

**ЗОННАЯ ТЕОРИЯ
ПРОВОДИМОСТИ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Содержание:

1. Происхождение энергетических зон в кристаллах
2. Металлы, распределение энергетических зон
3. Диэлектрики, распределение энергетических зон
4. Полупроводники с точки зрения зонной теории
5. Собственная проводимость полупроводников
6. Примесная проводимость полупроводников
7. Полупроводники р-типа, акцепторные примеси

Происхождение энергетических зон в кристаллах

Физически происхождение зонной структуры в кристалле связано с образованием кристалла из N атомов, каждый из которых в свободном состоянии обладает дискретным электронным энергетическим спектром.

Рассмотрим образование энергетических зон на примере воображаемого процесса образования кристалла лития (щелочной металл) путем последовательного добавления атомов.

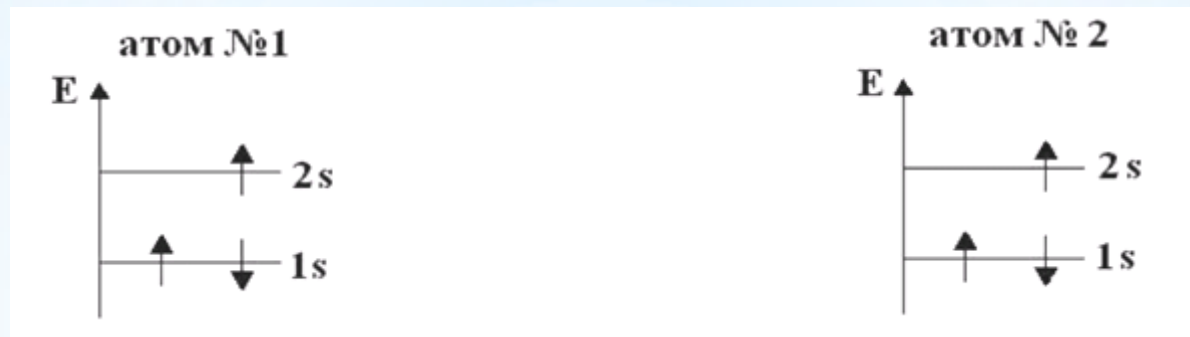


Рисунок 1 – Схемы энергетических уровней изолированных атомов Li.

На рисунке 1 изображены схемы энергетических уровней двух изолированных атомов. Если атомы расположены далеко друг от друга (изолированы), то схемы их энергетических уровней будут совершенно одинаковы: два электрона с различной ориентацией спинов на уровнях 1s и по одному электрону на уровнях в 2s.

При сближении двух атомов на расстояние, где их взаимодействием уже нельзя пренебречь, энергетическая схема должна измениться: иначе мы приходим в противоречие с принципом Паули. Так при неизменной энергетической схеме на уровне $1s$ было бы уже по два электрона в одном квантовом состоянии: два со спином вверх и два со спином вниз. Принцип Паули приводит к появлению новых состояний: энергетические уровни расщепляются на два подуровня. Теперь на подуровнях $1s$ и $2s$, в полном соответствии с принципом Паули, разместились четыре электрона, по одному в каждом квантовом состоянии (рисунок 2).

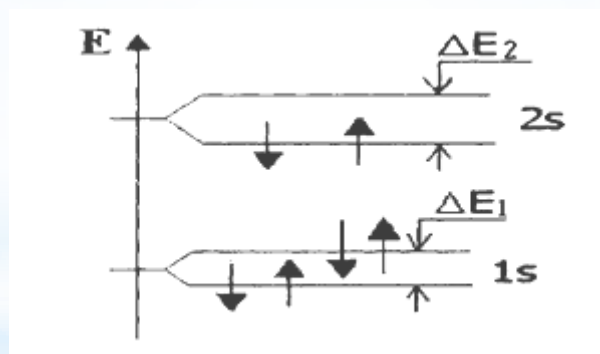


Рисунок 2 – Энергетическая схема системы из двух атомов.

Добавим в наш кристалл еще один атом. На рисунке 3 изображены энергетическая и пространственная схемы системы из трёх атомов.

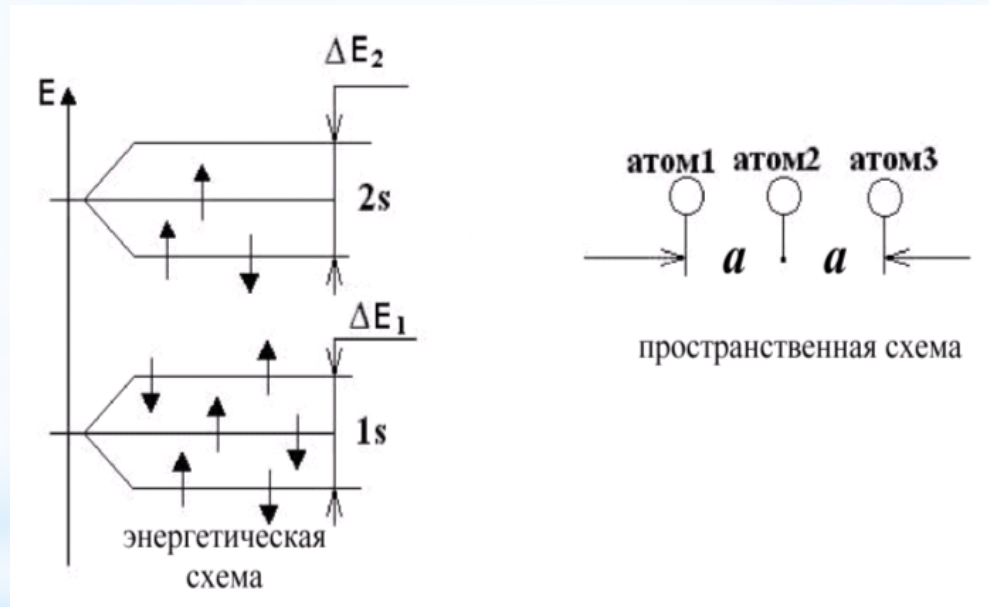


Рисунок 3 – Энергетическая и пространственная схемы системы из трех атомов.

Как видно из пространственной схемы, изображенной на рисунке 3, минимальное расстояние между атомами - постоянная кристаллической решетки a . Величина расщепления (ΔE_1 и ΔE_2) будет той же самой, как и для системы из двух атомов. Третий энергетический уровень расположился между двумя крайними.

Продолжая добавлять в нашу систему атомы мы приходим к выводу, что для системы из N атомов каждый из уровней изолированного атома расщепляется на N подуровней (рис. 4). При этом величина расщепления ΔE не будет зависеть от числа атомов, так как минимальное расстояние между атомами в кристалле остается неизменным.

Максимальное расщепление уровней ΔE по порядку величины составляет 1 эВ, значит:

$$\delta E \approx \frac{\Delta E}{N} \sim 1 \text{ эВ}$$



Рисунок 4 – Энергетическая схема системы, состоящей из N атомов лития.

В твёрдом теле энергетический спектр электронов существенно иной, он состоит из отдельных разрешённых энергетических зон, разделённых зонами запрещённых энергий. Систему подуровней называют разрешенной зоной. Разрешенные энергетические зоны разделены зонами запрещенных значений энергии, называемыми запрещенными энергетическими зонами. В них электроны находиться не могут (рисунок 5).

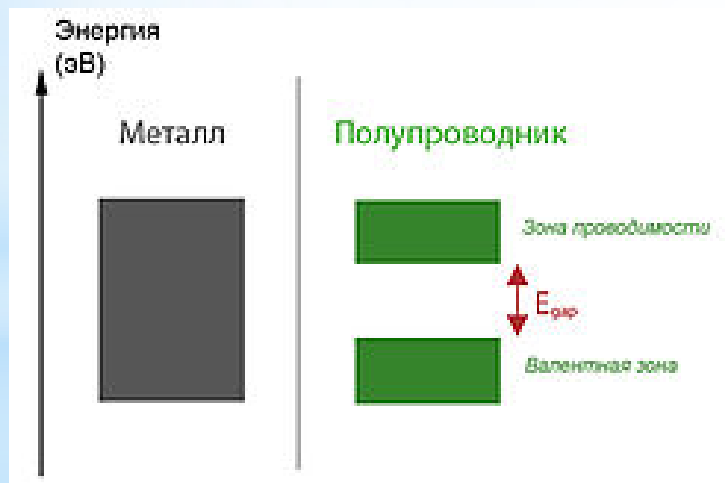


Рисунок 5 - Распределение энергетических зон

Металлы, распределение энергетических зон.

Металлы— группа элементов, в виде простых веществ обладающих характерными *металлическими свойствами*, такими как высокие тепло- и электропроводность, положительный температурный коэффициент сопротивления, высокая пластичность и металлический блеск (рисунок б а и б б).



Рисунок б а – Образец металла

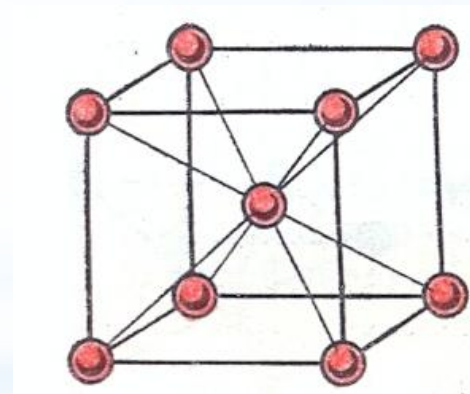


Рисунок б б - Кристаллическая решетка металла

Распределение энергетических зон в металлах.

В металлах зона проводимости и валентная зона перекрываются, образуя одну зону, называемую зоной проводимости, таким образом, электрон может свободно перемещаться между ними, получив любую допустимо малую энергию. Таким образом, при приложении к твёрдому телу разности потенциалов, электроны смогут свободно двигаться из точки с меньшим потенциалом в точку с большим, образуя электрический ток (рисунок 7).

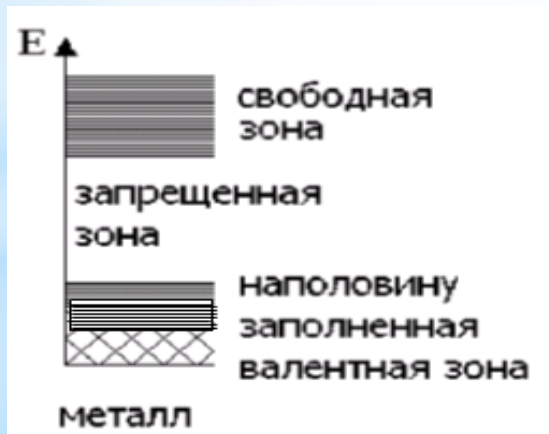


Рисунок 7 - Распределение энергетических зон в металлах

Физические свойства металлов:

1. Все металлы (кроме ртути) при нормальных условиях находятся в твёрдом состоянии.
2. Температура плавления большинства металлов (за исключением щелочных) высока, однако некоторые «нормальные» металлы, например олово и свинец, можно расплавить на обычной электрической или газовой плите.
3. В зависимости от плотности, металлы делят на лёгкие (плотность $0,53 \text{ -- } 5 \text{ г/см}^3$) и тяжёлые ($5 \text{ -- } 22,5 \text{ г/см}^3$).
4. Большинство металлов пластичны, то есть металлическую проволоку можно согнуть, и она не сломается. Это происходит из-за смещения слоёв атомов металлов без разрыва связи между ними.
5. Все металлы хорошо проводят электрический ток; это обусловлено наличием в их кристаллических решётках подвижных электронов, перемещающихся под действием электрического поля.
6. Высокая теплопроводность металлов также зависит от подвижности свободных электронов. Поэтому ряд теплопроводностей похож на ряд электропроводностей и лучшим проводником тепла, как и электричества, является серебро.

Диэлектрики, распределение энергетических зон.

Диэлектрик (изолятор) — вещество, практически не проводящее электрический ток. Концентрация свободных носителей заряда в диэлектрике не превышает 10^8 см^{-3} . К диэлектрикам относятся воздух и другие газы, стекла, различные смолы, пластмассы, многие виды резины (рисунок 8)



Рисунок 8 - Примеры диэлектриков

Распределение энергетических зон в диэлектриках.

В диэлектриках зоны не перекрываются, и расстояние между ними составляет более 3.5 эВ. Таким образом, для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия, поэтому диэлектрики ток практически не проводят (рисунок 9)

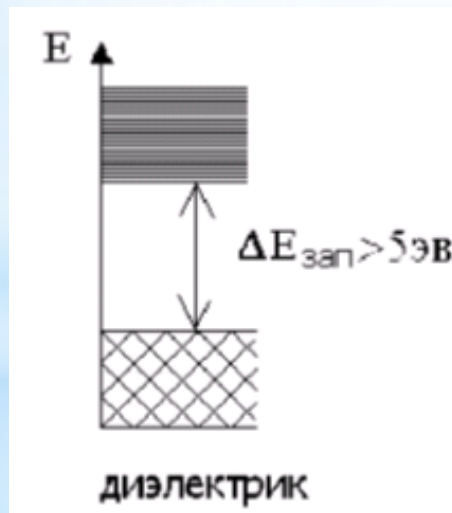


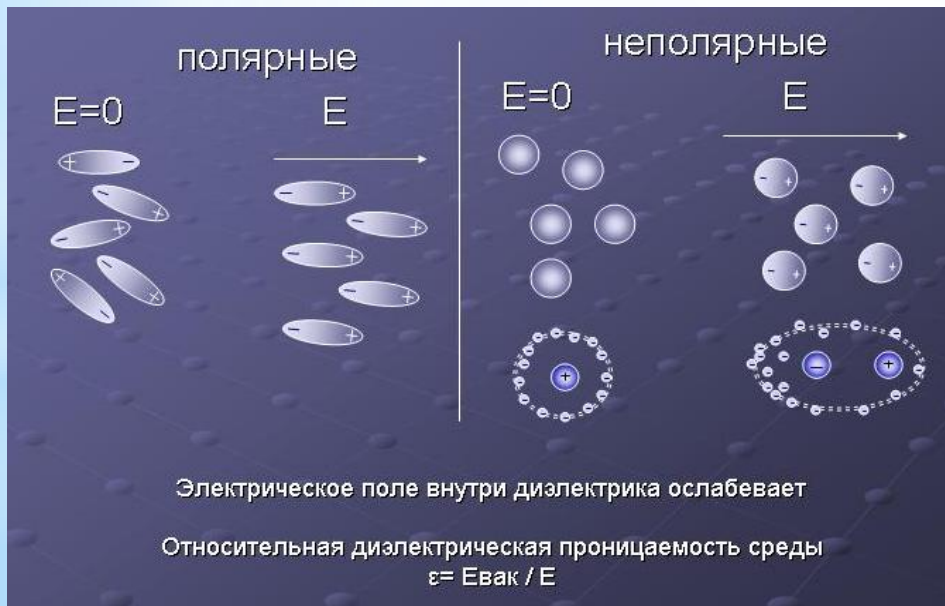
Рисунок 9 - Распределение энергетических зон в диэлектрике.

Физические свойства диэлектриков:

1. Поляризация диэлектриков.

Поляризация диэлектриков — явление, связанное с ограниченным смещением связанных зарядов в диэлектрике или поворотом электрических диполей, обычно под воздействием внешнего электрического поля, иногда под действием других внешних сил или спонтанно (рисунок 10).

Рисунок 10 – Поляризация диэлектриков



Пьезоэлектрический эффект — эффект возникновения поляризации под действием механических напряжений (*прямой пьезоэлектрический эффект*). Существует и *обратный* пьезоэлектрический эффект — возникновение механических деформаций под действием электрического поля.

Электрострикция — эффект изменения линейных размеров вещества при приложении к нему электрического поля. Наблюдается абсолютно во всех веществах (в отличие от пьезоэффекта, который существует лишь в кристаллах с определённой симметрией).

2. Диэлектрическая проницаемость веществ - физическая величина, характеризующая свойства изолирующей (диэлектрической) среды и показывающая зависимость электрической индукции от напряжённости электрического поля.

Различают относительную и абсолютную диэлектрические проницаемости.

Относительная диэлектрическая проницаемость вещества ϵ_r может быть определена путем сравнения емкости тестового конденсатора с данным диэлектриком (C_x) и ёмкости того же конденсатора в вакууме (C_0):

—

Абсолютная диэлектрическая проницаемость в зарубежной литературе обозначается буквой ϵ , в отечественной преимущественно используется сочетание ϵ_0 , где ϵ_0 — электрическая постоянная. Абсолютная диэлектрическая проницаемость используется только в системе СИ, в которой индукция и напряжённость электрического поля измеряются в различных единицах.

Полупроводники с точки зрения зонной теории.

Полупроводник — материал, который по своей удельной проводимости занимает промежуточное место между проводниками и диэлектриками и отличается от проводников сильной зависимостью удельной проводимости от концентрации примесей, температуры и воздействия различных видов излучения. Основным свойством полупроводника является увеличение электрической проводимости с ростом температуры (рисунок 11)



Рисунок 11 – Пример полупроводника (Монокристаллический кремний)

Распределение энергетических зон в полупроводниках.

В полупроводниках энергетические зоны не перекрываются, и расстояние между ними составляет менее 3.5 эВ. Для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости, требуется энергия меньшая, чем для диэлектрика, поэтому чистые полупроводники слабо пропускают ток (рисунок 12).

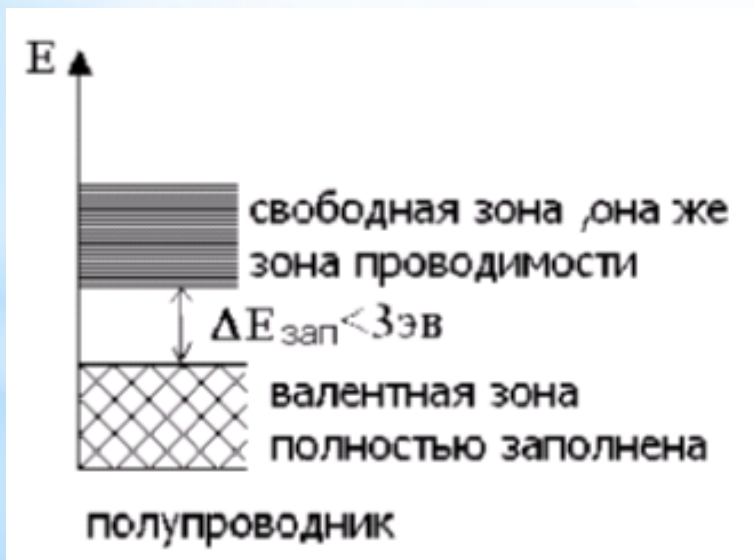


Рисунок 12 - Распределение энергетических зон в полупроводнике

Физические свойства полупроводников:

Физические свойства полупроводников наиболее изучены по сравнению с металлами и диэлектриками. В немалой степени этому способствует огромное количество эффектов, которые не могут быть наблюдаемы ни в тех, ни в других веществах, прежде всего связанные с устройством зонной структуры полупроводников, и наличием достаточно узкой запрещённой зоны. Основным стимулом для изучения полупроводников является производство полупроводниковых приборов и интегральных микросхем — это в первую очередь относится к кремнию, но затрагивает и другие. Кремний — не прямозонный полупроводник, оптические свойства которого широко используются для создания фотодиодов и солнечных батарей, однако его очень трудно заставить работать в качестве источника света, и здесь вне конкуренции прямозонные полупроводники.

Собственная проводимость полупроводников.

Из элементов таблицы Менделеева типичными полупроводниками являются германий и кремний. Ширина запрещенной зоны у германия 0,66 эВ, у кремния - 1,1эВ (при $T = 300\text{K}$). Условно пространственное расположение атомов в решетке типа алмаза можно представить в виде плоской структуры (см. рисунок 13 а).

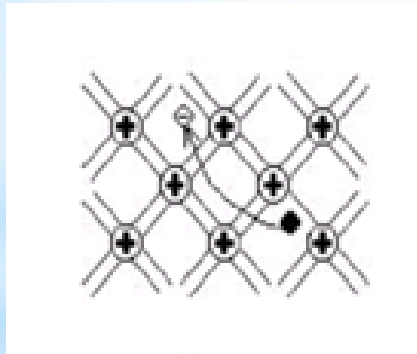


рис. 13 а - Пространственная и зонная структура кристаллической решетки типа алмаз

На рисунок 14 б тот же процесс разрыва одной связи изображен на зонной схеме полупроводника: электрон из валентной зоны перешел в свободную зону (зону проводимости для полупроводника). Там, в зоне проводимости, электрон, как мы выше выяснили, может двигаться под действием сколь угодно малого внешнего электрического поля - создавать электрический ток.



Зонная схема кристалла полупроводника
рисунок 14 б.

Если электрон проводимости, встретит дырку (частично разорванную связь), то связь заполнится этим электроном. При этом число электронов проводимости уменьшится на единицу, одновременно станет на единицу меньше и число дырок. Этот процесс называется **рекомбинацией** носителей. Процесс рекомбинации изображен на рисунках 15.

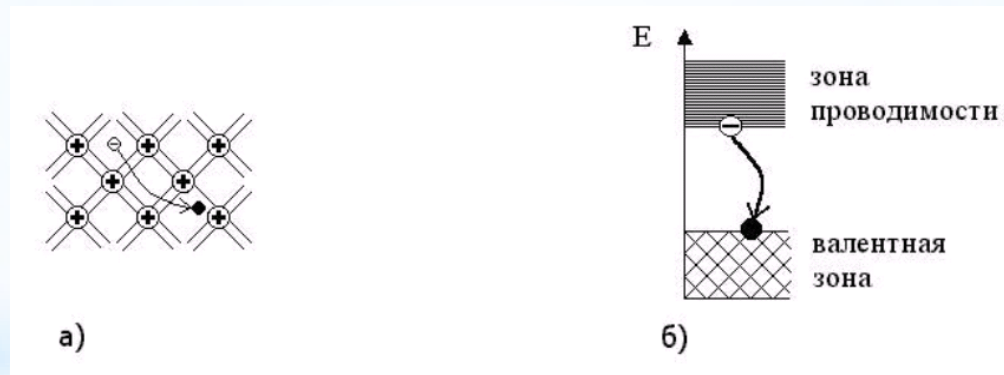
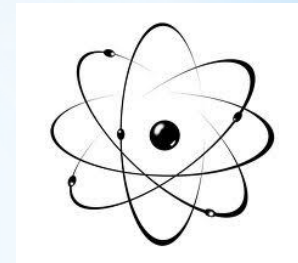


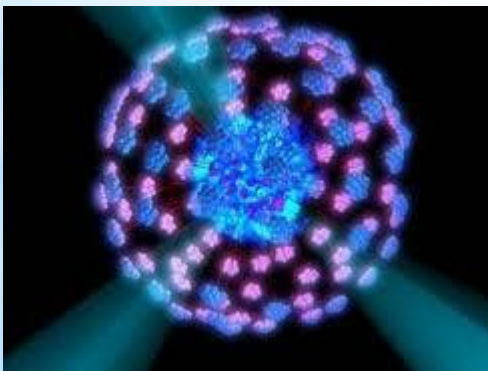
рис. 15 Рекомбинация носителей заряда

Проводимость, возникающая за счет переходов под действием температуры электронов идеального кристалла полупроводника из валентной зоны в свободную (зону проводимости), называется *собственной проводимостью полупроводника*.



С ростом температуры растет равновесное число электронов в зоне проводимости и число дырок в валентной зоне. При этом в идеальном кристалле число образовавшихся электронов проводимости равно числу появившихся дырок. Эти электроны и дырки являются носителями тока. Удельная проводимость σ

пропорциональна концентрации носителей n . Следовательно, удельная проводимость полупроводников будет расти с температурой.



Энергия фотона ε , как известно, равна $h\nu$. Значит необходимым условием внутреннего фотоэффекта является неравенство:

$$h\nu \leq \Delta E_{\text{зап}}$$

В результате внутреннего фотоэффекта возникает собственная фотопроводимость. Измеряя граничную частоту $\nu_{\text{кр}}$ (или соответствующую ей длину волны $\lambda_{\text{кр}} = c/\nu_{\text{кр}}$), т.е. определяя красную границу внутреннего фотоэффекта, можно найти ширину запрещенной зоны полупроводника или диэлектрика:

Примесная проводимость полупроводников

Примесная проводимость полупроводников — электрическая проводимость, обусловленная наличием в полупроводнике донорных или акцепторных примесей.

Примесная проводимость, как правило, намного превышает собственную, и поэтому электрические свойства полупроводников определяются типом и количеством введенных в него легирующих примесей.

Примесной проводимостью полупроводников называется проводимость, обусловленная наличием примесей в полупроводнике.

Примесными центрами могут
быть:

атомы или ионы
химических
элементов,
внедренные в
решетку
полупроводника;

избыточные атомы
или ионы,
внедренные в
междоузлия
решетки;

дефекты и
искажения в
кристаллической
решетке: пустые
узлы, трещины,
сдвиги,
возникающие при
деформациях
кристаллов, и др.

Примесная проводимость полупроводников

На рисунке 16 *a* изображена схема кристаллической решетки германия (Ge), в которой на месте одного из атомов решетки помещен атом фосфора (P), у которого пять валентных электронов. Четыре из них образуют ковалентные связи с соседними атомами германия, а пятый, донорный, удерживается у положительного иона фосфора слабым кулоновским притяжением, наподобие электрона в атоме водорода.

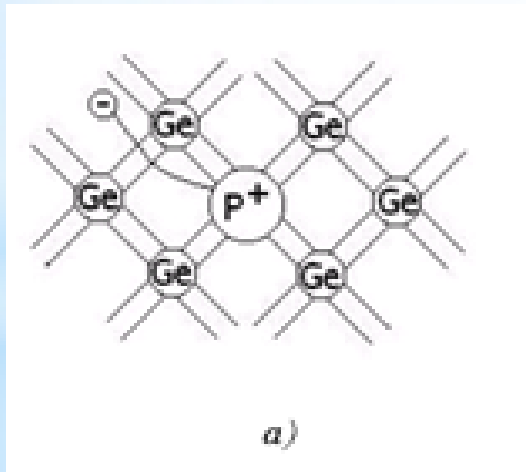


рис.16 а.

Пространственная схема полупроводника с донорной примесью.

На рисунке 16 б, изображена энергетическая зонная схема полупроводника с донорной примесью. На энергетической схеме присутствие донорного электрона изображают, размещая его энергетический уровень на расстоянии E_d от дна зоны проводимости. Для того, чтобы этот электрон перешел в зону проводимости ему, нужно сообщить энергию E_d .

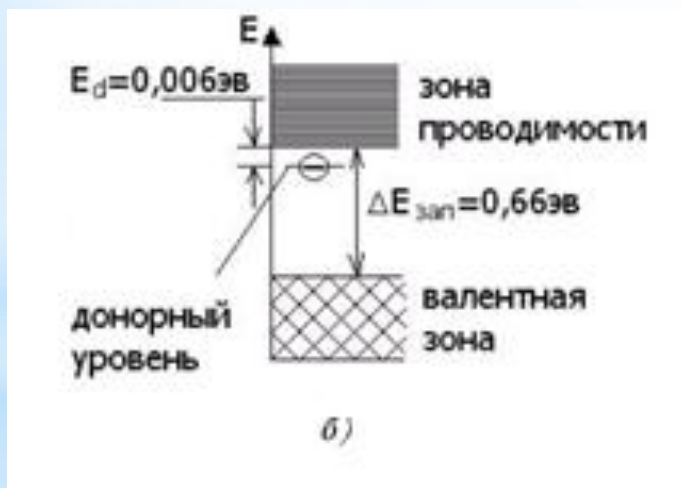


рис. 16 б.
Зонная схема полупроводника с донорной примесью.

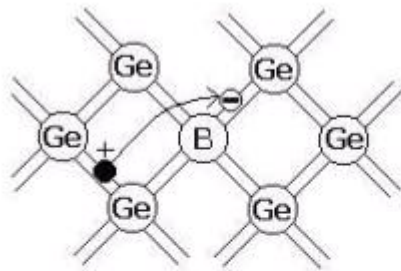
Полупроводники p-типа. Акцепторные примеси.

Акцепторная примесь - примесь в полупроводнике, ионизация которой сопровождается захватом электронов из валентной зоны или с донорной примеси.

Акцепторными примесями для германия и кремния являются атомы трехвалентных элементов, таких как бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In).

Каждый атом акцептора забирает из валентной зоны один электрон, создавая в валентной зоне носитель заряда - дырку. Такой примесный полупроводник, в котором носителями заряда являются положительные дырки, называется полупроводником p-типа.

На рисунке 17а изображена схема кристаллической решетки германия (Ge) в которой на месте одного из атомов германия помещен атом бора (В), у которого три валентных электрона. Черный кружок на рисунках – дырка.



а) электрон из объема кристалла германия переходит к примесному трехвалентному атому бора.

Рисунок 17 а – Пространственная схема полупроводника с акцепторной примесью.

На рисунке 17 б, изображена энергетическая зонная схема полупроводника с акцепторной примесью. Так как атом бора имеет три валентных электрона, то их окажется недостаточно для образования ковалентных связей с четырьмя соседями: одна из связей окажется лишь с одним электроном, полученным от атома германия. На эту незаполненную связь от соседних атомов германия переходит электрон, образуя положительно заряженную дырку на своем прежнем месте, и атом бора в результате, становится отрицательным ионом.



Рисунок 17 б – Зонная схема полупроводника с акцепторной примесью.

На энергетической схеме вакантный уровень (с дыркой на нем) мы должны разместить недалеко от "потолка" валентной зоны, его энергия выше "потолка" валентной зоны на величину E_a . За счет теплового движения электрон из валентной зоны может перейти на акцепторный уровень, создав свободную дырку в валентной зоне. На пространственной схеме этому процессу соответствует возможность удаления положительной дырки от отрицательного иона бора на сколь угодно большое расстояние: происходит ионизация акцептора и переход дырки из связанного состояния в свободное.

При объединении атомов в кристалл их энергетические уровни вследствие принципа Паули превращаются в систему очень близко расположенных подуровней - разрешенные энергетические зоны. Разрешенные зоны могут быть разделены запрещенными зонами, электрон не может иметь энергию, лежащую в пределах запрещенной зоны. Если самая верхняя - валентная - зона заполнена наполовину, то она является зоной проводимости. Такие кристаллы относятся к металлам. Все металлы хорошо проводят электрический ток. Если валентная зона заполнена полностью, а следующая за ней разрешенная зона отделена от валентной широкой запрещенной зоной ($\Delta E_{\text{зап}} \approx 10 \text{ эВ}$), то такой кристалл будет диэлектриком. Диэлектрики почти не проводят электрический ток.

Вывод:

Зонная теория позволяет решать задачи для системы многих частиц, которые очень сложно описываются с точки зрения уравнения Шредингера - основное уравнение динамики в нерелятивистской квантовой механике.

Однако как в классической, так и в квантовой механике отсутствуют методы точного решения динамической задачи для системы многих частиц. Поэтому эта задача решается приближенно сведением задачи многих частиц к одноэлектронной задаче - задаче об одном электроне, движущемся в заданном внешнем поле. Подобный путь приводит к зонной теории твердого тела.