

ний стан з більш високим значенням енергії. Але збуджений електрон швидко випромінює надлишок енергії і повертається в попередній стан з найменшою енергією.

В атомі гелію обидва електрони в звичайних умовах також перебувають у дозволеному стані з найнижчою енергією. Оскільки вони мають однакову енергію, їхні спіни відповідно до принципу Паулі протилежні й утворюють завершену  $1s^2$  оболонку (рис. 3.14).

Рис. 3.14. Хвильова функція для двох електронів з протилежними спінами в атомі гелію

Атом літію має вже три електрони, і якби вибір стану визначався тільки значенням енергії електронів у цьому стані, третій електрон займав би також стан з мінімальною енергією. Але відповідно до принципу Паулі цього не станеться, оскільки в основному  $s$ -стані вже є два електрони з протилежним напрямком спінів. Тому третій електрон атома Лі вимушено займає один з наступних  $p$ -станів, що характеризуються вищою енергією порівняно зі  $s$ -станом (рис. 3.15, а).

Літій починає новий ряд у періодичній таблиці Менделєєва. Стан, що змушений зайняти його третій електрон, – один з чотирьох можливих станів в  $1s$  і  $2s$ .

Наступний елемент у ряду літію – берилій – має завершену  $2s^2$  оболонку.

В елементах від бору до неону заповнюється  $2p$  оболонка і таких електронів у  $p$ -стані – шість. В атомі неону (10-й елемент періодичної системи) електрони займають усі  $2s^2$  і  $2p^6$  стани, тобто валентна оболонка інертного газу завершена, причому в кожному стані міститься по два електрони з протилежно напрямленими спінами (рис. 3.15, б).

У натрії додатковому електрону доводиться зайняти стан, що належить  $3s$  оболонці, і тому натрій відкриває наступний, третій ряд періодичної системи елементів. Енергії станів у всіх атомах розташовані так, як показано на рис. 3.15, б, і період, що починається з натрію, закінчується 18-м елементом – інертним газом аргоном, електронна структура якого має вигляд:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6.$$

Наступні два елементи – 19-й калій і 20-й кальцій – продовжують таку ж

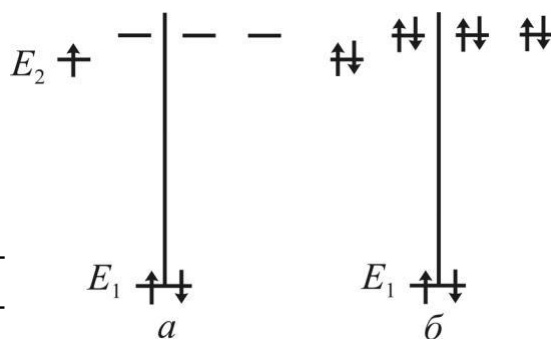


Рис. 3.15. Електрони і їхні спіни

в атомах літію і неону: а – основні ( $E_1$  і  $E_2$ ) рівні літію (пунктиром показано наступні, більш високі дозволені стани); б – п'ять основних (з нижчою енергією) рівнів в атомі неону, зайнятих електронами

послідовність побудови електронної структури, а саме додаються  $4s^1$  і  $4s^2$  оболонки. Однак, починаючи із 21-го елемента – скандію – така послідовність порушується: електронів такі атоми мають так багато, що вони ефективно екранують заряд ядра від зовнішніх електронів. Побудова  $4p$  оболонки призупиняється. Енергія наступних електронів буде нижчою, якщо вони займуть  $3d$  стани. Саме зі скандію починається побудова  $3d$  оболонок, яка закінчується в атомі 29-го елемента – міді. Таким чином, між кальцієм (20) і цинком (30) розташовано *перший перехідний період*. На *внутрішніх  $3d$  оболонках* перехідних металів є електрони із неспареними спінами і ця особливість їх електронної структури відіграє винятково важливу роль у фізиці магнітних властивостей твердих тіл.

Спінкові стани електронів в атомах на рис. 3.16 зображено у вигляді комірок, розташованих на різних рівнях. Чим вищий рівень, на якому перебуває комірка, тим вища енергія стану.

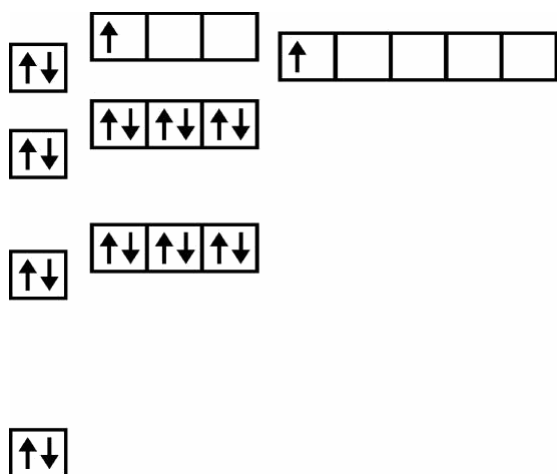


Рис. 3.16. Приклад розташування електронних станів по енергіях, що показує, чому тільки зі скандію починається перехідний період між

II і III групами періодичної системи починаючи з 58-го елемента – церію, будуються  $4f$ -оболонки. Таким чином, між лантаном і 72-м елементом – гафнієм розташовано *другий перехідний період*, де перебуває група дуже значущих для фізики магнетизму рідкісноземельних елементів – *лантаноїдів*.

Показані на рис. 3.16 рівні не мають дійсного масштабу енергій; вони лише показують їх відносне розташування.

Однак схемами такого типу не можна точно відобразити реальний порядок заповнення, оскільки зі збільшенням заряду ядра і відповідним збільшенням кількості електронів розташування рівнів змінюється по висоті, а іноді рівні можуть навіть змінити своє відносне розташування.

Після 57-го елемента – лантану – припиняється побудова  $6d^1$ -оболонки і, починаючи з 58-го елемента – церію, будуються  $4f$ -оболонки. Таким чином, між лантаном і 72-м елементом – гафнієм розташовано *другий перехідний період*, де перебуває група дуже значущих для фізики магнетизму рідкісноземельних елементів – *лантаноїдів*.

### 3.9. Енергетичний спектр кристала

Навчальний матеріал про енергетичну модель кристала виходить за межі фізики середньої школи. Тому його подано на елементарному рівні й у тісному зв'язку з поясненими вище уявленнями про енергетичний спектр атома (див. рис. 3.15 і 3.16). Без знання основних особливостей енергетичного спектра кристала неможливо знати принципи функціонування пристроїв мікроелектроніки і наноелектроніки, що ґрунтуються на використанні напівпровідників.

Перед тим як розглядати реальні кристали, бажано звернути увагу на природну закономірність, яка спостерігається під час утворення кристалів. Зовнішні, валентні оболонки атомів завжди  $s$  і  $p$  типу. Максимальна кількість валентних електронів становить  $s^2p^6$ , тобто разом вісім валентних електронів. Але це та конфігурація валентних оболонок атомів інертних газів, яка відповідає абсолютному мінімуму повної енергії системи «ядро – електронні оболонки» і тому найбільш стабільна. Оскільки у валентних оболонках немає вільних станів, то такі атоми не можуть утворювати ні молекул, ні хімічних сполук, ні, тим більше, твердих тіл. Висновок: однією з основних умов утворення хімічних сполук і твердих тіл є наявність вільних місць у валентних оболонках атомів.

Принцип мінімуму повної енергії також «працює», і це призводить до того, що атоми «намагаються» доповнити, добудувати, хоча б і частково, свої валентні оболонки до конфігурації інертного газу. Саме у такому процесі й виникають основні типи валентних зв'язків: металевий, ковалентний, іонний, іонно-ковалентний.

#### 3.9.1. Металевий зв'язок. Метали

Енергетичний спектр кристала безпосередньо зв'язаний з енергетичним спектром тих атомів, що входять у його структуру. Розглянемо конкретні приклади утворення енергетичних зон, а також можливості суміщення і перекриття зон для порівняно простого металу натрію.

Енергетичну діаграму атома натрію, що має 11 орбітальних електронів, які зрівноважують такої ж величини позитивний заряд ядра, показано на рис. 3.17. Перші два електрони натрію займають найнижчий енергетичний рівень  $1s$  на  $K$ -оболонці, третій і четвертий електрони – наступний найбільш низький енергетичний рівень  $2s$  (оболонка  $L_I$ ), п'ятий електрон виявиться на найнижчому рівні, що залишився (оболонка  $L_{II}$ ) і т.д. На третьому рівні, як видно з рис. 3.17, перебувають нібито шість електронів. Насправді це просто суміщення трьох енергетичних рівнів, що настільки слабо відрізняються

в атомів з невеликим атомним номером, що їх не вдається зобразити розмежувальними лініями.

З додаванням кожного наступного електрона форма кривої потенціальної

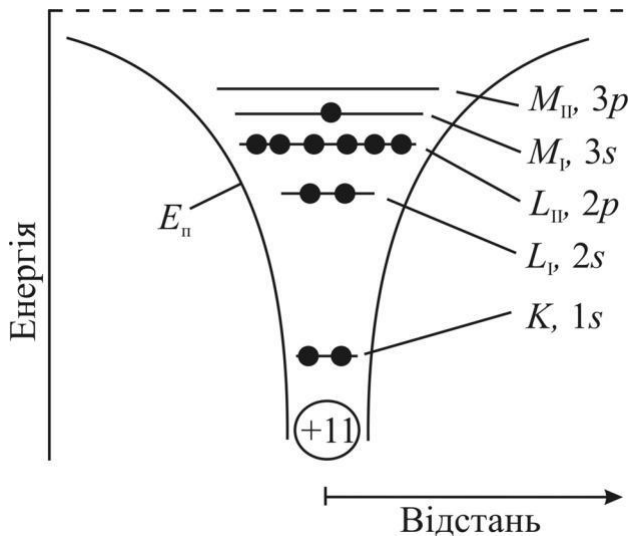


Рис. 3.17. Розміщення електронів в атомі натрію у незбудженому стані. (Валентний електрон перебуває на рівні

3s; K, L, M – електронні оболонки) незбудженому ізолюваному атомі натрію міститься тільки один валентний електрон (стан 3s), і саме від нього залежать усі хімічні, електричні й оптичні властивості натрію. Інші 10 електронів розташовані настільки глибоко в енергетичній «потенціальній ямі», що не можуть брати участь у звичайних електричних, хімічних або теплових процесах.

Якщо з окремих атомів утворено *тверде тіло*, енергетичну картину можна отримати в першому наближенні, побудувавши криві потенціальної енергії ланцюжка атомів, розташованих один від одного на відстанях, що дорівнюють сталій кристалічній ґратки (для ланцюжка атомів це відстань між атомами  $a$ ), рис. 3.18.

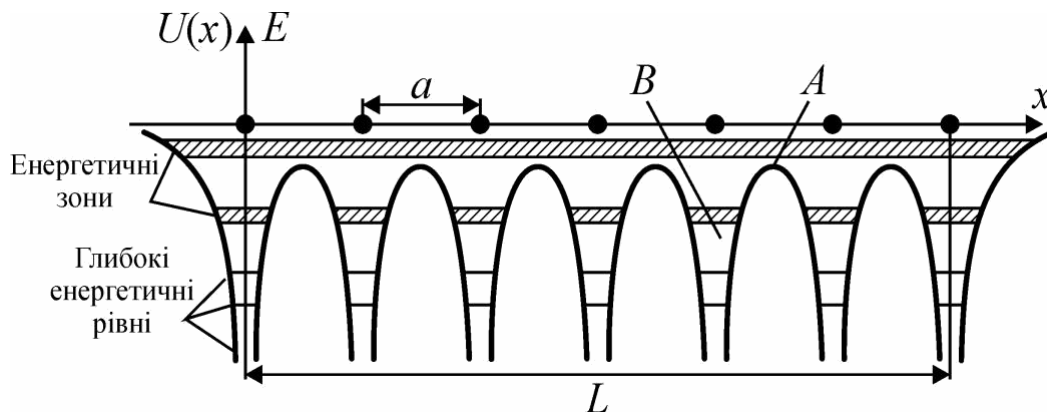


Рис. 3.18. Одновимірна енергетична модель кристала:  $a$  – міжатомна відстань;  $L$  – загальний розмір кристала;  $A$  – потенціальний бар'єр, що обмежує перехід електронів від одного атома до сусіднього;  $B$  – потенціальна яма

енергії  $E_n$  (рис. 3.17) змінюється, і одночасно іншим стає розташування всіх енергетичних рівнів, оскільки змінюється сумарний заряд системи. Енергетичні рівні показано для всіх 11 електронів у нейтральному атомі натрію. Кожний зовнішній електрон, що наближається до такого атома з малою швидкістю, буде відштовхуватися електричним полем зовнішніх електронних оболонок за законом зіткнення пружних куль.

На найвищому рівні  $M_I$  у не-

Оскільки атоми в кристалічних ґратках металів розташовані близько один від одного ( $\approx 3 \cdot 10^{-10}$  м), у них з'являється можливість доповнювати свої валентні оболонки за рахунок валентних електронів сусідніх атомів. Однак валентних електронів у атомах I, II, III груп явно не вистачає для побудови найбільш стійкої восьмиелектронної конфігурації і таке взаємне «перетягування на себе» валентних електронів призводить до повної їх колективізації – *кожен електрон рівномірно належить кожному атому* і утворюється *електронна плазма металів*. Саме внаслідок колективізації валентних електронів атоми металу стають *позитивно зарядженими іонами*, «зануреними» у *негативно заряджену електронну плазму*. Найважливішим є те, що іонізація атомів металу і поява «вільних» (у тому розумінні, що вони можуть вільно рухатися, не виходячи, однак, за межі об'єму металу) електронів не потребують будь-яких енергетичних витрат, а відбуваються навіть за температури, наближеної до абсолютного нуля. Зовнішнім проявом такої іонізації атомів металу є те, що *концентрація «вільних» електронів не залежить від температури*.

У наведеному прикладі натрію атомна густина  $N = 2,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$  така ж і густина валентних електронів. Середня відстань між валентними електронами за такої густини становить  $7 \cdot 10^{-10}$  м, що зумовлює сильну взаємодію між ними і виправдовує уявлення про електронну *плазму металів*. Плазмовий стан електронного газу характеризується можливим *поширенням* у ньому *колективних збуджень*.

Зі спрощеної схеми не можливо визначити енергетичний спектр колективізованих електронів і може скластися враження, що всі вони у цілому мають однакову енергію, але це суперечить принципу Паулі. Насправді ж дискретні енергетичні рівні валентних станів *розщеплюються* й утворюють ***енергетичні зони***, що складаються з окремих, але близько розташованих рівнів енергії. У кристалі стільки таких зон, скільки енергетичних валентних рівнів в ізольованому атомі, тобто вісім (див. рис. 3.17). Незважаючи на високу енергетичну щільність рівнів енергії у зонах, ***лише два електрони можуть бути на одному енергетичному рівні***.

Щоб уявити наскільки щільно розташовані енергетичні рівні у зонах, достатньо виконати такий розрахунок: енергетичний розмір заповненої частини валентної зони металів становить у середньому 6 еВ; для зразка металу розміром  $1 \text{ см}^3$  у цьому інтервалі розміщено приблизно  $10^{22}$  електронів. Таким чином, різниця енергій сусідніх рівнів становить  $6 \cdot 10^{-22}$  еВ. Якщо порівняти цю енергію з енергією теплового руху за температури 300 К:  $kBT = = 2,6 \cdot 10^{-3}$  еВ, то виявиться, що в процесі теплового руху електрони прохо-

дять через величезну кількість енергетичних станів: близько  $10^{19}$ . Тому такий *енергетично щільний спектр металів* вважають *квазінеперервним* (майже неперервним). На користь такого уявлення про зонний спектр свідчить і досвід – спектри випромінювання твердих тіл уже не лінійчасті, як у ізольованих атомів, а суцільні.

Як видно з рис. 3.19, *валентна зона* при цьому має  $N$  ( $N$  – атомна щільність) близько розташованих енергетичних рівнів і може вмістити  $2N$  електро-нів відповідно до принципу Паулі.

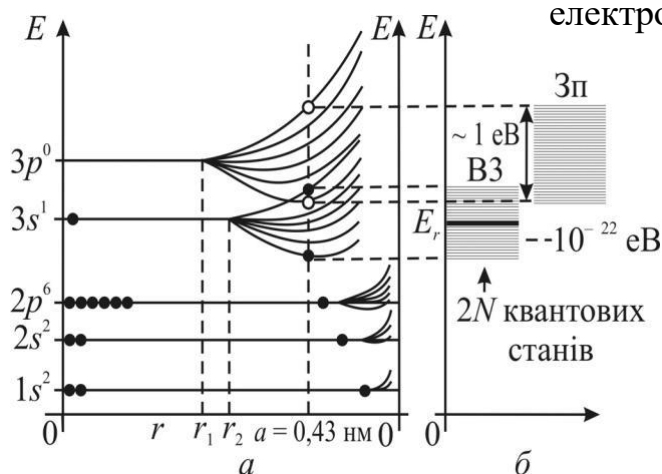


Рис. 3.19. Енергетичні спектри: *а* – окремого атома натрію; *б* – системи  $N$  атомів залежно від відстані між ними; 3П – зона провідності; ВЗ – валентна зона

У випадку натрію  $N = 2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , така сама й концентрація валентних електронів у зоні, але вони займають лише *половину* рівнів у зоні 3s. Крім того, для натрію ширина зон така, що зони 3s і 3p перекривають одна одну. Внаслідок цього деякі електрони із зони 3s у разі збудження можуть переходити і на нижні рівні зони 3p.

Якщо до металу прикласти електричне поле, то валентні елек-

трони можуть змінювати свою енергію, переходячи з одного близько розташованого рівня на інший. Таким чином, крім безладного теплового руху, виникає дрейфовий рух електронів у напрямку проти поля, що й зумовлює виникнення електричного струму.

**Висновки.** 1. Лужний (одновалентний) метал натрій являє собою лише найпростіший, але типовий для металів і інших твердих тіл, випадок *розщеплення* електронних рівнів і утворення *енергетичних зон*.

2. Для металів характерні колективізація валентних електронів і утворення *електронної плазми*.

3. Атоми металів *іонізуються* у процесі утворення твердого тіла *природним шляхом* і залишаються такими навіть за температури, близької до абсолютного нуля.

4. *Енергетичні зони*, що утворилися внаслідок розщеплення валентних *s* і *p* рівнів, *перекриваються* (енергетичних щілин (бар'єрів) між ними немає).

5. Валентні зони металів *наповнені електронами частково*, тому немає ніяких перешкод для їх переходу на вищі енергетичні рівні і дрейфового руху в зовнішньому електричному полі.

6. **Концентрація вільних електронів металу не залежить від температури** і визначається лише атомною щільністю металу та його валентністю.

7. У металах першої і другої перехідних груп є електронні оболонки з непарною кількістю електронів і відповідно не компенсованим спіновим магнітним моментом. Зовнішнім проявом цього є те, що такі метали мають властивості парамагнетиків або феромагнетиків.

### 3.9.3. Ковалентний зв'язок. Напівпровідники

У попередньому розділі було показано, як утворюється зонний енергетичний спектр у твердих тілах із *металевним типом зв'язку*, який характерний для елементів I, II, III груп періодичної системи Менделєєва. *Основними характеристиками* цього типу зв'язку є повна колективізація валентних електронів і суцільна, квазінеперервна, частково заповнена енергетична валентна зона.

Для елементів IV групи – вуглецю, кремнію (силіцій), германію і, за певних обставин, олова – характерним є зовсім інший тип зв'язку – **ковалентний**.

У найпростішому вигляді ковалентний зв'язок реалізовано для молекули водню: два протони охоплені замкненою зв'язуючою орбітою, на якій «обертаються» **два електрони** з протилежно напрямленими спіновими магнітними моментами. На відміну від молекули водню *елементи IV групи* мають по чотири валентні електрони і *утворюють* чотири зв'язуючі орбіти з найближчими атомами. На відміну від металів валентні електрони локалізовані на зв'язуючих орбітах і не можуть змінювати енергії та просторового положення у зовнішньому електричному полі.

Валентні оболонки елементів IV групи мають структуру  $s^2p^2$ , тобто для найбільш стійкої восьмиелектронної конфігурації їм не вистачає чотирьох електронів, і у випадку ковалентного зв'язку вони **частково взаємно доповнюють свої валентні стани**, наближаючи їх конфігурацію до інертних газів.

Ковалентні орбіти «гостро» напрямлені і рівномірно орієнтовані у межах повного тілесного кута. Кут між ними становить близько  $109^\circ$  і саме це зумовлює кристалографічну структуру, характерну для ковалентного зв'язку – *структуру алмазу*, зображену на рис. 3.20.

Може скластися враження, що два електрони, які утворили зв'язуючу орбіту з найближчим атомом, так і залишаються локалізованими лише на цій орбіті і зовсім не стосуються інших орбіт. Але це не так: електрони

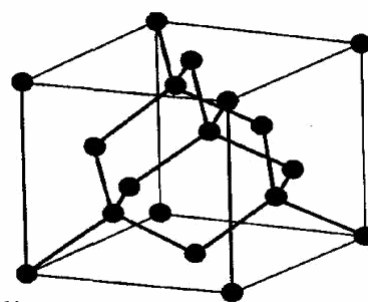


Рис. 3.20. Кристалічна структура типу алмазу (вона ж характерна для кремнію і германію)

тотожні, нерозрізнені елементарні частинки, а біля кожного атома перетинаються чотири зв'язуючі орбіти і саме тут орбіти «обмінюються» електронами. Таким чином, валентні електрони на зв'язуючих орбітах одночасно належать усім атомам кристала. У такій просторово конфігурованій системі валентних електронів не більше двох електронів з однаковою енергією у межах всього об'єму кристала («працює» принцип Паулі).

Кожна пара валентних електронів має «власний» рівень енергії, а всі разом вони утворюють **енергетичну валентну зону**. Але для ковалентного зв'язку це енергетична **зона локалізованих електронів**, а не вільних, як для металів. Тобто вільних електронів у ідеальному (без будь-яких дефектів і енергетичних збуджень) ковалентному напівпровіднику немає.

Розщеплення валентних рівнів у міру наближення атомів і утворення валентної зони у ковалентних напівпровідниках має ряд особливостей. Спочатку, внаслідок суперпозиції  $s$  і  $p$  електронних станів, утворюється спільна зона, яка в разі подальшого зменшення відстані і посилення взаємодії атомів розщеплюється на дві незалежні зони. Розподіл електронних станів і валентних електронів між зо-

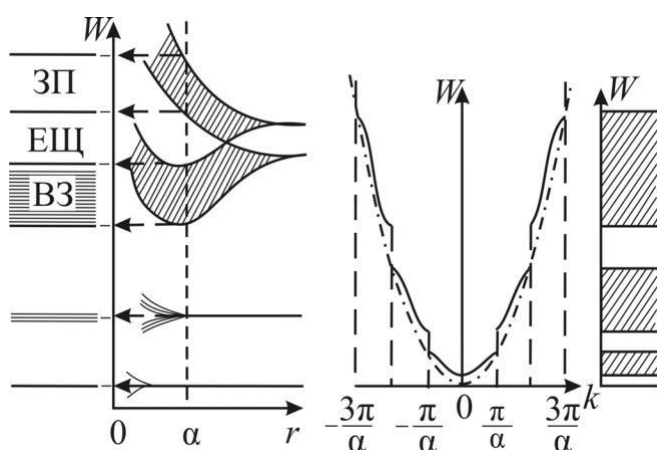


Рис. 3.21. Розщеплення енергетичних рівнів електронів ізольованих атомів у разі зближення атомів й утворення енергетичних зон;

ЗП – зона провідності; ЕЩ – енергетична щілина; ВЗ – валентна зона;  $a$  – постійна кристалічної ґратки;  $W$  – енергія електронів;

$r$  – відстань між атомами

чного погляду **заборонена зона** – це **енергетичний бар'єр**, який відділяє локалізований стан електронів на валентних зв'язках від нелокалізованого вільного стану електронів у зоні провідності.

**Висновки.** 1. На відміну від металевого типу зв'язку ковалентний зв'язок між атомами «вимагає» **локалізації** валентних електронів на зв'язуючих орбітах.

2. Електронні стани валентної зони формуються як суперпозиція, гібридизація  $s$  і  $p$  валентних оболонок атомів.

нами такий, що нижня валентна зона в незбудженому стані повністю наповнена електронами, а верхня, яка відповідає збудженому стану, повністю вільна і називається зоною провідності.

Еволюції зонного спектра у випадку зближення атомів показано на рис. 3.21 для алмазу.

Найважливішим результатом еволюції зонного спектра ковалентних напівпровідників є утворення **забороненої зони**. У цій зоні ідеального кристала немає дозволених електронних станів. З фізичного погляду **заборонена зона** – це **енергетичний бар'єр**, який відділяє локалізований стан електронів на валентних зв'язках від нелокалізованого вільного стану електронів у зоні провідності.



3. За певної відстані між атомами (близько трьох–чотирьох анстремів) **валентна зона розщеплюється на дві зони** з дозволеними електронними станами, розділеними зоною, у межах якої немає дозволених станів (якщо немає дефектів структури).

4. Розподіл валентних електронів між зонами *альтернативний* – «нижня» повністю наповнена електронами і за нею зберігається назва «валентна зона», «верхня» (у не збудженому стані напівпровідника) – *вільна* від електронів і називається *зоною провідності*.

5. Роздільну зону – *енергетичний бар'єр* між локалізованими станами валентних електронів і енергетичними станами у зоні провідності – названо *забороненою зоною* або *енергетичною щільною*.

### 3.9.4. Іонний зв'язок. Діелектрики

У попередніх розділах розглядалися *гомеополярні тверді тіла*, тобто такі, що утворені *атомами одного типу*. Це здебільшого кристали елементів I, II, III, IV груп періодичної системи Менделєєва. За електронними властивостями вони належать до металів і напівпровідників. В електроніці використовують також і *гетерополярні тверді тіла*, тобто такі, що утворені *атомами різного типу*. Слід зазначити, що кількісно гетерополярні тверді тіла (бінарні, потрійні сполуки і т.ін.) набагато перевищують гомеополярні.

Основними типами валентних зв'язків у гетерополярних твердих тілах є **іонний** і комбінований, **іонно-ковалентний**. Для діелектриків основний тип зв'язку – **іонний**. Гетерополярні тверді тіла з **іонно-ковалентним** зв'язком здебільшого мають властивості напівпровідників.

Для іонного зв'язку необхідна наявність позитивно і негативно заряджених іонів. Але ж атоми будь-яких елементів електронейтральні, тому слід розглянути, як саме утворюються іони у бінарних сполуках на прикладі NaCl – типового діелектрика з чисто іонним зв'язком.

Натрій – одновалентний метал, а хлор (галоїд) має сім валентних електронів, тобто один електронний стан вільний. Зважаючи на природну закономірність – намагання утворити найбільш стійку восьмиелектронну валентну оболонку – хлор *повністю перебирає* на себе єдиний валентний *електрон натрію*, і обидва вони втрачають електронейтральність. Але на відміну від ковалентного зв'язку *зв'язуючі орбіти* між іонами натрію і хлору при цьому *не виникають*. Таким чином, *іони* натрію і хлору мають протилежні заряди і **взаємодіють електростатично**, тобто притягуються. Рівноважна відстань між ними встановлюється за умови компенсації сили притягання силою відштовхування внутрішніх електронних оболонок.

Якщо взяти сукупність іонів у цілому, то переважним є притягання, яке й

утримує їх у межах об'єму твердого тіла. Валентні оболонки іона хлору мають конфігурацію інертного газу, яка найбільш стійка і для звільнення валентних електронів потрібна досить значна енергія – приблизно 5 – 6 еВ. В енергетичному спектрі цій енергії відповідає заборонена зона такої ж величини.

Аналогічна ситуація характерна і для інших сполук елементів I і VII груп (умовне позначення  $A^I B^{VII}$ ) та частково для сполук елементів II і VI груп ( $A^{II} B^{VI}$ ).

Звільнення валентних електронів за рахунок теплової енергії (термоіонізації) для діелектриків майже неможливе. Зовнішнім проявом цього є їх дуже високий питомий опір – близько  $10^{15}$  Ом·м. Дрейфовий рух електронів під впливом зовнішнього поля, зважаючи на дуже малу їх кількість, не є визначальним для діелектриків, на відміну від металів та напівпровідників.

Переважний механізм руху іонів і електронів у діелектриках – *коливальний рух* іонів і жорстко зв'язаних з ними електронів. Здебільшого *діелектрик електронеутральний*. Під впливом зовнішнього електричного поля рівноважні стани іонів і електронів зміщуються і *електронеутральність* діелектрика порушується – *діелектрик поляризується*, тобто *поляризація* наведена, *індукована* зовнішнім полем (поляризація – це розділення зарядів). Поляризацію можна зумовити не лише полем, але й іншими зовнішніми факторами: деформацією, зміною температури, освітленням і т.ін.

«Відповідь» діелектрика на зовнішні фактори залежить від природи атомів та їх просторового розташування. Як приклад, можна навести *п'єзоефект*: унаслідок механічної деформації на поверхні деяких діелектриків виникає електричний заряд і відповідне йому електричне поле; у разі прикладання електричного до таких діелектриків вони деформуються. Такі діелектрики належать до класу *п'єзоелектриків*.

Ще одна властивість деяких діелектриків – *спонтанна* без впливу зовнішнього поля *поляризація*. У цьому випадку нерівноважне просторове положення іонів фіксовано внутрішнім полем – іони створюють поле, а поле утримує їх у нерівноважному стані, одночасно запобігаючи їх тепловим коливанням. Це клас *сегнетоелектриків*. За формальними зовнішніми проявами сегнетоелектрики *подібні до феромагнетиків*.

**Висновки.** 1. Для гетерополярних твердих тіл типу  $A^I B^{VII}$  та  $A^{II} B^{VI}$  характерним є *іонний зв'язок*.

2. Розподіл валентних електронів між атомами нерівномірний – атоми металу повністю втрачають свої валентні електрони, «передаючи» їх у валентні оболонки атомів шостої або сьомої групи для побудови восьми електронних оболонок.

3. Позитивні й негативні іони у гетерополярних структурах взаємодіють **електростатично**. Альтернативою силам притягання є електростатичне відштовхування внутрішніх електронних оболонок атомів.

4. Енергія, яку отримують валентні електрони від теплових коливань атомів, недостатня для термоіонізації валентних оболонок атомів у випадку іонного зв'язку. В усьому діапазоні температур існування діелектрика як твердого тіла валентні **електрони залишаються локалізованими**.

5. Для електроніки діелектрики цікаві не здатністю проводити постійний струм, а зовсім іншими властивостями, передусім поляризаційними ефектами.

6. Поляризований стан діелектрика зумовлено дуже малою кількістю вільних електронів, які неодмінно нейтралізували б нерівноважний заряд.

### 3.9.5. Варіанти енергетичних спектрів

Залежно від розташування енергетичних зон, як показано на рис. 3.22, усі тверді тіла за електронними властивостями розподіляються на **діелектрики** – із забороненою зоною 3 – 6 еВ, **напівпровідники**, із забороненою зоною 0,1 – 3 еВ, напівметали із забороненою зоною 0,1 – еВ і на **метали**, у

яких зона провідності перекривається валентною зоною, а забороненої зони взагалі немає.

Класифікація твердих тіл відповідно до забороненої зони значною мірою умовна. Наприклад, алмаз має заборонену зону 5,2 еВ,

але за всіма властивостями вільних електронів – це типовий напівпровідник. Водночас деякі діелектрики мають заборонену зону близько 3 еВ, але не мають властивостей напівпровідників.

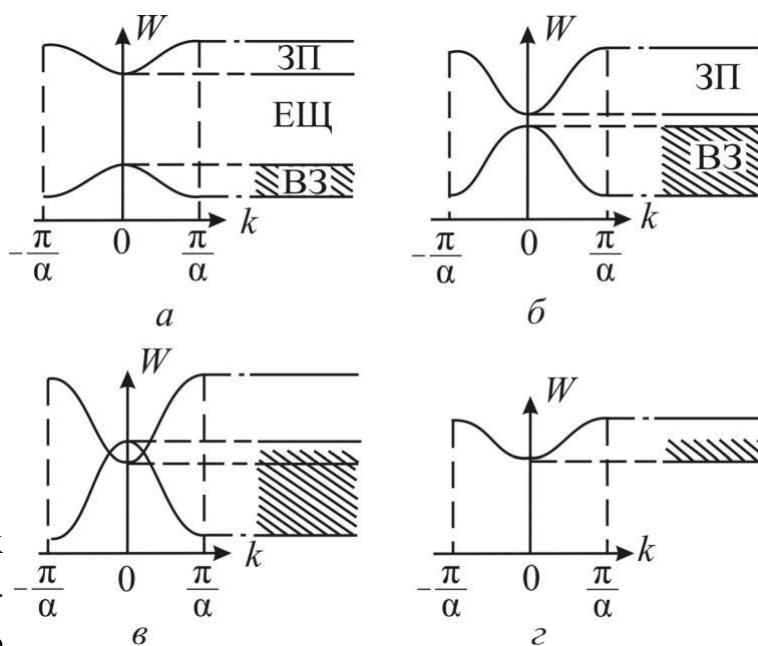


Рис. 3.22. Порівняння енергетичних зон діелектрика (а), напівпровідника (б),

напівметалу (в) й металу (з): ЗП – зона провідності; ВЗ – валентна зона;

ЕЩ – енергетична щілина

## 3.10. Особливості напівпровідників

### 3.10.1. Електронні хвилі у періодичній структурі

У кристалічних напівпровідниках атомна просторова структура має *да-лекий порядок*, тобто положення окремих атомів або групи атомів *періодично повторюється* у межах об'єму кристала. Відповідно і *потенціальне поле* періодично *відтворює своє значення на відстані, кратній періоду структури*. Компактний запис цього положення має такий вигляд:  $U(r) = U(r + na)$ , де  $a$  – період структури;  $n$  – ціле число. Для найпростішого випадку – ланцюжка однакових атомів – період  $a$  збігається з відстанню між атомами.

Хвильові функції вільних електронів «відчувають на собі» періодичність потенціального поля – вони стають плоскими хвилями, амплітуда яких модульована з періодом потенціалу (хвилі Блоха). Можливі *мінімальна довжина* електронної *хвилі* –  $2a$ , а *максимальна* –  $2L$ , де  $L$  – лінійна довжина ланцюжка атомів. Таким чином, довжина електронних хвиль становить  $2a \leq \lambda \leq 2L$ . Найважливішим фактом є те, що *довжина* електронних *хвиль* у кристалі *дискретна*, тобто може змінюватися лише кратно  $2a$ . Дискретність хвиль означає, що і *хвильовий вектор*  $k = 2\pi / \lambda$ , і *імпульс*  $p = h / \lambda$  також дискретні. Основний *діапазон* значень *хвильового вектора* у періодичній структурі:  $-\pi / a \leq k \leq +\pi / a$ . Знаками « $\rightarrow$ » та « $+$ » ураховують можливість існування двох однакових хвиль, що рухаються зустрічно.

Якщо розширювати основний діапазон додаванням зліва і справа відрізків  $\pi / a$ , нових значень  $k$  не отримаємо, оскільки їх уже враховано в основному діапазоні. Через це основний діапазон значень хвильового вектора  $-\pi / a \leq k \leq +\pi / a$  названо *зведеною зоною хвильових векторів*.

У тривимірному просторі зведена зона займає певний об'єм, але, на відміну реального фізичного простору, простір хвильових векторів та імпульсів має *розмірність оберненої довжини*. Такий простір називають *оберненою ґраткою*. Геометрична конфігурація зведеної зони і всієї оберненої ґратки однозначно визначається структурою *прямої ґратки*, у якій визначено просторове положення атомів напівпровідника. Таким чином, геометричні *властивості хвильових векторів і імпульсів визначають конфігурацією оберненої ґратки*.

Кількість значень хвильового вектора у межах зведеної зони визначається кількістю атомів і їх валентністю, тобто кожний валентний стан кожного атома вносить одне дозволене значення хвильового вектора. Для напівпровідників IV групи це буде  $4N$ , що дорівнює  $\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Енергія електронів у дозволених зонах – функція їх хвильових векторів та

імпульсів. Якщо врахувати дискретність хвильових векторів і імпульсів, величезну кількість дозволених станів можна стверджувати, що *енергія електро-нів – однозначна, квазінеперервна функція хвильових векторів і імпульсів.*

Електронний енергетичний спектр кристалів, тобто розподіл електро-нів за енергіями в дозволених зонах зазвичай описують у просторі імпульсів – в оберненій гратці. Закон дисперсії  $E(\mathbf{p})$  для вільних електронів у дозволених енергетичних зонах кристала відрізняється від закону залежності  $E(\mathbf{p})$  для електронів, що рухаються у вакуумі. Для *вільних* електронів у вакуумі функція  $E(\mathbf{p})$  є простою параболічною функцією модуля імпульсу:  $E(\mathbf{p}) = p^2/2m$ , де  $m$  – маса електрона. *Умови вакууму – це коли немає силових полів, які можуть прискорювати або гальмувати електрони.* Таким умовам відповідає незалежне від координат потенціальне поле  $U(\mathbf{r}) = \text{const}$ .

### 3.10.2. Наближення ефективної маси

На відміну від вакууму *потенціальне поле* кристалічних твердих тіл *градієнтне*, тобто залежне від координат  $U(\mathbf{r})$ , і на електрони діють силові поля у міжатомному просторі.

Силові поля міжатомного простору за певних умов можуть як прискорювати електрони, так і гальмувати їх. Проявом цього ефекту є те, що прискорення електронів у зовнішньому електричному полі буває або більшим, або меншим від прискорення, яке б мав електрон, рухаючись у вакуумі. Відповідно до другого закону Ньютона у вакуумі прискорення в електричному полі  $\mathbf{a}_{\text{вак}} = -e\mathbf{E}/m$ , де  $\mathbf{a}$  – прискорення;  $\mathbf{E}$  – напруженість електричного поля. У кристалі:  $\mathbf{a}_{\text{кр}} = (\mathbf{F}_{\text{вн}} - e\mathbf{E})/m$ . Оскільки внутрішнє поле  $\mathbf{F}_{\text{вн}}$  визначається природою атомів і структурою напівпровідника, а  $\mathbf{E}$  – зовнішній параметр, різницю прискорень можна пояснити впливом  $\mathbf{F}_{\text{вн}}$  на інертні властивості електронів у кристалах.

Інертні властивості електрона характеризуються значенням його маси, але визначення  $\mathbf{F}_{\text{вн}}$  – досить складне завдання, тому *різницю прискорень* як наслідок впливу внутрішнього поля наближено *компенсують заміною дійсної маси  $m$  на ефективну масу  $m^*$*  (ефективна маса – це інертна маса електрона, який рухається у потенціальному полі кристала). Така заміна маси не потребує точного визначення  $U(\mathbf{r})$  і  $\mathbf{F}_{\text{вн}}$ , більше того  $U(\mathbf{r}) \approx \text{const}$  і відповідно  $\mathbf{F}_{\text{вн}} \approx 0$ .

Звичайно ж, це дуже спрощене пояснення заміни дійсної маси електронів ефективною. Властивості ефективної маси дуже незвичні – вона може бути від’ємною, залежати від напрямку руху в кристалі, бути як меншою, так і більшою від дійсної маси електрона. Незважаючи на це, *ефективна маса повинна мати фундаментальну властивість маси – залишатися не-*

*змінною у процесі руху. Це визначальний критерій допустимості використання наближення ефективної маси. Більш глибокий аналіз заміни дійсної маси ефективною виходить за межі цього посібника.*

### **3.10.3. Динамічні властивості електронів**

У наближенні ефективної маси рівняння руху електронів у кристалі за формальними ознаками збігається з другим законом Ньютона  $\mathbf{a}_{\text{кр}} = -e\mathbf{E}/m^*$  (знак « $-$ » означає, що електрони рухаються проти поля), і це дозволяє стверджувати, що у кристалі за певних умов *електрони мають динамічні властивості електронів у вакуумі, але з іншою інертною масою.*

Визначивши прискорення, можна розрахувати дрейфову швидкість  $v_{\text{д}}$  електронів, але для цього *необхідно знати час, протягом якого поле прискорює електрони.* Потреба визначати час дії поля може здатися дивною вимогою, адже зовнішнє поле може діяти протягом будь-якого часу, без обмежень. Внутрішні **динамічні процеси** у напівпровідниках *супроводжуються не лише прискоренням і збільшенням кінетичної енергії електронів, але і втратами, розсіюванням* отриманої від зовнішнього поля енергії. У процесі розсіювання *енергія електронів, отримана від зовнішнього поля, передається коливанням атомів, що супроводжується виділенням теплової енергії (джоулевого тепла) і підвищенням температури провідника за наявності електричного струму.* Якби не було розсіювання електронів, то їх дрейфова швидкість і кінетична енергія зростали б необмежено, що у кінцевому підсумку призвело б до руйнування провідника. Детальний аналіз механізму розсіювання виходить за межі цього посібника.

Час, протягом якого поле прискорює електрони, називається *часом вільного руху* і позначається грецькою літерою  $\tau$ . По закінченні часу  $\tau$  електрони *повністю втрачають набуту енергію* і починається новий період прискорення. Щоб визначити середню дрейфову швидкість, треба помножити прискорення на час  $\tau$ :  $\mathbf{u}_{\text{д}} = - (e\tau/m^*)\mathbf{E} = -\mu\mathbf{E}$ . Із наведеного розрахунку видно, що *дрейфова швидкість прямо пропорційна напруженості електричного поля.* Коефіцієнт пропорційності позначають літерою  $\mu$  і називають **мобільністю** або **рухливістю**.

За фізичним змістом *мобільність – це дрейфова швидкість в електричному полі 1 В/см.* Наприклад, мобільність електронів у кремнії  $\mu_n = 1450 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , тобто дрейфова швидкість електронів  $v_{\text{дн}} = 1450 \text{ см/с}$  в електричному полі 1 В/см.

Електричний струм – напрямлений рух заряджених частинок під дією електричного поля. *Густина дрейфового потоку електронів – це добуток*

концентрації електронів  $n$  на  $v_{д.п.}$ , який визначає кількість електронів, що перетинають одиницю площі за одиницю часу. Кожен електрон «несе в со-бі» негативний заряд  $e$ . Густина струму  $j = env_{д.п.} = en\mu E$  прямо пропорційна напруженості електричного поля – це закон Ома. Коефіцієнт пропорційності  $\sigma = en\mu$  називається питомою провідністю. За фізичним змістом **питома провідність  $\sigma$**  – це *густина струму в електричному полі 1 В/м або 1 В/см.*

Класифікація твердих тіл за величиною їх електропровідності визначає напівпровідники як речовини, *питомий опір* яких має *проміжне значення* між діелектриками і металами, а також, і це найважливіше, *питомий опір зменшується зі збільшенням температури.*

**Висновки.** 1. Кристалічна структура твердих тіл характеризується періодично впорядкованим розташуванням атомів або груп атомів.

2. Потенціальне поле кристала періодичне і відтворюється на відстані, кратній періоду структури:  $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + n\mathbf{a})$ .

3. Довжина електронних хвиль у періодичній структурі дискретна і становить  $2a \leq \lambda \leq 2L$  для ланцюжка атомів довжиною  $L$ .

4. Дискретність хвиль означає, що і хвильовий вектор  $k = 2\pi/\lambda$ , і імпульс  $p = h/\lambda$  також дискретні. Основний діапазон значень хвильового вектора – зведена зона значень  $k$  у періодичній структурі:  $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$ .

5. Простір хвильових векторів та імпульсів має розмірність оберненої довжини і називається оберненою ґраткою.

6. Геометричні властивості хвильових векторів та імпульсів визначають конфігурацією оберненої ґратки.

7. Енергія електронів у кристалі – однозначна періодична квазінеперервна функція хвильових векторів та імпульсів.

8. Силкові поля міжатомного простору можуть незалежно від наявності зовнішнього електричного поля як прискорювати електрони, так і гальмувати їх, тобто змінювати їх інертні властивості.

9. Наслідки впливу внутрішнього поля на інертні властивості електронів у кристалі наближено компенсують заміною дійсної маси електрона ефективною масою.

10. Час, протягом якого зовнішнє поле прискорює електрони, обмежений процесами розсіювання їх енергії і називається часом вільного руху.

11. Дрейфова швидкість прямо пропорційна напруженості зовнішнього електричного поля. Коефіцієнт пропорційності називається мобільністю або рухливістю електронів.

12. За фізичним змістом мобільність (рухливість) – середня дрейфова швидкість у полі одиничної напруженості.