

## ■ Зонная модель электронной проводимости металлов

---

С точки зрения электропроводности все вещества могут быть разделены на металлы  $\sigma \approx (6 \cdot 10^3 \div 6 \cdot 10^5) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ , полупроводники  $\sigma = 10^2 \div 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$  и диэлектрики  $\sigma \leq 10^{-10} \div 10^{-22} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ . Качественное различие между металлами и полупроводниками (диэлектриками) состоит в характере зависимости удельной проводимости от температуры. У металлов с ростом температуры проводимость падает, а у полупроводников и диэлектриков растет. При  $T \rightarrow 0 \text{ К}$  у чистых металлов  $\sigma \rightarrow \infty$ , а у полупроводников и диэлектриков при  $T \rightarrow 0 \text{ К}$  проводимость стремится к нулю  $\sigma \rightarrow 0$ . Качественного различия между полупроводниками и диэлектриками в отношении электропроводности, пожалуй, нет. Проявление у одних веществ металлических свойств, а у других полупроводниковых и диэлектрических может быть последовательно объяснено только в рамках квантовой теории.

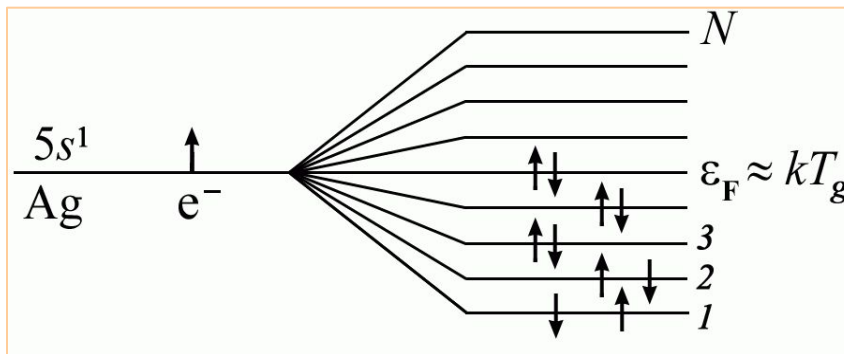
# Зонная модель электронной проводимости металлов

---

- Согласно квантовым представлениям, энергия электронов в атоме может изменяться дискретным образом. Причем, согласно принципу Паули, в одном квантовом состоянии может находиться не более одного электрона. В результате электроны не собираются на каком-то одном энергетическом уровне, а последовательно заполняют разрешенные энергетические уровни в атоме, формируя его электронные оболочки. При сближении большого числа атомов в пределах одного объема и образовании кристаллической структуры химические связи между атомами образуются за счет электронов, находящихся во внешних, валентных, электронных оболочках. Причем опять же, согласно принципу Паули, атомы не могут сбиться в плотную массу, поскольку в этом случае в одном квантовом состоянии оказалось бы много частиц с полуцелым спином – собственным моментом количества движения  $L = \hbar/2$ . Такие частицы называются фермионами, и к ним, в частности, относятся электроны, протоны, нейтроны.
-

# Зонная модель электронной проводимости металлов

- Названы они так в честь итальянского физика Э. Ферми, впервые описавшего особенности поведения коллективов таких частиц.
- При сближении большого числа атомов в пределах твердого тела происходит расщепление исходного энергетического уровня валентного электрона в атоме на  $N$  подуровней в твердом теле, где  $N$  – число атомов, образующих кристалл. В результате образуется зона разрешенных энергетических уровней для электронов в твердом теле (рис.1).



# Зонная модель электронной проводимости металлов

---

- В металлах внешние валентные оболочки заполнены не полностью, например, у атомов серебра во внешней оболочке  $5s^1$  находится один электрон, в то время как, согласно принципу Паули, могло бы находиться два электрона с различными ориентациями спинов – собственных механических моментов, но второго электрона во внешней оболочке атома серебра просто нет.
  - При сближении  $N$  атомов Ag и расщеплении внешнего энергетического уровня  $5s^1$  на  $N$  подуровней каждый из них заполняется уже двумя электронами с различными ориентациями спинов, что показано стрелками на рис. 1. В результате при сближении  $N$  атомов серебра возникает энергетическая зона, наполовину заполненная электронами.
  - Энергия, соответствующая последнему заполненному электронному уровню при 0 К, называется энергией Ферми  $\varepsilon_F \approx kT_g$ .
-

# Зонная модель электронной проводимости металлов

---

- Расстояние между соседними энергетическими уровнями очень мало, поскольку  $N$  очень велико (до  $10^{23} \text{ см}^{-3} \epsilon_F \sim 1 \div 10 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E = \epsilon_F / N \ll kT \approx 0,025 \text{ эВ}$ ). Расстояние между соседними разрешенными уровнями электронов в металлах много меньше энергии теплового движения электронов даже при самых низких температурах. Если поместить проводник в электрическое поле, включив его, например, в замкнутую цепь с источником ЭДС, то электроны начнут перемещаться из точки с меньшим потенциалом к точке проводника с большим потенциалом, так как их заряд отрицателен. Но движение в электрическом поле означает увеличение энергии электрона, а по квантовым представлениям, переход на более высокий энергетический уровень у электрона возможен, если этот соседний уровень свободен. В металлах таких свободных уровней для электронов, находящихся вблизи уровня Ферми, вполне достаточно, поэтому металлы являются хорошими проводниками электрического тока.
-

# Зонная модель электронной проводимости металлов

---

- Однако эту проводимость обеспечивают не все свободные электроны металла, а лишь те из них, что расположены вблизи уровня Ферми.
- Концентрация таких электронов примерно равна  $nT/T_g$ , где  $T_g = 5 \cdot 10^4$  К – температура вырождения.
- Пусть  $n$  – число всех электронов на единицу объема металла:

$$n = \int_0^{\infty} N(\epsilon) d\epsilon$$

- $N(\epsilon)$  – функция плотности состояний;  $N(\epsilon)d\epsilon$  – число электронов в единице объема, приходящееся на интервал энергий от  $\epsilon$  до  $\epsilon + d\epsilon$ .
- При абсолютном нуле все уровни энергии до  $\epsilon_F$  включительно заняты двумя электронами каждый, а все уровни выше  $\epsilon_F$  свободны. Для функции плотности состояний имеем

$$N(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}$$

---

# Зонная модель электронной проводимости металлов

---

- Следовательно,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{(0)} \int_0^{\epsilon_F^{(0)}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$
$$\epsilon_F^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

- Вычисленные и экспериментальные значения энергии Ферми приведены в таблице. Экспериментальные значения получены из опытов с мягкими рентгеновскими лучами.

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
$\epsilon_f^{\text{теор}}$	5.22	3.15	2.05	1.78	1.59
$\epsilon_f^{\text{эксп}}$	4.72	3.12	2.14	1.82	1.59

---

# Зонная модель электронно-дырочной проводимости полупроводников

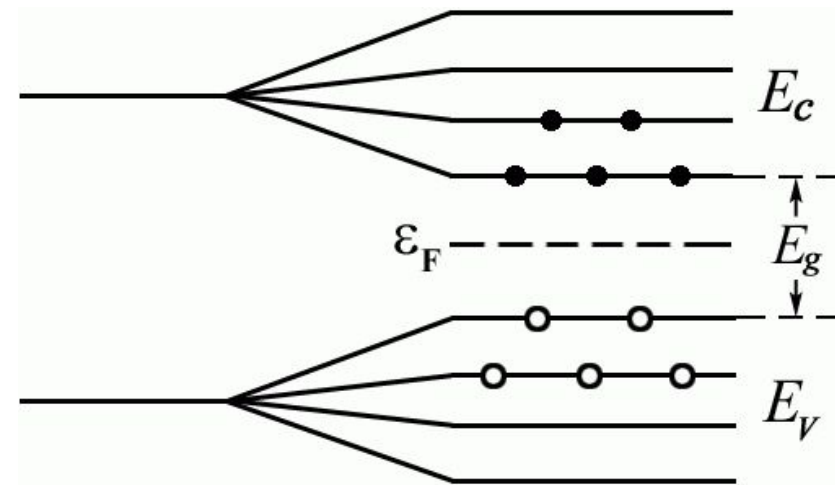
---

- При образовании твердых тел возможна ситуация, когда энергетическая зона, возникшая из энергетических уровней валентных электронов исходных атомов, оказывается полностью заполненной электронами, а ближайшие, доступные для заполнения электронами энергетические уровни отделены от полностью заполненной валентной зоны промежутком неразрешенных энергетических состояний – так называемой запрещенной зоной. Выше запрещенной зоны расположена зона разрешенных для электронов энергетических состояний – зона проводимости. Зона проводимости при 0 К полностью свободна, а валентная зона полностью занята. Подобные зонные структуры характерны для кремния, германия, арсенида галлия (GaAs), фосфида индия (InP) и многих других твердых тел, являющихся полупроводниками (см. рис.).
  - При повышении температуры полупроводников и диэлектриков электроны способны получать дополнительную энергию, связанную с тепловым движением  $kT$ . У части электронов энергии теплового движения оказывается достаточно для перехода из валентной зоны в зону проводимости, где электроны под действием внешнего электрического поля могут перемещаться практически свободно
-



# Зонная модель электронно-дырочной проводимости полупроводников

и в цепи с полупроводниковым материалом по мере повышения температуры полупроводника будет нарастать электрический ток. Этот ток связан не только с движением электронов в зоне проводимости, но и с появлением вакантных мест от ушедших в зону проводимости электронов в валентной зоне, так называемых дырок (рис.)



# Зонная модель электронно-дырочной проводимости полупроводников

---

В условиях термодинамического равновесия число электронов, переходящих в зону проводимости

$n \sim A \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$ , должно равняться числу электронов  $n$ , рекомбинирующих с дырками  $p$  в валентной зоне  $Bpr$ :

$$Bpr = A \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

Если полупроводник не содержит каких-либо примесей - собственный полупроводник, то  $n \approx p$  и мы получаем

$$n = \sqrt{\frac{A}{B}} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

# Зонная модель электронно-дырочной проводимости полупроводников

---

- Электроны забрасываются в зону проводимости с уровня Ферми, который оказывается в собственном полупроводнике расположенным посередине запрещенной зоны.
  - Существенно изменить проводимость полупроводников можно, введя в них очень небольшие количества примесей. Так, добавление в чистый кремний 10–3 % (атом/атом) атомов фосфора увеличивает электропроводность кристалла в 10<sup>5</sup> раз. В металлах примесь всегда уменьшает проводимость. Небольшое добавление примеси к полупроводнику называется легированием. Если добавить пентавалентный атом фосфора в решетку кремния, то четыре валентных электрона фосфора вступят в связь с четырьмя соседними атомами кремния, у которого во внешней оболочке четыре электрона, а пятый электрон атома P может достаточно легко отщепиться в результате теплового движения и перейти в зону проводимости (рис. 6.11).
  - В зонной диаграмме атомы P образуют систему энергетических уровней, расположенных вблизи дна зоны проводимости – донорные уровни (от лат. *dono* – дарю), с которых электроны могут достаточно легко переходить в зону проводимости, существенно увеличивая проводимость полупроводника. Полупроводники, легированные донорной примесью, называются полупроводниками *n*-типа (*n* – *negative* – отрицательный). За проводимость таких полупроводников отвечают свободные электроны, заряженные отрицательно.
-

# Зонная модель электронно-дырочной проводимости полупроводников

---

- Если ввести в кремний атомы трехвалентного элемента, допустим атомы бора, то дополнительно к имеющимся во внешней оболочке атома бора трем электронам может быть размещен четвертый, лишний, электрон, взятый у соседнего атома кремния (рис. 6.12). На появившееся свободное место в электронной оболочке атома кремния (дырку) может переместиться электрон с другого соседнего атома кремния, и дырка переместится еще на один шаг в кристаллической решетке. Поскольку в кристалле кремния мигрирует вакантное место электрона во внешней валентной оболочке атома кремния, то это эквивалентно перемещению эффективного положительного заряда по кристаллической решетке. Проводимость в подобных образцах, легированных примесью с меньшим числом электронов во внешней оболочке, чем у атомов основной матрицы, называется дырочной, а атомы такой примеси называются акцепторами (от лат. *acceptor* – принимающий). Полупроводники с акцепторными примесями являются полупроводниками *p*-типа (*p* – *positive* – положительный).
-

# Зонная модель электронно-дырочной проводимости полупроводников

---

- Концентрацию ионизованной примеси можно также рассчитать из условия равновесия между процессами ионизации и нейтрализации примеси. Например, для донорной примеси с концентрацией ионизованных атомов  $N_d^+$  имеем

$$AN_d \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) = BnN_d^+$$

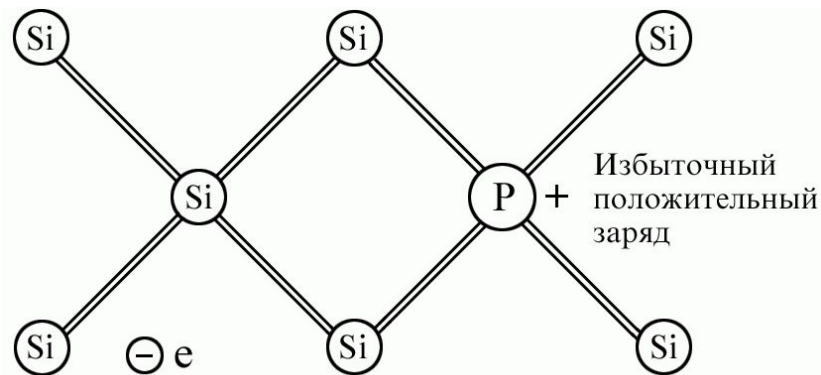
где  $A$ ,  $B$  – коэффициенты;  $n$  – концентрация электронов в зоне проводимости;  $N_d \gg N_d^+$ ,  $N_d$  – концентрация неионизованных примесных атомов;  $E_d$  – глубина залегания донорной примеси под дном зоны проводимости. Поскольку  $n \approx N_d^+$ , то получаем

$$n \approx \sqrt{\frac{AN_d}{B}} \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right)$$

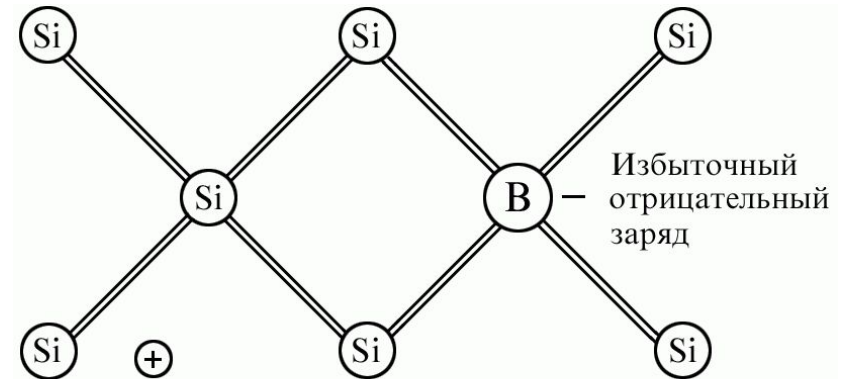
Ионизация примесей идет с уровня Ферми, который в легированном донорами полупроводнике расположен посередине между уровнем примеси и дном зоны проводимости.

---

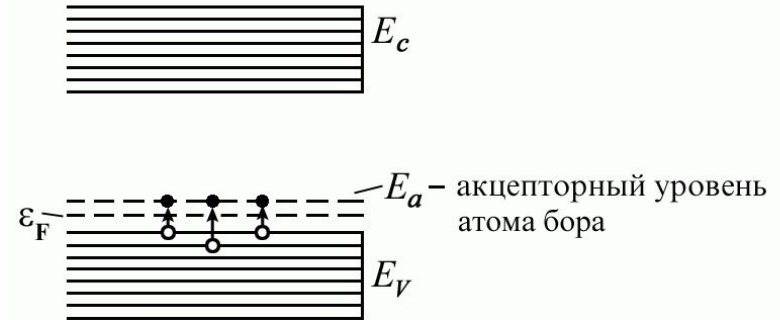
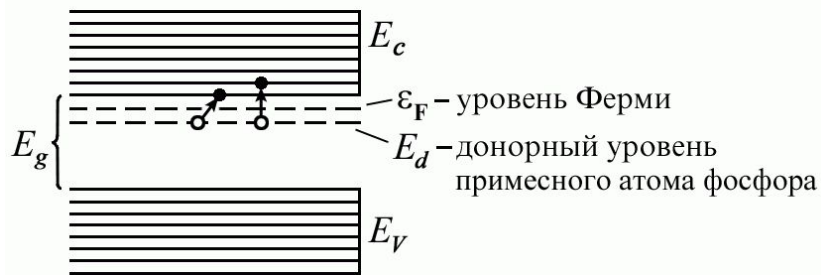
# Зонная модель электронно-дырочной проводимости полупроводников



Избыточный электрон



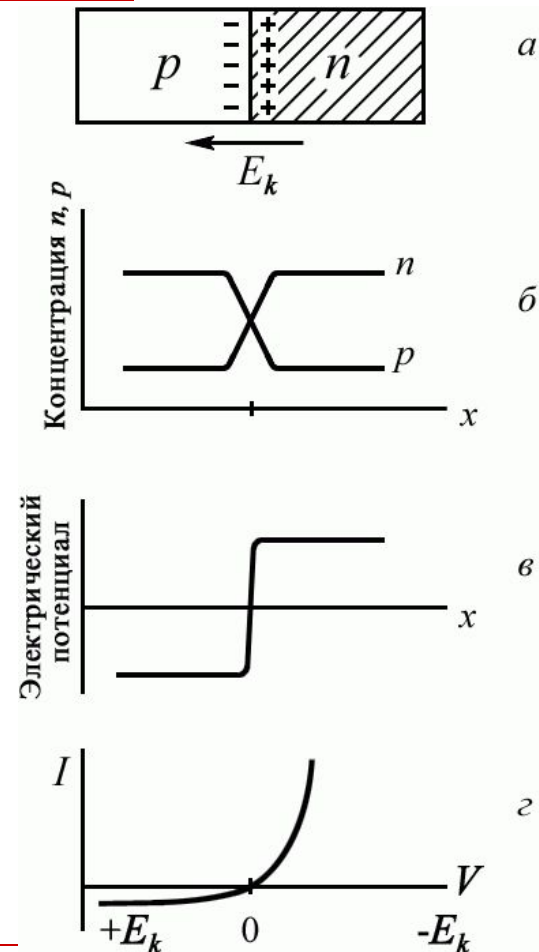
Избыточная дырка



# Электронно-дырочные переходы

- Рассмотрим контакт двух полупроводников с различными типами проводимости  $p$ - и  $n$ -типа. На практике такой контакт получается введением при выращивании в пластину чистого полупроводника (Si) в различные его части двух примесей: донорной (P, As) и акцепторной (B, In). Такой контакт называется  $p$ - $n$  переходом. Толщина границы между  $p$  и  $n$  областью может быть порядка  $10^{-4}$  см (рис.).

- Рис. 6.13. Принципиальная схема контакта двух полупроводников с проводимостью  $p$ - и  $n$ -типа (а). Распределение электронов и дырок в области  $p$ - $n$  перехода (б). Изменение электрического потенциала в  $p$ - $n$  переходе (в). Вольт-амперная характеристика  $p$ - $n$  перехода (г)



# Электронно-дырочные переходы

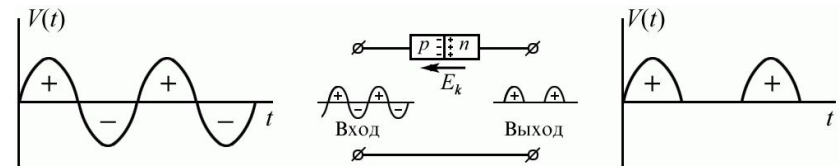
---

- Поскольку в полупроводнике  $p$ -типа избыток положительно заряженных дырок, а в  $n$ -типа – электронов, то дырки начинают диффундировать в область, где их мало, т.е. в полупроводник  $n$ -типа, а электроны переходят в образец  $p$ -типа (рис.б). Эта диффузия прекращается образующимся из-за разделения зарядов электрическим полем, возникающим в месте контакта и имеющим там скачок (рис.в). Если теперь включить полупроводник с  $p$ - $n$  переходом в электрическую цепь и направить внешнее электрическое поле вдоль поля, уже имеющегося в контакте, то это приведет к еще большему разделению электронов и дырок, и ток в цепи будет практически отсутствовать. Он будет определяться лишь термически равновесной ионизацией полупроводника и движением свободных зарядов по цепи, концентрация которых очень мала, а сопротивление контактного слоя  $p$ - $n$  очень велико (рис. г),  $V < 0$ .
-



# Электронно-дырочные переходы

- Если изменить направление внешнего электрического поля и направить его от  $p$ - к  $n$ -области, против контактного поля  $E_k$ , то уже небольшое внешнее поле компенсирует контактное поле  $E_k$  и электроны и дырки начнут беспрепятственно проходить в обедненный слой и его сопротивление практически исчезнет. Ток через контакт будет проходить (рис. 6.13, г),  $V > 0$ .
- Поэтому если включить  $p$ - $n$  переход в цепь с напряжением, изменяющим свой знак, то при одном направлении поля ток через контакт будет проходить, а при другом – нет. В такой цепи произойдет выпрямление напряжения. На этом принципе работают полупроводниковые выпрямители (рис.).



«Выпрямление» напряжения  $p$ - $n$  переходом (полупроводниковым диодом). На выходе получается постоянное по знаку пульсирующее напряжение

# Электронно-дырочные переходы

---

- Полупроводниковые выпрямители весьма компактны и обладают высоким КПД. Так, выпрямитель на основе Ge с нанесенным на него индиевым контактом площадью  $\approx 1 \text{ мм}^2$  при напряжении в 1 В может пропускать прямые токи больше 1 А, а обратные не превышают нескольких микроампер. При площади контакта в несколько квадратных сантиметров германиевые и кремниевые диоды способны пропускать токи в несколько сотен ампер, а их пробойное напряжение достигает сотен и тысяч вольт. Полупроводниковые приборы нашли широкое применение в технике, радиотехнике для преобразования, усиления, генерации электрических сигналов и определяют в настоящее время прогресс цивилизации.
  - Если концы кристалла с  $p$ - $n$  переходом подключить к микроамперметру и осветить область  $p$ - $n$  перехода фотонами с энергией  $h\nu > E_g$  – большей ширины запрещенной зоны, то по цепи пойдет ток и стрелка прибора отклонится. Поглощенные областью  $p$ - $n$  перехода фотоны будут генерировать электроны и дырки. В области двойного электрического слоя электрон будет перемещаться в  $n$ -область, а дырка – в  $p$ -область. В результате ток потечет по внешней цепи из  $p$ -области в  $n$ -область. Энергия фотонов в области  $p$ - $n$  перехода будет превращаться в электрическую энергию. На этом принципе работают солнечные батареи, которые превращают световое излучение Солнца в электроэнергию, например для питания приборов на космических кораблях
-

# Сверхпроводимость

---

- Существует одно явление, механизм которого оказалось возможным объяснить лишь в рамках квантовой теории. Причем между открытием этого явления и его объяснением прошло почти полвека. Речь идет о явлении сверхпроводимости. В 1908 г. голландскому физика Г. Камерлинг-Оннесу удалось получить жидкий гелий с температурой кипения 4,44 К. Метод получения жидкого гелия оказался очень сложным и малоэффективным, и в течение долгого времени лишь лаборатория Камерлинг-Оннеса в Лейдене производила жидкий гелий.
  - Изучая поведение сопротивления ртути, охлаждаемой до гелиевых температур, Камерлинг-Оннес в 1911 г. впервые в мире наблюдал исчезновение сопротивления ртути практически до нуля. Это явление было названо сверхпроводимостью. Камерлинг-Оннес писал: «При 4,3 К сопротивление ртути уменьшается до 0,084 Ом, что составляет 0,0021 от значения сопротивления, которое имела бы твердая ртуть при 0 °С (39,7 Ом). Обнаружено, что при 3 К сопротивление падает ниже  $3 \cdot 10^{-6}$  Ом, что составляет  $10^{-7}$  от значения при 0 °С». Отметим, что температурный интервал, в котором сопротивление уменьшалось до нуля, очень узок, и для некоторых металлов он составляет лишь  $10^{-3}$  К.
-

# Сверхпроводимость

---

- В 1957 г. Дж. Бардином, Л. Купером, Дж. Шриффером дано квантово-механическое объяснение природы сверхпроводимости (теория БКШ). Было показано, что хотя между электронами действуют силы кулоновского отталкивания, тем не менее в твердых телах при температуре перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  – критической температуре, между электронами начинают действовать силы притяжения, обусловленные обменом фононами между электронами. Фононы – кванты упругих колебаний кристаллической решетки. Это притяжение приводит к образованию связанных электронных пар – куперовских пар. Пары электронов уже не являются фермионами, и для них уже не действует принцип запрета Паули. Спаренные электроны являются бозонами – частицами с нулевым спином, и стремятся сконденсироваться. В результате такой конденсации образуется электрически заряженная, сверхтекучая электронная жидкость, обладающая свойствами сверхпроводимости. Сверхпроводящее состояние является макроскопическим квантовым состоянием металла.
  - Электрон, движущийся среди положительно заряженных ионов, поляризует решетку (рис. 6.17), т.е. электростатическими силами притягивает к себе ближайшие ионы. Благодаря такому смещению ионов в окрестности траектории электрона локально возрастает плотность положительного заряда. Второй электрон, движущийся вслед за первым, будет притягиваться областью с избыточным положительным зарядом. В результате косвенным образом за счет взаимодействия с решеткой между электронами 1 и 2 возникают силы притяжения. Таким образом и получается связанная куперовская пара.
-

# Сверхпроводимость

---

- Поскольку силы притяжения невелики, спаренные электроны слабо локализованы в пространстве. Эффективный диаметр куперовской пары имеет порядок  $10^{-7}$  м, т.е. охватывает тысячи элементарных ячеек. Эти парные образования перекрывают друг друга, постоянно распадаются и вновь создаются, но в целом все пары образуют электронный конденсат, энергия которого за счет внутреннего взаимодействия меньше, чем у совокупности разобщенных нормальных электронов. При определенных условиях, которые выполняются в сверхпроводниках, такое притяжение между электронами может превышать электростатическое их отталкивание. Благодаря поляризационному взаимодействию происходит образование куперовских пар и понижение энергии основного состояния электронов (относительно уровня Ферми  $\epsilon_f$ ). На энергетическом уровне, соответствующем этому состоянию, происходит конденсация куперовских пар из электронов, которые (пары) теперь являются бозе-частицами, или бозонами. На бозоны запрет Паули не распространяется и в одном и том же квантовом состоянии может находиться любое число частиц; бозоны проявляют «стремление» к объединению, т.е. тем интенсивнее заселяют данное состояние, чем больше частиц уже находится в этом состоянии.
  - Чтобы уничтожить это состояние, необходимо разрушить куперовскую пару, т.е. затратить минимальную энергию ( $-2\Delta$ ) (на один электрон  $-\Delta$ ). В энергетическом спектре электронов образуется щель  $E_g = 2\Delta$ ,
  - определяющая уровень, на котором сконденсировались куперовские пары, от ближайшего разрешенного уровня, расположенного выше  $\epsilon_f$ . Электроны сверхпроводника образуют единое целое квантовое состояние, которое в каждой точке пространства описывается амплитудой волновой функции и ее фазой.
-

# Сверхпроводимость

---

- Энергетическая щель  $E_g = 2\Delta$  – область запрещенных энергетических состояний. Спаренные электроны располагаются на дне энергетической щели. Оценка показывает, что количество таких электронов составляет примерно  $10^{-4}$  от общего их числа. Размер энергетической щели зависит от температуры, достигая максимального значения при  $T = 0$  К и полностью исчезая при  $T = T_c$ . Теория БКШ дает следующую связь ширины щели с критической температурой перехода (при  $T = 0$  К):  
$$2\Delta = 3,52kT_c$$
  - Эта формула хорошо подтверждается экспериментально. Для большинства сверхпроводников энергетическая щель составляет  $10^{-3} \div 10^{-4}$  эВ.
  - Известно, что электрическое сопротивление металла обусловлено рассеиванием электронов на тепловых колебаниях решетки и на примесях. Однако при наличии энергетической щели для перехода электронов из основного состояния в возбужденное требуется достаточная порция тепловой энергии, которую при низких температурах электроны не могут получить от решетки, поскольку энергия тепловых колебаний меньше ширины щели. Именно поэтому спаренные электроны не рассеиваются на дефектах структуры, т.е. их полный импульс не изменяется и сопротивление равно нулю.
-