

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ПРОВОДИМОСТИ

ВЫПОЛНИЛ ОГАНЕСЯН АШОТ

МНТ-09

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА

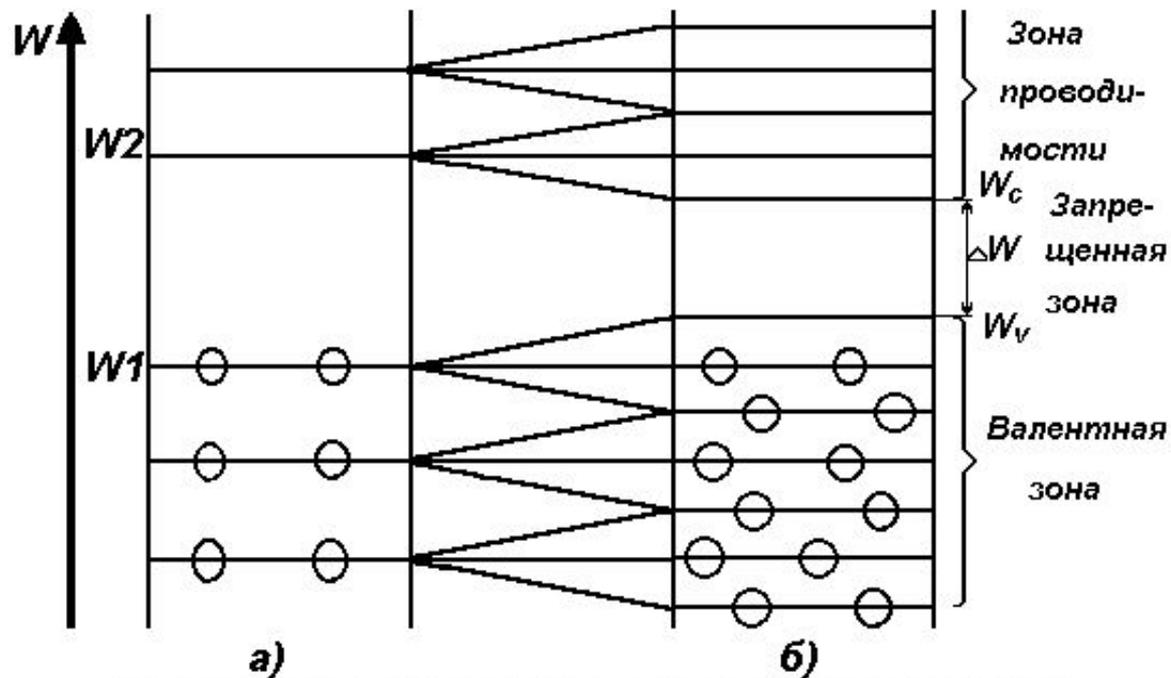
Зонная теория твёрдого тела — квантовомеханическая теория движения электронов в твёрдом теле.

В соответствии с квантовой механикой свободные электроны могут иметь любую энергию — их энергетический спектр непрерывен. Электроны, принадлежащие изолированным атомам, имеют определённые дискретные значения энергии. В твёрдом теле энергетический спектр электронов существенно иной, он состоит из отдельных разрешённых энергетических зон, разделённых зонами запрещённых энергий.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

Согласно постулатам Бора, в изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные значения (также говорят, что электрон находится на одной из орбиталей).

В случае нескольких атомов, объединенных химической связью (например, в молекуле), электронные орбитали расщепляются в количестве, пропорциональном числу атомов, образуя так называемые молекулярные орбитали. При дальнейшем увеличении системы до макроскопического кристалла (число атомов более 10^{20}), количество орбиталей становится очень большим, а разница энергий электронов, находящихся на соседних орбиталях, соответственно очень маленькой, энергетические уровни расщепляются до практически непрерывных дискретных наборов — энергетических зон. Наивысшая из разрешённых энергетических зон в полупроводниках и диэлектриках, в которой при температуре 0 К все энергетические состояния заняты электронами, называется валентной зоной, следующая за ней — зоной проводимости. В металлах зоной проводимости называется наивысшая разрешённая зона, в которой находятся электроны при температуре 0 К.



Схематическое изображение энергетических уровней:

а - изолированного атома; б - твердого тела

ТЕОРИИ ЛЕЖАТ СЛЕДУЮЩИЕ ГЛАВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ:

Твёрдое тело представляет собой идеально периодический кристалл.

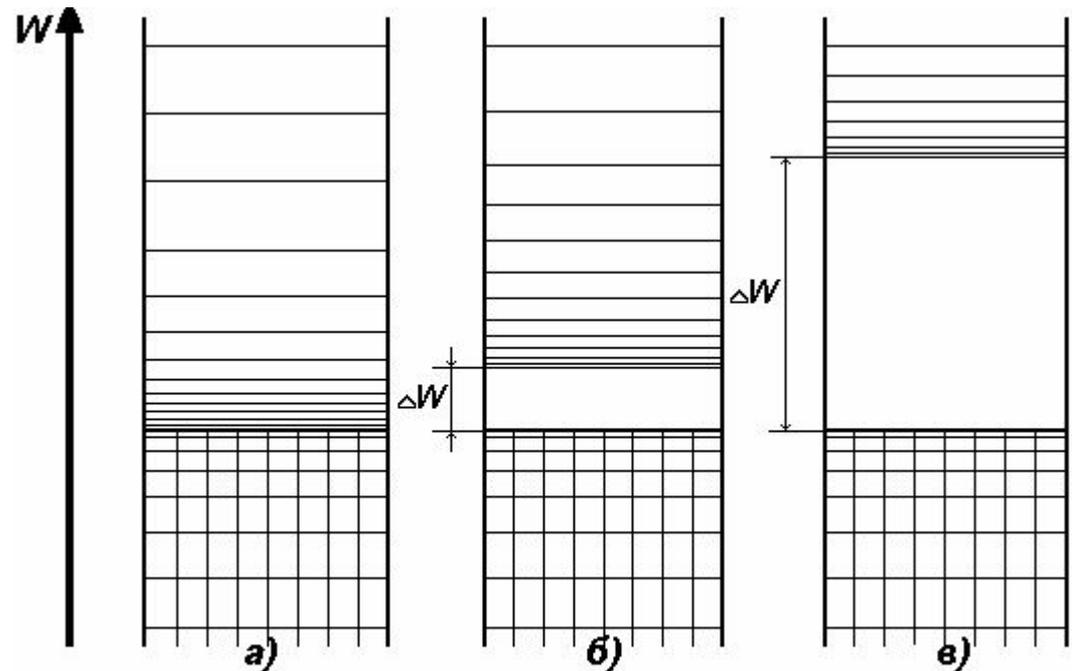
Равновесные положения узлов кристаллической решётки фиксированы, то есть ядра атомов считаются неподвижными (адиабатическое приближение). Малые колебания атомов вокруг равновесных положений, которые могут быть описаны как фононы, вводятся впоследствии как возмущение электронного энергетического спектра.

Многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной: воздействие на данный электрон всех остальных описывается некоторым усредненным периодическим полем.

Ряд явлений, по существу многоэлектронных, таких, как ферромагнетизм, сверхпроводимость, и таких, где играют роль экситоны, не может быть последовательно рассмотрен в рамках зонной теории. Вместе с тем, при более общем подходе к построению теории твёрдого тела оказалось, что многие результаты зонной теории шире ее исходных предпосылок.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В различных веществах, а также в различных формах одного и того же вещества, энергетические зоны располагаются по-разному. По взаимному расположению этих зон вещества делят на три большие группы



Энергетические диаграммы при температуре, близкой к абсолютному нулю:
а-проводников; б-полупроводников; в-диэлектриков

металлы — 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. К проводникам относят все металлы.

полупроводники — 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 (собственные, нелегированные) полупроводники слабо пропускают ток.

диэлектрики — 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.

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ

Зонная теория является основой современной теории твёрдых тел. Она позволила понять природу и объяснить важнейшие свойства проводников, полупроводников и диэлектриков. Величина запрещённой зоны между зонами валентности и проводимости является ключевой величиной в зонной теории, она определяет оптические и электрические свойства материала.

Поскольку одним из основных механизмов передачи электрону энергии является тепловой, то проводимость полупроводников очень сильно зависит от температуры. Также проводимость можно увеличить, создав разрешенный энергетический уровень в запрещённой зоне путём легирования. Таким образом создаются все полупроводниковые приборы: солнечные элементы (преобразователи света в электричество), диоды, транзисторы, твердотельные лазеры и другие.

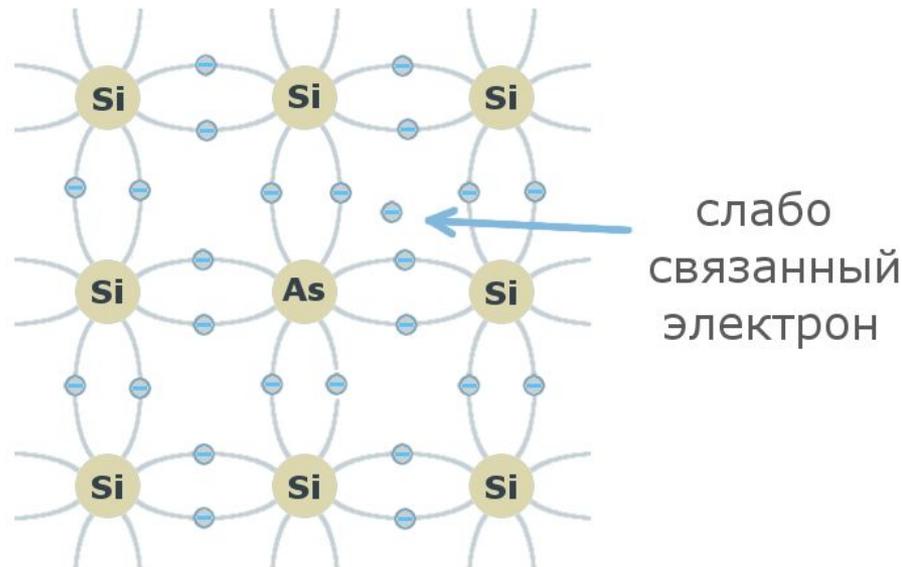
Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости называют процессом генерации носителей заряда (отрицательного — электрона, и положительного — дырки), обратный переход — процессом рекомбинации.

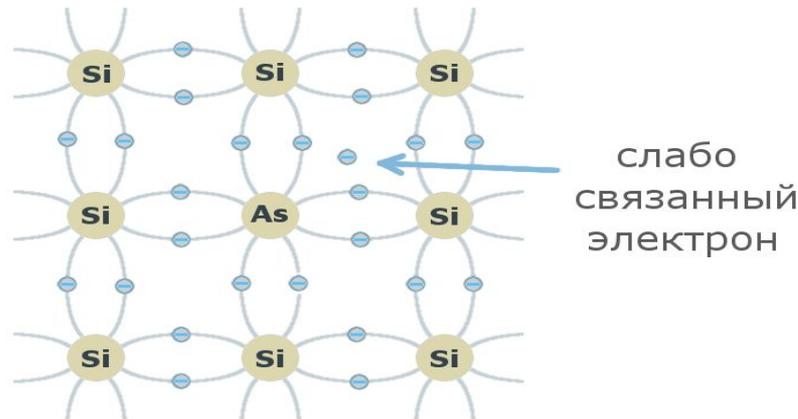
ЛЕГИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Для того чтобы повысить проводимость полупроводников, их специально загрязняют примесями – атомами химических элементов с другим значением валентности. Примеси с меньшим количеством валентных электронов, чем у полупроводника, называются акцепторами. Примеси с большей валентностью – донорами. Сам этот процесс называется легированием полупроводников. Примерное соотношение - один атом примеси на миллион атомов полупроводника.

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Добавим в полупроводник кремния пятивалентный атом мышьяка (As). Посредством четырех валентных электронов, мышьяк установит ковалентные связи с четырьмя соседними атомами кремния. Для пятого валентного электрона не останется пары, и он станет слабо связанным с атомом.



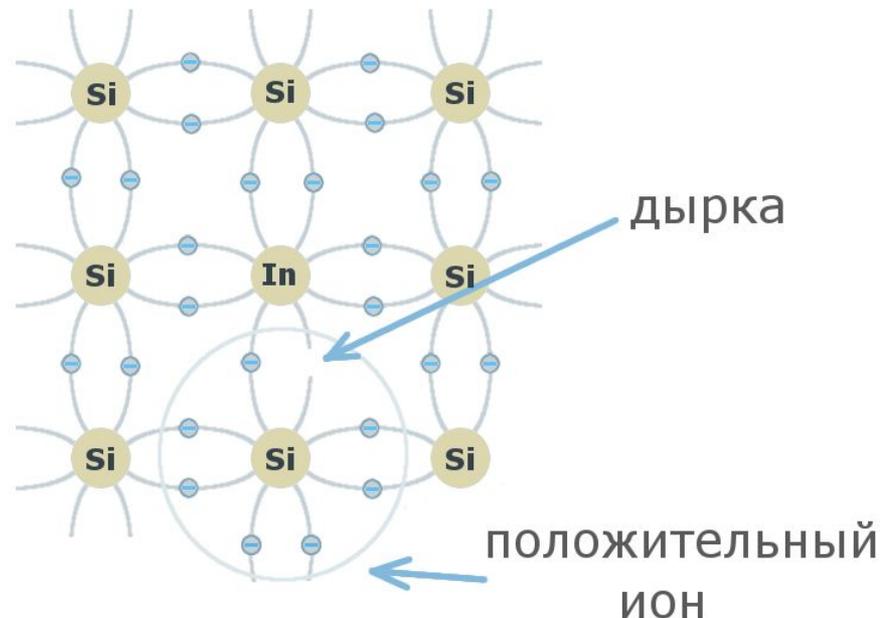


Под действием электромагнитного поля, такой электрон легко отрывается, и вовлекается в упорядоченное движение заряженных частиц (электрический ток). Атом, потерявший электрон, превращается в положительно заряженный ион с наличием свободной вакансии - дырки.

Несмотря на присутствие дырок в полупроводнике кремния с примесью мышьяка, основными носителями свободного заряда являются электроны. Такая проводимость называется электронной, а полупроводник с электронной проводимостью - полупроводником N-типа.

ДЫРОЧНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Введем в кристалл кремния трехвалентный атом индия (In). Индий установит ковалентные связи лишь с тремя соседними атомами кремния. Для четвертого «соседа», у индия не хватает одного электрона. Этот недостающий электрон может быть захвачен атомом индия из ковалентной связи соседних атомов кремния.



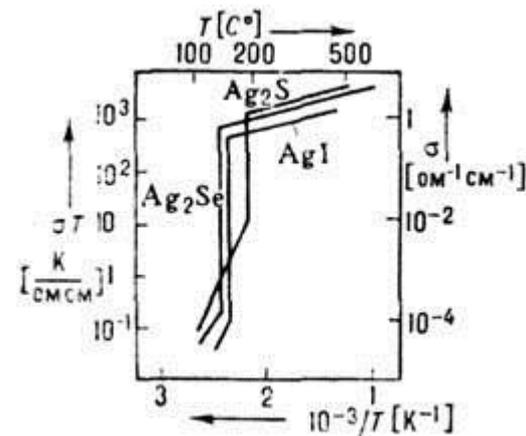
Атом индия превратится в негативно заряженный ион, а в ковалентной связи соседних атомов образуется вакансия (дырка). В свою очередь, на это место может перескочить электрон из соседней ковалентной связи. В результате получается хаотическое блуждание дырок по кристаллу.

Если поместить полупроводник в электромагнитное поле, движение дырок станет упорядоченным, т.е. возникнет электрический ток. Таким образом, обеспечивается дырочная проводимость. Полупроводник с дырочной проводимостью называется полупроводником Р-типа.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

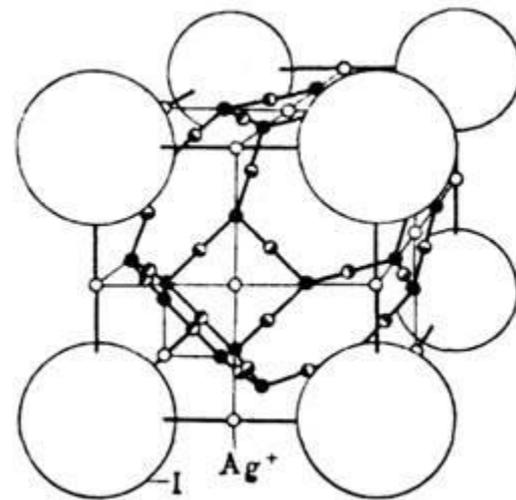
ИОННЫЕ СУПЕРПРОВОДНИКИ (твёрдые электролиты) - вещества, обладающие в твёрдом состоянии высокой ионной проводимостью σ , сравнимой с проводимостью жидких электролитов и расплавов солей.

Ионные **суперпроводники** можно разделить на 2 типа. 1) Ионные кристаллы, способные находиться в зависимости от температуры в двух состояниях, из которых низкотемпературное характеризуется малой проводимостью (диэлектрик или полупроводник), а высокотемпературное - аномально высокой ионной проводимостью (суперионное состояние).



Суперионное состояние обнаружено, например, у Ag_2S , AgI , $AgBr$, $CuBr$, Cu_2S , $CuCl$, $RbAg_4I_5$, в которых мигрирует металлический катион

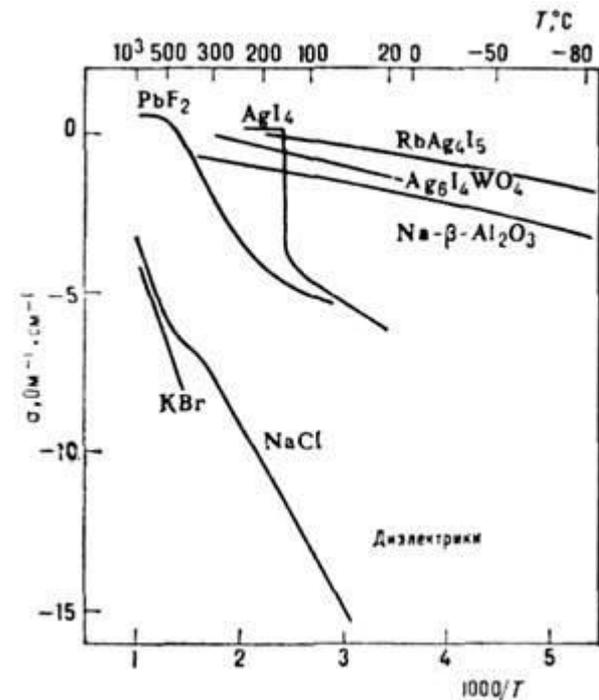
Соединения с большой концентрацией примесных ионов: окисные твёрдые растворы типа $MO_2-M''O$ и $MO_2-M'2O_3$, где $M-Zr, Hf, Ge$; $M'-Ca, Sr, Ba$; $M''-S, Y$, лантаноиды (носители заряда ионы кислорода O^-); глинозёмы, например $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ (b-глинозём, мигрирует Na по плоскостям, лежащим между блоками Al_2O_3) и др. И. с. иногда наз. также стёкла и ионнообменные смолы, обладающие заметной ионной проводимостью благодаря наличию электроактивных добавок. Определяющим свойством кристаллических ионных суперпроводников является полная или частичная разупорядоченность подрешётки атомов одного сорта в упорядоченной структуре остальных атомов. Наглядным образом И. с. является жесткокристаллический каркас (матрица), пропитанный "ионной жидкостью". Для И. с. характерна рыхлость структуры с большим числом свободных позиций для подвижных ионов.



Структура AgI в суперионной фазе (при $T > 147^\circ C$). В элементарной ячейке 2 иона проводимости Ag^+ статистически распределены по 42 разрешённым позициям 3 типов.

Разрешённые позиции в совокупности образуют одно-, двух- или трёхмерную сетку проводящих каналов. Подвижные ионы могут занимать несколько положений в элементарной ячейке и легко мигрировать между ними и, следовательно, по всей кристаллич. решётке матрицы. Движение ионов проводимости в кристалле является сложным и сочетает в себе колебания ионов в потенциальных ямах и диффузионные перескоки из одного положения равновесия в другое. При этом время осцилляции в потенциальной яме и время пролёта над барьером имеют одинаковый порядок. Кроме того, возбуждения системы подвижных ионов сильно связаны с колебаниями матрицы. Фазовый переход из одного состояния в другое сопровождается скачкообразным разупорядочением одной из подрешёток. Др. подрешётка (матрица) может претерпевать при этом структурные изменения, сохраняя, однако, жёсткость. У нек-рых И. с. не найдена диэлектрич. фаза (теоретически допустимо существование И. с., у к-рых одна из подрешёток разупорядочена вплоть до $T=0K$). Одновременно с переходом в суперионное состояние наблюдаются аномалии в температурных зависимостях термодинамич. и кинетич. характеристик.

Механизмы переноса заряда И. с. многообразны. Проводимость может быть собственной или примесной, чисто ионной, вакансионной или смешанной. Чаще всего она осуществляется ионами малого радиуса элементов первой группы периодич. системы (H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ и др.), а также катионами с большим зарядом (Ca^{2+} , Nd^{2+}), анионами (Fe^{2-} , O^{2-}), кластерными ионами (NH_4^+ , OH^-). Катионные проводники более распространены и важны ввиду больших значений σ при темп-рах $T \sim 300$ К. Ионная проводимость И. с. может обладать анизотропией. Для нек-рых И. с. показатель анизотропии достигает 10^3 - 10^4 . Электронная проводимость у них обычно гораздо меньше ионной, хотя у нек-рых И. с. (напр., Ag_2S) она имеет сопоставимое значение.



Зависимость ионной проводимости σ ионных суперпроводников и обычных ионных кристаллов (диэлектриков) от температуры T .

На рисунке приведены зависимости $\sigma(T)$ для И. с. в сравнении $\sigma(T)$ диэлектриков; видно резкое различие в величинах σ и E_s (наклон кривых). Ионная проводимость определяет электрич. свойства И. с. до частот порядка 10^{12} Гц. В области оптич. частот И. с. ведут себя как полупроводники или диэлектрики. И. с. используются при создании источников тока (батарей, аккумуляторов, топливных элементов), конденсаторов (ионистеров) с большой уд. ёмкостью, в выпрямляющих устройствах, реле времени, при конструировании разнообразных датчиков и т. д.

