

ЩЕЛЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ (ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА) *Band gap (Band theory of solids)*

«Открывайте все двери, всюду ходите, но входите в эту маленькую дверь в комнату я Вам запрещаю, и запрещаю так строго, что, если Вам случится открыть туда дверь, Вы можете всего ждать от моего гнева».

Шарль Перро. «Синяя борода»



Вид Колизея изнутри. Туристические группы похожи на атомы с экскурсоводом-ядром в центре, а отдельно гуляющие люди – на свободные электроны в твердом теле

Давайте задумаемся о том, как устроены твердые тела. Например, что представляет собой кусок металла? Конечно, Вы знаете, что он образован из упорядоченных в пространстве атомов этого металла, которые в целом нейтральны и состоят из положительно заряженных атомных ядер и отрицательно заряженных электронов. В изолированных друг от друга атомах электроны занимают вокруг ядра строго определенные энергетические уровни, между которыми они перемещаются, поглощая или излучая энергию и обуславливая тем самым дискретный энергетический спектр атома. А что произойдет со спектром, если атомы сблизить и образовать из них некоторую структуру – будут ли электроны помнить, к какому ядру они раньше относились?

Представьте себе, что Вы экскурсовод и во время экскурсии оказались с большой группой туристов на людной и шумной площади перед

очень популярным памятником архитектуры. Вы находитесь среди огромного числа других экскурсионных групп и спешащих куда-то прохожих – в общем, среди большой толпы народа. Чем дальше от Вас стоят туристы Вашей группы, тем сложнее Вам следить за тем, чтобы они не отставали, и тем больше вероятность того, что это все-таки произойдет. Если кто-то из них упустит Вас из виду, увлекшись фотографированием очередного памятника, то потом, перепутав, может примкнуть к другой экскурсионной группе, а обнаружив ошибку, будет блуждать от одной группы к другой. Вот так происходит и с электронами в твердом теле – чем дальше в атоме электрон располагается от ядра, тем слабее он с ним связан электростатическими взаимодействиями. Поэтому при образовании упорядоченной структуры твердого тела часть наиболее удаленных от ядра электронов может при определенных условиях обобществляться. В металлах это происходит уже в невозбужденном состоянии электронов, в результате чего металлическую решетку часто рассматривают как положительно заряженный остов, в узлах которого находятся окруженные внутренними электронами ядра (это скопившиеся на площади туристические группы из рассмотренного выше примера), а междоузлия заполнены свободным электронным газом (блуждающие потерявшие туристов).

В общем случае твердое тело представляет собой ансамбль отдельных атомов, химическая связь между которыми объединяет их в кристаллическую решетку. Если твердое тело состоит из N одинаковых атомов, то на одно и то же «энергетическое место» претендует сразу N энергетических уровней (по одному от каждого атома) –

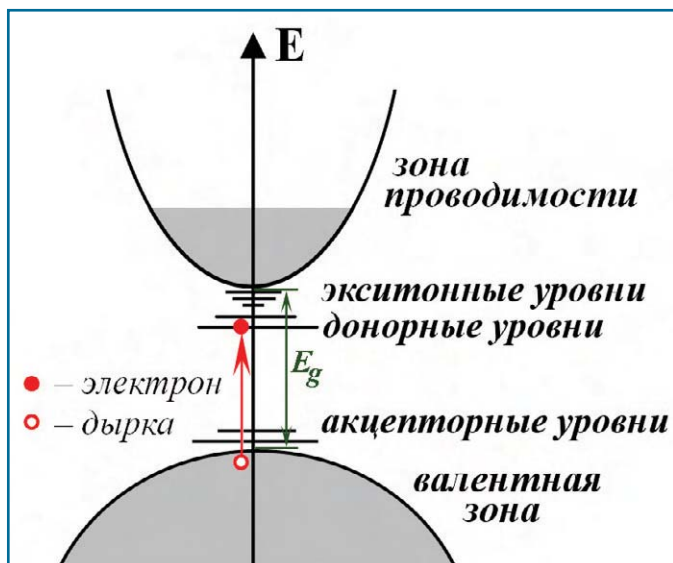


Рис. 1. Модель зонной структуры твердого тела

такая ситуация получила название N-кратного вырождения. Избавиться от подобной «толчи» помогает электрическое поле ядер или остовов атомов, снимающее это вырождение. Дискретные моноэнергетические уровни атомов, составляющие твердое тело, расщепляются в энергетические зоны — некоторые интервалы энергии, которым соответствуют разрешенные электронные состояния (рис. 1). Разрешенные энергетические зоны разделяются запрещенными зонами (энергетическими щелями), т.е. областями энергий, где нет разрешенных состояний электронов. Наиболее важна запрещенная зона, отделяющая валентную зону (высшая заполненная электронами зона) от зоны проводимости (низшая незаполненная зона), т.к. ее ширина (E_g) определяет электрические и оптические свойства материалов. Вещества с $E_g > 3$ эВ принято относить к диэлектрикам, с $E_g < 3$ эВ к полупроводникам. Если же валентная зона и зона проводимости перекрываются, то свободные электроны даже в невозбужденном состоянии могут находиться в зоне проводимости. Такая ситуация реализуется в металлах, имеющих высокую электропроводность. В случае непроводников, находящихся в невозбужденном стационарном состоянии (при $T = 0$ К), все электроны строго локализованы вокруг определенных ядер, поэтому зона проводи-

мости остается пустой. Однако если валентные электроны получают избыток энергии (например, при облучении вещества светом), они могут «перепрыгнуть» через запрещенную зону и оказаться в зоне проводимости, став свободными, но оставив за собой в валентной зоне вакантное место — дырку — с положительным элементарным зарядом.

Тем не менее, часто возникает ситуация, когда электрон поглотил квант света, но его энергии оказалось недостаточно, чтобы перейти в зону проводимости. Если же в полупроводнике или диэлектрике есть какое-то количество атомов примеси, они обеспечивают дополнительные уровни энергии (рис. 1), за которые электрон может зацепиться и остаться в запрещенной зоне, причем положение этих уровней определяется природой примеси: электрон-донорные примеси создают дополнительные уровни под «дном» зоны проводимости, а электрон-акцепторные — над «потолком» валентной зоны. Кроме того, в полупроводниках может реализоваться состояние, связанное с образованием электрондырочной пары (*экситона*). В объемном веществе экситонные состояния оказываются менее устойчивыми, чем в нанокристаллах полупроводников, где они во многом определяют оптические свойства материала.

Электронная структура нанокристаллических материалов представляет собой промежуточное состояние между зонной структурой твердого тела и энергетическими уровнями отдельного атома (см. *Квантово-размерный эффект*). При уменьшении размера частицы происходит смещение и квантование энергетических зон ввиду пространственного ограничения электронной плотности поверхностью частицы, что приводит к значительному изменению оптических характеристик материала, а оптическими свойствами оказывается возможно управлять, просто изменяя размер частицы. Наличие же фиксированной энергетической щели предопределяет оптические, электрические и, в ряде случаев, магнитные свойства наноматериалов.

Литература:

1. Вест А. Химия твердого тела: Теория и приложения. М.: Мир, 1988. Т. 2. С. 61–68.
2. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука. С. 88–124.