, że tak się stanie. To prawdopodobieństwo jest opisywane funkcją rozkładu Boltzmanna:

$$p \sim e^{\frac{-E_g}{kT}} \quad (9)$$

gdzie $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K jest stałą Boltzmanna, T – temperaturą. W temperaturze bliskiej 0K to prawdopodobieństwo jest bliskie zeru. Jednakże ze wzrostem temperatury p rośnie eksponencjalnie i tak samo rośnie czyli koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa. W konsekwencji oporność właściwa maleje, zgodnie z tym co się obserwuje w eksperymencie (porównaj rys.1.a i 1b).

Inaczej jest w metalach. Elektrony mają do dyspozycji puste pasmo w każdej temperaturze,

czyli zawsze mogą zmieniać swój stan energetyczny. Jednakże wzrostowi temperatury w tych ciałach stałych towarzyszy wzmożony ruch jonów ograniczający ich swobodne przemieszczanie się. W wyniku tego zjawiska oporność metali rośnie ze wzrostem temperatury, tak jak to przedstawiono na rys. 1c dla miedzi.

Teoria pasmowa również bardzo dobrze tłumaczy własności optyczne ciał stałych. Jak wynika z rys. 20 i rys. 21, w wypadku półprzewodników i izolatorów absorpcja jest możliwa tylko gdy energia fotonów jest większa od energii wzbronionej W_g , stąd istnienie progu absorpcji w tych ciałach stałych. Natomiast dla metali, jak wynika z rys. 21, fotony o dowolnie małej energii mogą zostać zaabsorbowane. Dlatego nie obserwuje się progu absorpcji dla metali.

Wyprowadzimy teraz zależność oporu od temperatury $R(T)$ dla półprzewodników i izolatorów.

Najbardziej rozpowszechnione półprzewodniki to kryształy IV grupy układu okresowego pierwiastków: german (Ge) i krzem (Si). Zwykle półprzewodniki dzieli się na samoistne i domieszkowe. Półprzewodniki samoistne to czyste kryształy Ge lub Si. Ze wzrostem temperatury w tych półprzewodnikach, przejściu elektronu do pasma przewodnictwa towarzyszy pojawienie się stanu pustego, tzw. dziury, w paśmie walencyjnym. Prawdopodobieństwo takiego przejścia opisuje wzór (9). Z drugiej strony, elektron może przejść do stanu walencyjnego zapełniając pusty stan. Prawdopodobieństwo zajścia takiego procesu jest iloczynem koncentracji elektronów (n) i dziur (p). W stanie równowagi termodynamicznej obydwa procesy muszą się równoważyć, otrzymujemy więc równość:

$$n p = c e^{\frac{-E_g}{kT}} \quad (10)$$

Ponieważ w półprzewodniku samoistnym koncentracja elektronów jest równa koncentracji dziur, $n = p$, to ostatecznie otrzymujemy:

$$n^2 = c e^{\frac{-E_g}{kT}} \quad i \quad n = c_1 e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (11)$$

Zgodnie z prawem Ohma, przewodność właściwa w półprzewodnikach opisywana jest wzorem:

$$\sigma = e (n \mu_n + p \mu_p) \quad (12)$$

gdzie μ_n i μ_p to ruchliwości elektronów i dziur (ruchliwość jest to stosunek prędkości nośnika ładunku do wartości natężenia pola elektrycznego wywołującego ten ruch). Ponieważ ruchliwość w półprzewodnikach nieznacznie tylko zmienia się ze zmianą temperatury, to przewodność w funkcji temperatury zgodnie ze wzorem (11) można opisać następującą zależnością:

$$\sigma(T) = c_2 e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (13)$$

Opór jest odwrotnie proporcjonalny do przewodności właściwej. W konsekwencji otrzymujemy następującą zależność oporu od temperatury dla półprzewodnika samoistnego:

$$R(T) \cong C \exp\left(\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (14)$$