



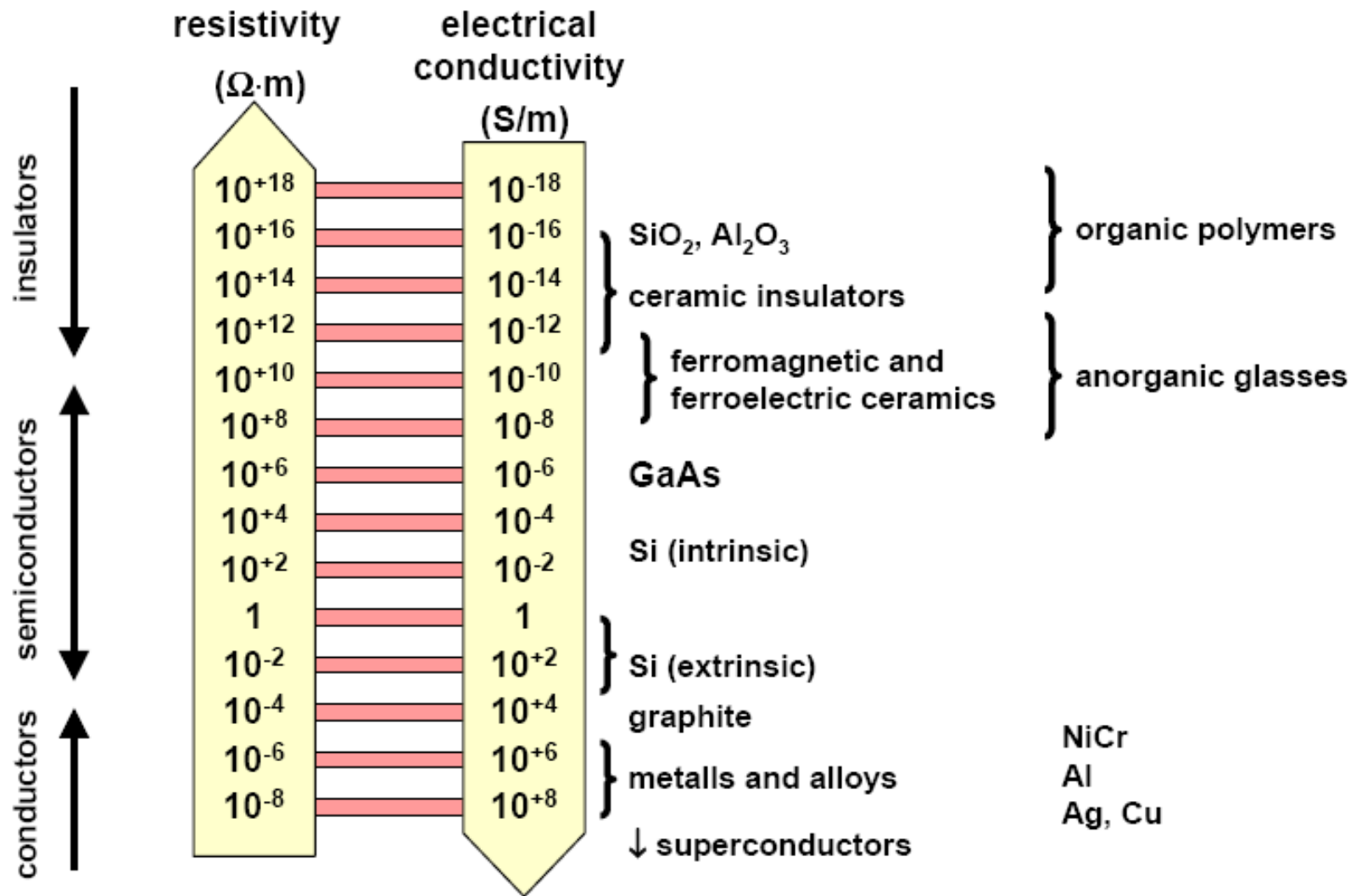
ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

ЛЕКЦИЯ № 10

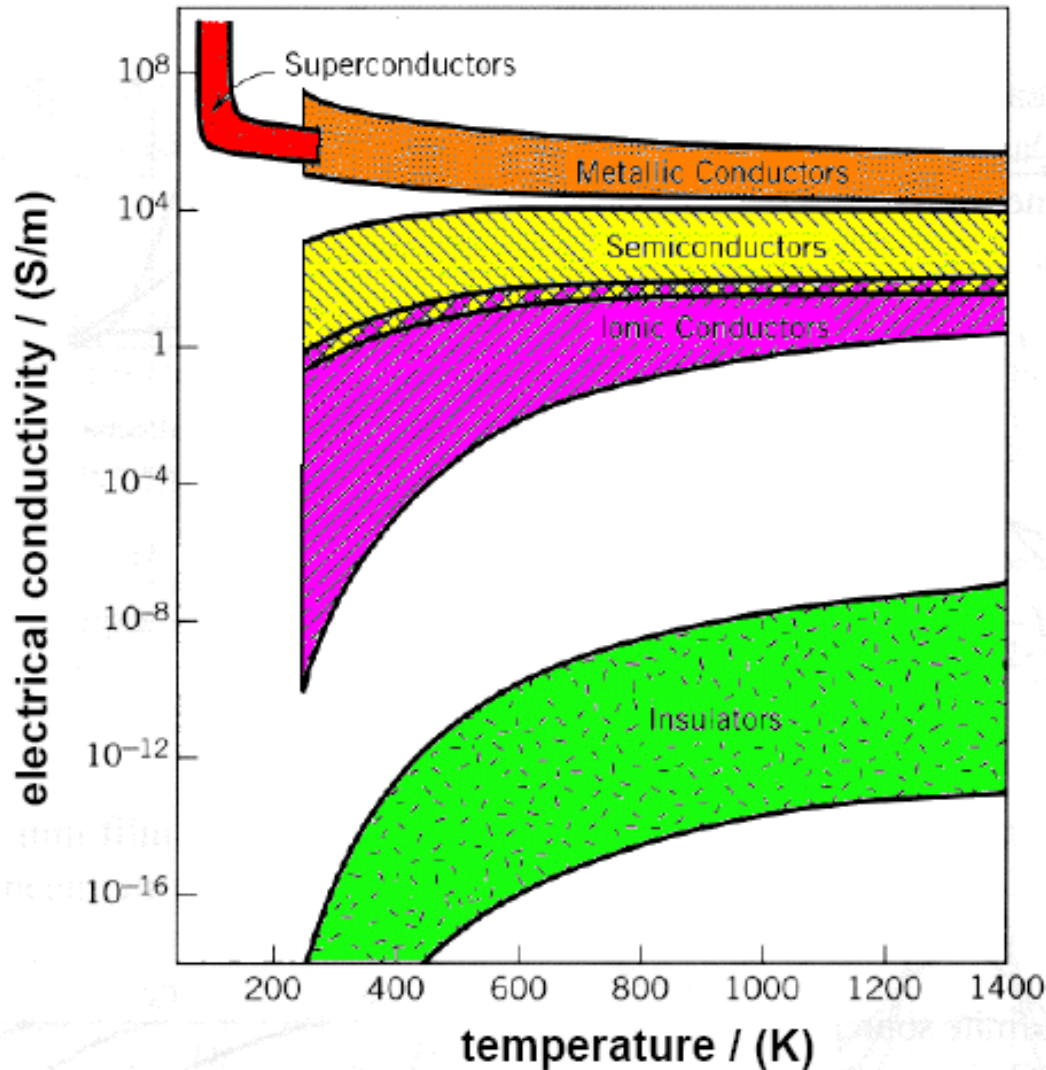
ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

- Образование энергетических зон.
- Заполнение энергетических зон электронами. Проводники, полупроводники и изоляторы.
- Движение электронов в кристалле под действием внешнего электрического поля. Эффективная масса электрона.
- Энергия Ферми.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ: ПРОВОДИМОСТЬ И СОПРОТИВЛЕНИЕ



Electrical Properties of Solids: Electrical Conductivity vs. Temperature



Полупроводники,
диэлектрики:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

ΔE – ширина
энергетического
уровня

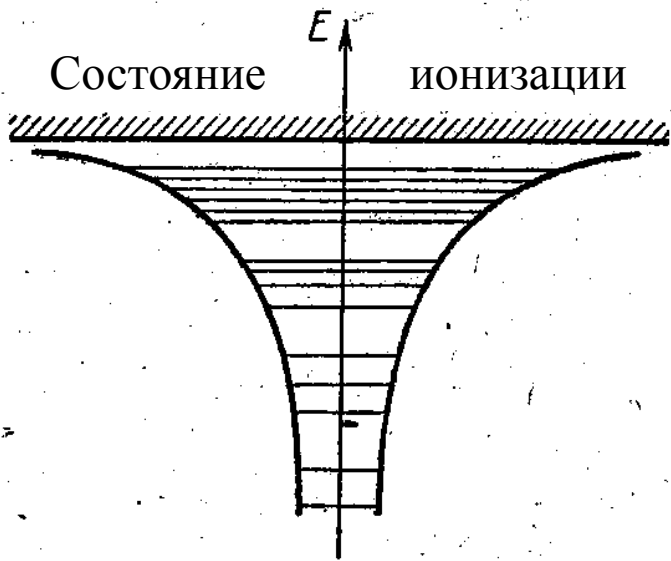
Металлы:

$$\sigma = \sigma_{01} \frac{T_0}{T}$$

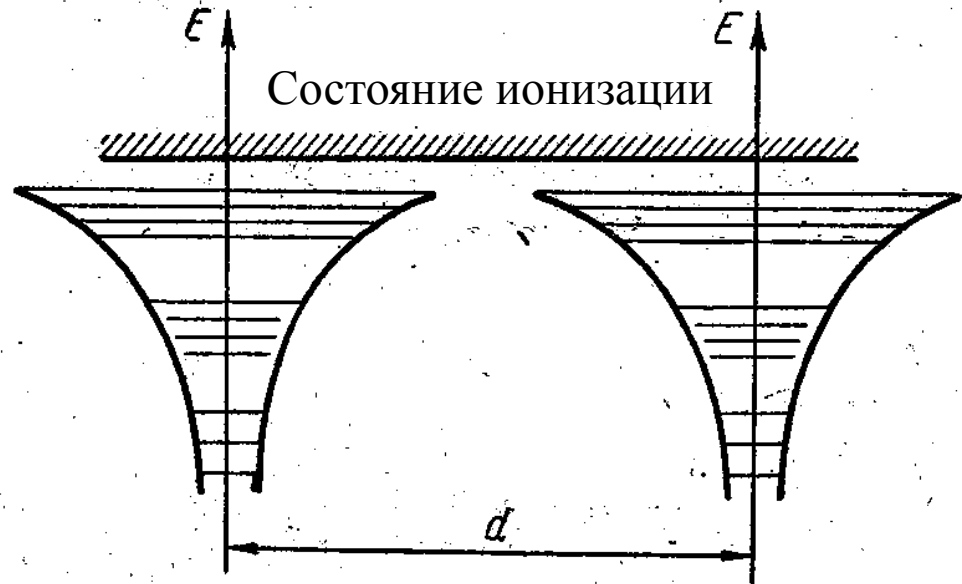
$\sigma_0, \sigma_{01}, T_0$ – константы.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ КРИСТАЛЛА

Изолированный атом является потенциальной ямой, в которой электрон может занимать одно из ряда дискретных энергетических состояний.



Энергетическая схема
изолированного атома

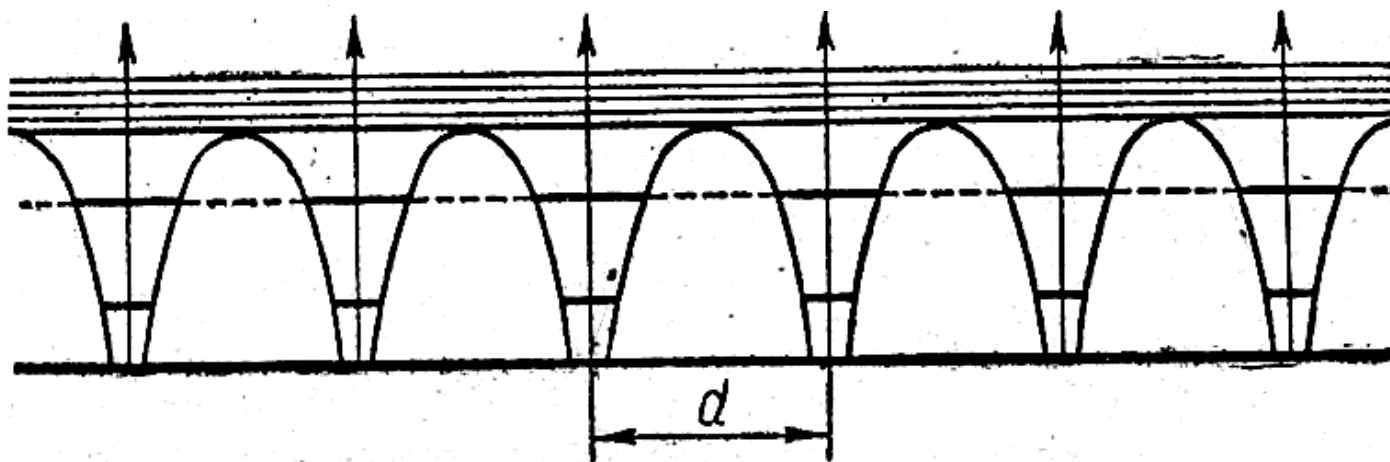


Энергетическая схема двух атомов,
находящихся на расстоянии $d > 10^{-9}$ м

В кристаллах атомы расположены на расстояниях $d < 10^{-9}$ м, и потому между ними существует сильное взаимодействие. Это взаимодействие и вызывает снижение потенциальных барьеров между атомами.

Расстояния между соседними атомами в кристалле различны в различных направлениях, но для любого из направлений расстояния между соседними атомами строго одинаковы (периодическая структура). Благодаря этому можно изобразить энергетическую схему кристалла (для определенного в нем направления) в виде периодически расположенных потенциальных ям, разделенных потенциальными барьерами.

Состояние ионизации



ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ КРИСТАЛЛА

Валентные электроны в кристалле не локализованы в конкретном атоме, а переходят от одного атома к другому, т. е. перемещаются от узла к узлу кристаллической решетки.

Скорость этого движения электронов $v \approx 10^5$ м/сек, и потому валентный электрон находится в данном узле кристаллической решетки в течение 10^{-15} сек (размер атома $\sim 10^{-10}$ м).

При образовании кристалла происходит не только уменьшение высоты потенциального барьера между атомами, но и качественное изменение энергетических уровней электронов в атомах.

Соотношение неопределенностей для энергии $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$

Δt – время нахождения электрона в энергетическом состоянии с энергией от E до $E \pm \Delta E$

В возбужденном состоянии электрон в изолированном атоме находится в течение времени $\Delta t \approx 10^{-8}$ сек, и потому ширина возбужденного энергетического уровня (по порядку величины) $\Delta E \geq \frac{h}{\Delta t} \approx 10^{-7}$ эВ

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ КРИСТАЛЛА

Энергетический уровень электрона при образовании кристалла из отдельных атомов *расщепляется в энергетическую зону.*

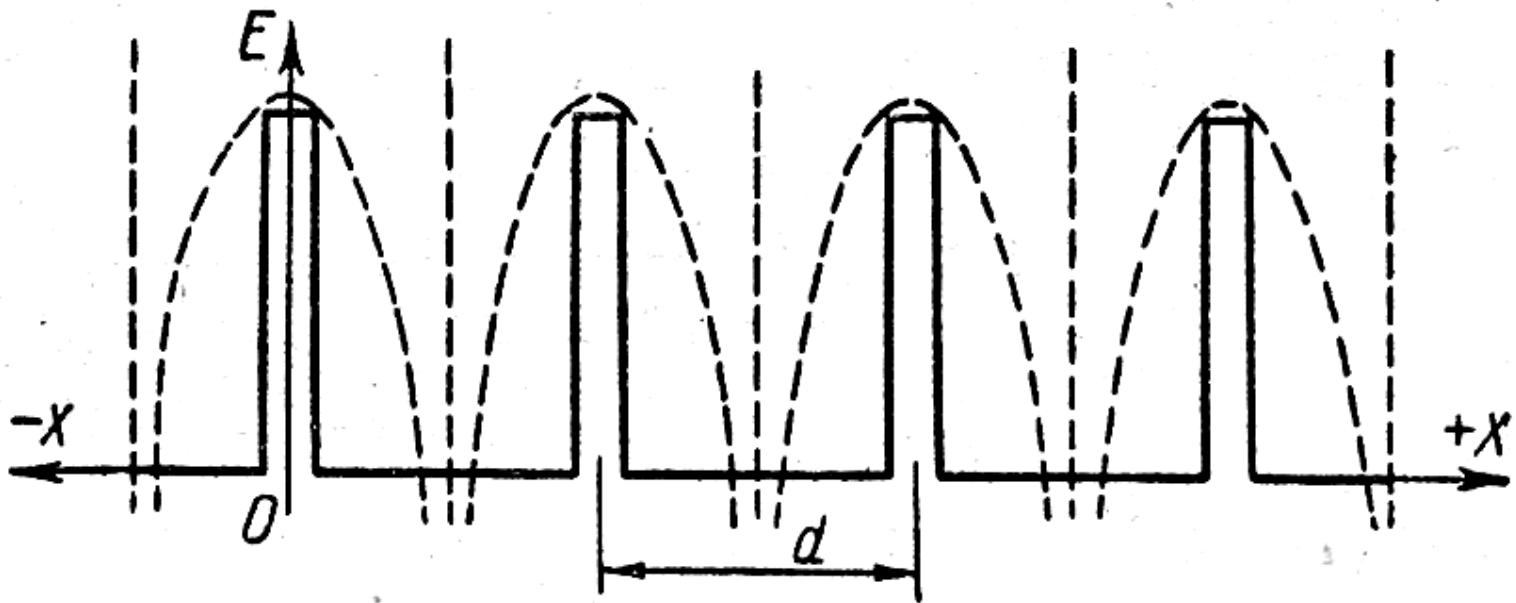
Расщеплению в зону подвержены и нормальные и возбужденные энергетические уровни.

Вместо системы дискретных энергетических уровней энергии, которыми характеризуется отдельный атом, в кристалле появляется система энергетических зон. Ширина энергетической зоны не зависит от размеров кристалла, а определяется природой атомов, образующих кристалл, и строением кристалла (межатомными расстояниями в нем). Ширина энергетической зоны в одном и том же кристалле различна в различных направлениях, поскольку различны межатомные расстояния.

Энергетическая зона не является непрерывным рядом значений энергии электрона, а представляет собой систему дискретных энергетических уровней.

ОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН КРИСТАЛЛА В МОДЕЛИ КРОНИГА-ПЕННИ

В модели реальная периодическая «цепочка» потенциальных ям атомов, расположенных в атоме в определенном направлении, заменяется «цепочкой» прямоугольных потенциальных ям, расположенных друг от друга на таком же расстоянии d , как и атомы в кристалле.



ОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН КРИСТАЛЛА В МОДЕЛИ КРОНИГА-ПЕННИ

Групповая скорость волны $v = \frac{d\omega}{dk}$

ω – частота волны

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ – волновой вектор

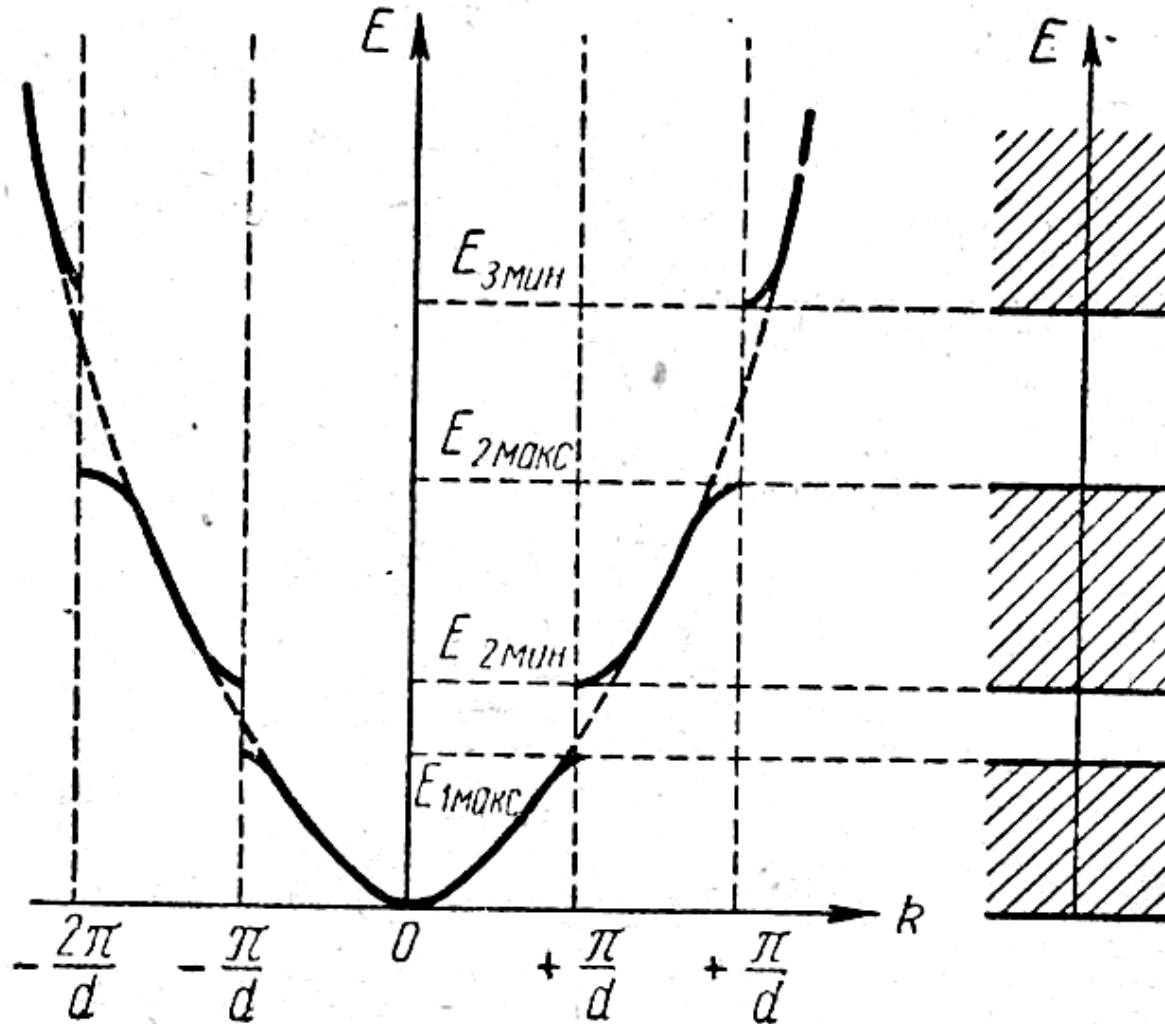
Энергия электронной волны $E = \frac{h\omega}{2\pi}$

Скорость электрона $v = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk}$

Энергия свободного электрона E связана с волновым вектором равенством

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} k^2.$$

Зависимость энергии $E(k)$ электрона от волнового вектора k в потенциале Кронига – Пенни (сплошная линия). Пунктирной линией показана зависимость $E(k)$ для свободного электрона



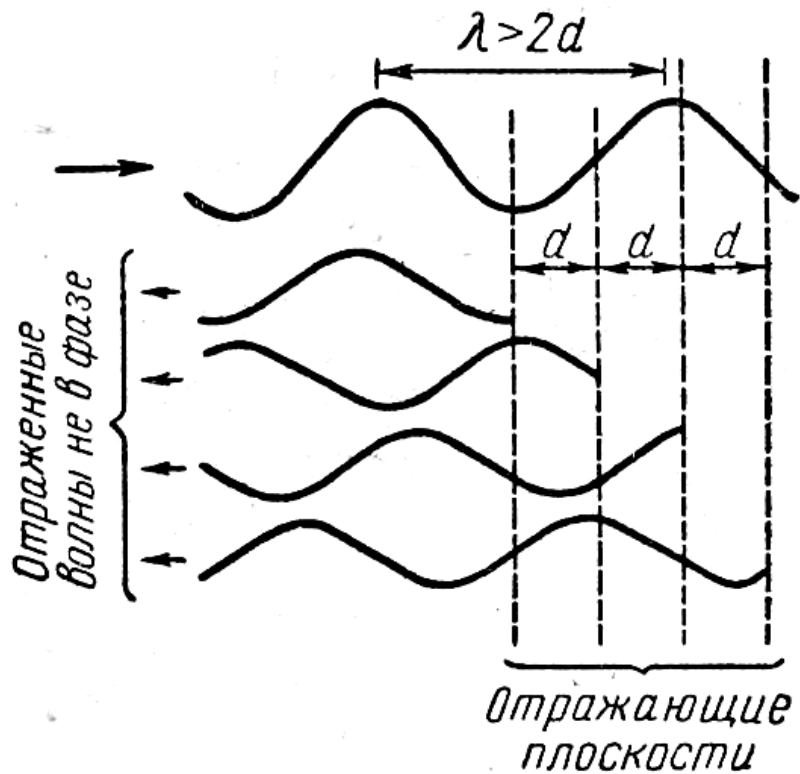
Пусть в кристалле есть только один электрон, способный перемещаться по кристаллу, и пусть этот электрон начинает двигаться под действием сил внешнего электрического поля из состояния с $k=0$ и $E=0$ в направлении, перпендикулярном стенкам потенциальных ям.

Электронная волна будет частично отражаться от стенок каждой потенциальной ямы.

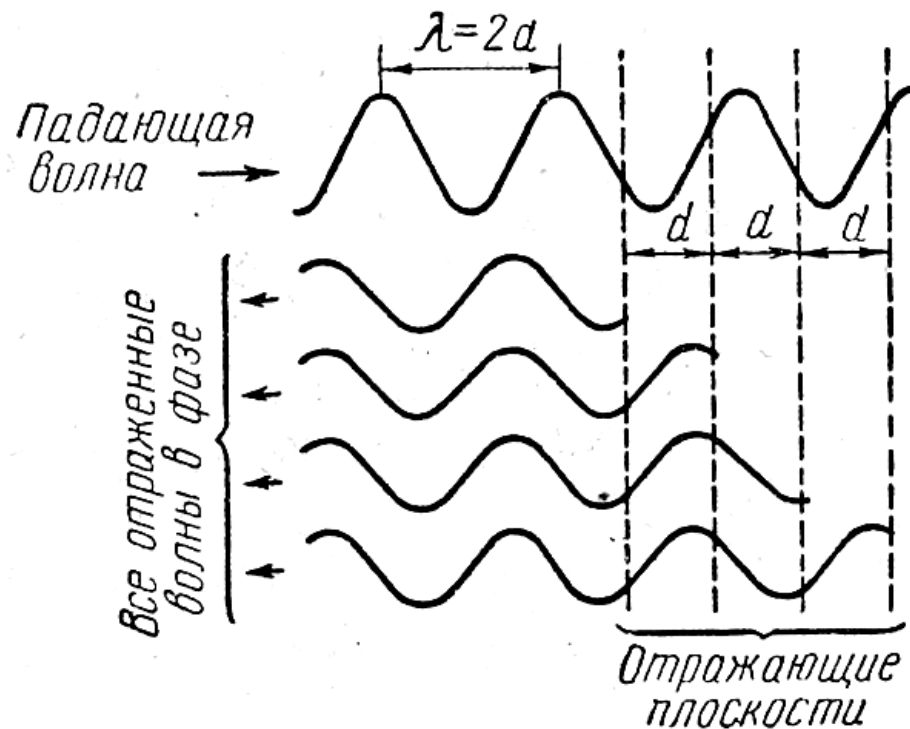
Пока для электронной волны длина ее λ и модуль волнового вектора k не соответствуют условиям брегговского отражения:

$$\left. \begin{array}{l} n\lambda = 2d \\ k = n \frac{\pi}{d} \end{array} \right\} (n = 1, 2, 3, \dots),$$

отраженные волны будут иметь различные фазы и, налагаясь, ослабляют друг друга.



Не выполняется условие Брэгга,
отраженные волны имеют
различные фазы



Волновой вектор равен $k = \frac{\pi}{d}$
все отраженные волны оказываются в
фазе, и интенсивность отраженной
волны равна интенсивности прямой.

Дальнейшее увеличение волнового вектора электрона k возможно только при условии, что энергия его изменится скачком на величину

$$\Delta E = E_2^{\min} - E_1^{\max}.$$

Когда волновой вектор станет равным $k = \frac{2\pi}{d}$

возникает стоячая электронная волна и снова функция $E=f_1(\mathbf{k})$ терпит разрыв. Далее это повторится при значениях $k = \frac{3\pi}{d}, \frac{4\pi}{d}, \frac{5\pi}{d}$

Условие брегговского отражения электронных волн (условие образования стоячей волны):

$$k = \pm n \frac{\pi}{d} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Состояниям электрона, характеризуемым значениями волнового вектора

от $k = 0$ до $k = \pm n \frac{\pi}{d}$ соответствует некоторый интервал энергий от 0 до E^{\max} — *первая разрешенная энергетическая зона (ЭЗ)*

Значениям k , лежащим в интервале от $\pm \frac{\pi}{d}$ до $\pm \frac{2\pi}{d}$ соответствует

интервал энергий $(E_2^{\max} - E_2^{\min})$ образующий *вторую разрешенную ЭЗ*

При распространении электронной волны (движении электрона) в кристалле, она испытывает отражение не только от стенок потенциальных ям атомов, но и от границ кристаллов

Если общая длина «цепочки» атомов L , то условия образования стоячих электронных волн в результате отражения их от границ кристалла:

$$\left. \begin{array}{l} m\lambda = 2L \\ k = m \frac{\pi}{L} \end{array} \right\} \left(m = 1, 2, 3, \dots \frac{L}{d} \right). \quad \left. \vphantom{\left. \begin{array}{l} m\lambda = 2L \\ k = m \frac{\pi}{L} \end{array} \right\}} \right\} \text{стационарные состояния} \\ \text{электрона}$$

Максимальная длина волны, при которой образуется стоячая электронная волна, равна $\lambda = 2L$ (в длине «цепочки» укладывается половина длины волны).

Минимальная длина волны ограничена межатомным расстоянием и равна

$$\lambda = 2d$$

Число стационарных состояний электрона в энергетической зоне равно $\frac{L}{d}$

Число стационарных состояний электрона в разрешенной энергетической зоне равно числу атомов в соответствующей цепочке атомов.

Для любого направления межатомное расстояние d_i будет другим, а следовательно, границы энергетической зоны будут иными

$$\left(k_1 = \pm \frac{n\pi}{d_1}, k_2 = \pm \frac{n\pi}{d_2}, \dots, k_i = \pm \frac{n\pi}{d_i} \right).$$



Так как многие процессы в кристалле (электрические, магнитные, оптические) объясняются состоянием валентных электронов, то на схеме изображают только две разрешенных энергетических зоны: валентную зону, соответствующую нормальным (невозбужденным) состояниям валентных (электронов, и ближайшую к ней зону возбужденных состояний этих электронов – возбужденную зону, или зону проводимости.

Упрощенная энергетическая схема

ЗАПОЛНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН ЭЛЕКТРОНАМИ. ПРОВОДНИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ И ИЗОЛЯТОРЫ

Внешнее электрическое поле в кристалле может вызвать изменение в движении электронов не полностью заполненной зоны и не изменяет движения электронов в зоне, заполненной полностью.

Изменение движения электрона связано с изменением его энергетического состояния, а последнее возможно тогда, когда электрон находится в зоне, где есть свободные энергетические уровни, т. е. в зоне, заполненной, не полностью.

При образовании энергетических зон в кристалле возможно перекрытие валентной и возбужденной зон.

Условно принято считать полупроводниками вещества, ширина запрещенной зоны в которых менее трех электронвольт.

Изоляторы – вещества с шириной запрещенной зоны более трех электронвольт.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Движение электрона в кристалле можно приближенно описать следующим уравнением Шредингера:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)\psi = 0$$

где U – потенциальная, E – полная энергия электрона. m – его масса.

Если обобществленные электроны сохраняют достаточно сильную связь с атомами, то их потенциальная энергия :

$$U = U_a + \delta U$$

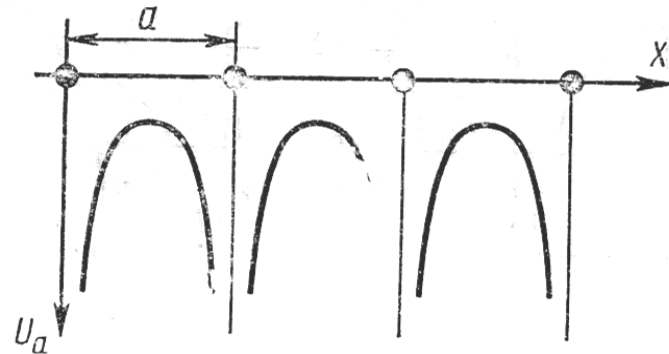
где U_a – потенциальная энергия электрона в изолированном атоме.

δU – поправочный член, учитывающий влияние соседних атомов на энергию.

Волновая функция ψ_a и энергию $E_a(n, l)$ электрона в изолированном атоме:

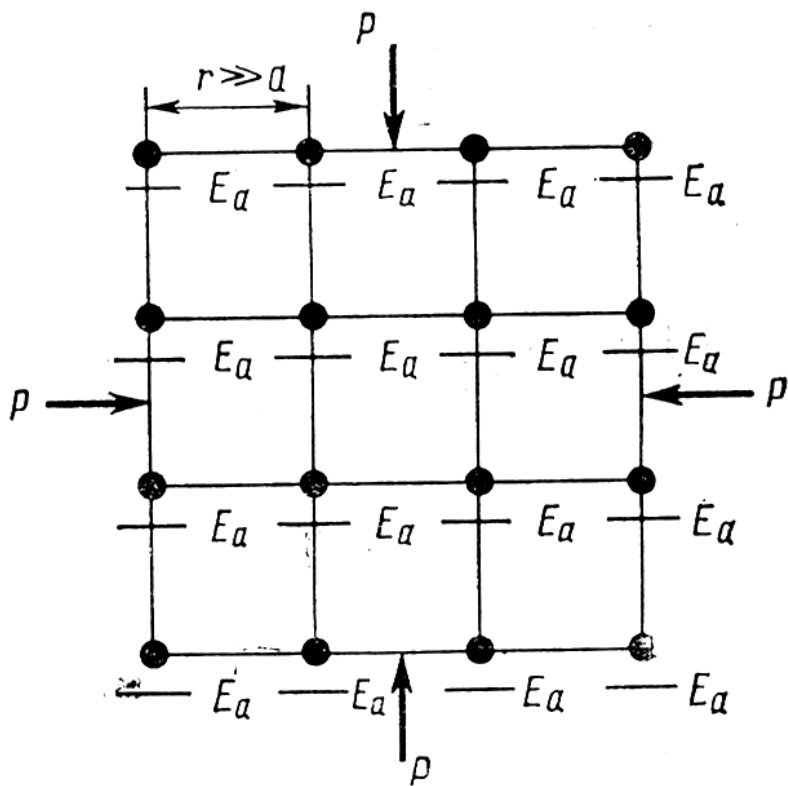
$$\psi = \psi_a; \quad E = E_a(n, l)$$

n, l — главное и орбитальное квантовые числа, определяющие энергию электрона в атоме.



В изолированном атоме данный энергетический уровень $E_a(n, l)$ является единственным, в кристалле, состоящем из N атомов, он повторяется N раз

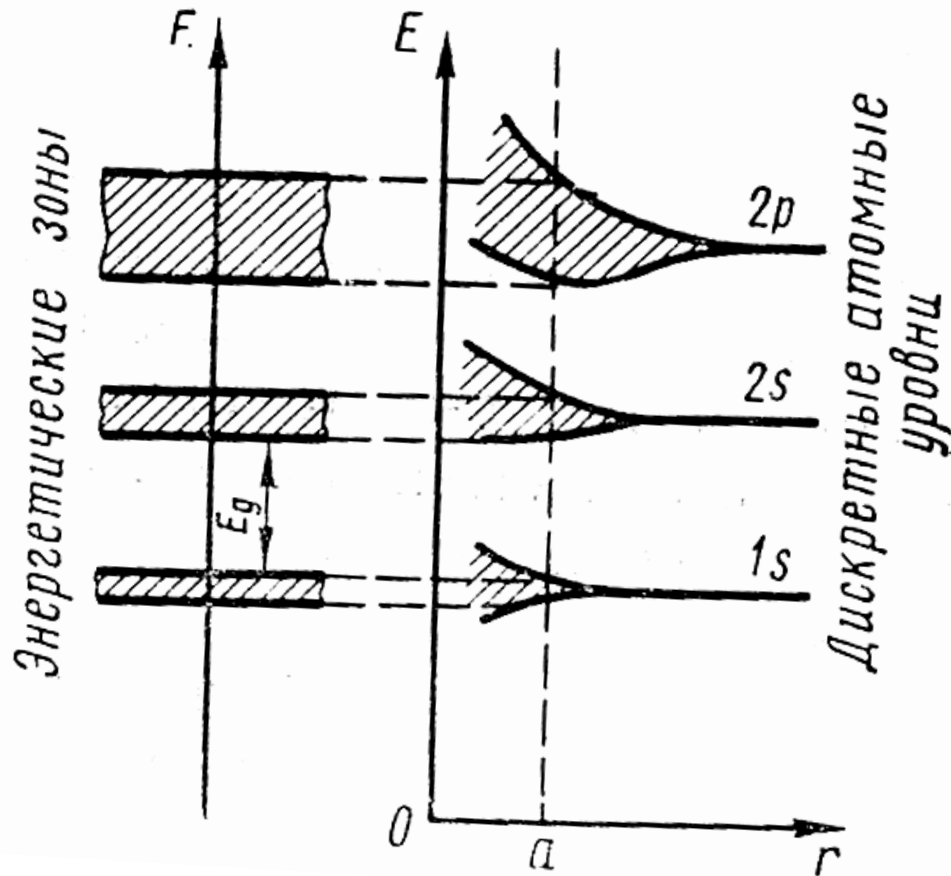
Каждый уровень изолированного атома в кристалле оказывается N -кратно вырожденным.



По мере сближения изолированных атомов и образования из них решетки каждый атом попадает во все возрастающее поле своих соседей, с которыми он взаимодействует.

Каждый энергетический уровень, не вырожденный в изолированном атоме, расщепляется на N близко расположенных друг от друга подуровней, образующих энергетическую зону.

Расщепление уровней как функция расстояния между атомами



Возникающее в кристалле расщепление уровней, занятых внутренними электронами, очень мало.

Заметно расщепляются лишь уровни, занятые валентными электронами.

Каждому квантовому состоянию изолированного атома, характеризующемуся квантовыми числами n и l , в кристалле соответствует зона разрешенных состояний

Каждому энергетическому уровню изолированного атома в кристалле соответствует *зона разрешенных энергий*:

Уровень s дает зону s , состоящую из N подуровней и способную вместить $2N$ электронов

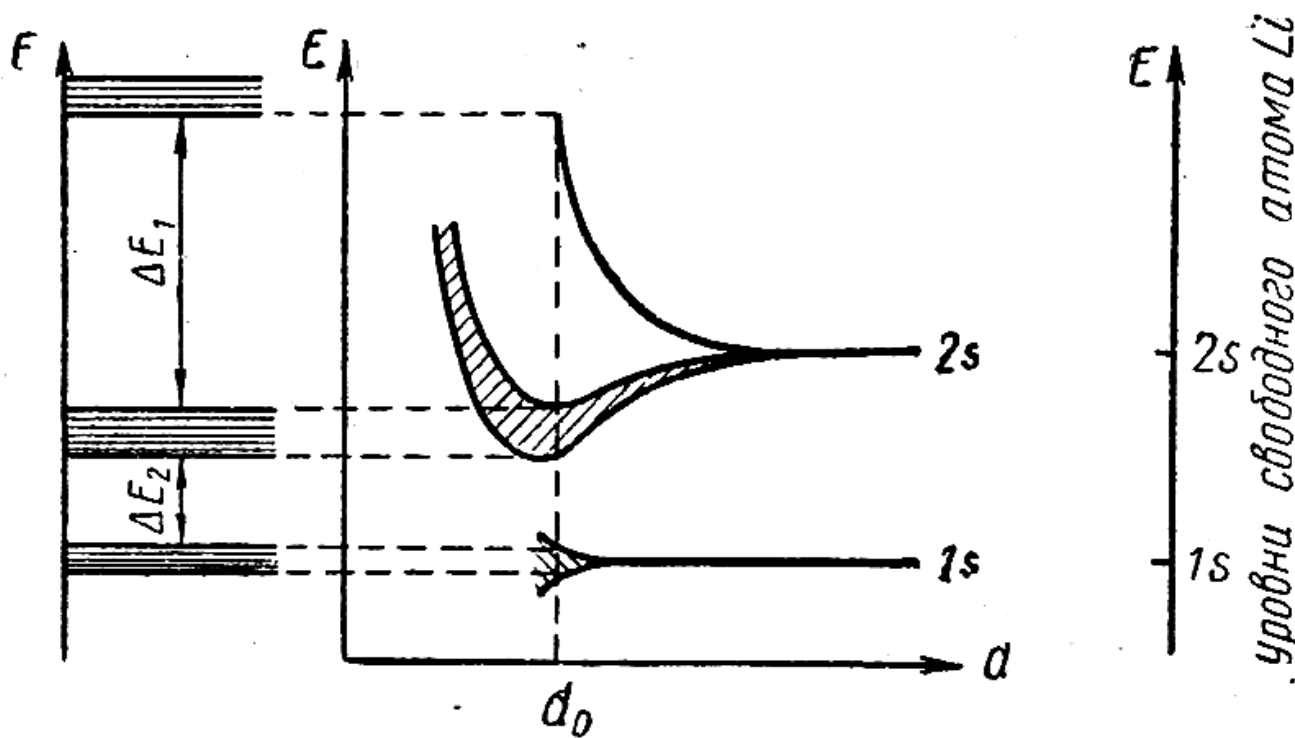
Уровень p дает зону p , состоящую из $3N$ подуровней и способную вместить $6N$ электронов, и т. д.

Зоны разрешенных энергий разделены областями запрещенных энергий – *запрещенными зонами* E_g .

С увеличением энергии электрона в атоме ширина разрешенных зон увеличивается, ширина запрещенных – уменьшается

ПРИМЕРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН В КРИСТАЛЛАХ

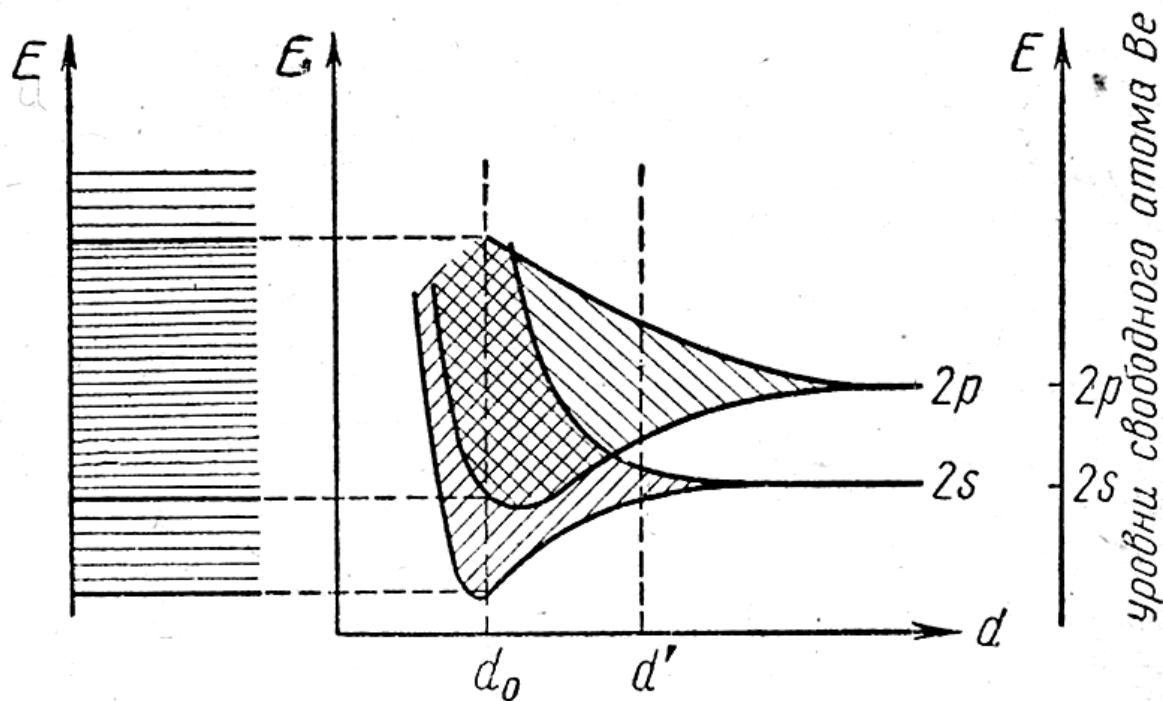
Кристалл лития (элемент I группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева).



d_0 – постоянная кристаллической решетки лития

Кристалл Be (элемент II группы периодической системы)

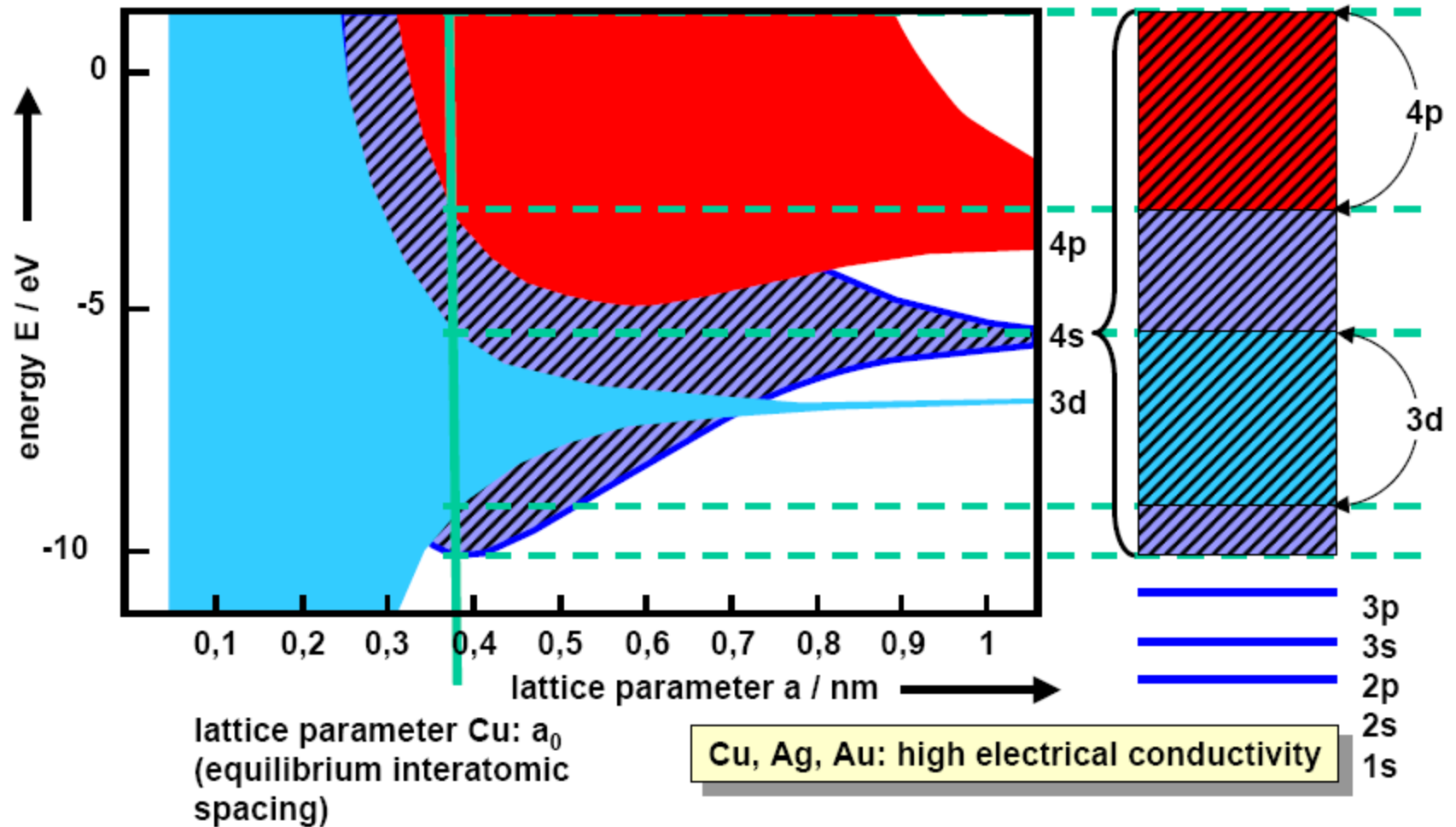
В атоме этого элемента 2s-состояния заняты двумя электронами и потому при образовании из уровня 2s энергетической зоны последняя оказывается целиком заполненной.



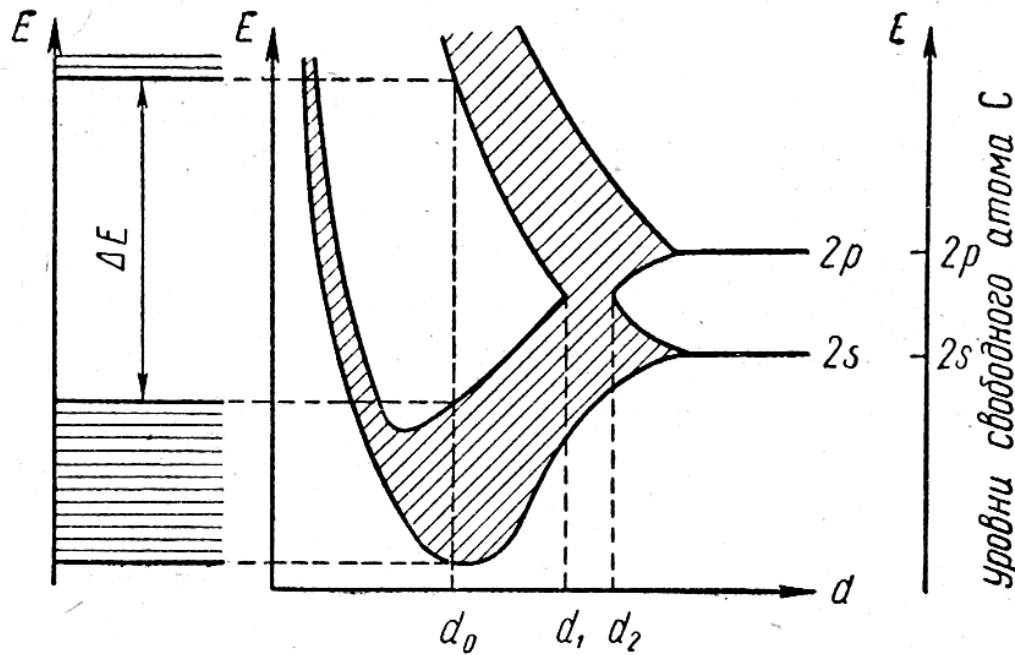
Наряду с этим 2p-состояния атомов пусты и поэтому зона 2p свободна

Electrical Conduction

Energy Band Structures in Solids: Energy States in Copper



Кристалл алмаза

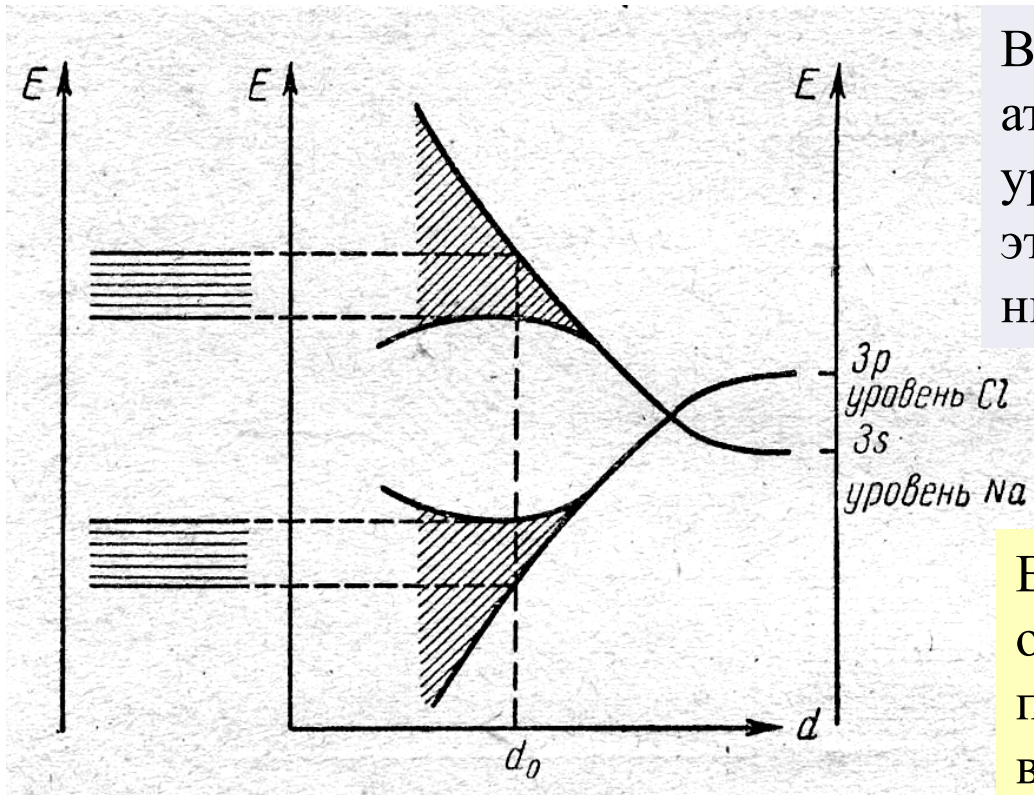


При дальнейшем сближении атомов углерода ($d < d_1$) единая энергетическая зона расщепляется на две зоны, в каждой из которых имеются по $2N$ уровней.

В атоме углерода четыре валентных электрона распределяются по два на каждом из уровней $2s$ и $2p$.

При сближении атомов углерода уровни $2s$ и $2p$ сначала расщепляются на две обособленные зоны (N энергетических уровней в $2s$ -зоне и $3N$ уровней в $2p$ -зоне), но при расстояниях между атомами d ($d_1 < d < d_2$) зоны сливаются в единую зону с $4N$ уровнями, на которых могут разместиться $8N$ электронов.

Кристалл поваренной соли NaCl



В разделенных атомах 3s-уровень атома *Na* расположен ниже 3p-уровня атома *Cl*, а при сближении этих атомов зона 3p оказывается ниже зоны 3s.

В кристалле NaCl каждый ион Cl^- оказывается в окружении положительных ионов Na^+ , вследствие чего энергия электрона в этом ионе уменьшается, в то же время энергия электрона, принадлежащего иону Na, из-за взаимодействия с окружающими ионами Cl^- увеличивается.

Валентные 3s-электроны натрия переходят в зону 3p хлора и заполняют в ней все вакантные энергетические уровни.

ЗАПОЛНЕНИЕ ЗОН ЭЛЕКТРОНАМИ

Каждая энергетическая зона содержит ограниченное число энергетических уровней.

В соответствии с принципом Паули на каждом уровне может разместиться не более двух электронов.

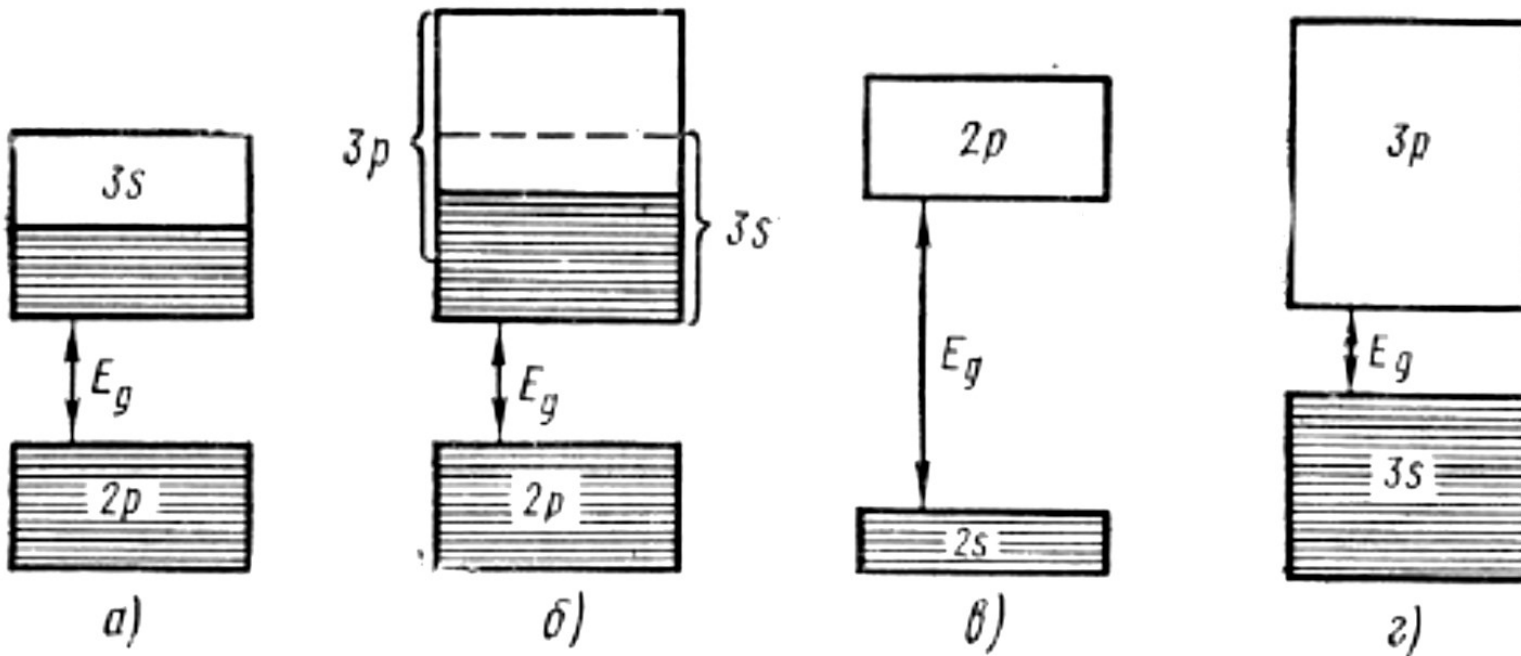
К первой группе относятся тела, у которых над целиком заполненными зонами располагается зона, заполненная лишь частично

Ко второй группе относятся тела, у которых над целиком заполненными зонами располагаются пустые зоны

Движение электронов внешних энергетических зон осуществляется путем туннельного перехода электронов от атома к атому.

Наличие свободных электронов, способных перемещаться по кристаллу, является лишь необходимым условием появления у тел проводимости, но еще не достаточным.

ЗАПОЛНЕНИЕ ЗОН ЭЛЕКТРОНАМИ



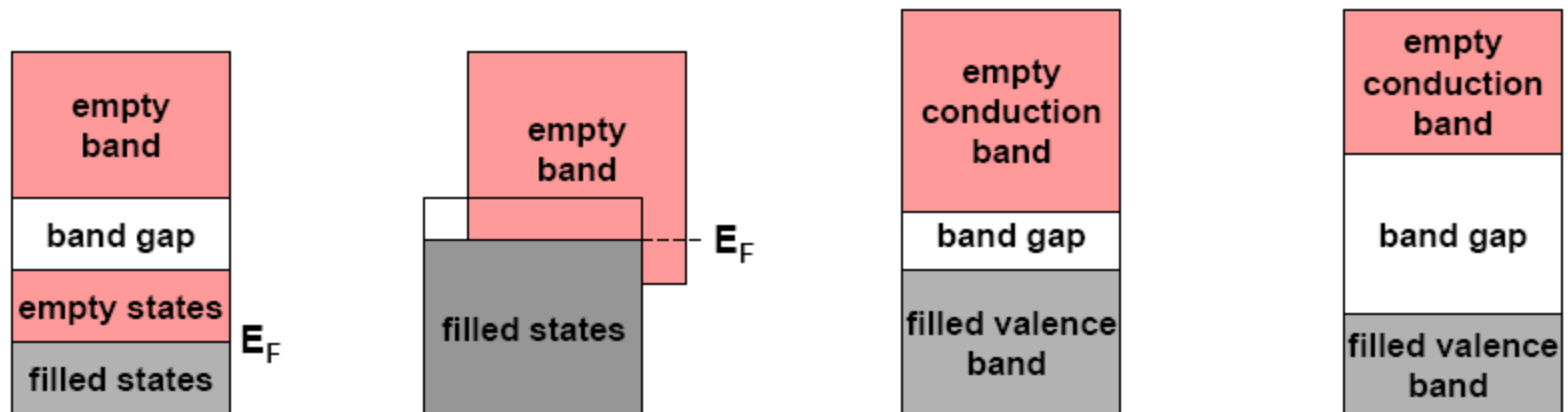
Над полностью
заполненной зоной
находится
частично
заполненная зона

Над полностью
заполненной зоной
находится частично
заполненная зона (как
результат наложения
заполненных зон на
пустые или частично
заполненные)

Над полностью заполненной
зоной находится пустая зона

Electrical Conduction

Energy Band Structures in Solids at 0 K



metals:
available and filled states in the same band (Cu, Au, Ag)

metals:
overlap between filled valence band and empty conduction band (Al, Mg)

semiconductors:
filled valence band separated from empty conduction band by a narrow band gap (< 2 eV)

insulators:
filled valence band separated from empty conduction band by a large band gap (> 2 eV)

The electric properties of a solid material are a consequence of its electron band structure: the arrangement of the outermost electron bands and the way in which they are filled with electrons.

Достаточным условием появления у тел высокой проводимости является наличие в их энергетическом спектре энергетических зон, укомплектованных электронами лишь частично, как это имеет место у типичных металлов.

Отсутствие же таких зон в энергетическом спектре твердых тел второй группы делает их *непроводниками*, несмотря на наличие в них свободных электронов, способных двигаться по всему кристаллу.

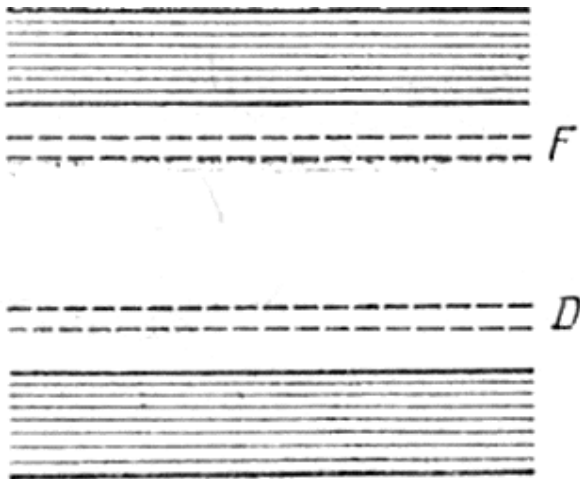
У типичных диэлектриков $E_g > 3$ эВ. У алмаза $E_g = 5,2$ эВ; у нитрида бора $E_g = 4,6$ эВ; у Al_2O_3 $E_g = 7$ эВ и т. д.

У типичных полупроводников $E_g < 1$ эВ. Так, у германия $E_g = 0,65$ эВ; у кремния $E_g = 1,08$ эВ; у антимонида индия $E_g = 0,17$ эВ; у арсенида галлия $E_g = 1,43$ эВ и т. д.


ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ И ВОЗНИКНОВЕНИЕ В НИХ ЛОКАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ

При наличии в структуре дефектов в запрещенной зоне возникают энергетические уровни, либо занятые электронами, либо свободные.

Энергетические уровни в запрещенной зоне кристалла могут возникнуть и тогда, когда в нем имеются чужеродные атомы.



Когда концентрация дефектов в кристалле невелика и дефекты расположены друг от друга на расстояниях, значительно превышающих междуатомные, прямой и туннельный переходы электронов между дефектами не происходят, уровни остаются локализованными в участках кристалла с дефектами.



Электроны с занятых локальных энергетических уровней могут перейти в зону проводимости, для чего необходима энергия, меньшая, чем для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Такие уровни называются **донорными**, а соответствующие дефекты – **донорами**.

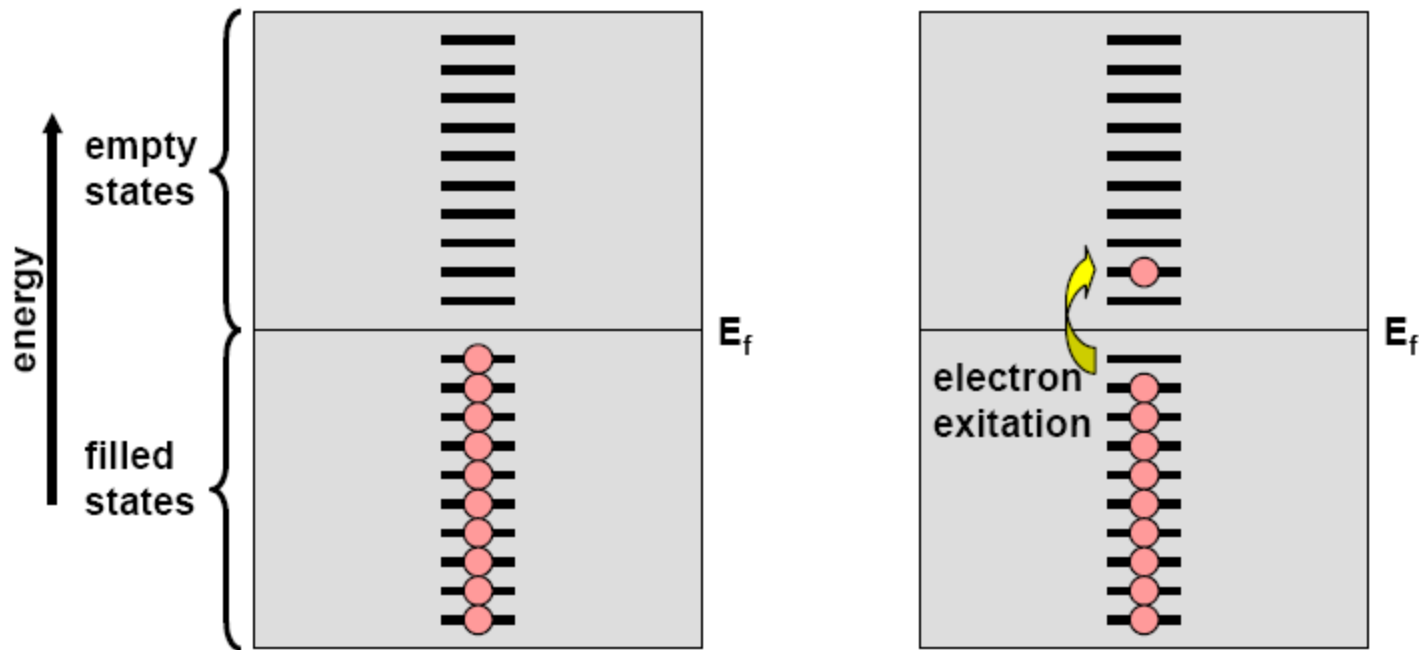
На свободные локальные уровни могут переходить электроны из валентной зоны кристалла, для чего необходима энергия меньшая, чем для перехода этих же электронов в зону проводимости. Такие уровни называются **акцепторными**, а соответствующие им дефекты – **акцепторами**.

Когда концентрация дефектов в кристалле велика и расстояние между дефектами сравнимо с межуатомным, становится возможным переход электронов между соседними дефектами и локальные энергетические уровни расширяются в энергетические зоны

Electrical Conduction

Conduction in Terms of Band and Atomic Bonding Models

metal



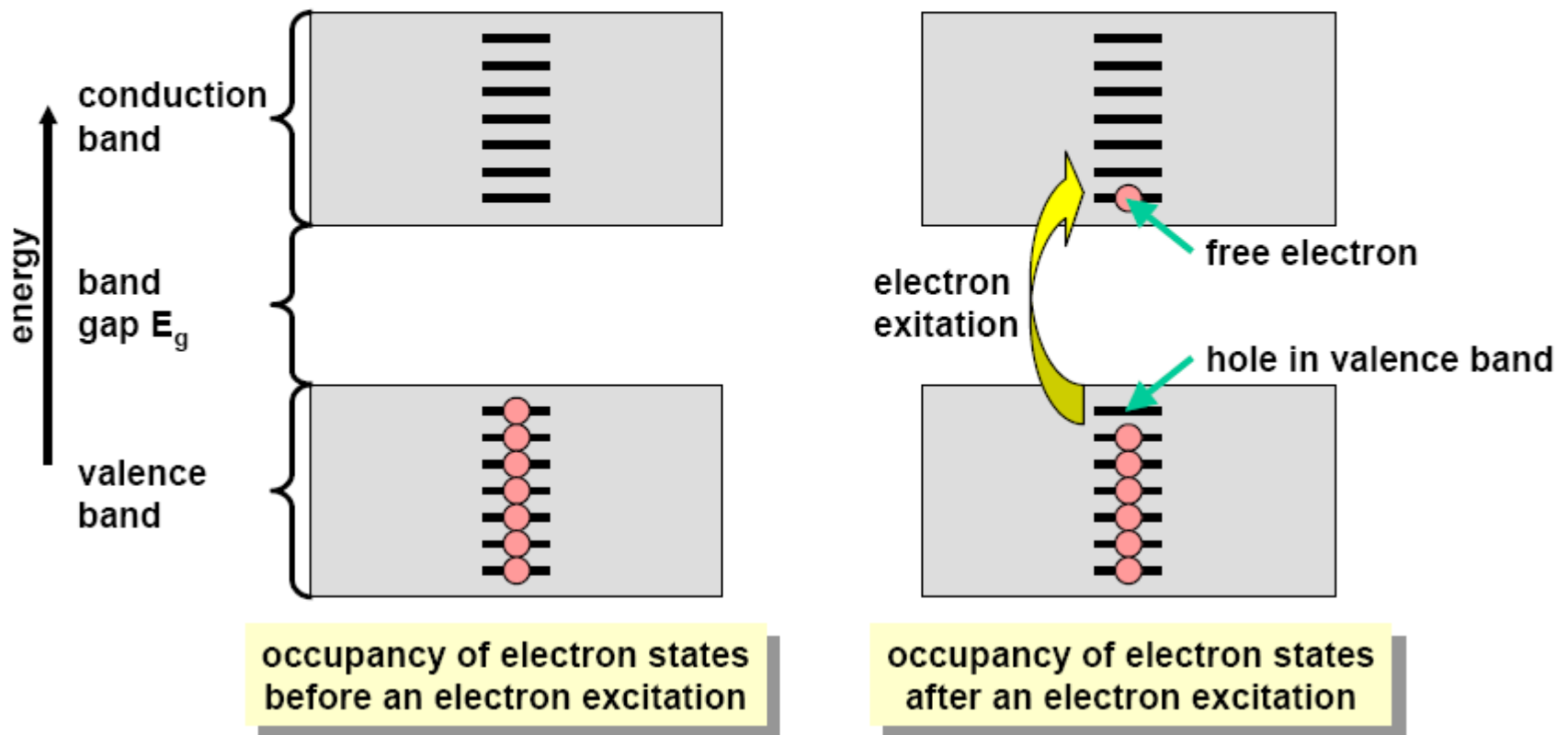
occupancy of electron states
before an electron excitation

occupancy of electron states
after an electron excitation

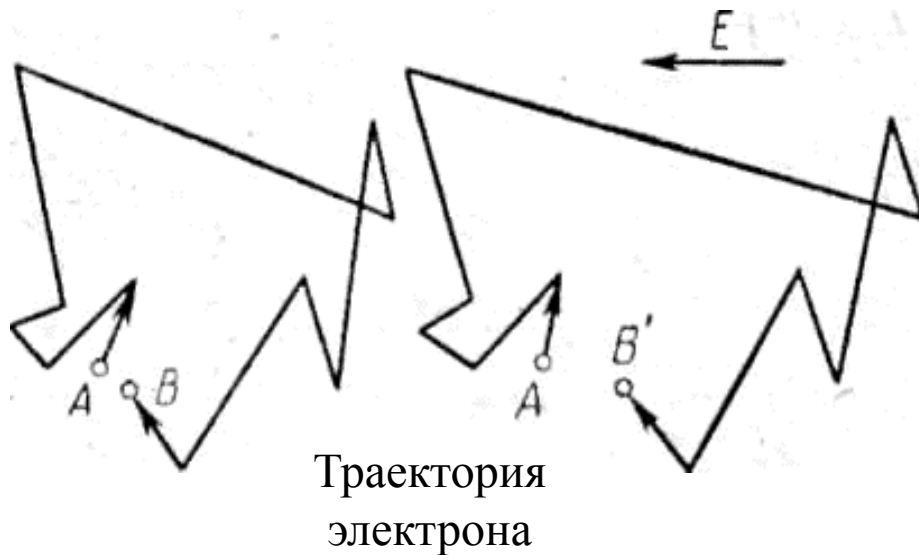
Electrical Conduction

Conduction in Terms of Band and Atomic Bonding Models

insulator or semiconductor



ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ. ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОНА



Направленное движение электронов называется дрейфом, а скорость этого движения — дрейфовой скоростью.

Дрейф электронов и создает в кристалле электрический ток.

Плотность электрического тока в кристалле

$$\mathbf{j} = q_e n_e \bar{\mathbf{v}}$$

где q_e — заряд электрона, n_e — концентрация электронов в кристалле

Закон Ома $j = \sigma E_{\text{поля}}$

$$\text{Электропроводность } \sigma = q_e n_e \frac{\bar{v}}{E_{\text{поля}}}$$

где $E_{\text{поля}}$ – напряженность электрического поля

$$\mu = \frac{\bar{v}}{E} \text{ – подвижность электронов}$$

Подвижность электронов численно равна средней дрейфовой скорости, которую приобретают электроны под действием внешнего электрического поля единичной напряженности.

$$\text{Электропроводность } \sigma = q_e n_e \mu$$

)
Под действием внешнего электрического поля электрон проводимости приобретает среднее ускорение \bar{a}

$$\bar{a} = \frac{d\upsilon}{dt} = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right)$$

(скорость электрона * $\upsilon = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk}$)

$$\bar{a} = \frac{2\pi}{h} \frac{d}{dk} (F\bar{\upsilon})$$

Величина внешней силы F не зависит от волнового вектора и потому ее можно вынести за знак производной:

$$\bar{a} = F \frac{2\pi}{h} \frac{d\bar{\upsilon}}{dk}$$

Продифференцировав *

$$\frac{d\bar{\upsilon}}{dk} = \frac{2\pi}{h} \frac{d^2 E}{dk^2}$$

Среднее ускорение электрона в кристалле

$$\bar{a} = F \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E}{dk^2}$$

Среднее ускорение электрона в кристалле пропорционально действующей на него силе внешнего электрического поля.

Коэффициентом пропорциональности при этом является величина

$$\frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E}{dk^2}.$$

Второй закон Ньютона для классической частицы $a = \frac{F}{m}$

$$m^* = \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{1}{\frac{d^2 E}{dk^2}} \quad \text{— эффективная масса электрона}$$

Эффективная масса электрона в кристалле — это масса такого свободного электрона, которую он должен был бы иметь для того, чтобы под действием внешней силы приобрести такое же ускорение, как и электрон в кристалле под действием той же силы.