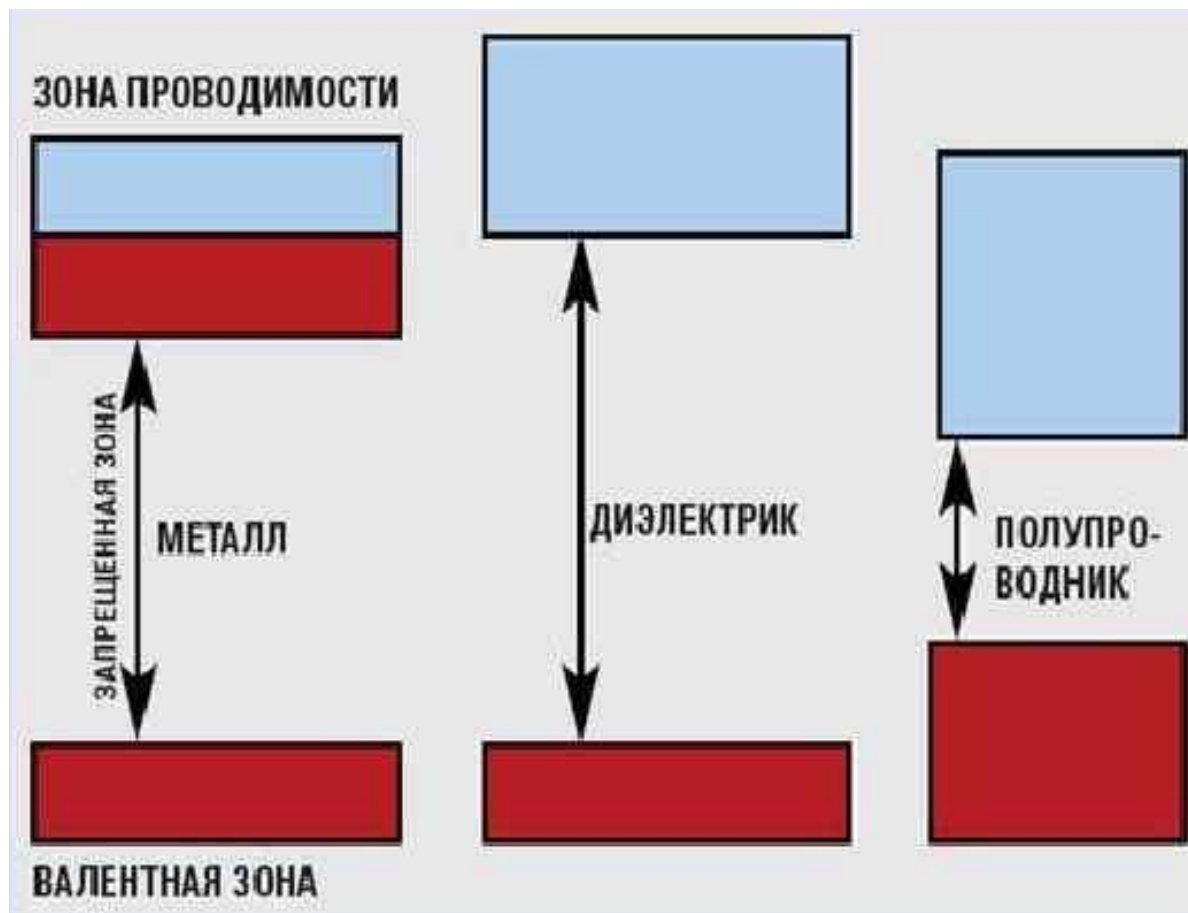


Элементы зонной теории твердых тел



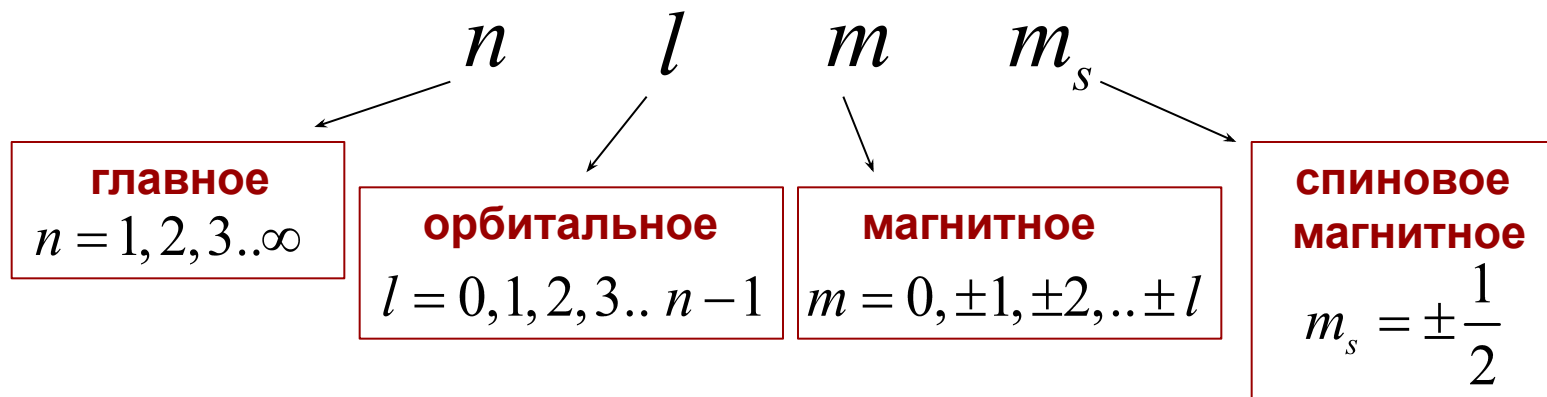
Зонная теория твердых тел

Основные положения:

- электроны в атоме (в твердом теле) подчиняются законам волновой, квантовой механики.
- энергия электронов в атоме квантуется, т.е. принимает лишь некоторые, определяемые уравнениями квантовой механики, значения.
- энергетический спектр электрона в атоме дискретный в отличие от непрерывного энергетического спектра свободного электрона.
- распределение электронов по энергетическим состояниям подчиняется законам квантовой статистики Ферми-Дирака.
- законы квантовой статистики являются следствием принципа Паули. В данном ансамбле (коллективе) электронов не может быть двух одинаковых, т.е. находящихся в одинаковых энергетических состояниях, электронов.
- в данном энергетическом состоянии (на данном энергетическом уровне) может находиться не более двух электронов.

Элементы зонной теории твердых тел. Энергетические зоны.

В изолированном атоме состояние электрона определяется набором 4-х квантовых чисел:

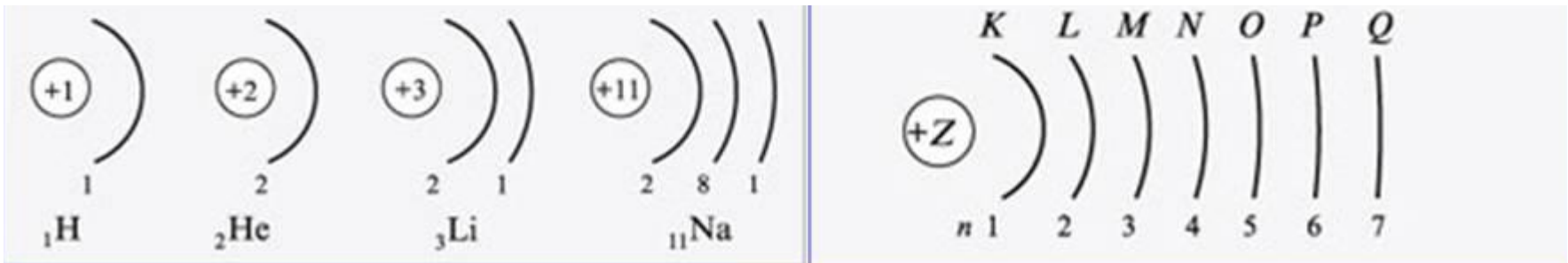


Главное квантовое число n определяет энергию электрона в атоме и размеры электронного облака, удаленность уровня от ядра.



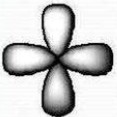
Главное квантовое число n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического уровня	K	L	M	N	O	P	Q

Зонная теория твердых тел

Число энергетических уровней в атоме равно номеру периода:

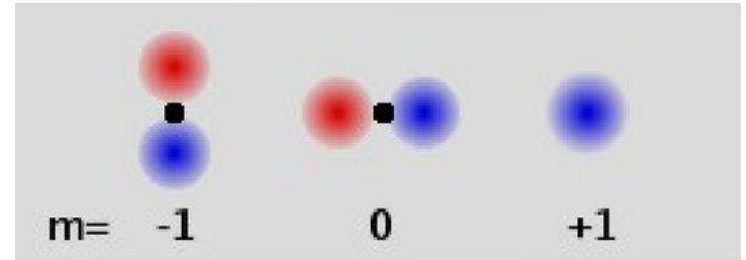


Орбитальное квантовое число l определяет орбитальный момент импульса электрона, а также пространственную форму электронной орбитали.

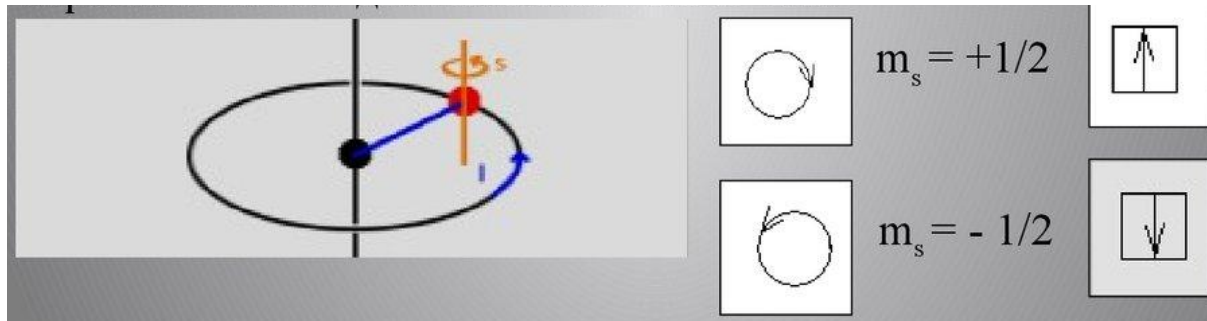
l	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение подуровня	s	p	d	f	g
Форма орбитали				СЛОЖН.	СЛОЖН.

Зонная теория твердых тел

Магнитное квантовое число m определяет энергию электрона в атоме и размеры электронного облака, удаленность уровня от ядра.



Спиновое квантовое число m_s характеризует вращение электрона вокруг собственной оси или за часовой стрелкой.



По принципу Паули в атоме не может быть двух одинаковых электронов, т. е. находящихся в одинаковых состояниях с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел:

- поэтому на одной атомной орбитали не может быть больше двух электронов, причем их спиновые числа должны быть равны $+1/2$ и $-1/2$;
- два электрона, которые находятся на одной орбитали называются спаренными.

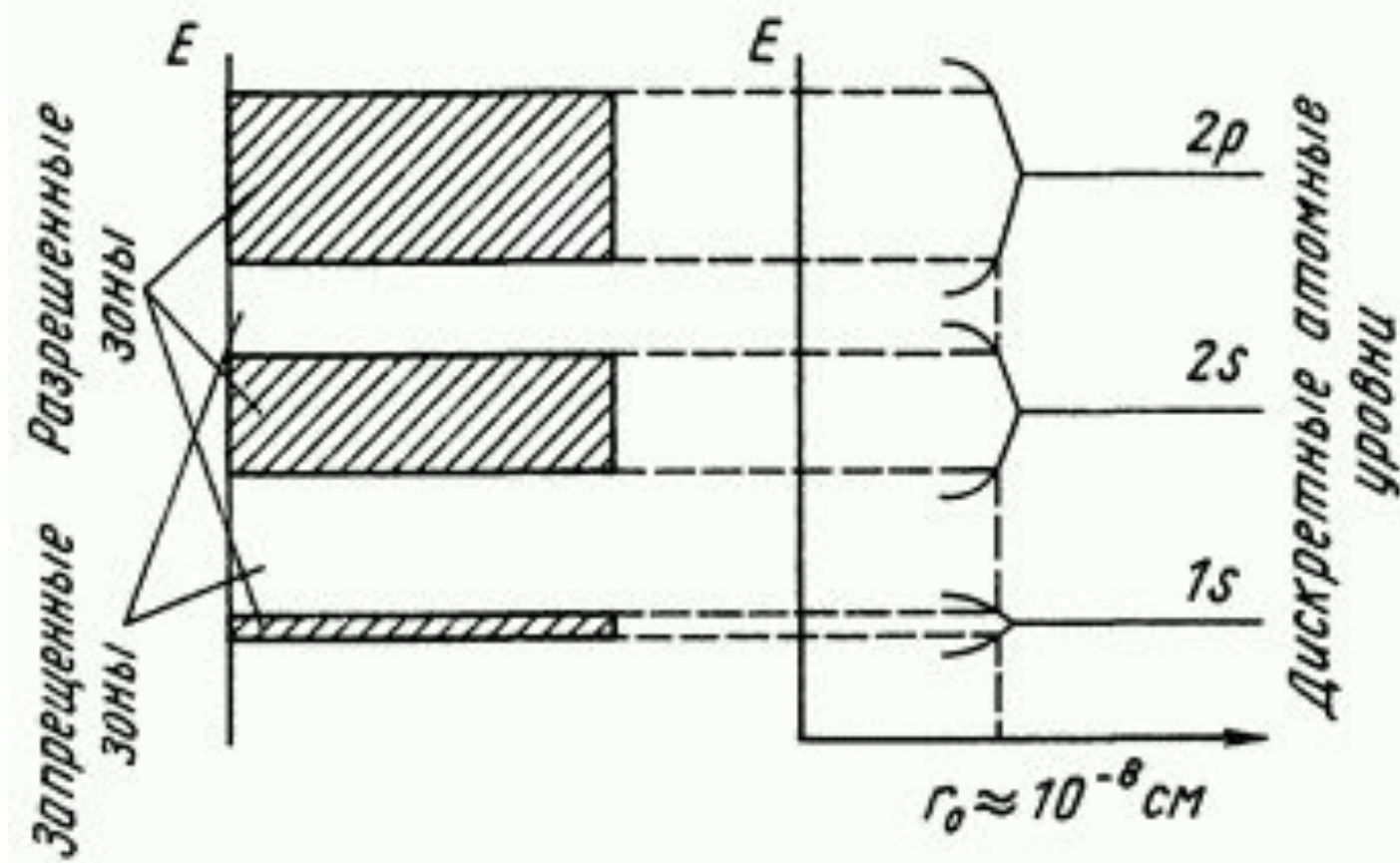
Зонная теория твердых тел

Расщепление энергетических уровней в зависимости от расстояния между атомами.



Зонная теория твердых тел

Образование энергетических зон



Зонная теория твердых тел

Проводники, полупроводники и диэлектрики в зонной теории твердого тела

Для того, чтобы твердое тело было проводником тока необходимо наличие свободных энергетических уровней, на которые электрическое поле могло бы перевести электроны.

Ускорение электронов под действием электрического поля означает увеличение их кинетической энергии, т.е. переход в новое квантовое состояние.

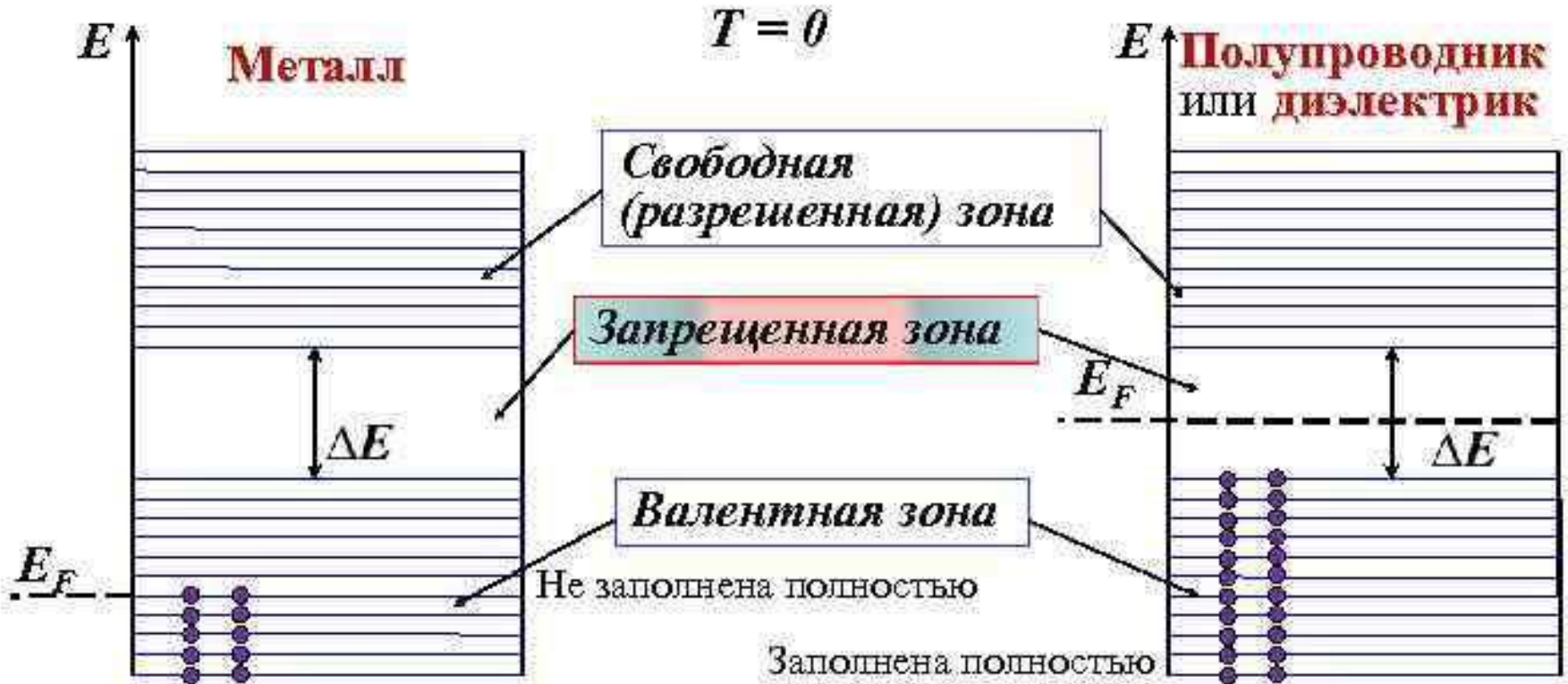
С позиций зонной теории различие в электрических свойствах твердых тел объясняется :

- а) шириной запрещенных зон,
- б) различным заполнением электронов разрешенных энергетических зон, а именно валентной зоны.

Последняя заполненная разрешенная зона образована внешними валентными электронами и называется **валентной зоной**.

Разрешенная зона, заполненная электронами не полностью, образует **зону проводимости**.

Зонная теория твердых тел



ΔE - ширина запрещенной зоны.

E_F - энергия Ферми.

Зонная теория твердых тел

Металлы

Зона проводимости образована не полностью заполненной валентной зоной.

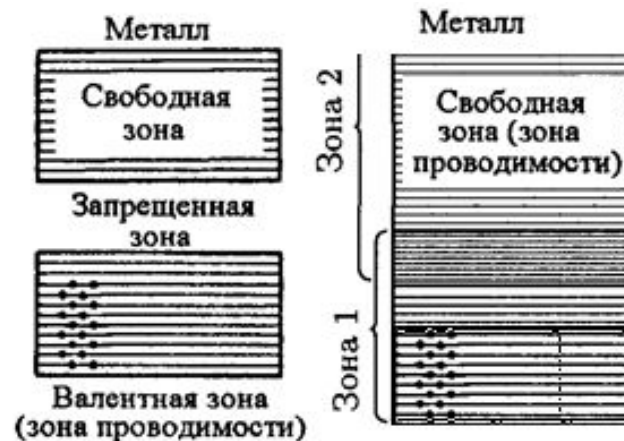
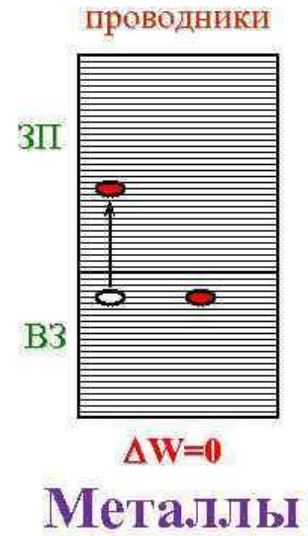
Например: K, Na, Li.

Имеются свободные энергетические уровни, на которые электрическое поле может переводить электроны!

Зона проводимости образована вследствие перекрывания заполненной валентной зоны с пустой или частично заполненной верхней зоной. Такая энергетическая зона называется гибридной.

Например: Be, Mg, Ca, Zn.

Имеются свободны энергетические уровни, на которые электрическое поле может переводить электроны!



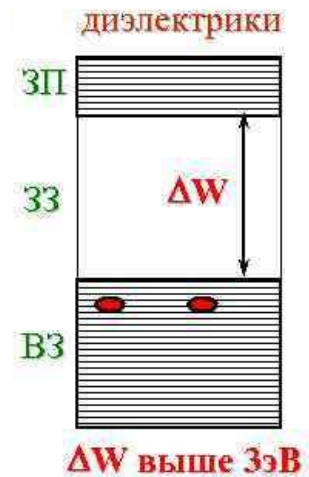
Зонная теория твердых тел

Схема энергетических зон в диэлектриках

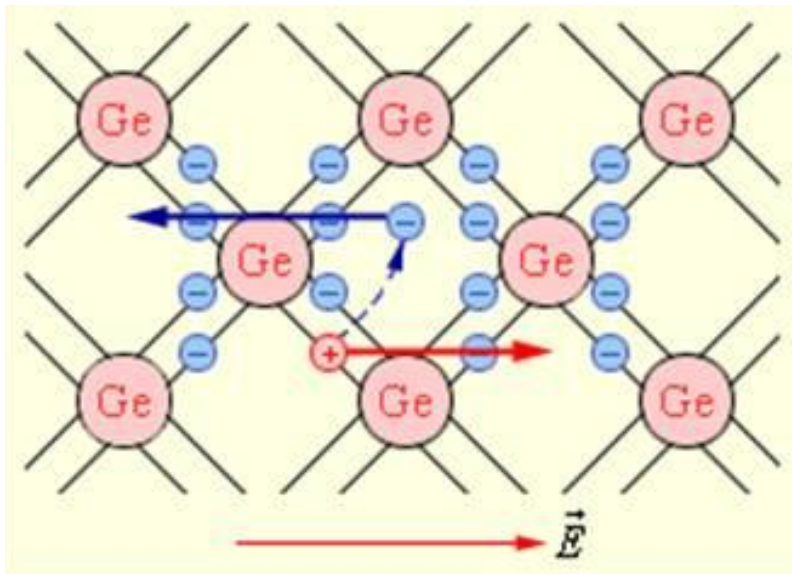
Валентная зона заполнена полностью, энергетические зоны не перекрываются и валентная зона отделена от верхней пустой зоны широкой запрещенной зоной.

Например: алмаз, $\Delta E \approx 5,5 \text{ эВ}$.

Имеются свободные энергетические уровни, но электрическое поле не может переводить на них электроны!



Собственная проводимость полупроводников



Собственной проводимостью обладают чистые (без примесей) полупроводники. Напр., Ge, Se.

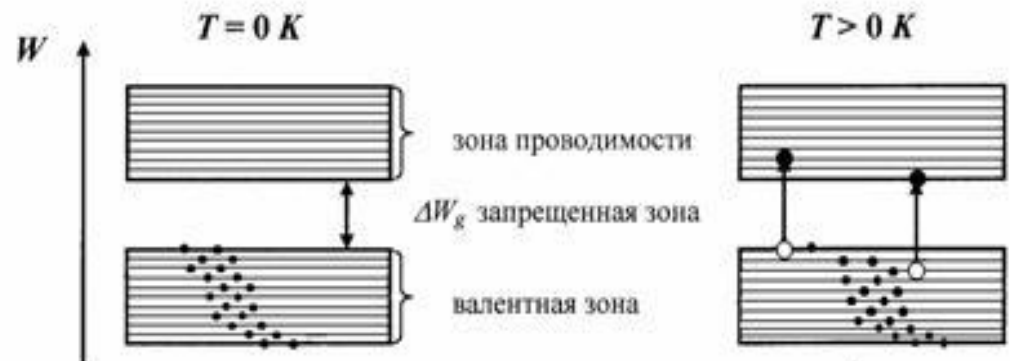
Зонная теория твердых тел

Схема энергетических зон в собственных полупроводниках

Полупроводники имеют сравнительно узкую запрещенную зону, отделяющую заполненную валентную зону от верхней пустой зоны. Например: Ge, Si, Se, $\Delta E \approx 1 \text{ эВ}$.

$$Ge \quad \Delta E \approx 0,66$$

$$Si \quad \Delta E \approx 1,08$$



При $T=0 \rightarrow \sigma=0$

При увеличении температуры за счет тепловой энергии совершаются переходы электронов из валентной зоны в верхнюю пустую зону.

При этом образуются свободные электроны в зоне проводимости и валентные свободные уровни в валентной зоне (дырки).

С увеличением температуры собственная проводимость полупроводников увеличивается

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right)$$

Зонная теория твердых тел

Проводимость полупроводников является проводимостью возбужденной, например, в результате нагревания, облучения светом.

Носители тока в полупроводниках – электроны и дырки.

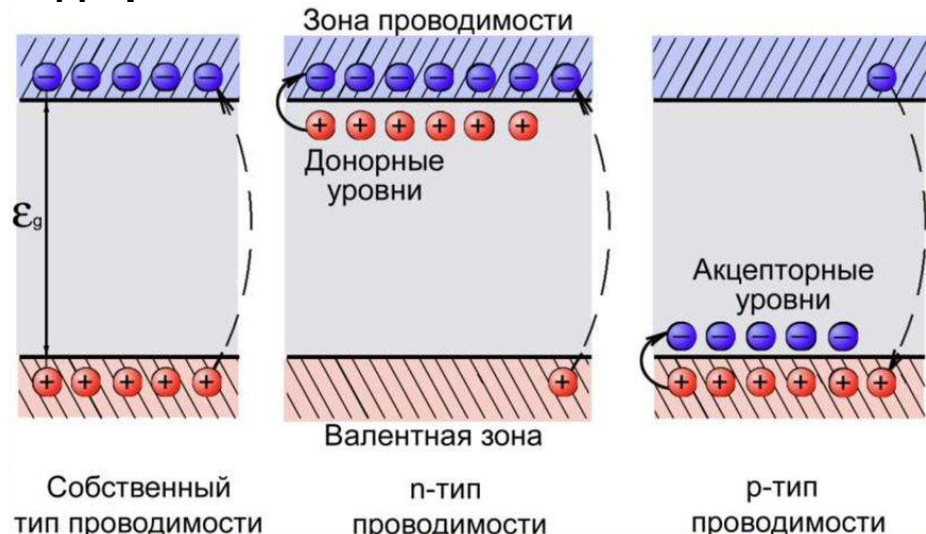
Примесные полупроводники в зонной теории

Примеси

↗ **Донорные** (валентность примеси больше, чем у основного полупроводника) → **электронная проводимость** (n - тип), основные носители - электроны

↘ **Акцепторные** (валентность примеси меньше, чем у основного полупроводника) → **дырочная проводимость** (p - тип), основные носители - дырки

ϵ_0 - ширина запрещенной зоны

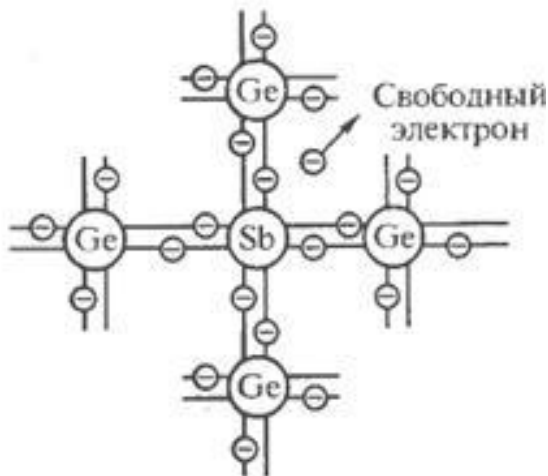


Примесные полупроводники

Донорные примеси

(элементы V группы As, Sb, и т.д.)

Донор – это примесный атом или дефект кристаллической решетки, создающий в запрещенной зоне энергетический уровень, занятый в невозбужденном состоянии электроном и способный в возбужденном состоянии отдать электрон в зону проводимости.



Энергетические уровни примесных электронов (донорные уровни) располагаются вблизи дна зоны проводимости.

Электроны – основные носители, дырки – неосновные носители.

Появление свободного электрона при введении донорной примеси



Акцепторные примеси

Акцепторные примеси

(элементы III группы В, Al, и т.д.)

Акцептор – это примесный атом, создающий в запрещенной зоне энергетический уровень, свободный от электрона в невозбужденном состоянии и способный захватить электрон из валентной зоны в возбужденном состоянии.

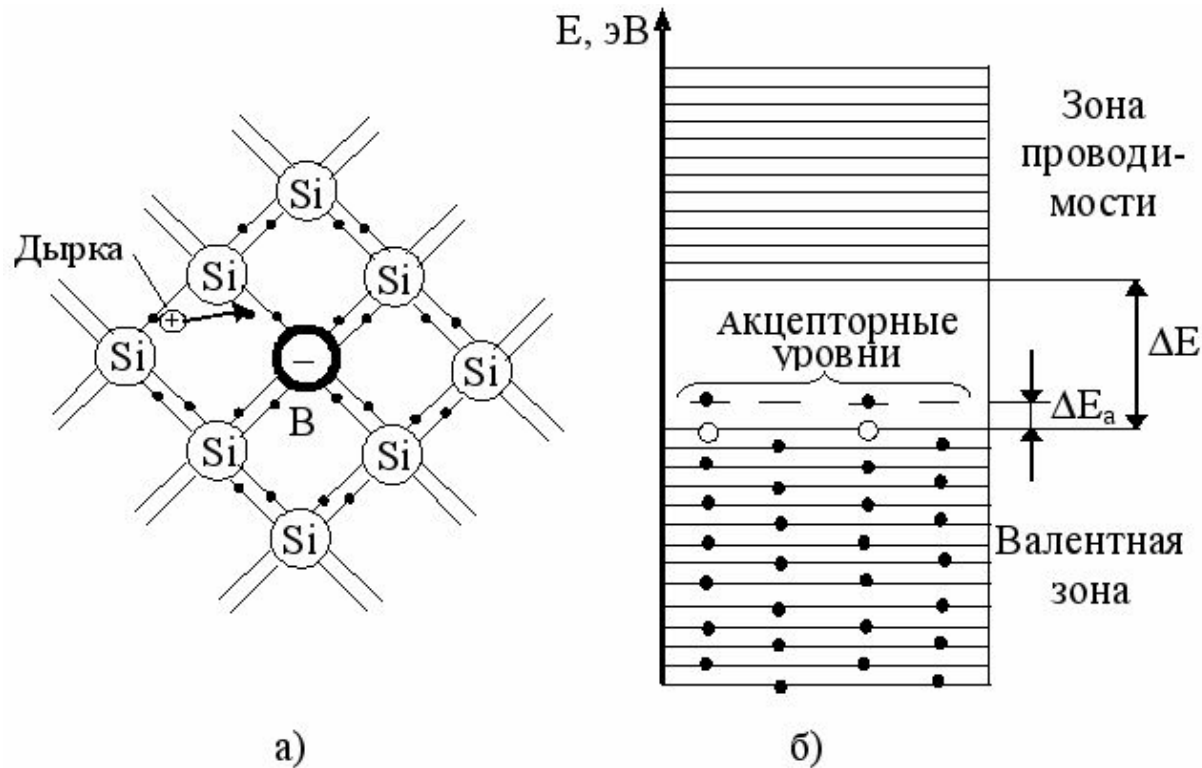
Акцепторные примеси (элементы III группы В, Al) заимствуют электроны у соседних атомов (Si, Ge).

Переход электронов из валентной зоны на акцепторные уровни приводит к появлению дырок в валентной зоне. Возникает **дырочная проводимость** или **проводимость p – типа**.

Дырки – основные носители, электроны – неосновные носители.



Акцепторные примеси



Модель появления дырок в кремнии Si с акцепторной примесью бора B: а – на плоской схеме кристаллической решетки, б – на энергетической диаграмме.

Уровень Ферми

В собственном полупроводнике уровень Ферми находится в середине запрещенной зоны.

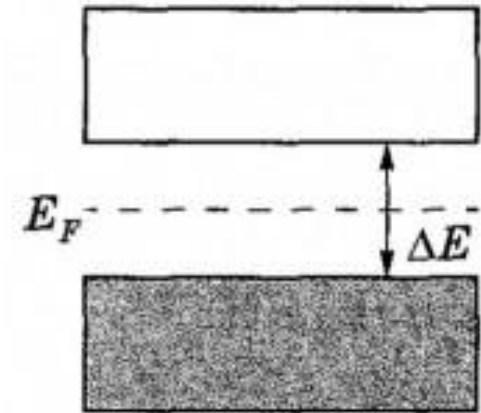
E_F - уровень Ферми в собственном полупроводнике

Для переброса электрона с верхнего уровня валентной зоны на нижний уровень зоны проводимости затрачивается *энергия активации*, равная ширине запрещенной зоны ΔE .

При появлении электрона в зоне проводимости в валентной зоне обязательно возникает дырка.

Следовательно, энергия, затраченная на образование пары носителей тока, должна делиться на две равные части. Т.к. энергия, соответствующая половине ширины запрещенной зоны, идет на переброс электрона и такая же энергия затрачивается на образование дырки, то начало отсчета для каждого из этих процессов должно находиться в середине запрещенной зоны.

Энергия Ферми в собственном полупроводнике представляет собой энергию, от которой происходит возбуждение электронов и дырок.

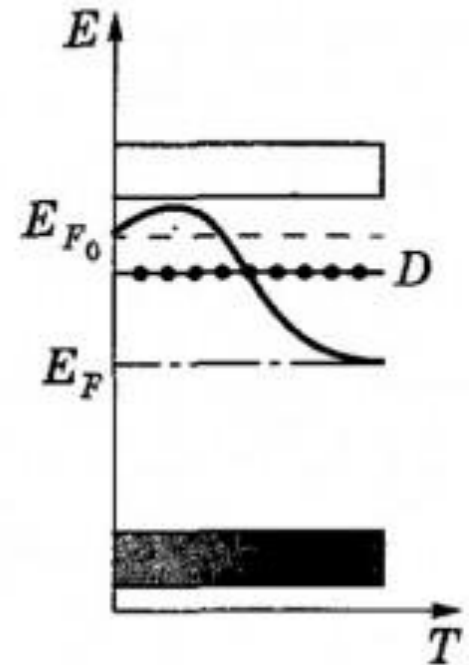


Уровень Ферми

Уровень Ферми в полупроводниках n-типа

В полупроводниках n-типа уровень Ферми E_{F0} при 0 К расположен посередине между дном зоны проводимости и донорным уровнем.

С повышением температуры все большее число электронов переходит из донорных состояний в зону проводимости, но, помимо этого, возрастает и число тепловых флуктуаций, способных возбуждать электроны из валентной зоны и перебрасывать их через запрещенную зону энергий. Поэтому **при высоких температурах уровень Ферми имеет тенденцию смещаться вниз (сплошная кривая) к своему предельному положению в центре запрещенной зоны, характерному для собственного полупроводника.**

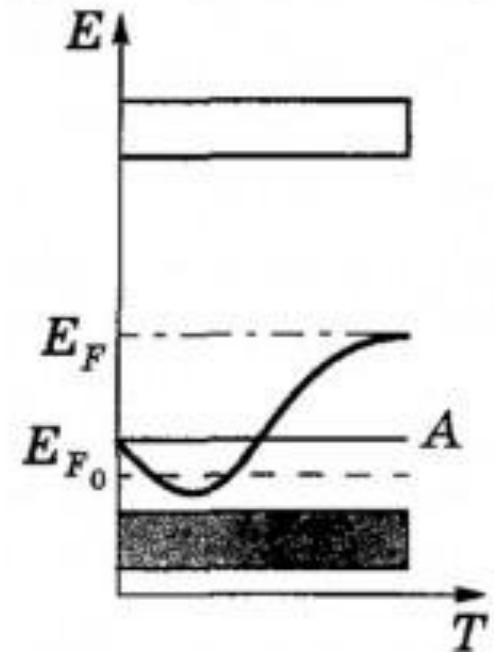


Уровень Ферми

Уровень Ферми в полупроводниках p-типа

В полупроводниках p-типа уровень Ферми E_{F0} при 0 К расположен посередине между потолком валентной зоны и акцепторным уровнем.

Сплошная кривая показывает смещение уровня Ферми с повышением температуры. При температурах, при которых примесные атомы оказываются полностью истощенными и увеличение концентрации носителей происходит за счет возбуждения собственных носителей, уровень Ферми располагается посередине запрещенной зоны, как в собственном полупроводнике.



Уровень Ферми

Зависимость проводимости примесного полупроводника от температуры



Проводимость примесного полупроводника определяется концентрацией носителей и их подвижностью.

С изменением температуры подвижность носителей меняется по сравнительно слабому степенному закону, а концентрация носителей — по экспоненциальному закону, поэтому проводимость примесных полупроводников от температуры определяется в основном температурной зависимостью концентрации носителей тока в нем.

Участок **AB** описывает примесную проводимость полупроводника. Рост примесной проводимости полупроводника с повышением температуры обусловлен в основном ростом концентрации примесных носителей.

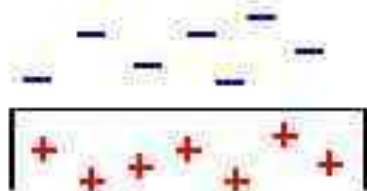
Участок **BC** соответствует области истощения примесей.

Участок **CD** описывает собственную проводимость полупроводника.

Работа выхода электронов из металла

При комнатной температуре практически все свободные электроны находятся внутри металла. Их удерживает электрическое поле положительных ионов. Отдельные электроны с достаточно большой кинетической энергией могут выйти из металла в окружающее пространство.

Отрицательное облако
из электронов



Положительно
заряженный
металл

Работу, которую должен совершить электрон при выходе из металла, называют **работой выхода A** :

$$A = \Delta\varphi \cdot e \quad [\text{эВ}]$$

поверхностный скачок
потенциала

заряд электрона

1 эВ – работа перемещения электрона в электрическом поле между точками с разностью потенциалов в 1 В.

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

С ростом температуры количество электронов, покидающих металл, возрастает.

Причины появления работы выхода:

- 1) электростатическое притяжение между положительно заряженным металлом и отрицательно заряженным электроном,
- 2) потенциальный барьер между положительно заряженным металлом и облаком отрицательно заряженных электронов («заряженный конденсатор»).



Электронное облако вместе с наружным слоем «+» ионов решетки образует двойной электрический слой, поле которого подобно полю плоского конденсатора. Толщина этого слоя равна нескольким межатомным расстояниям:

$$d = 10^{-9} \div 10^{-10}$$

Это поле препятствует выходу свободных электронов из металла.

Если кинетическая энергия электрона меньше работы выхода, то он не сможет прорваться сквозь поверхность и останется внутри металла.

Условие, при котором электрон может вылететь из металла:

$$\frac{mV^2}{2} \geq e \cdot \Delta\phi$$

Работа выхода электрона из металла

Условие, при котором электрон может вылететь из металла:

$$\frac{mV^2}{2} \geq e \cdot \Delta\varphi$$

m – масса электрона, V – скорость движения электрона.

При комнатных температурах энергия теплового движения электронов в несколько десятков раз меньше работы выхода, поэтому практически все электроны удерживаются поверхностным полем внутри металла.

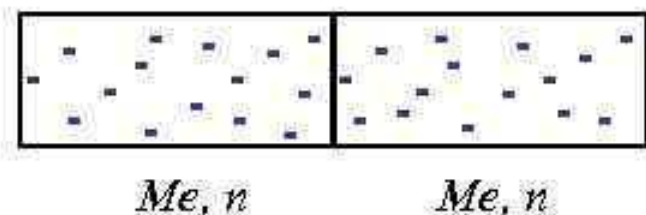
Работа выхода зависит от химической природы металла и чистоты поверхности, но не зависит от температуры.

Для чистых металлов это постоянная величина порядка нескольких электрон-вольт.

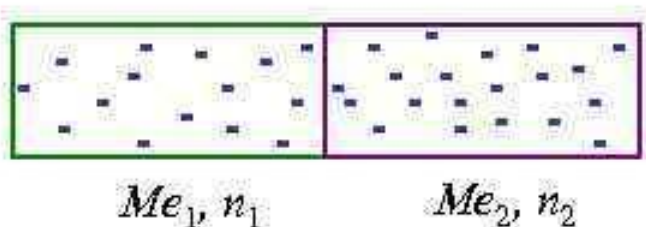
Металл	$A_{\text{вых}}, \text{эВ}$	$A_{\text{вых}} \cdot 10^{-19}, \text{Дж}$
Калий	2,2	3,5
Литий	2,3	3,7
Натрий	2,5	4,0
Платина	6,3	10,1
Серебро	4,7	7,5
Цинк	4,0	6,4

Контактная разность потенциалов. Причины возникновения контактной разности потенциалов. Законы Вольта.

Контактная разность потенциалов возникает между приведенными в контакт различными металлами.



Me и Me : контактная разность потенциалов отсутствует – одинаковая концентрация n электронов и одинаковая работа выхода электронов A .



Me_1 и Me_2 : контактная разность потенциалов не равна нулю – различные n и A .

Возникновение разности потенциалов между приведенными в контакт различными металлами было открыто физиологом Гальвани и получило объяснение в работах итальянского физика Вольта.

Контактная разность потенциалов



Луиджи Гальвани
(1737-1798 г.)

Итальянский врач, физиолог и физик. Один из основоположников учения об электричестве, обнаруживший сокращение мышц лягушки под действием электрического тока.

Итальянский физик, химик и физиолог. Вольта впервые поместил пластины из меди и цинка в кислоту, чтобы получить непрерывный эл. ток, создав первый в мире химический источник тока. В 1800 г. построил химическую батарею: стало возможным получать электричество с помощью химических реакций.



Алессандро Вольта
(1745-1827 г.)

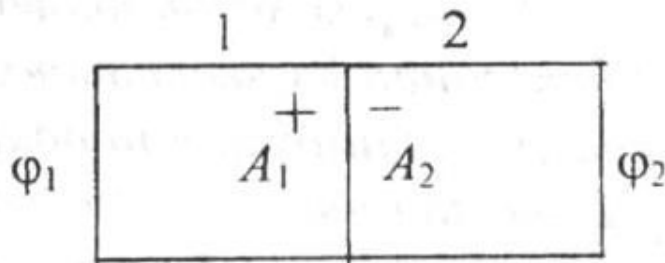
Контактная разность потенциалов

Законы Вольта

1. При соединении двух проводников, изготовленных из различных металлов, между ними возникает контактная разность потенциалов, которая зависит только от их химического состава и температуры.

Эта разность потенциалов называется *контактной*.

Рассмотрим контакт двух различных металлов.



$$A_1 < A_2$$

Свободным электронам 2-го металла труднее покинуть его пределы, чем электронам 1-го металла. Поэтому при хаотическом тепловом движении кол-во свободных электронов, переходящих из металла 1 в металл 2 в ед. времени будет больше, чем из металла 2 в металл 1.

В результате этого металл 1 зарядится положительно, металл 2 – отрицательно.

Контактная разность потенциалов

Возникающая разность потенциалов $\Delta\phi'$ создает электрическое поле, которое затрудняет дальнейший переход электронов из металла 1 в металл 2. Переход прекратится, когда работа перемещения электрона за счет контактной разности потенциалов станет равной разности работ выхода:

$$e(\phi'_1 - \phi'_2) = A_2 - A_1 \quad \text{или} \quad \phi'_1 - \phi'_2 = \frac{A_2 - A_1}{e}$$

e – абсолютная величина заряда электрона.

Второй причиной появления контактной разности потенциалов между металлами 1 и 2 является различная концентрация в них свободных электронов n_1 и n_2 .

Свободные электроны в металле принято рассматривать как «электронный газ», который подобен идеальному газу и подчиняется тем же законам.

Давление идеального газа: $p = nkT$

n – концентрация молекул, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Контактная разность потенциалов

Пусть $n_1 > n_2$, тогда $p_1 > p_2$, т.е. давление «электронного газа» в первом металле больше, чем во втором.

Под действием перепада давления электроны будут переходить из первого металла во второй. Процесс диффузионного перехода прекратится, когда возникающее электрическое поле компенсирует своим противодействием перепад давления. В результате этого, металл 1 зарядится «+», металл 2 – «-».

Разность потенциалов будет зависеть от концентрации свободных электронов и температуры:

$$\varphi_1'' - \varphi_2'' = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}$$

При комнатной температуре значение $\varphi_1'' - \varphi_2''$ имеет порядок 10^{-1} В.

Таким образом, при контакте двух различных металлов между ними возникает контактная разность потенциалов:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \Delta\varphi' + \Delta\varphi'' = -\frac{A_2 - A_1}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}$$

Законы Вольта

2. Разность потенциалов между концами цепи, состоящей из последовательно соединенных проводников, находящихся при одинаковой температуре, не зависит от химического состава промежуточных проводников, равна контактной разности потенциалов, создаваемой концевыми проводниками.

Пусть цепь состоит из 4х разнородных проводников, имеющих одинаковую температуру.

Сумма контактных разностей потенциалов соприкасающихся пар:

$$(\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_3) + (\varphi_3 - \varphi_4) = \varphi_1 - \varphi_4 ,$$

т.е. не зависит от промежуточных проводников 2 и 3.

Контактная электризация тел, т.е. возникновение между телами контактной разности потенциалов, встречается часто, и не только у металлов. Например, электризация тел в процессе трения.

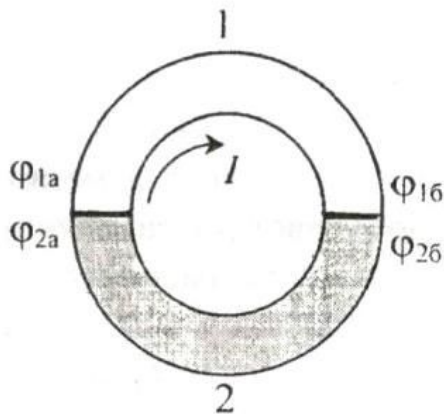
Законы Вольты

Термоэлектрические явления

1. Эффект Зеебека

Термоэлектрический эффект основан на зависимости контактной разности потенциалов от температуры и заключается в следующем: если спаи двух разнородных металлов, образующих замкнутую цепь, поддерживать при различных температурах, то в такой цепи возникает электрический ток.

Рассмотрим замкнутую цепь из 2х разнородных металлических проводников 1 и 2:



Электродвижущая сила в этой цепи равна алгебраической сумме всех скачков потенциалов:

$$\varepsilon = (\varphi_{1a} - \varphi_{2a}) + (\varphi_{2b} - \varphi_{1b})$$

Если температура спаев одинакова, скачки потенциала в спаях одинаковы по величине и противоположны по знаку и $\varepsilon=0$ (1 закон Вольты):

$$T_a = T_b \quad \longrightarrow \quad \varepsilon = 0$$

Эффект Зеебека

Если температуры спаев а и б различные, например, $T_a > T_b$, то контактная разность потенциалов в горячем спае будет больше, чем в холодном:

$$T_a > T_b \quad \longrightarrow \quad \Delta\varphi_a > \Delta\varphi_b \quad \longrightarrow \quad \varepsilon \neq 0$$

В результате в цепи появляется ЭДС, называемая *термоэлектродвижущей силой*.

Используя формулу для контактной разности потенциалов, получим:

$$\varepsilon = \left(-\frac{A_1 - A_2}{e} + \frac{kT_a}{e} \ln \frac{n_1}{n_2} \right) + \left(-\frac{A_2 - A_1}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_2}{n_1} \right) = (T_a - T) \frac{k}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}$$

или

$$\varepsilon = \alpha (T_a - T)$$

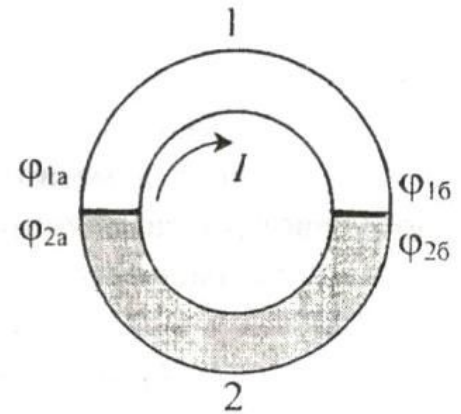
где коэффициент $\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}$ - постоянная величина для данной пары металлов.

Законы Вольты

С появлением ЭДС в цепи возникает электрический ток, направление которого при $n_1 < n_2$ указано на рисунке стрелкой.

Для поддержания постоянного тока в цепи необходимо поддерживать постоянную разность температур.

Замкнутая цепь проводников, создающая электрический ток за счет различия температур контактов между проводниками, называется *термоэлементом*, или *термопарой*.



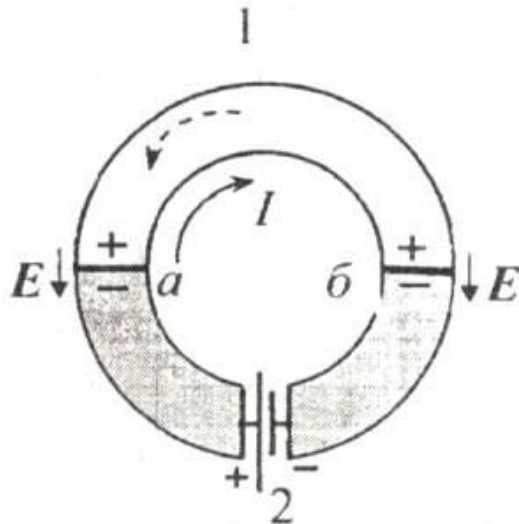
Термопара служит для измерения температуры в очень широком интервале – от десятков до тысяч градусов. Обладая большой чувствительностью, она позволяет измерять очень малые разности температур (до 10^{-6} K).

Термоэлектрические явления

2. Эффект Пельтье

Если по замкнутой цепи, составленной из 2х разнородных проводников 1 и 2, пропускать ток, то один из спаев нагревается, другой охлаждается.

Допустим, металлы 1 и 2 подобраны таким образом, что при их контакте первый зарядится положительно, второй – отрицательно. Контактные электрические поля E в данном случае будут направлены так, как показано на рисунке:



Поскольку ток в данном случае идет по часовой стрелке (так подключена ЭДС), движение электронов в цепи происходит в противоположном направлении (пунктирная стрелка).

В спае б движение электронов ускоряется полем контакта, $E_{кин}$ электронов возрастает за счет внутренней энергии кристаллической решетки (спай б охлаждается).

В спае а поле контакта замедляет движение электронов, т.е. электроны отдают свою энергию спаю (спай а нагревается).