

Зонная модель строения твёрдого тела

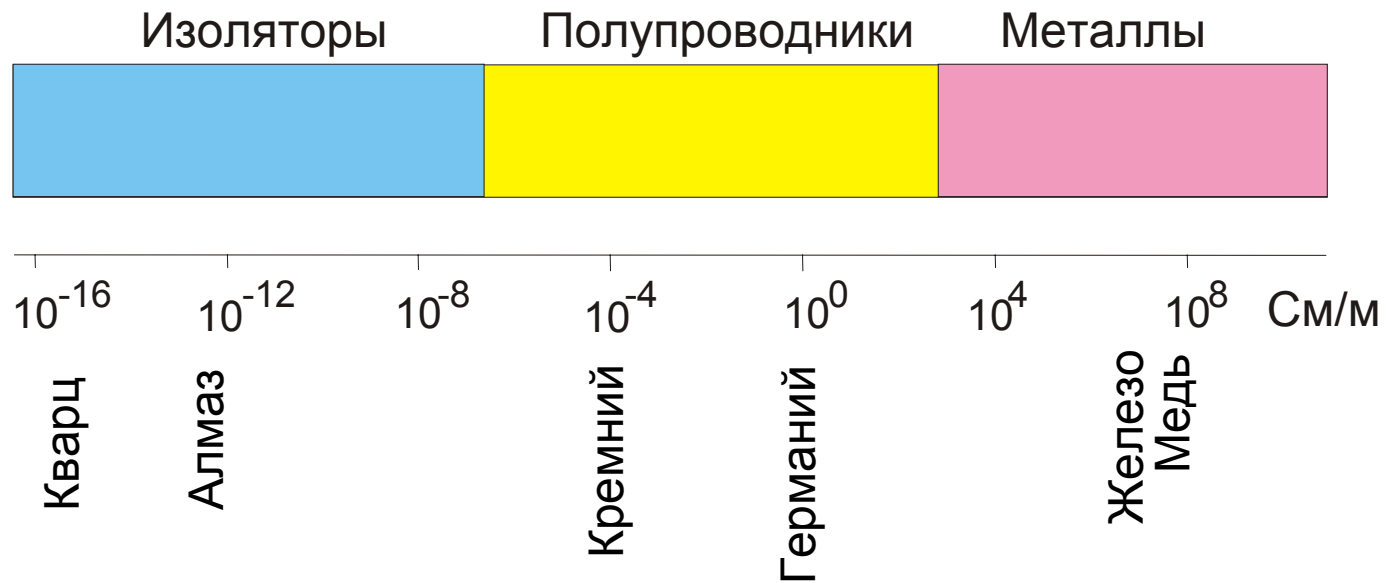
Лекция 22

Зонная структура

Зонная структура дает картину электронного строения твердого тела, позволяющую интерпретировать экспериментальные данные и делать прогнозы:

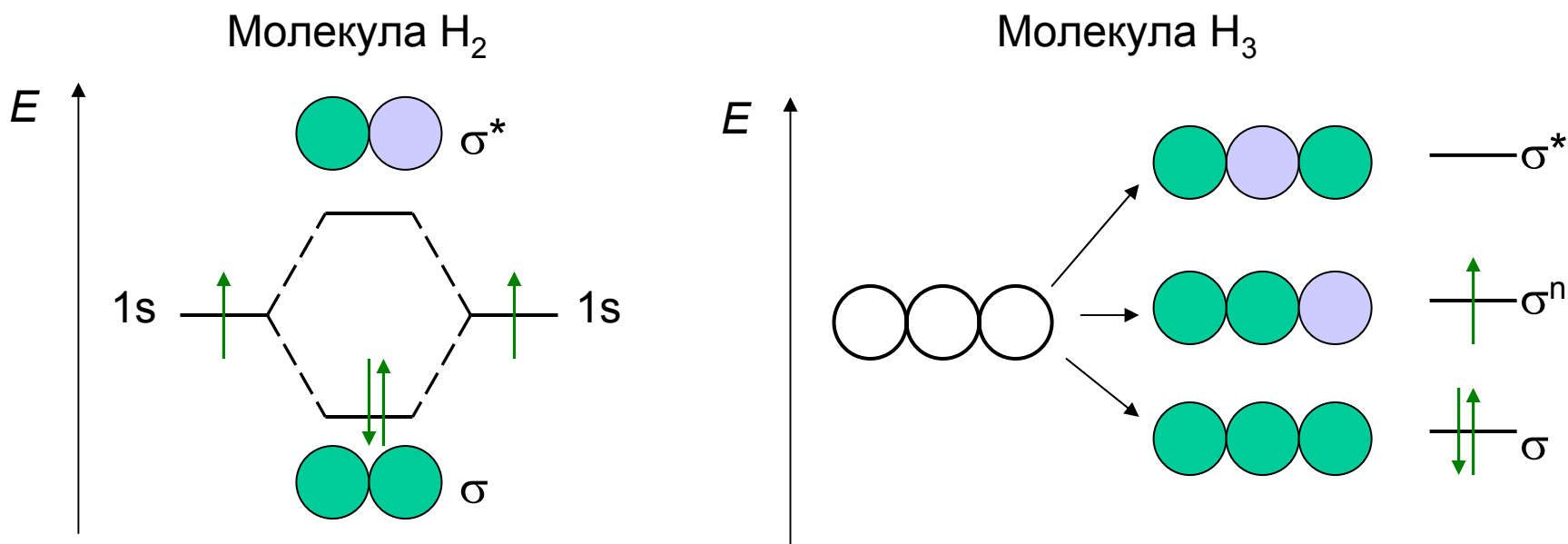
- Почему алмаз диэлектрик, а натрий металл?
- Почему проводимость кремния увеличивается при нагревании, а серебра уменьшается?
- Станет ли водород металлом при низких температурах и высоких давлениях?

Шкала проводимости



МО молекул H_2 и H_3

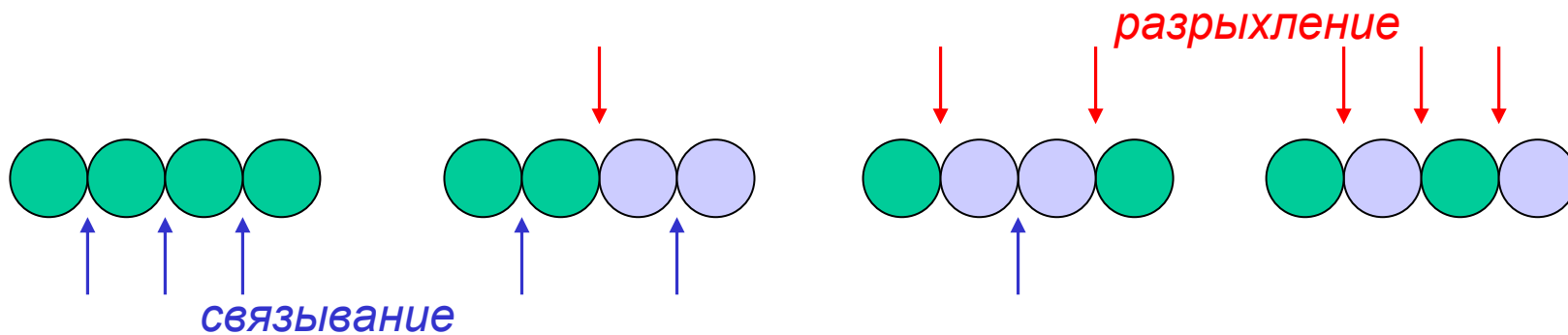
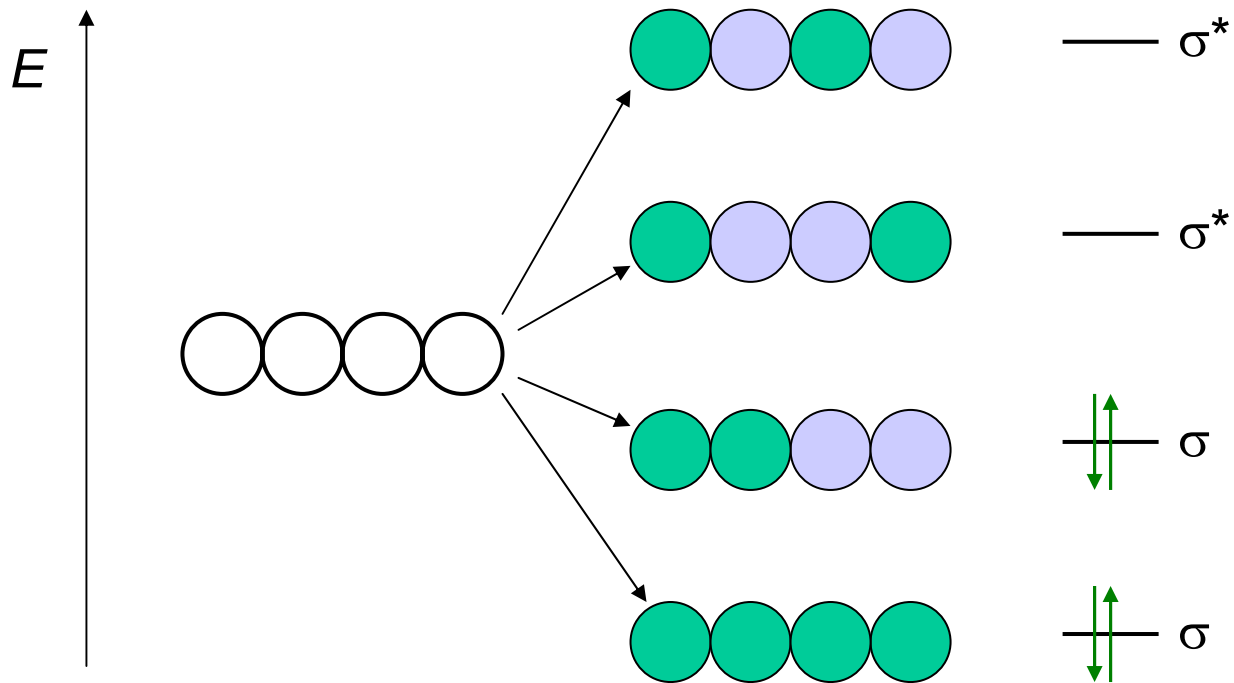
От атомных орбиталей к молекулярным орбиталям,
от молекулярных орбиталей к «кристаллическим орбиталям»



МО = ЛКАО

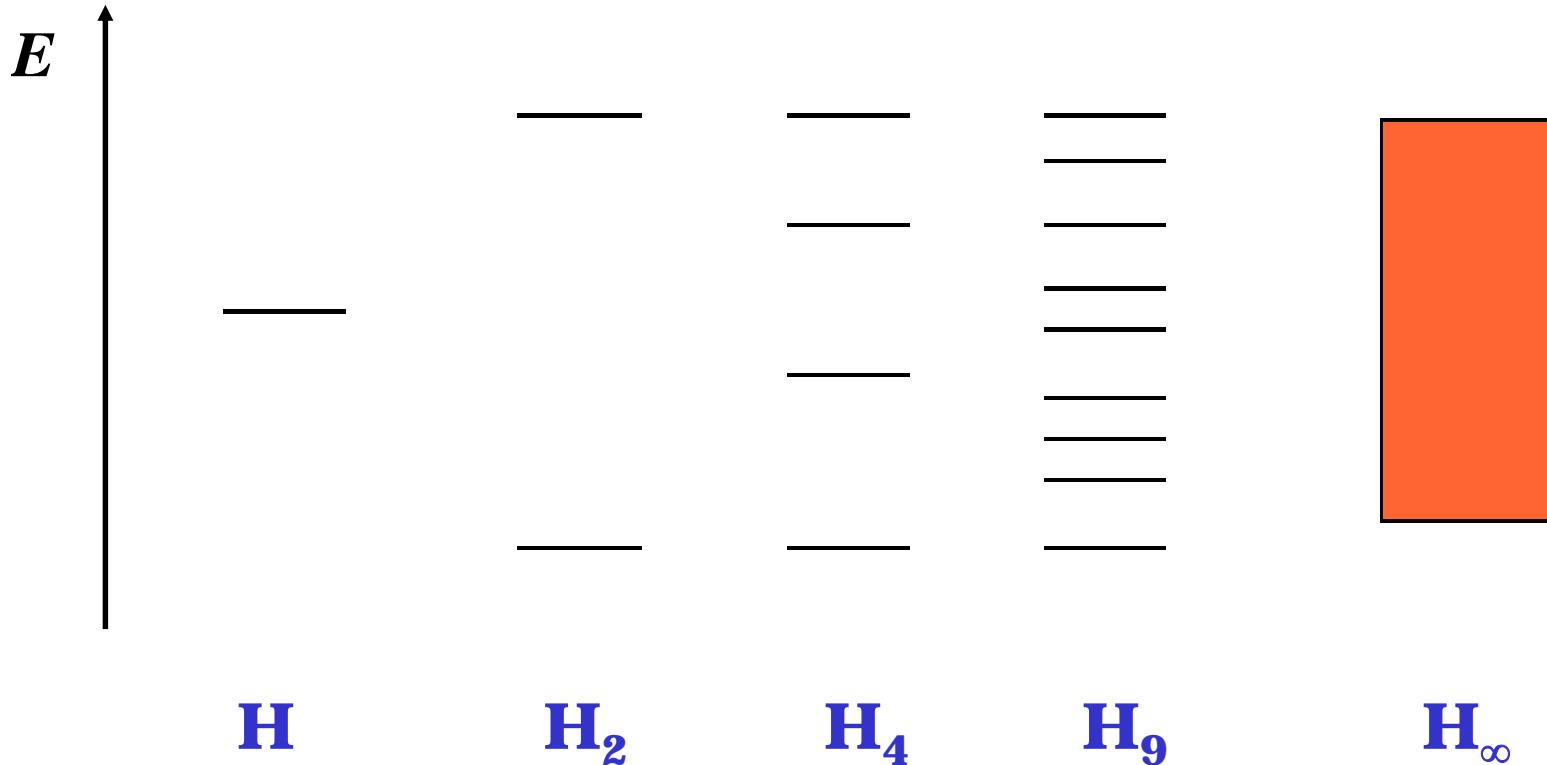
Принимают участие только s-орбитали

Линейная молекула H_4



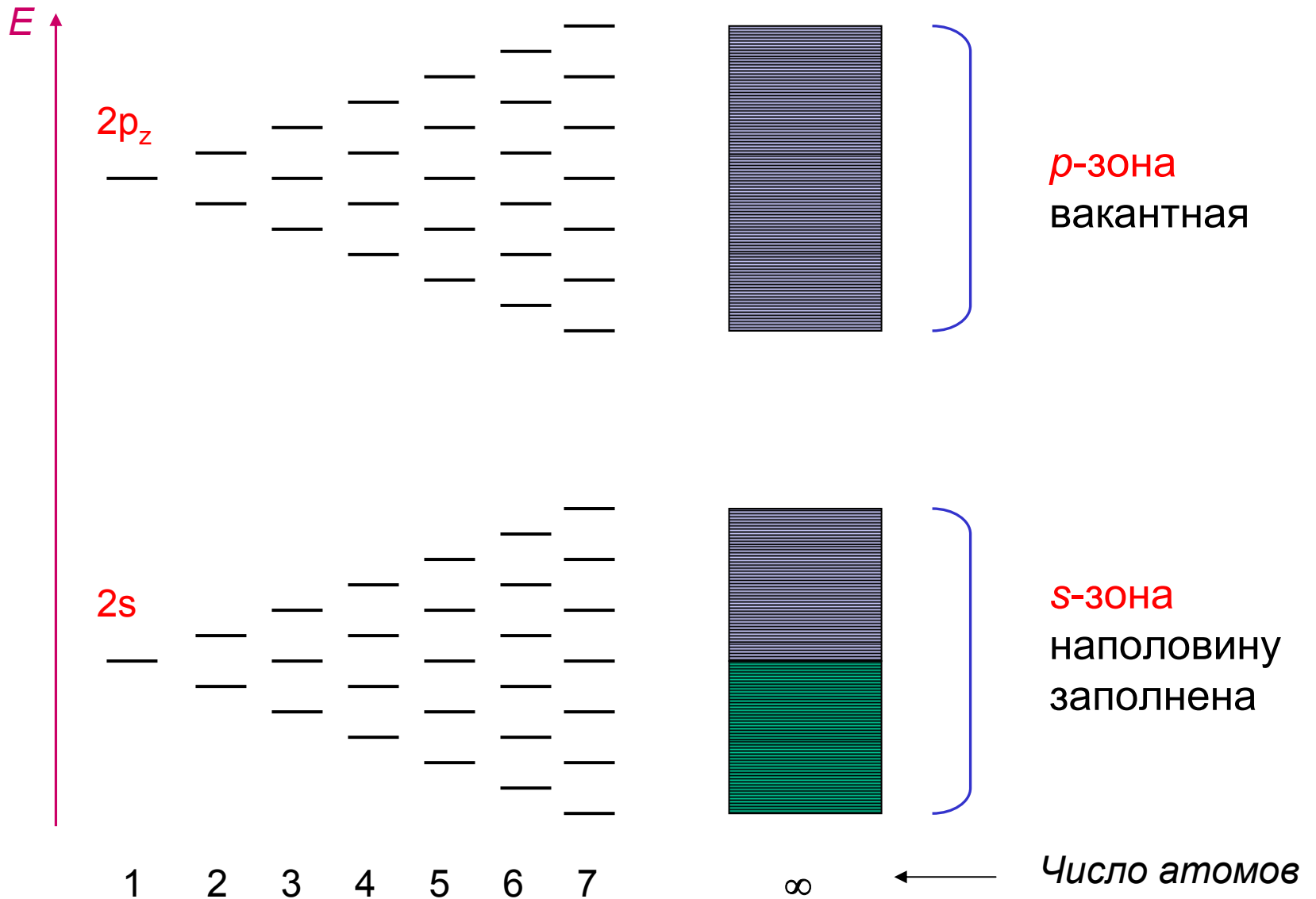
Образование зон

Для случая линейной молекулы водорода

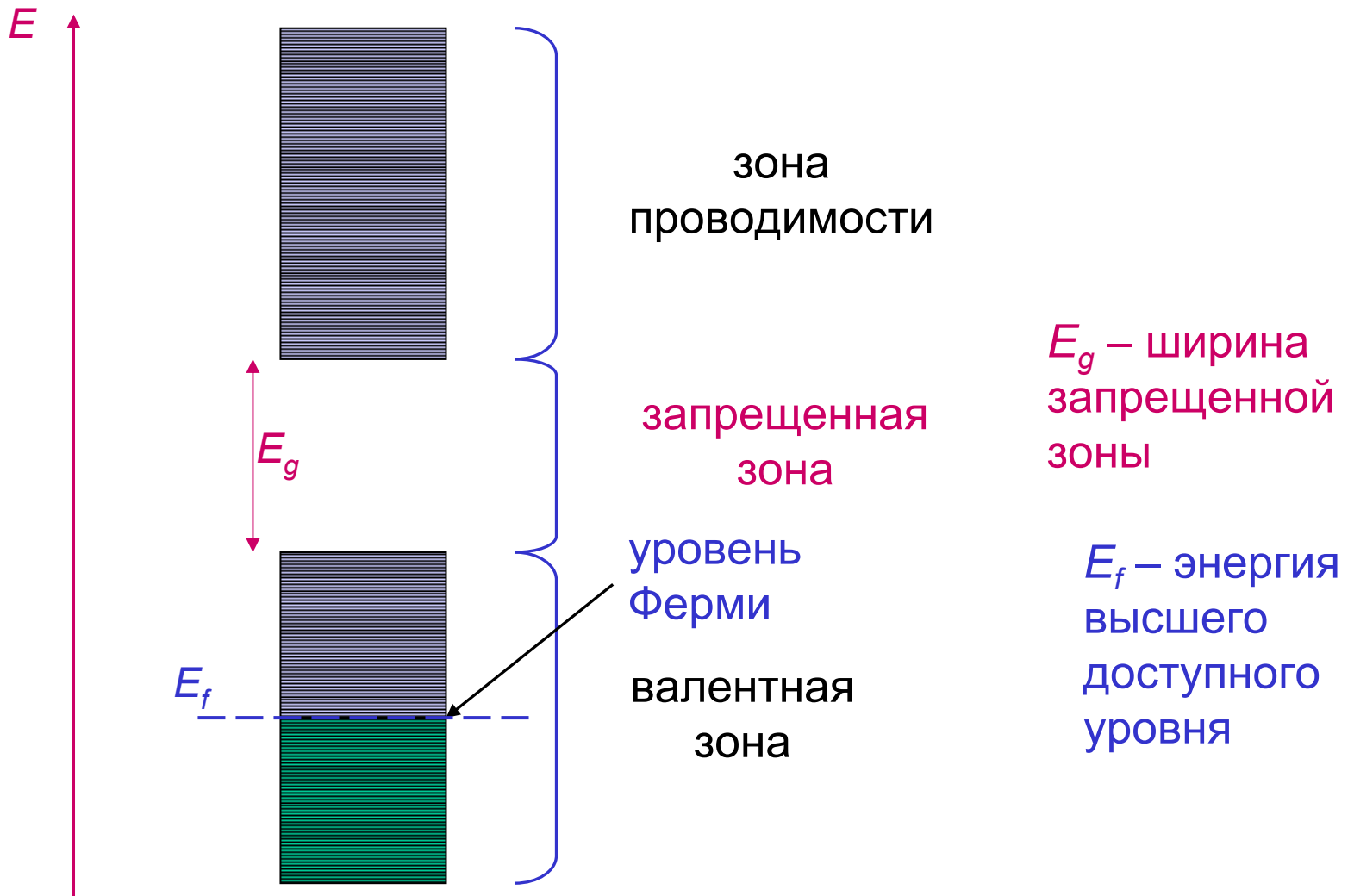


Кристаллические орбитали есть линейная комбинация атомных орбиталей во всей протяженности кристалла

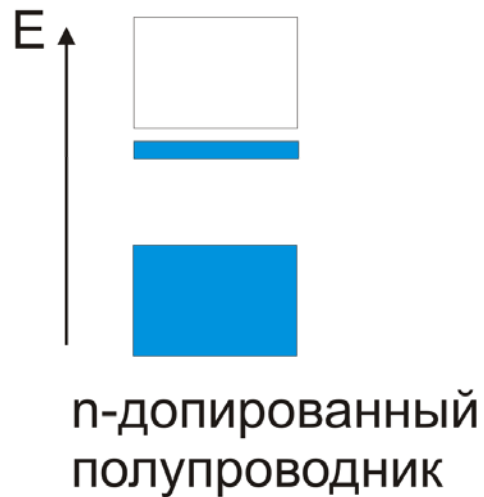
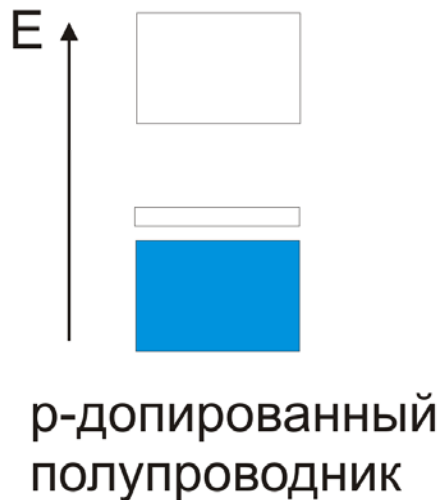
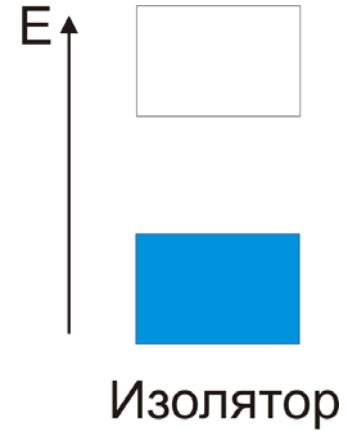
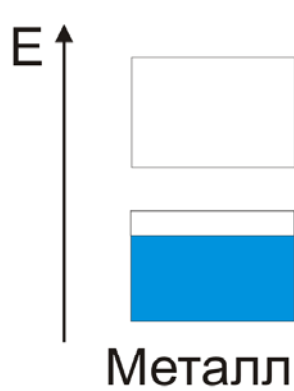
Зонная структура лития: формирование



Зонная структура лития: анализ

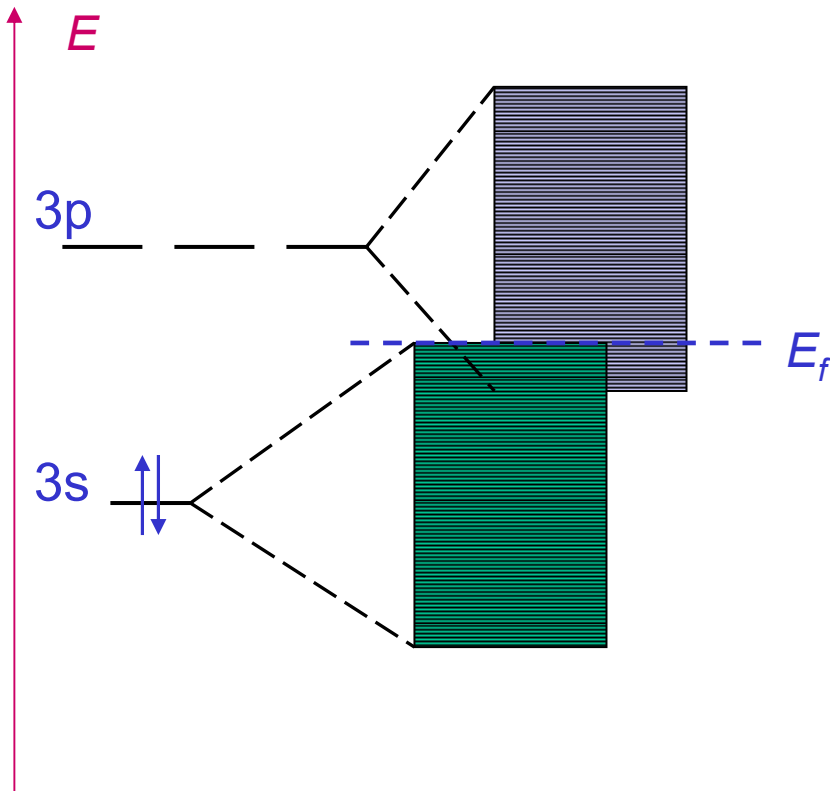


Металлы, полупроводники и изоляторы

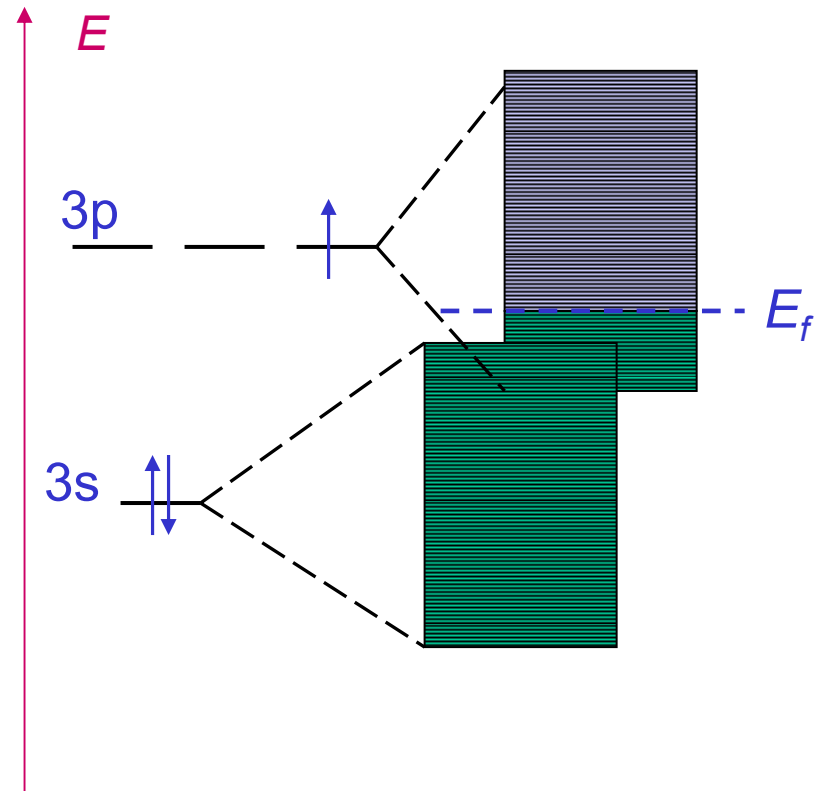


Зонные структуры магния и алюминия

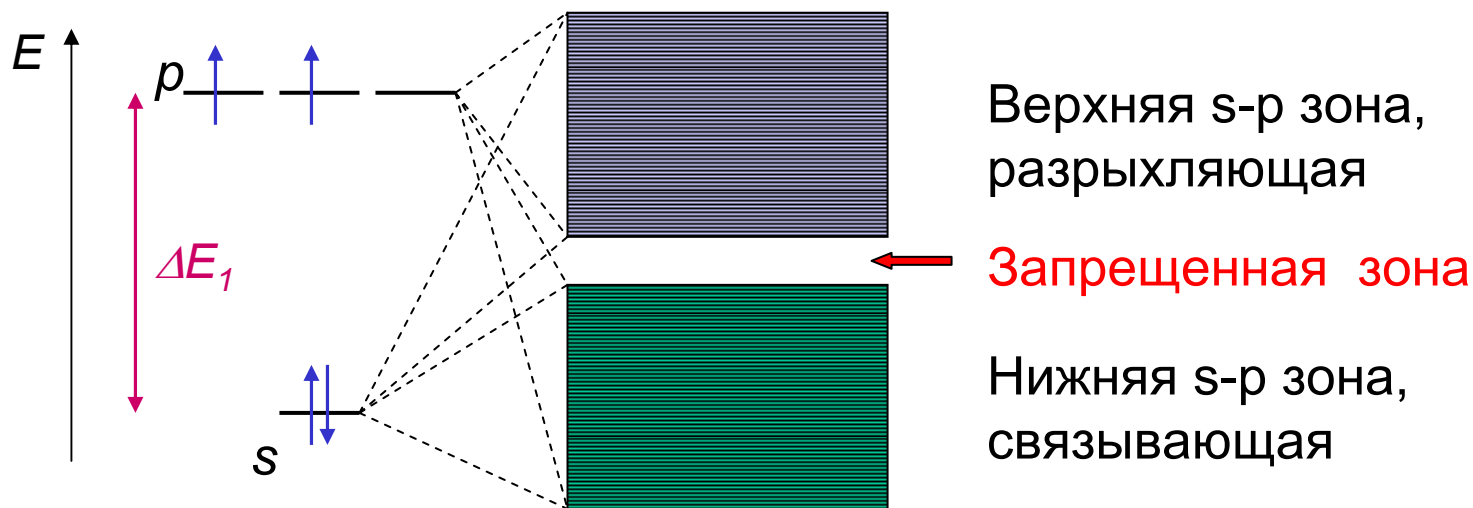
Mg



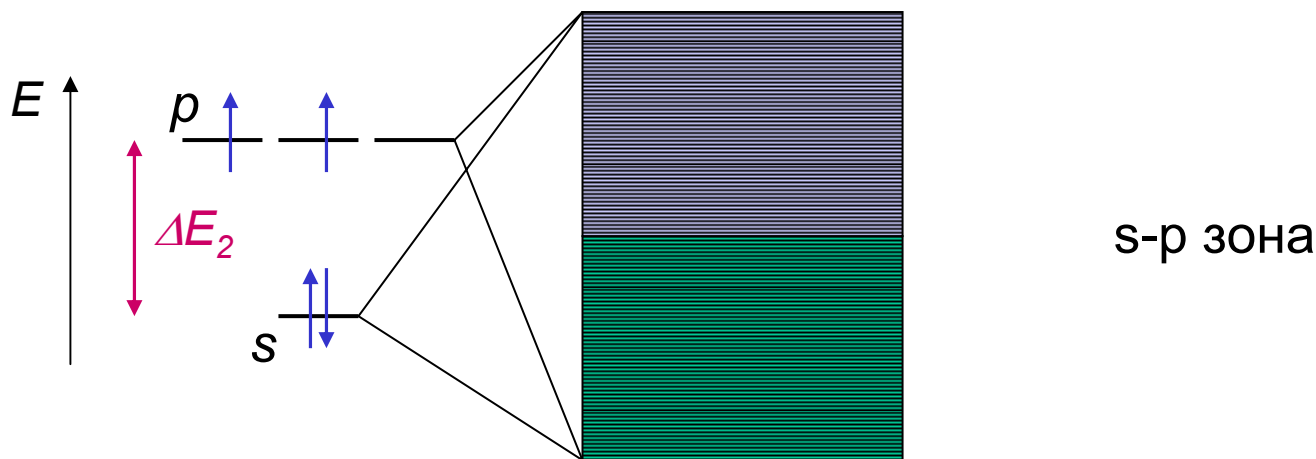
Al



Элементы подгруппы углерода



$$\Delta E_1 > \Delta E_2$$

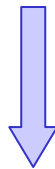


Элементы подгруппы углерода

Элемент	E_g (эВ)	Тип материала
C (алмаз)	6.0	изолятор
Si	1.1	полупроводник
Ge	0.7	полупроводник
Sn (серое олово)	0.1	полупроводник
Sn (белое олово)	0	металл
Pb	0	металл

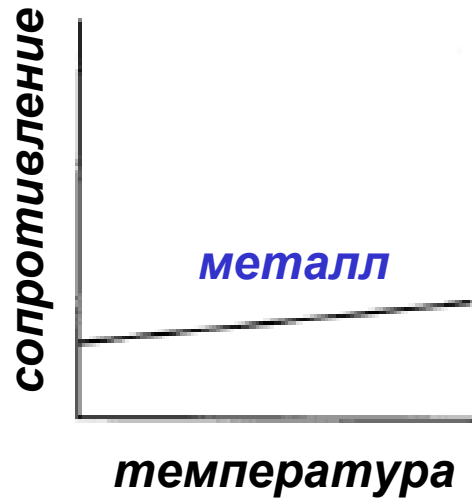
Металлы, полупроводники и изоляторы

1. В ряду ПС слева направо увеличивается разница между энергиями s- и p-орбиталей
2. В группе ПС сверху вниз уменьшается разница между энергиями s- и p-орбиталей
3. Энергия s-орбиталей валентного уровня и энергия d-орбиталей предыдущего уровня очень близки



1. Все неметаллы стремятся группироваться в верхнем правом углу ПС
2. Все переходные элементы – металлы

Сопротивление как функция температуры



1. Сопротивление металлов увеличивается при нагревании – подвижность носителей уменьшается под действием вибраций решетки
2. Сопротивление полупроводников уменьшается при нагревании – большее число носителей может перейти в зону проводимости

Полупроводники и изоляторы

Типичные
изоляторы

E_g (эВ)

LiCl	9.5
NaCl	8.5
KCl	8.5
NaBr	7.5
KBr	7.5
BN (куб.)	6.4
C (алмаз)	6.0
AlN	5.8
KI	5.7

Типичные

E_g (эВ)

полупроводники

ZnS	3.8
ZnO	3.4
AlP	3.0
CdO	2.3
CdTe	1.5
GaAs	1.4
Si	1.1
Ge	0.7
PbTe	0.3

Основные характеристики неметаллов

1. Молекулярные, слоистые или цепочечные структуры с малыми к.ч.
2. Плохо проводят электричество, $d\sigma/dT > 0$
3. Обладают малой эластичностью и большой хрупкостью
4. Имеют высокие значения электроотрицательности, больше потенциалы ионизации
5. Легко образуют анионы, реагируя с металлами
6. Не выделяют водород из кислот
7. Образуют ковалентные оксиды, обычно с кислотными свойствами
8. Образуют молекулярные фториды
9. Образуют молекулярные гидриды, обладающие восстановительными свойствами

Металлы

Сопротивление металлов (Ом·м) · 10⁻⁸

Ag	1.6	Fe	9.7
Cu	1.7	Sn	12.8
Au	2.3	Pb	20.6
Al	2.7	U	29
Mg	4.4	Zr	41
W	5.5	Mn	44
Zn	5.9	Ti	55
Co	6.2	La	59
Ni	6.8	Ce	78

Особенности металлов

1. Имеют симметричные кристаллические решетки с высокими к.ч.
2. Склонны к полиморфизму
3. Образуют сплавы и интерметаллидные соединения

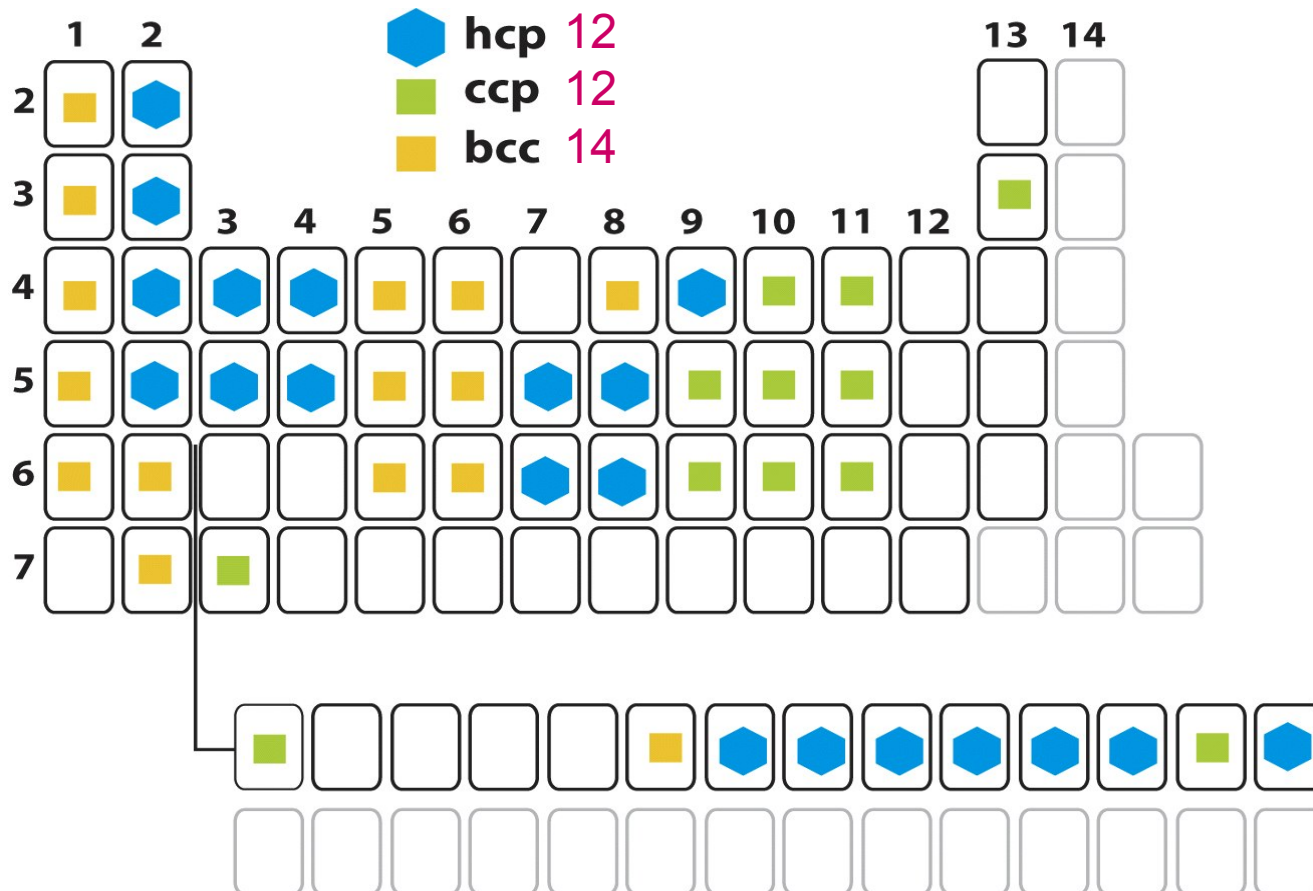
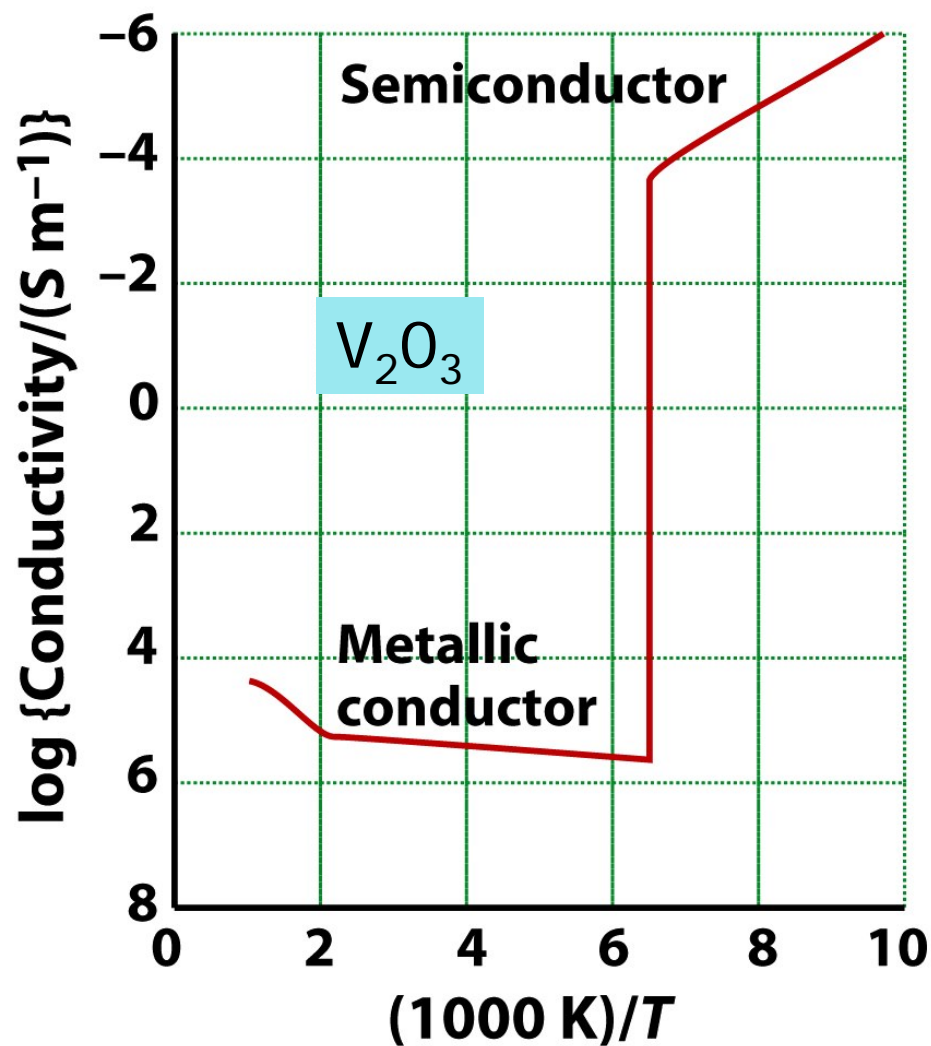


Figure 3-19
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Переход металл-полупроводник



Металл при
 $T > 150 \text{ K}$

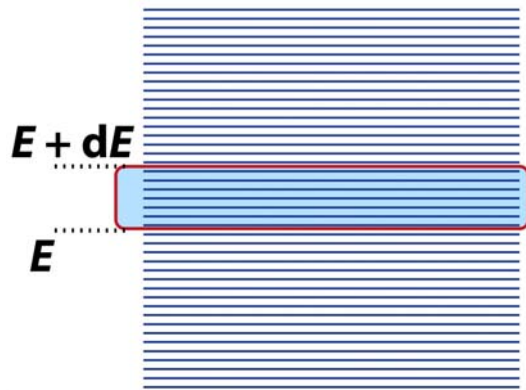
Полупроводник
при $T < 150 \text{ K}$

Figure 23-21

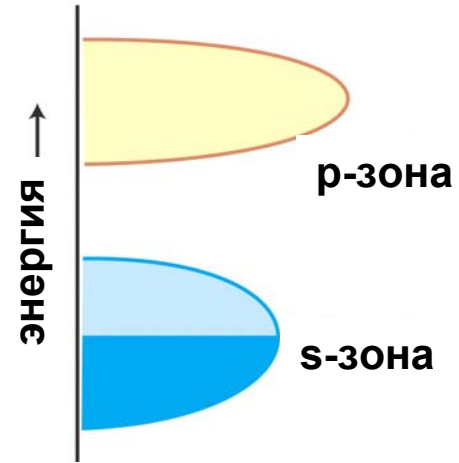
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

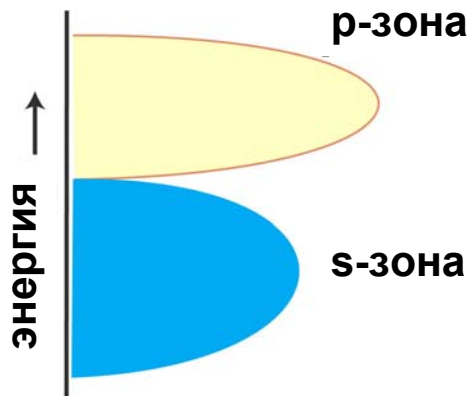
Плотность состояния



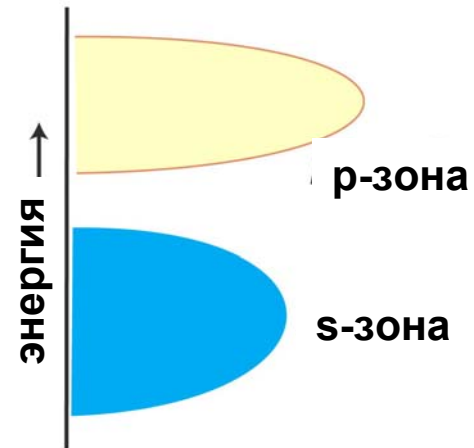
Плотность состояния (ПС, DOS)



металл



вырожденный
полупроводник



полупроводник

p-n Переход

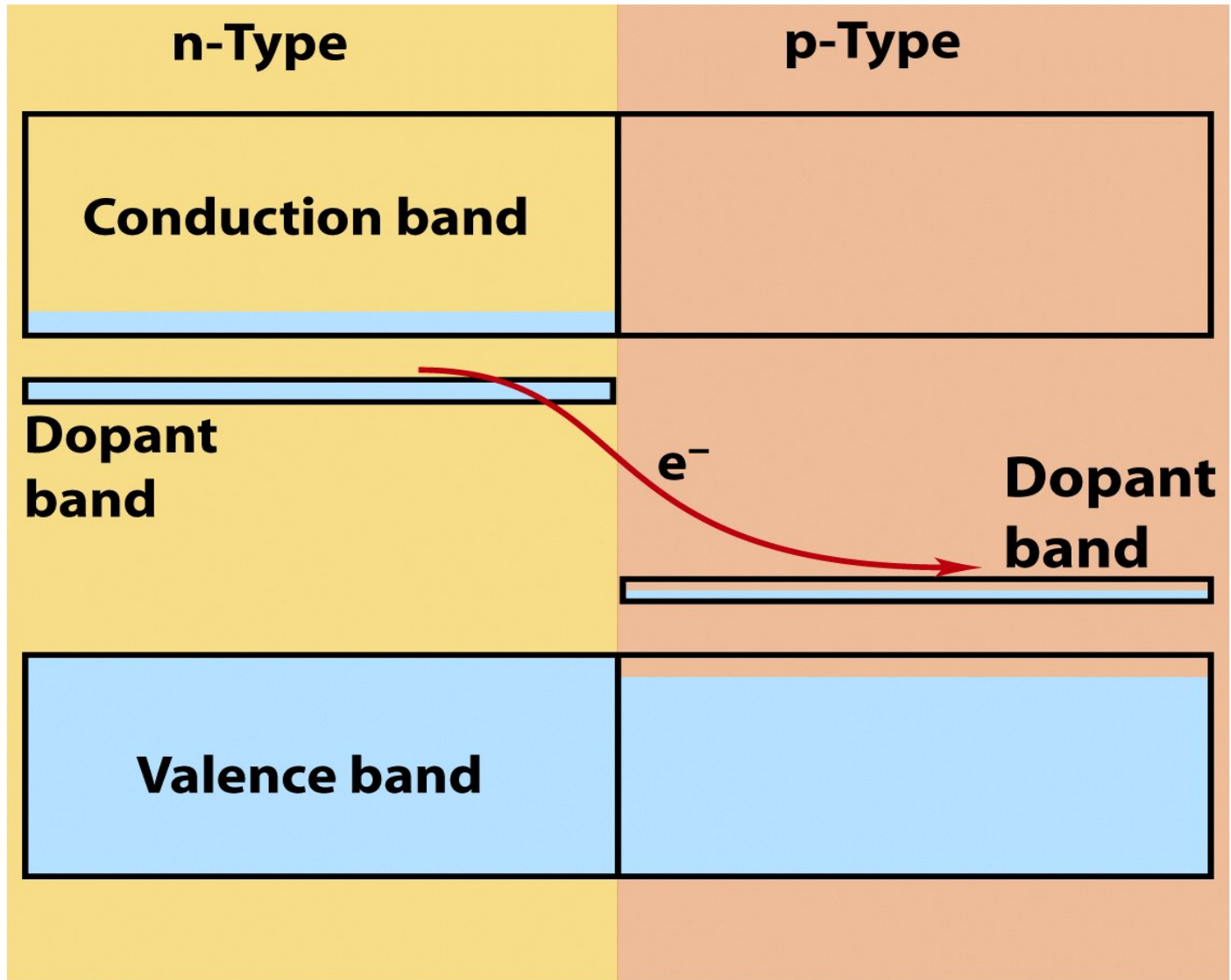


Figure B23-7

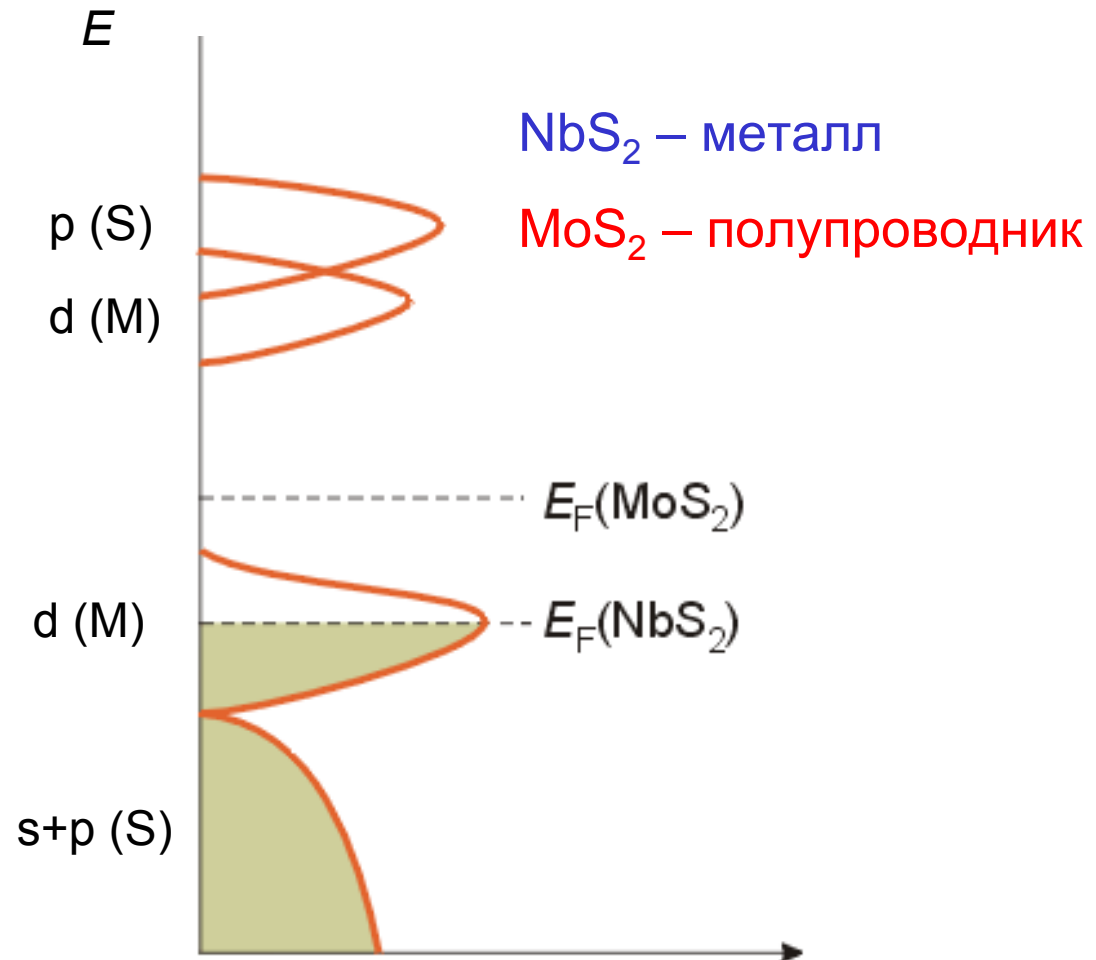
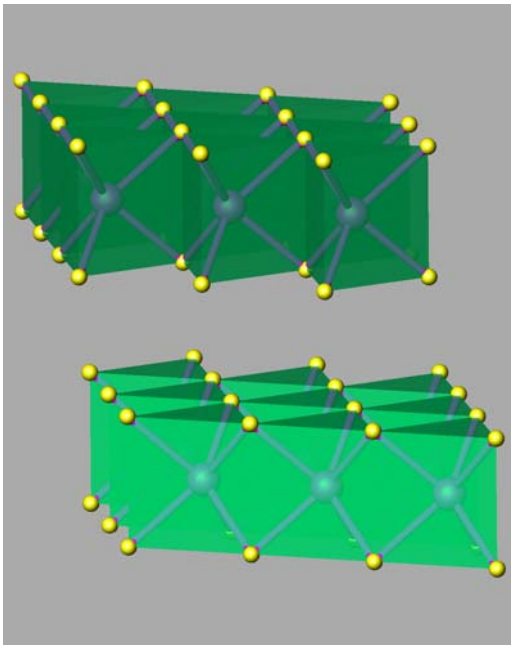
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

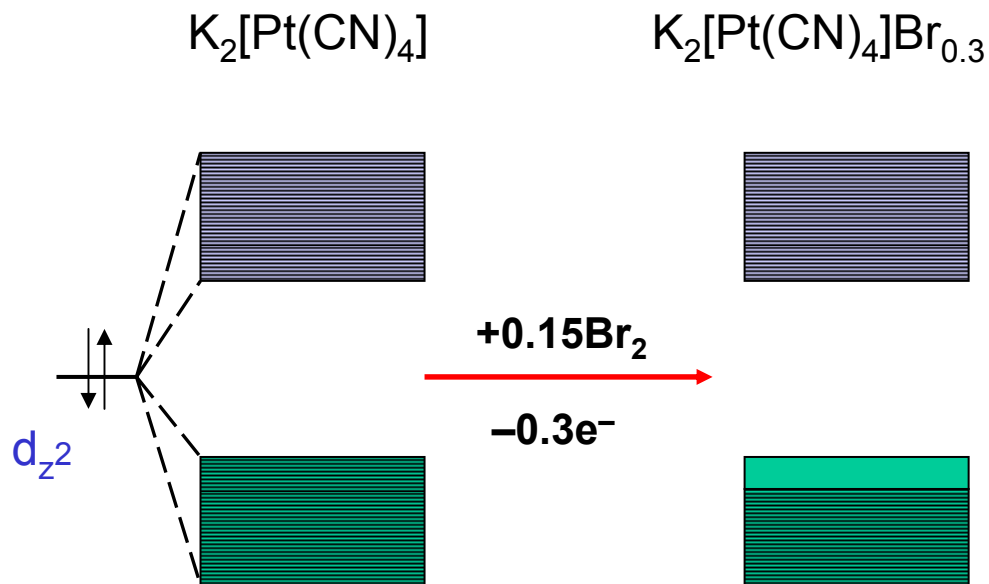
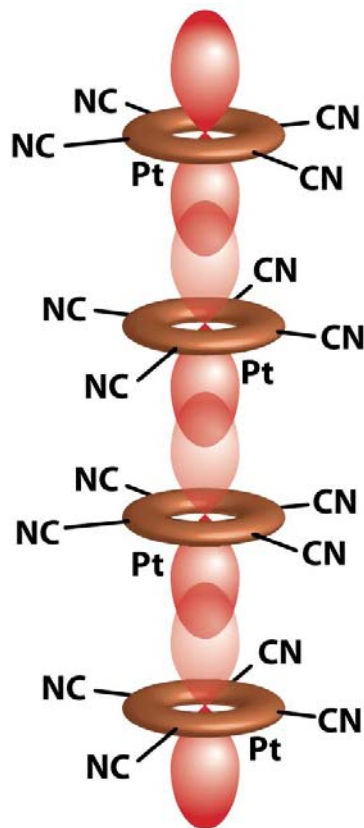
Основные понятия

1. Кристаллические орбитали
2. Зоны: валентная, проводимости, запрещенная
3. Уровень Ферми
4. Металл, изолятор
5. Полупроводник собственный и допированный
6. Проводимость n- и p-типа
7. Плотность состояния

Двумерные системы



Изменение свойств



Диэлектрик

Одномерный
проводник



Профессор Т. Фесслер (T. Fässler) и его ученики из Технического Университета Мюнхена