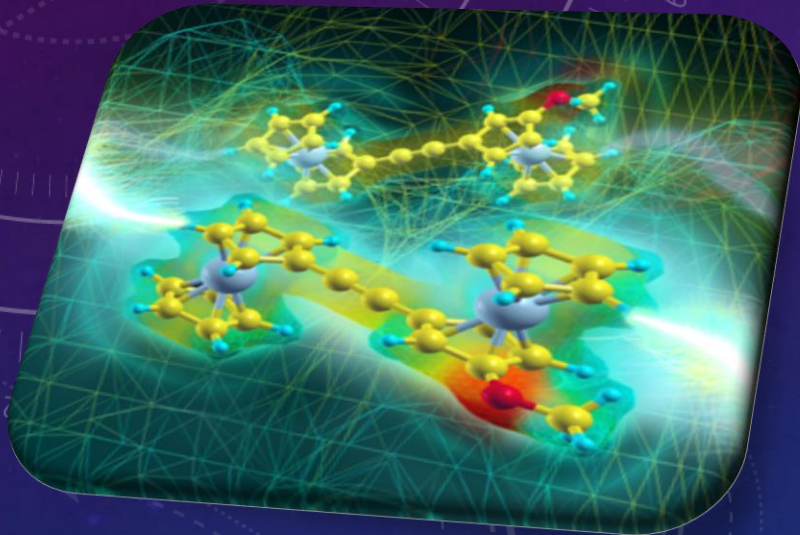


ΗΛΕΚΤΡΟΤΕΧΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3^ο ΜΕΡΟΣ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



ΜΕΤΑΛΛΑ

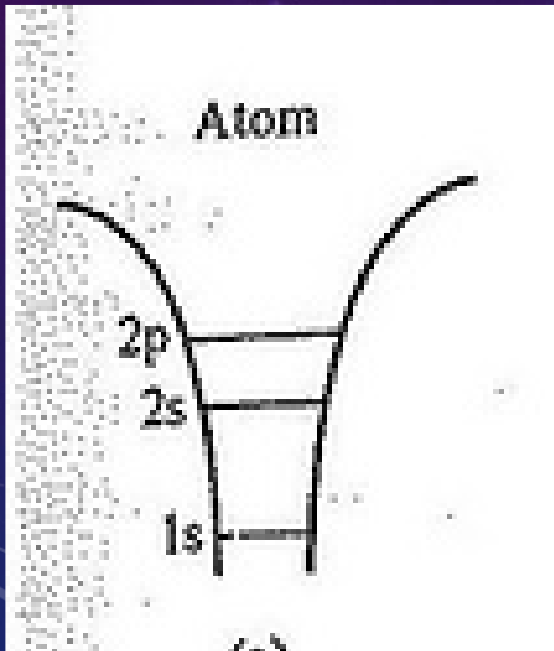
Έχουν κοινές φυσικές ιδιότητες που αποδεικνύεται πως είναι **αλληλένδετες** μεταξύ τους:

- Υψηλή φυσική αντοχή
- Υψηλή πυκνότητα
- Υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα
- Υψηλή ανακλαστικότητα στο ορατό

Τα μέταλλα περιέχουν μεγάλη συγκέντρωση σχεδόν ελεύθερων ηλεκτρονίων που είναι ελεύθερα να κινηθούν μέσα στον κρύσταλλο.

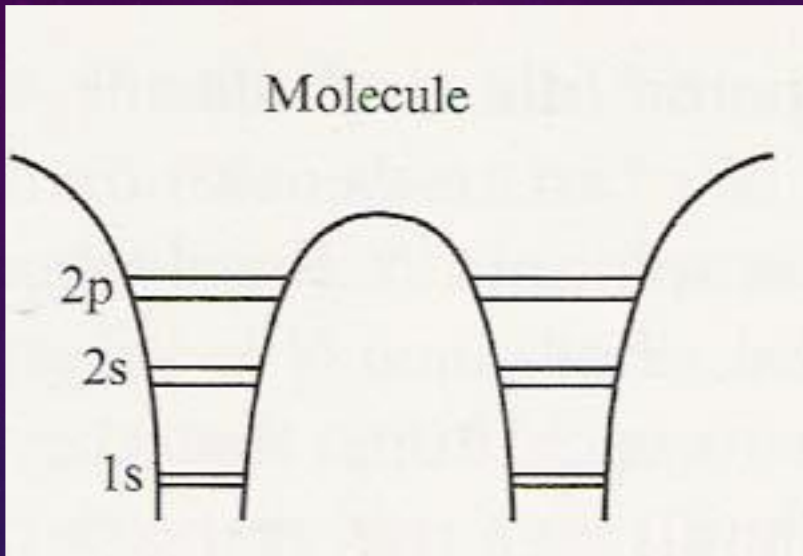
ΕΝΤΟΠΙΣΜΈΝΑ ΚΑΙ ΜΗ ΑΤΟΜΙΚΆ ΤΡΟΧΙΑΚΆ

Τα στερεά σχηματίζονται από τη βαθμιαία προσέγγιση ελευθέρων ατόμων και οι ηλεκτρονικές καταστάσεις συγκροτούν ταινίες που προέρχονται από τις επιμέρους καταστάσεις των ελεύθερων ατόμων

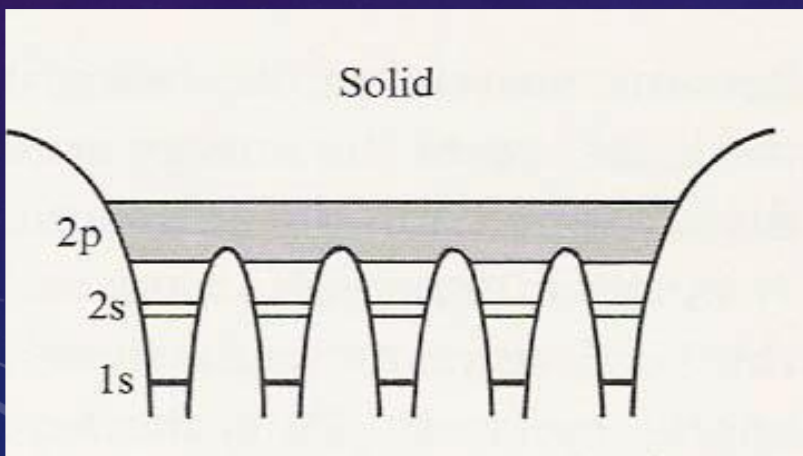


Το e στο άτομο: πηγάδι δυναμικού \rightarrow τα ατομικά τροχιακά είναι εντοπισμένα και φθίνουν εκθετικά αυξανόμενης της απόστασης από το μητρικό άτομο. Οι επιτρεπτές ενέργειες είναι διακριτές.

ΕΝΤΟΠΙΣΜΕΝΑ ΚΑΙ ΜΗ ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

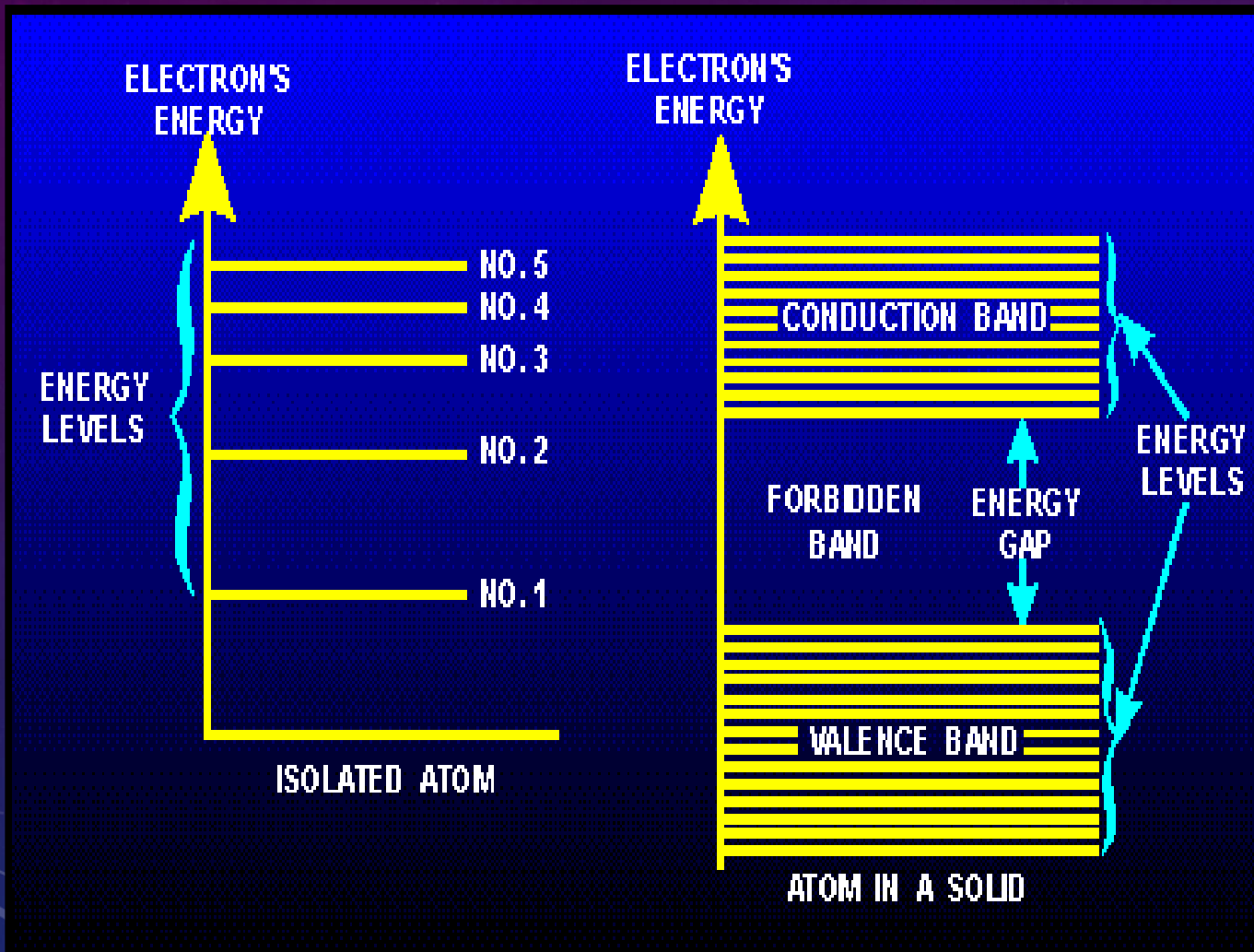


Το ηλεκτρόνιο σε 2-ατομικό μόριο : Όταν τα άτομα πλησιάσουν για να σχηματίσουν το μόριο η αλληλεπίδρασή τους γίνεται ισχυρή \rightarrow το e βλέπει ένα διπλό πηγάδι δυναμικού. Εμφανίζεται διαχωρισμός κάθε ατομικού τροχιακού σε 2 μοριακά, κάθε ένα από τα οποία δέχεται 2 ηλεκτρόνια με $\uparrow\downarrow$ spin.



Στα στερεά (N άτομα): κάθε ατομικό τροχιακό διαχωρίζεται σε N ενεργειακά επίπεδα που απέχουν μεταξύ τους $\Delta E \rightarrow 0 \rightarrow$ τα διαχωρισμένα ενεργειακά επίπεδα πρακτικώς ενώνονται και σχηματίζουν ενεργειακές ταινίες.

ΕΝΤΟΠΙΣΜΕΝΑ ΚΑΙ ΜΗ ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ



Τα **μοριακά τροχιακά**, που προκύπτουν από συμμετρικούς και αντισυμμετρικούς συνδυασμούς των ατομικών τροχιακών, δεν είναι εντοπισμένα & περιγράφουν ηλεκτρόνια που κινούνται μέσα στον κρύσταλλο.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

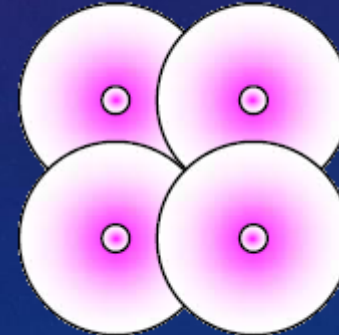
Τα ευκίνητα e που στα ελεύθερα άτομα είναι e σθένους, στα στερεά γίνονται e αγωγιμότητας

Παράδειγμα: Na με δομή bcc έχει 11 e :

- 10 e → τροχιακά Bohr
- 1 e σθένους → χημικές ιδιότητες

Στο Na υπάρχει υπερκάλυψη τροχιακών

- τα e σθένους δεν είναι εντοπισμένα
- μετατοπίζονται από άτομο σε άτομο
- ανήκουν σε ολόκληρο τον κρύσταλλο
- γίνονται e αγωγιμότητας
- άγουν το ρεύμα



ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Επομένως:

Τα e σθένους (ελεύθερο άτομο) \rightarrow χημικές ιδιότητες

Τα e αγωγιμότητας (στερεό) \rightarrow ιδιότητες μεταφοράς

Αριθμός ηλεκτρονίων σε ένα στερεό:

$$N = Z_V \left(\frac{\rho_m}{M} \right) N_A$$

Όπου Z_V το σθένος, ρ_m η πυκνότητα, M το ατομικό βάρος και N_A ο αριθμός Avogadro.

ΤΟ ΑΕΡΙΟ ΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ΜΟΝΤΕΛΟ DRUDE)

Βασικές υποθέσεις:

- Τα θετικά μεταλλικά ιόντα κατανέμονται ομοιόμορφα στο στερεό δημιουργώντας ένα θετικά φορτισμένο υπόβαθρο που συμβάλλει στην ηλεκτρική ουδετερότητα και ασκεί μηδενικό πεδίο στα e .
- Το αέριο των e είναι φορτισμένο και έχει μεγάλη πυκνότητα $10^{29}e/m^3$ → Συμπεριφέρεται σαν πυκνό plasma
- Τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα στο στερεό
- Δεν αλληλεπιδρούν με τα ιόντα ή άλλα e
- Υπόκεινται μόνον στο φράγμα δυναμικού της επιφάνειας
- Ενίοτε υφίστανται ανακλάσεις στην επιφάνεια

ΤΟ ΑΕΡΙΟ ΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ΜΟΝΤΕΛΟ DRUDE)

Εξηγεί:

- Την ηλεκτρική αγωγιμότητα στα μέταλλα
- Τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ειδικής αντίστασης

Αποτυγχάνει:

- Θερμοχωρητικότητα των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας

ΤΟ ΑΕΡΙΟ ΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ΜΟΝΤΕΛΟ DRUDE)

Γιατί το e δεν αλληλεπιδρά με τα ιόντα;;;

Το e κινείται ταχύτατα στην γειτονία των ιόντων επομένως αλληλεπιδρά για μικρούς χρόνους και τον περισσότερο χρόνο βρίσκεται σε περιοχή όπου το δυναμικό είναι ασθενές.

Γιατί το e δεν αλληλεπιδρά με τα άλλα e ;;;

1. Από την απαγορευτική αρχή Pauli τα ηλεκτρόνια με $\uparrow\uparrow$ spin τείνουν να είναι απομακρυσμένα.
2. Τα e περιβάλλονται από μία σφαιρική περιοχή κενή άλλων e (οπή Fermi) με $r \cong 1 \text{ \AA}$ επομένως **μικρή αλληλεπίδραση e .**

ΤΟ ΑΕΡΙΟ ΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ΜΟΝΤΕΛΟ DRUDE)

θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν ιδανικό αέριο \rightarrow σε εξωτερικό πεδίο η κίνηση των ηλεκτρονίων περιγράφεται από την κλασική εξίσωση :

$$m^* \frac{du}{dt} = -eE - m^* \frac{u}{\tau}$$

Όπου:

m^* ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου: η μάζα του ηλεκτρονίου όπως διαμορφώνεται στο υλικό μέσον
 τ ο χρόνος αφηρέμησης: χρόνος μεταξύ 2 διαδοχικών σκεδάσεων

Σε στάσιμη κατάσταση (steady state) : $\left(\frac{du}{dt} = 0\right) u_D = -\frac{e\tau}{m^*} E$ (u_D είναι η ταχύτητα ολίσθησης)

Η ταχύτητα ολίσθησης u_D μηδενίζεται ταχύτατα μόλις μηδενιστεί το ηλεκτρικό πεδίο:

$$\text{Για } E = 0 \Rightarrow m^* \frac{du}{dt} = -m^* \frac{u}{\tau} \Rightarrow u_d(t) = u_{d0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ σ

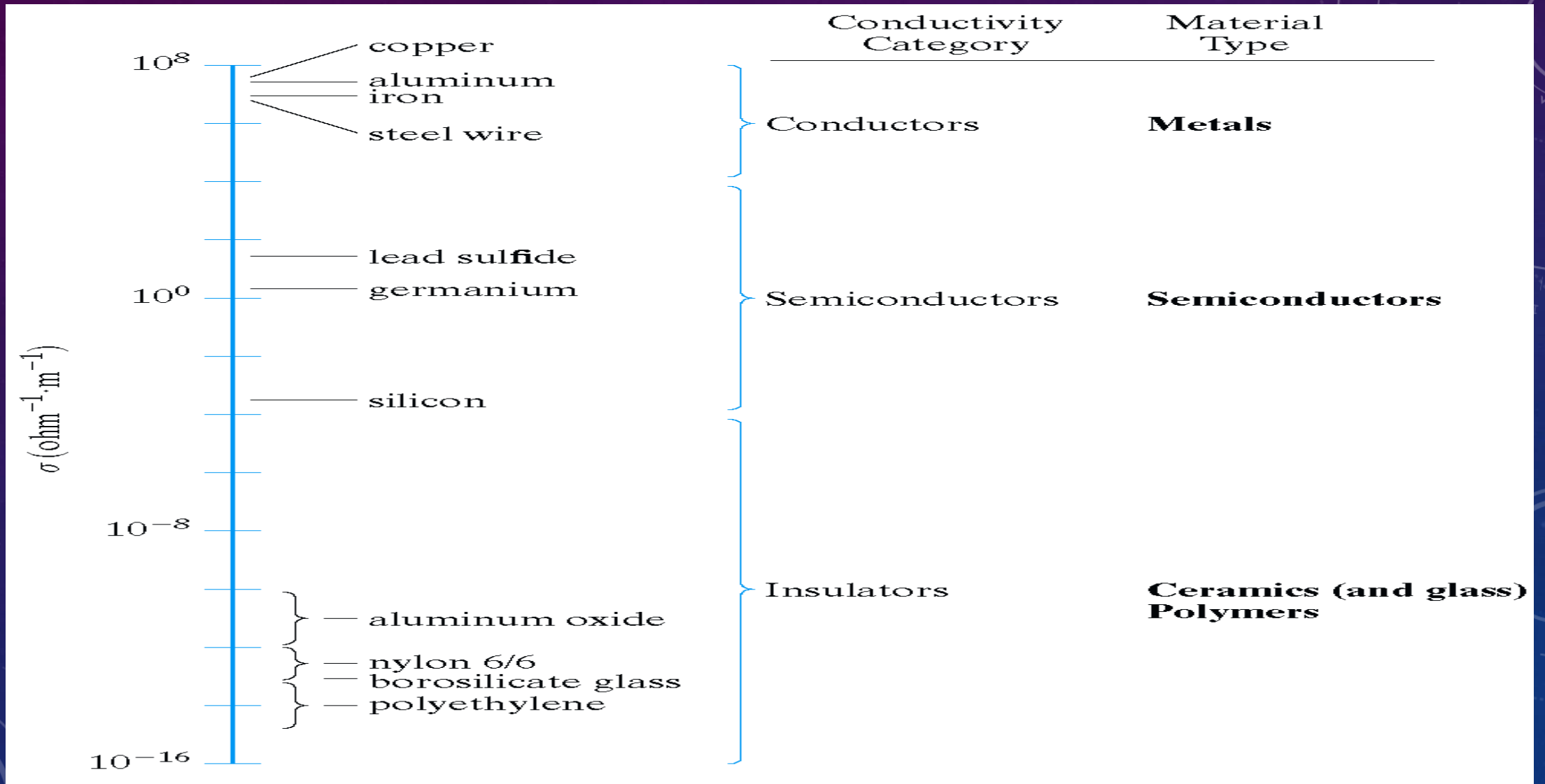
Πυκνότητα ρεύματος $J = \sigma E$

$$J = (-Ne)u_D = \frac{Ne^2\tau}{m^*}E \Rightarrow \sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*} \text{ ηλεκτρική αγωγιμότητα}$$

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \text{ ηλεκτρική ευκινησία}$$

Στο μοντέλο Drude όλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια συνεισφέρουν στο ρεύμα. Αυτό όμως απαγορεύεται από την αρχή του Pauli αφού μόνον ένα μικρό ποσοστό των ηλεκτρονίων που βρίσκονται κοντά στην E_F μπορούν να συμβάλλουν στην αγωγιμότητα.

ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ σ



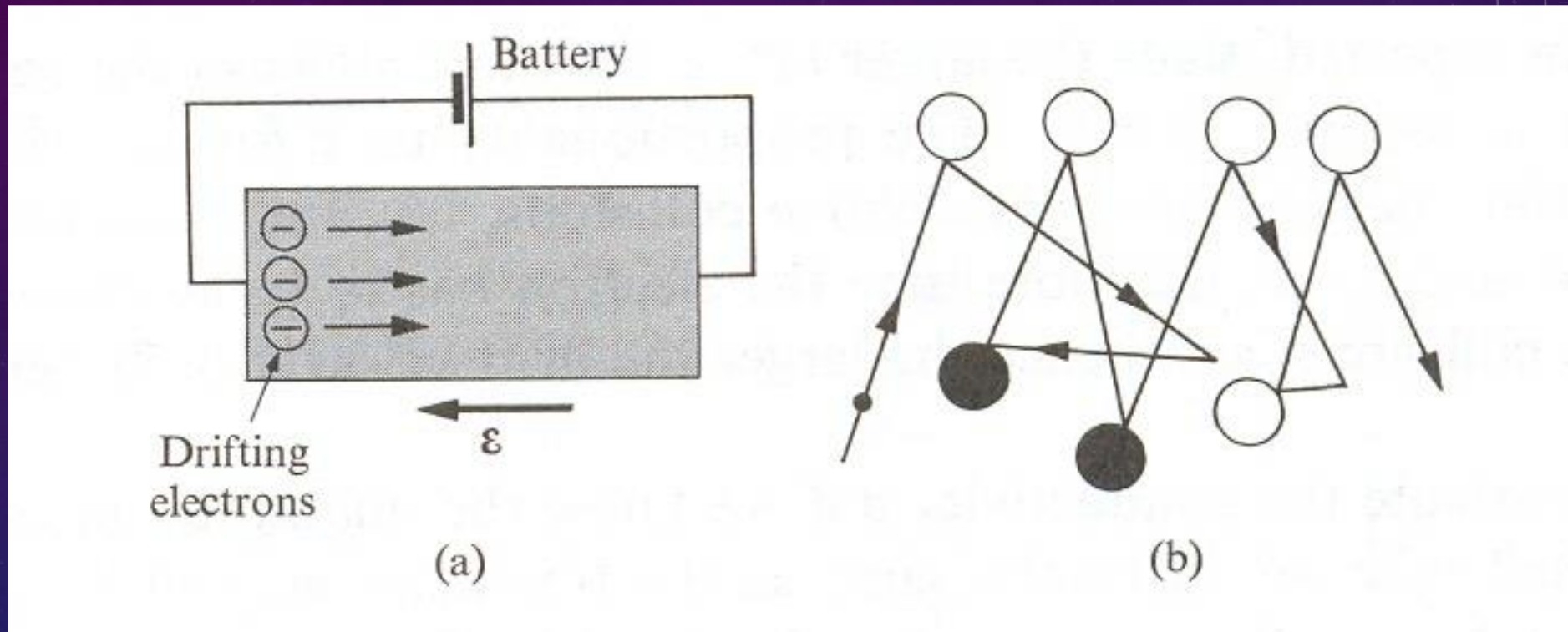
ΜΈΣΗ ΕΛΕΨΘΕΡΗ ΔΙΑΔΡΟΜΉ ΤΩΝ ΦΟΡΕΩΝ

$l = \tau u_{th}$ όπου u_{th} η ταχύτητα των φορέων λόγω άτακτης θερμικής κίνησης.

➤ Η u_{th} δεν συνεισφέρει στην αγωγιμότητα.

➤ Η ταχύτητα ολίσθησης u_D είναι πολύ μικρότερη της u_{th} : $\frac{u_D}{u_{th}} = 10^{-8}$

$$\text{Επομένως: } \sigma = \frac{Ne^2}{m^*} \tau = \frac{Ne^2}{m^*} \frac{l}{u_{th}}$$



Σχόλιο : μείωση των σκεδάσεων \Leftrightarrow αύξηση του $I \Leftrightarrow$ αύξηση της αγωγιμότητας σ .

ΕΙΔΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{Ne^2} \frac{1}{\tau} \quad \text{όπου } \frac{1}{\tau} \text{ η πιθανότητα να συμβεί σκέδαση στη μονάδα του χρόνου.}$$

Κυριότεροι μηχανισμοί σκέδασης:

➤ **Σκέδαση από ατέλειες:** η διατομή Σ είναι επίσης θερμοκρασιακά ανεξάρτητη \rightarrow οδηγεί σε μία θερμοκρασιακά ανεξάρτητη συνιστώσα της ειδικής αντίστασης την ρ_{def} .

➤ **Σκέδαση από φωνόνια:**

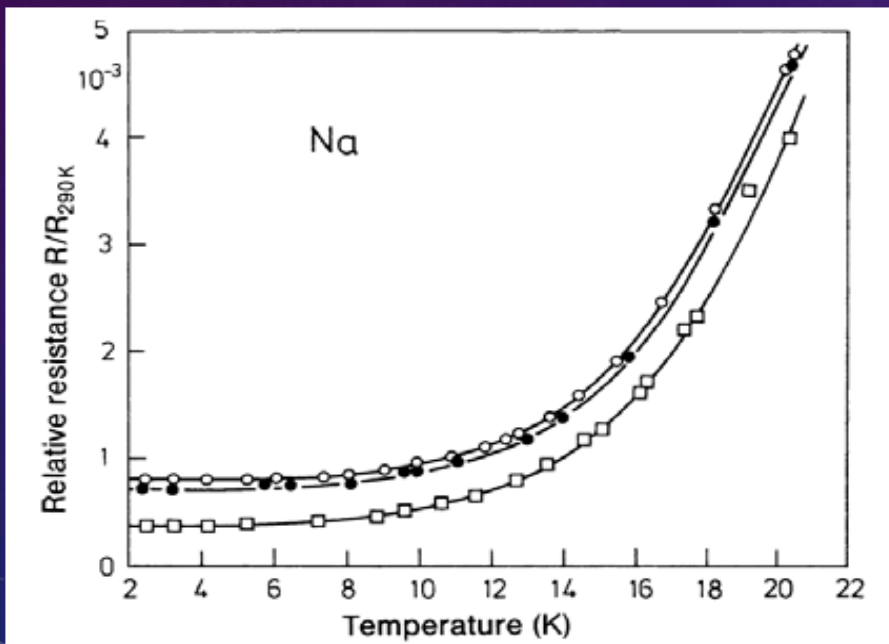
$$\text{για υψηλές θερμοκρασίες (} T \gg \Theta \text{): } \frac{1}{\tau_{ph}} \sim T$$

$$\text{για χαμηλές θερμοκρασίες (} T < \Theta \text{): } \frac{1}{\tau_{ph}} \sim T^5 \text{ (Gruneisen)}$$

➤ Συνολική πιθανότητα σκέδασης $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{def}} + \frac{1}{\tau_{ph}}$

ΕΙΔΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Νόμος του Matthiessen: $\rho = \rho_{ph}(T) + \rho_{def}$ όπου ρ_{def} οφείλεται στις ατέλειες και είναι ανεξάρτητη της T και $\rho_{ph}(T)$ οφείλεται στα φωνόνια και είναι γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας σε υψηλές θερμοκρασίες.



Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του Na συναρτήσει της T (για 3 δείγματα με διαφορετική συγκέντρωση ατελειών). Για $T < 8$ K παρατηρείται μία θερμοκρασιακά ανεξάρτητη εναπομένουσα αντίσταση, που εξαρτάται από την συγκέντρωση ατελειών. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, κυριαρχεί η συνιστώσα που περιγράφεται από τον τύπο του Gruneisen (9.62), και για $T > 18$ K, η ρ_{ph} εξαρτάται γραμμικά από την T ($\rho_{ph} \sim T$).

ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ e ΑΓΩΓΙΜΌΤΗΤΑΣ

Το μοντέλλο Drude δεν εξηγεί την θερμοχωρητικότητα των e αγωγιμότητας.

- η μέση ενέργεια ενός ελεύθερου σωματιδίου είναι $\frac{3}{2}kT$
- η μέση ενέργεια ενός mole είναι $\langle \bar{E} \rangle = N_A \left(\frac{3}{2}kT \right) = \frac{3}{2}RT$

Επομένως η συνεισφορά των e στην ειδική θερμότητα C_e αναμένεται να είναι

$$C_e = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}RT$$

Η συνολική ειδική θερμότητα ενός μετάλλου θα αναμενόταν να είναι:

$$C = C_{ph} + C_e$$

Όμως πειραματικές μετρήσεις απέδειξαν ότι $C_{metal} \cong C_{insulator} \cong 3R$ τα ελεύθερα e δεν συμβάλλουν σημαντικά στην ειδική θερμότητα και μάλιστα $C_e \cong \frac{1}{100} \times \frac{3}{2}R$

ΜΟΝΤΕΛΟ SOMMERFELD Ή JELLIUM MODEL

Βασικές υποθέσεις:

- Ορίζεται η **ενέργεια Fermi** (E_F) και η επιφάνεια Fermi
- Τα e διέπονται από την στατιστική Fermi-Dirac ή Boltzmann ανάλογα με την ενέργειά τους
- Το % των e που συμμετέχουν στα φαινόμενα μεταφοράς είναι $\frac{kT}{E_F}$

ΜΟΝΤΕΛΟ SOMMERFELD Ή JELLIUM MODEL

Εξηγεί:

- αγωγιμότητα πολυσθενών μετάλλων
- θετικό συντελεστή Hall

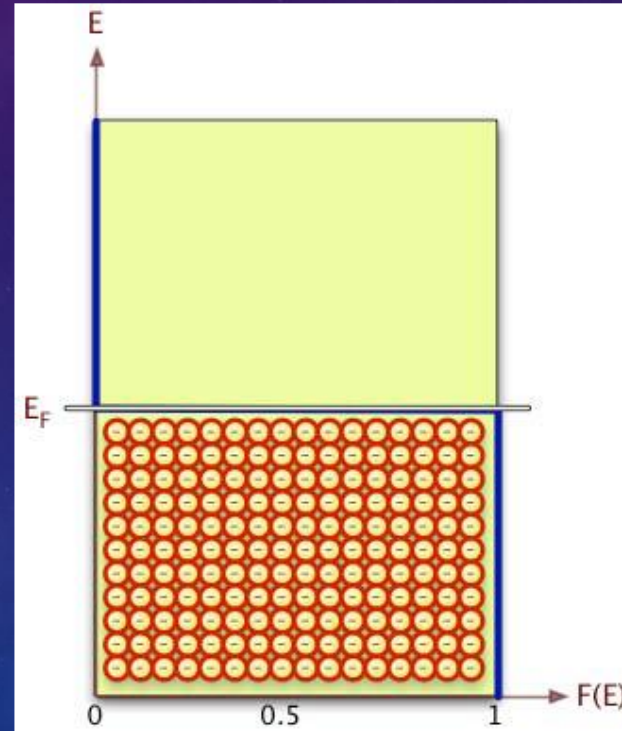
Αποτυγχάνει:

- Επίδραση του πλέγματος

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ FERMI

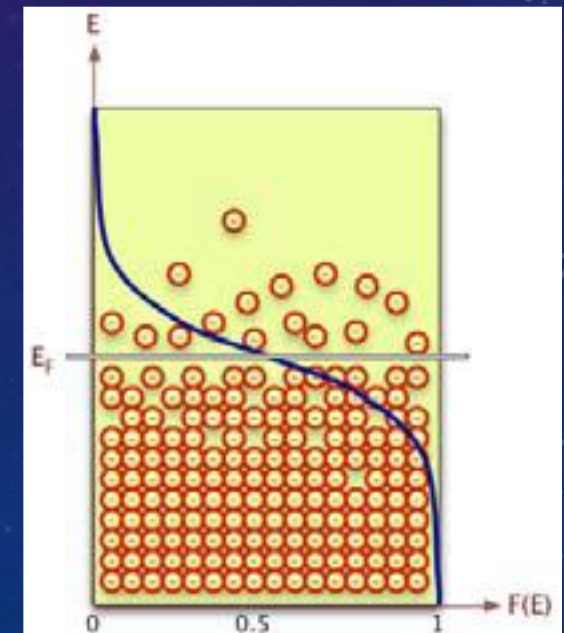
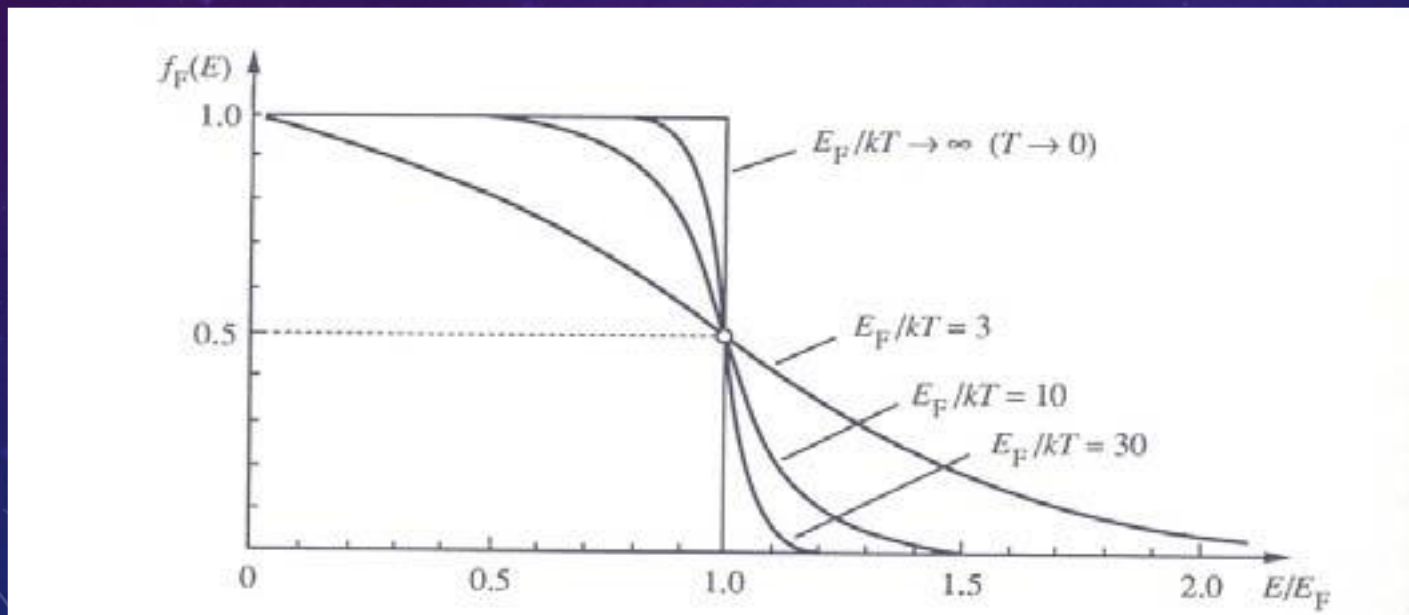
Τα e καταλαμβάνουν ενεργειακές στάθμες σύμφωνα με την αρχή του Pauli και η κατανομή τους για $T=0$ δίδεται από τη συνάρτηση κατανομής $f(E)$

$$f(E)_{T=0} = \begin{cases} 1 & \text{για } E < E_F \\ 0 & \text{για } E > E_F \end{cases}$$



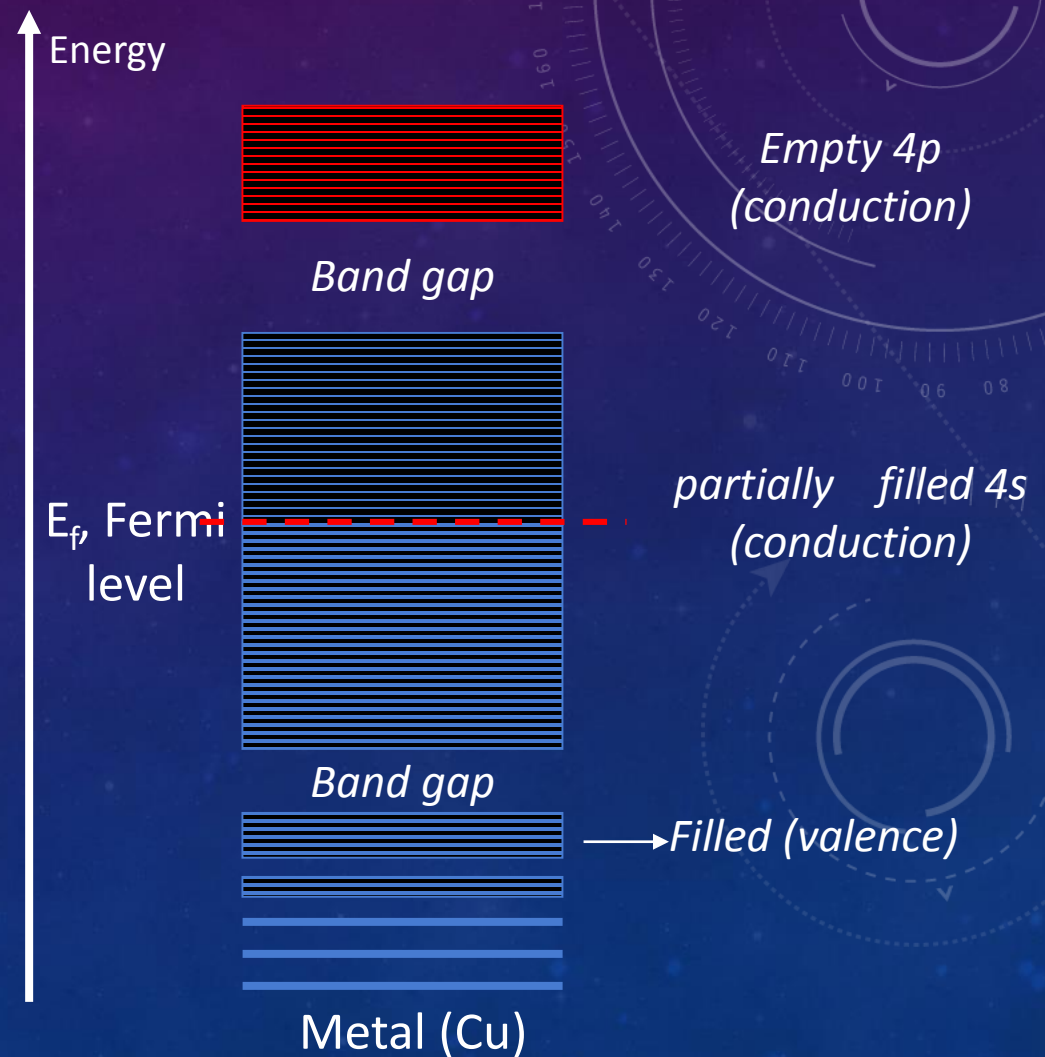
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ FERMI

- Η $f(E)$ δίνει την πιθανότητα στάθμη ενέργειας E να είναι κατειλημμένη.
- Η ενέργεια της υψηλότερης κατειλημμένης στάθμης ονομάζεται ενέργεια Fermi ή στάθμη Fermi E_F .



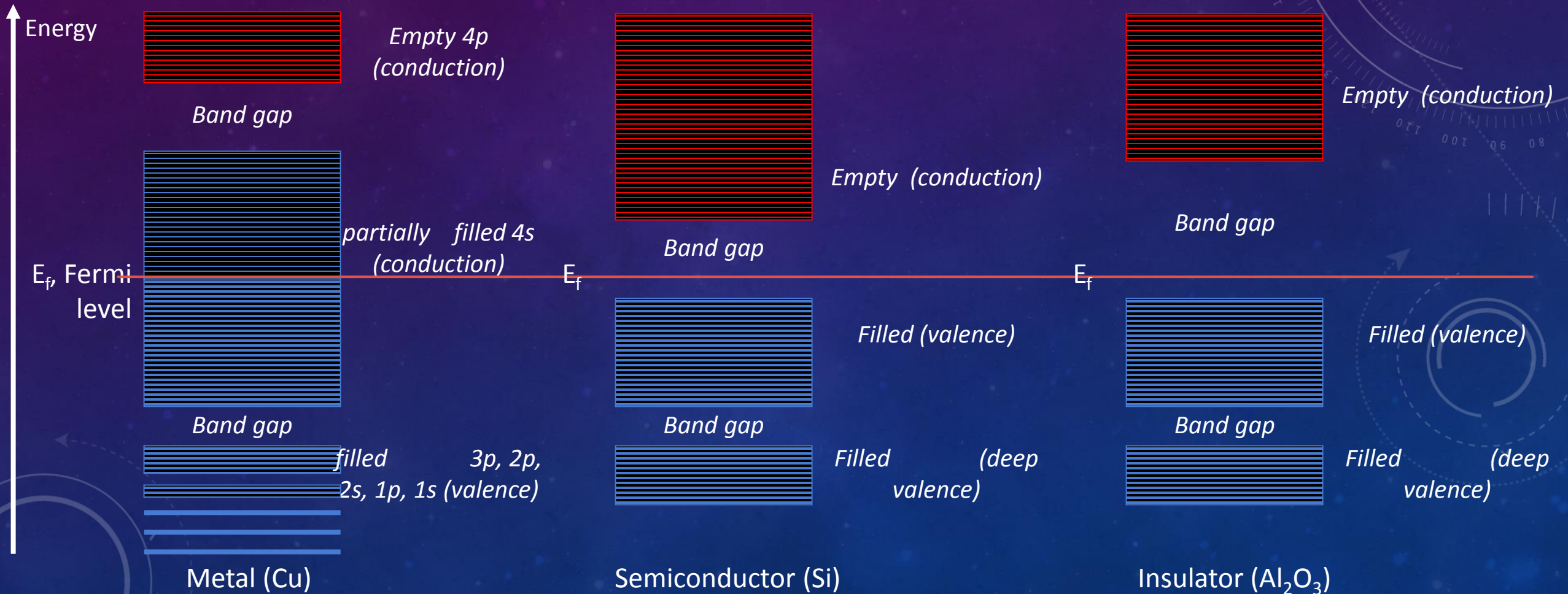
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ FERMI

- Όταν $T > 0$ K τα μόνα e που μπορούν να απορροφήσουν ενέργεια είναι αυτά κοντά στην E_F , ($E_F \pm kT$) αφού μόνον αυτά μπορούν να ανεβούν σε υψηλότερες στάθμες χωρίς να παραβιάσουν την αρχή του Pauli.
- Όταν υπάρχει κενό (band gap) μεταξύ των γεμάτων και άδειων καταστάσεων το υλικό είναι είτε ημιαγωγός (semiconductor), είτε μονωτής (insulator)
- Όταν **δεν** υπάρχει κενό (band gap) μεταξύ των γεμάτων και άδειων καταστάσεων το υλικό είναι αγωγός (conductor)



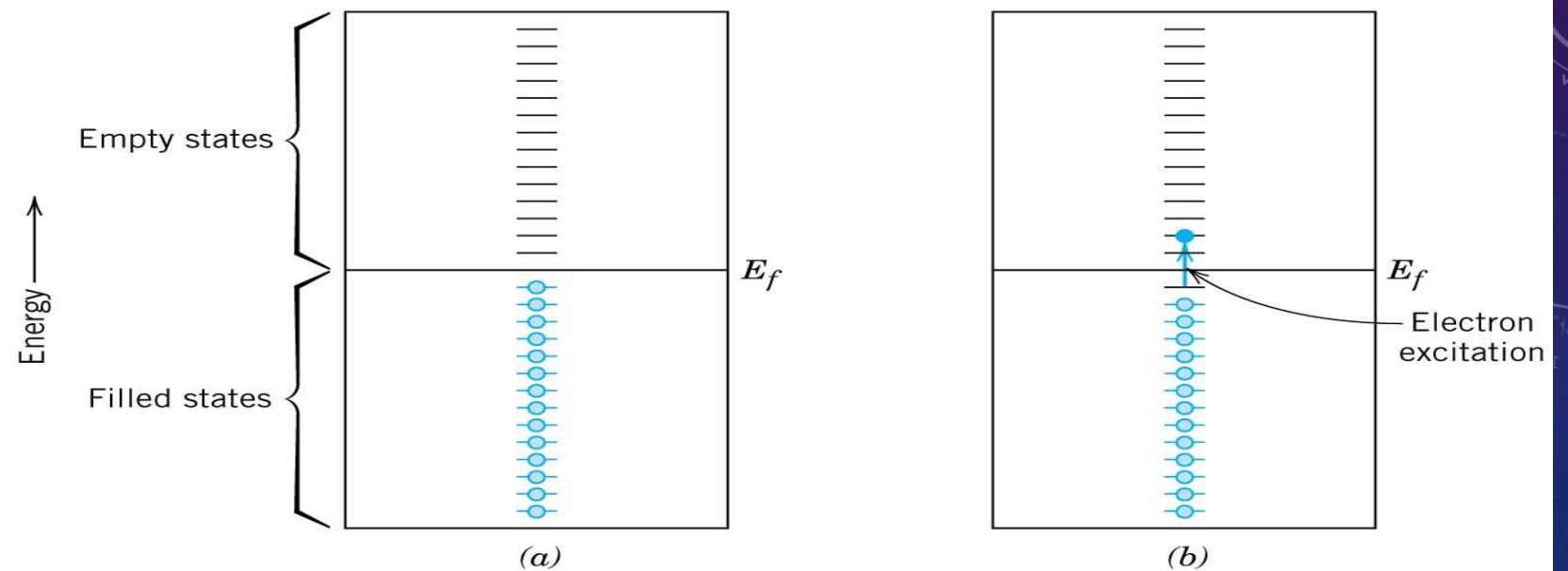
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ FERMI

- Ημιαγωγοί και μονωτές έχουν πλήρη τις ζώνες σθένους και κενές τις ζώνες αγωγιμότητας με ένα κενό (bandgap) μεταξύ τους. Η στάθμη Fermi βρίσκεται μέσα στο κενό.
- Η διαφορά μεταξύ ημιαγωγών και μονωτών είναι η έκταση του κενού $< \text{or} > 2 \text{ eV}$, αντίστοιχα.



ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ FERMI

FIGURE 18.5 For a metal, occupancy of electron states (a) before and (b) after an electron excitation.



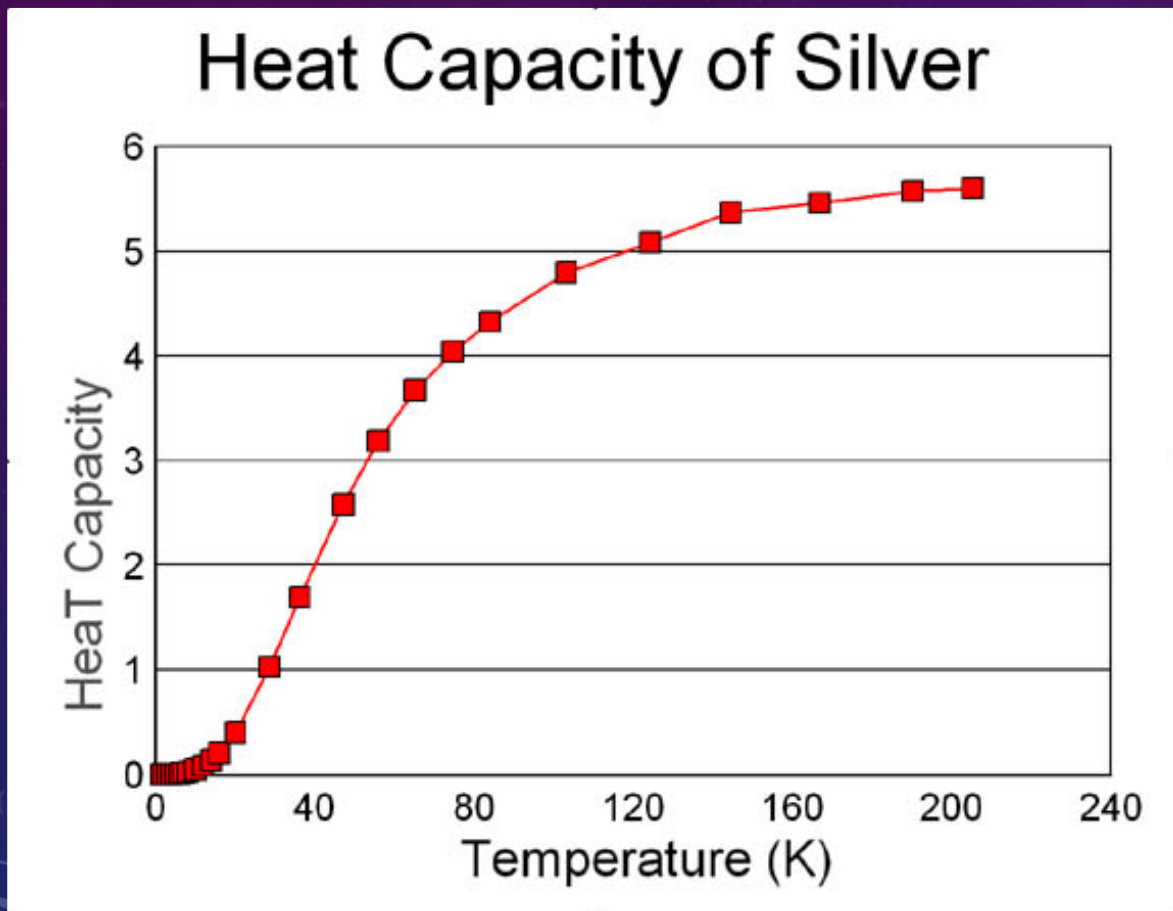
- Όταν το ηλεκτρόνιο μεταπηδήσει σε άλλη κατάσταση είτε πάνω την στάθμη Fermi η προηγούμενη θέση του μένει "κενή" και θεωρείται ως οπή.
- Η οπή συμπεριφέρεται ίδια με ένα ηλεκτρόνιο αλλά έχει αντίθετο φορτίο. Μπορεί να συνεισφέρει στην αγωγιμότητα

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ FERMI

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

$$E_F = \frac{h^2}{2m^*} (3\pi^2 N)^{2/3}$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ



Υψηλές T (300K-τήξη): $C_v \cong 3R$ (νόμος Dulong-Petit)

Χαμηλές T : $C_v = \alpha T^3 + \gamma T$

Μονωτές: $\gamma=0 \rightarrow C_v = aT^3 \rightarrow$ δονήσεις του πλέγματος.

Μέταλλα: $\gamma \neq 0 \rightarrow$ ο όρος γT που οφείλεται στα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας $\neq 0$

Επομένως $C_e \approx T$ για μέταλλα

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΌΤΗΤΑ ΜΕΤΆΛΛΩΝ

Νόμος Wiedemann-Fraz : Ο λόγος της θερμικής προς της ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός μετάλλου είναι ανάλογη της θερμοκρασίας.

Αποδεικνύει ότι η θερμική αγωγιμότητα των μετάλλων έχει κοινή αρχή με την ηλεκτρική αγωγιμότητα τους : τα **ηλεκτρόνια αγωγιμότητας**

Ποιοτική περιγραφή:

- Η θερμική αγωγιμότητα K αυξάνει με την μέση ταχύτητα των σωματιδίων.
- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ μειώνεται αυξανομένης της μέσης ταχύτητας των σωματιδίων λόγω γεγονότων σκέδασης

$$\frac{K}{\sigma} = \left(\frac{\pi^2}{3} \left[\frac{k}{e} \right]^2 \right) T \approx T$$