

Zonska teorija kristala. Kvantna teorija provodljivosti metala.

Zonska teorija kristala

U atomskoj fizici je bio razmatran slučaj pojedinačnog atoma i njegovih energetske nivoa (orbite) u njegovom elektronskom omotaču.

Ta slika je prilično jednostavna i prikazana je na (sl. 1. a.). U zonskoj teoriji kristala razmatra se skup velikog broja bliskih atoma koji su čvrsto vezani u čvorovima kristalne rešetke. To dovodi do ujedinjavanja svih (recimo) prvih orbita svih atoma koji grade kristalnu rešetku u zonu sačinjenu od ogromnog broja jako bliskih energijskih nivoa – zona prvih orbita. Na isti način su stvorene zone drugih, trećih... orbita. Zadnji, delimično popunjeni energetske nivoi pojedinačnih atoma tzv. valentni nivoi se ujedinjuju u valentnu zonu. Iznad nje postoji još samo jedna zona, a to je zona sastavljena od energijskih nivoa u kojima se elektroni mogu naći kada su u međuatomskom prostoru – provodna zona (sl. 1. b.).

Između energijskih zona, koje se mogu popunjavati elektronima, nalaze se zabranjene zone. Zabranjena zona obuhvata sve one vrednosti energije koje elektroni ne mogu imati. Treba stalno imati na umu da ova zabrana nije prostornog već energetskeg karaktera.

Širina i dozvoljenih i zabranjenih zona (za elektrone) je od nekoliko do desetak eV-a. Prosečan razmak susednih energijskih podnivoa u istoj zoni je obično manji od 10^{-20} eV.

Od posebnog značaja su valentna i provodna zona, pa se zato zonalni model najčešće prikazuje sa samo te dve zone. Sa ΔW_g je označena širina zabranjene zone koja se nalazi između valentne i provodne zone.

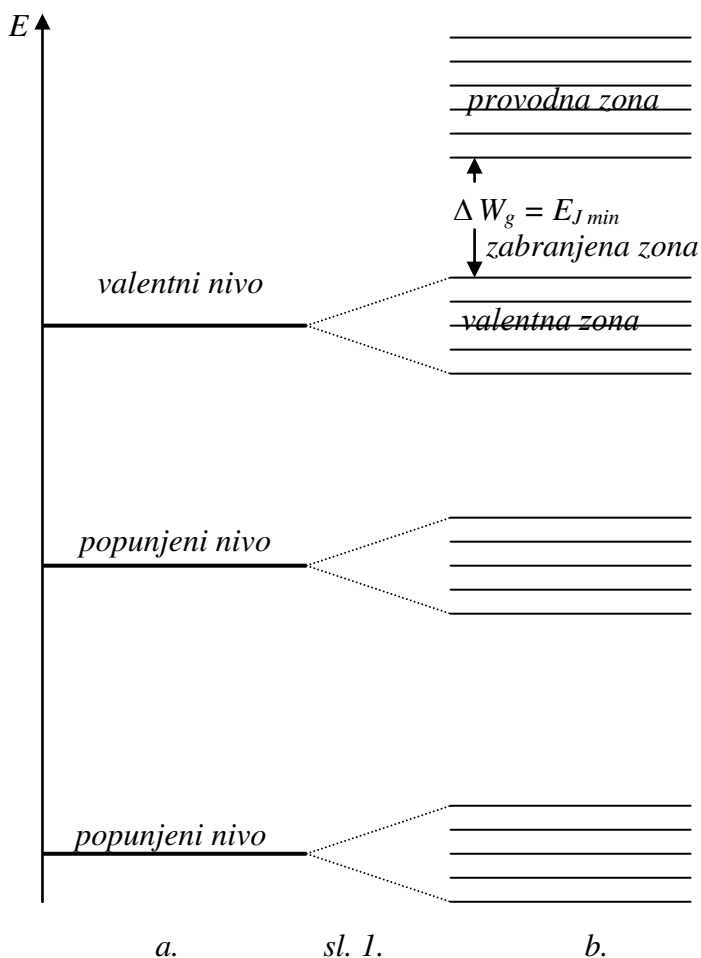
Kako je valentni nivo u pojedinačnim atomima samo delimično popunjen (osim kod inertnih gasova), i valentna zona kristala je samo delimično popunjena elektronima.

U provodnoj zoni tj. u međuatomskom prostoru se nalaze samo oni elektroni koji su jonizovani. Da bi napustili svoje atome elektroni moraju da savladaju zabranjenu zonu između valentne i provodne zone, tj. da dobiju energiju veću od širine zabranjene zone – obično od zagrevanja kristala ili od elektromagnetnih talasa kojima je taj kristal osvetljen. Na taj način ΔW_g je minimalna energija koja je potrebna za jonizaciju, tj. za prelazak elektrona iz valentne u provodnu zonu, tj. za prelazak elektrona iz vezanog u slobodno stanje. Energija jonizacije mora biti veća od ΔW_g ako se elektron nalazi na nekom od nižih podnivoa valentne zone, ili još veća ako je u nekoj od nižih – popunjenih zona.

Širina zabranjene zone je različita za različite materijale:

- kod provodnika tj. metala $\Delta W_g \approx 0,1\text{eV}$
- kod poluprovodnika $\Delta W_g \approx 1\text{eV}$ i
- kod izolatora $\Delta W_g \approx 10\text{eV}$.

Kako je energija fotona svetlosti od 1,656 eV do 3,185 eV, dovoljno je da metal bude osvetljen pa da se u provodnoj zoni metala nađe ogroman broj elektrona – što je i objašnjenje dobre provodljivosti metala. Može se primetiti da je za jonizaciju u metalima dovoljna i energija fotona infracrvenog (toplotnog) zračenja.



Kod poluprovodnika je broj elektrona u provodnoj zoni značajno manji nego u metalima – zbog oko 10 puta veće energije potrebne za jonizaciju.

Kod izolatora elektroni u običnim uslovima (sobna temperatura, osvetljenost) ne mogu dobiti dovoljno energije za prelazak u provodnu zonu, pa ih tamo praktično i nema. Međutim, ako bi izolator bio izložen nekom visokoenergetskom zračenju kao što su tvrde ultraljubičasti ili X – zraci (čija energija fotona nadmašuje vrednost $\Delta W_g \approx 10\text{eV} - a$) i izolator postaje provodnik struje.

Celo ovo objašnjenje se bazira na činjenici da u provođenju struje učestvuju samo slobodni elektroni, tj. elektroni koji se nalaze u provodnoj zoni kristala.

Kod nekih metala širina zabranjene zone je tako mala da se valentna preklapa sa provodnom zonom. U tom slučaju svi elektroni koji se nalaze u ove dve preklopljene zone učestvuju u provođenju struje, a logično je da su to onda i najbolji provodnici.

Osnovi kvantne teorije provodljivosti metala

Klasična teorija provodljivosti metala je zasnovana na slobodnim elektronima koji se usmereno kreću u provodnoj zoni metala, tj. kroz njegov međuatomski prostor gonjeni spoljašnjim električnim poljem. Klasično objašnjenje električnog otpora koji metal pruža proticanju električne struje zasniva se na sudaranjima slobodnih elektrona sa jonima metala koji osciluju u čvorovima njegove kristalne rešetke.

Ovakva klasična slika je pomogla u objašnjavanju mnogih fenomena vezanih za proticanje struje kroz metalni provodnik.

Ipak neke stvari su ostale neobjašnjene, tj. izvesni eksperimentalni rezultati se nisu slagali sa teorijskim predviđanjima. Npr. klasična teorija predviđa da povećanje temperature metala dovodi do značajnog povećanja njegove provodljivosti, tj. konkretno da tada slobodni elektroni daju doprinos od $\frac{3}{2} \cdot R$ specifičnoj molarnoj toploti metala, ali u eksperimentalnim merenjima ovog doprinosa nema.

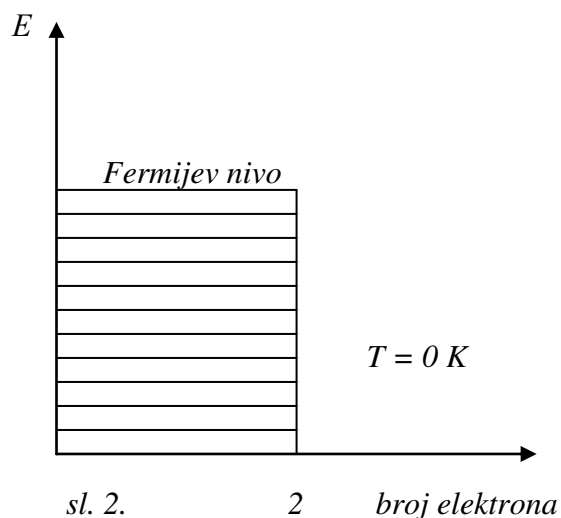
Klasična fizika takođe nije uspela da objasni pojavu superprovodljivosti.

Kvantna teorija primenjena na metal stvara sledeću sliku: veoma mala rastojanja između pozitivnih jona koji su u čvorovima kristalne rešetke metala izazivaju da se slobodni elektroni metala nalaze u potencijalnoj jami konačne dubine – energetska dubina ove jame je jednaka izlaznom radu elektrona iz metala. Dakle elektroni koji nemaju energiju jednaku ili veću od izlaznog rada ostaju u metalu, ali se pritom – iako su u provodnoj zoni – nalaze na određenim energetskim podnivoima. Slobodni elektroni se na podnivoima raspoređuju u skladu sa Paulijevim principom, kao i sa principom minimuma energije.

Pritom postoji jedna značajna razlika u odnosu na raspoređivanje elektrona u elektronskom omotaču nekog atoma. U atomu broj elektrona u datom energetskom nivou (orbiti) određen je sa tri kvantna broja i iznosi $2 \cdot n^2$, gde je n redni broj energetskog nivoa (orbite) računato od atomskog jezgra. Stanje slobodnog elektrona u potencijalnoj jami kristalne rešetke metala, određeno je sa samo dva kvantna broja: onim koji određuje njegovu energiju i onim koji određuje njegov spin. Dakle u datom energetskom podnivou mogu se uvek naći samo dva elektrona – sa spinovima $+\frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$. Kvantna

teorija dalje predviđa da će na $T = 0 \text{ K}$ biti potpuno popunjeni svi najniži podnivoi potencijalne jame do određenog podnivoa koji se naziva Fermijev nivo. Dakle Fermijev nivo je najviši još uvek popunjeni podnivo potencijalne jame na apsolutnoj nuli (sl. 2.). Svi podnivoi ispod Fermijevog nivoa su tada popunjeni, a svi iznad njega su prazni.

Ne manje značajna razlika u odnosu na klasičnu sliku je da osnova električnog otpora jeste rasejanje elektrona kao De Broljevog talasa na nepravilnostima kristalne rešetke metala kroz koju se prostire, a ne sudarima sa jonima metala. Ove nepravilnosti mogu biti izazvane i samim termičkim oscilovanjem jona metala u čvorovima kristalne rešetke.



S obzirom da se kvanti oscilovanja kristalne rešetke nazivaju fononi, u stručnom žargonu može se reći da se elektroni kao De Brojjevi talasi rasejavaju na fononima, tj. da je električni otpor u metalu posledica elektron – fonon interakcije.

Za koncentraciju elektrona: $n \approx 10^{29} \frac{\text{elektrona}}{\text{m}^3}$ energija Fermijevog nivoa je: $E_F \approx 10\text{eV}$.

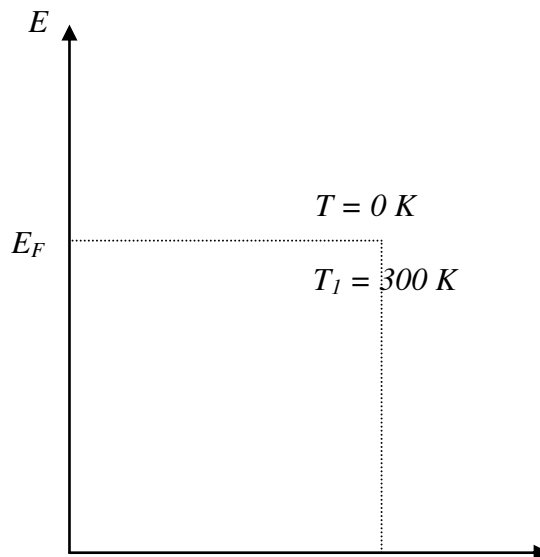
Već ovakva dosta pojednostavljena kvantna slika rešava oba ranije pomenuta problema koje klasična fizika nije mogla da razreši.

Problem doprinosa slobodnih elektrona specifičnoj molarnoj toploti metala, moguće je razjasniti posle sledeće analize: važno je razmotriti koji broj elektrona – od njihovog ukupnog broja – se pobuđuje na više energetske podnivoa od Fermijevog nivoa zbog porasta temperature metala. Teorijsko predviđanje je prikazano na sl. 3. Formula koja prikazuje ove grafičke podatke je:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{k \cdot T}{E_F}$$

Za energiju Fermijevog nivoa od $E_F = 5\text{eV}$ i za temperaturu $T = 300\text{K}$, a uz vrednost Bolcmanove konstante $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ dobija se:

$$\frac{\Delta N}{N} = 0,005 = 0,5\%$$



sl. 3.

To znači da je došlo do pobuđivanja izuzetno malog broja od ukupnog broja elektrona – svega pola procenta. Ovo je moguće objasniti jer su na $T = 0\text{ K}$ svi podnivoi ispod Fermijevog nivoa popunjeni, pa je moguće pobuditi samo one elektrone koji se nalaze neposredno ispod Fermijevog nivoa. Za elektrone koji se nalaze daleko ispod Fermijevog nivoa potrebno je previše energije za direktan prelazak na neki od pobuđenih nivoa, a fotoni toplotnog infracrvenog zračenja nemaju tu energiju. A prelazak ovih elektrona u nekoliko koraka naviše je onemogućen zato što su svi viši nivoi do Fermijevog već popunjeni.

Ovaj mali broj pobuđenih elektrona odlično objašnjava zašto nema očekivanog doprinosa slobodnih elektrona specifičnoj molarnoj toploti pri zagrevanju metala.

Superprovodljivost

Superprovodljivost je otkrio holandski fizičar Kamerling Onnes 1911. godine. On je ispitivao ponašanje metala na temperaturama bliskim apsolutnoj nuli i otkrio je da živa ispod $T_c = 4,2\text{ K}$ vodi struju bez ikakvog otpora, znači $R = 0$.

Krajem dvadesetih godina dvadesetog veka došlo je do značajnog razvoja kvantne teorije radovima Diraka i Hajzenberga. Taj razvoj je i doveo do onoga što sam već rekao u prethodnoj lekciji: kvantna teorija smatra da je osnova električnog otpora rasejanje elektrona – kao De Brojjevog talasa – na nepravilnostima kristalne rešetke. Ove nepravilnosti mogu nastati i kao posledica termičkog oscilovanja atoma u čvorovima kristalne rešetke. Energija ovog oscilovanja je kvantovana (a to znači da ima strogo određene vrednosti) i jedan kvant ove oscilatorne energije se naziva fonon. Skraćeno se može reći da je električni otpor u metalu posledica rasejanja slobodnih elektrona na fononima kristalne rešetke, tj da je posledica elektron – fonon interakcije.

Čak i bez primene matematičkog jezika bilo je tada jasno je da na $T = 0\text{ K}$ prestaju oscilacije atoma u čvorovima kristalne rešetke, pa da nema više razloga za nepravilnosti u strukturi kristalne rešetke, a da samim tim nema ni razloga za rasejanje slobodnih elektrona na njima, tj. da na apsolutnoj nuli ne bi trebalo da bude nikakvog otpora proticanju električne struje.

Dakle, kvantna teorija je predviđala superprovodljivost na apsolutnoj nuli, ali ne i na višim temperaturama. Međutim, Onesovo otkriće je bilo jasno: svi metali ispod $T_c = 4,2\text{ K}$ su superprovodnici

(T_c se naziva kritična temperatura). Pojavio se problem jer i na 4,2 K atomi kristalne rešetke osciluju, pa se može očekivati elektron – fonon interakcija, tj. izvestan otpor i na toj temperaturi.

A onda je došlo do novih eksperimentalnih otkrića koja su samo produbila ovaj problem. Evo nekoliko najvažnijih:

- otkriveno je da je za olovo $T_c = 7,2$ K, a za niobijum $T_c = 8,9$ K.

- otkriven je Majsnerov efekat, tj. da superprovodnik istiskuje iz sebe magnetno polje, ali i da pri pojačanju spoljašnjeg magnetnog polja postoji određena jačina kada polje uspe da prodre u superprovodnik i da uništi njegovu superprovodljivost. Kako i sama struja koju propuštamo kroz superprovodnik jeste izvor magnetnog polja, jasno je da mora da postoji ograničenje njene jačine i da iznad te granične jačine struje nema superprovodljivosti.

- otkriven je izotopski efekat, tj. da različiti izotopi istog elementa imaju različite T_c . Ovo otkriće je ukazalo da je za superprovodljivost bitna masa atoma koji osciluju u čvorovima kristalne rešetke (izotopi istog elementa se međusobno razlikuju po broju neutrona u jezgri atoma, tj. po ukupnoj masi atoma). Masa atoma, kao oscilatora, određuje energiju fonona i tu je postalo jasno da fononi na neki način izazivaju pojavu superprovodljivosti – ovo je bilo potpuno neočekivano jer su fononi u interakciji sa elektronima upravo uzrok električnog otpora u metalu.

- otkriveno je da neke vrste keramike (Miler i Bednorc – Nobelova nagrada za fiziku 1987. godine) imaju vrlo visoke vrednosti kritične temperature (high T_c – čita se: haj ti si). Kod njih je $T_c = 30 - 40$ K. Vrlo je značajno postići što višu T_c jer bi to olakšalo komercijalnu upotrebu ovog fenomena.

Napred iznete probleme su razrešili Bardin, Kuper i Šrifer sa američke, a Bogoljubov sa ruske strane. Njihova ideja je da elektron – fonon interakcija stvara uslove da se dva elektrona spoje u elektronski par (Kuperovi parovi). Ako je temperatura materijala veća od T_c onda fononi imaju dovoljno energije da ove parove i razore. Međutim ako je temperatura materijala manja od T_c tada fononi nemaju dovoljno energije da razaraju Kuperove parove, ali i dalje imaju dovoljno energije da ih stvaraju. Kuperov par se kao De Brojjev talas prostire kroz kristalnu rešetku bez rasejanja – tada fononi ne samo da nemaju dovoljno energije da razore Kuperov par, nego nemaju ni dovoljno energije da izazovu njihovo rasejanje. Zato je otpor tada jednak nuli.

Kuperov par elektrona ima celobrojni spin (-1, 0 ili 1 – dobija se sabiranjem pojedinačnih polubrojnih spinova elektrona koji čine par), pa se ponaša kao bozon

Poluprovodnici

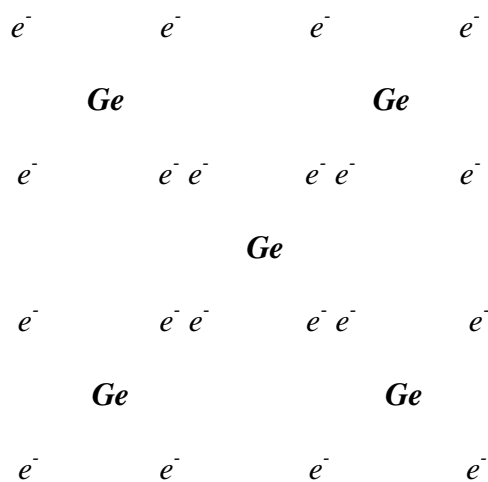
Poluprovodnici su elementi IV grupe periodnog sistema, a najčešće upotrebljavani u elektronici su silicijum i germanijum. Širina zabranjene zone kod silicijuma je 1,1 eV, a kod germanijuma 0,72 eV.

Oko deset puta veća energija potrebna za jonizaciju u odnosu na metale, uzrok je oko milion puta manje provodljivosti poluprovodnika u odnosu na metale. Ipak u provodnoj zoni poluprovodnika postoji izvestan broj slobodnih elektrona koji su tu dospeli iz valentne zone. Energiju za prelazak su dobili poglavito od fotona svetlosti kojoj je poluprovodnik izložen, a jedan manji deo od fotona infracrvenog zračenja ali samo onog koje je na granici sa svetlosnim talasima.

Međutim, pored ovih slobodnih elektrona u provodnoj zoni slobodni nosioci struje u poluprovodniku su i »šupljine« u valentnoj zoni. Da bi se objasnilo postojanje šupljina potrebno je razmotriti veze u kristalnoj rešetki poluprovodnika.

Svaki atom (recimo germanijuma – Ge) je okružen sa četiri najbliža i susedna atoma Ge i sa njima gradi kovalentnu vezu (sl. 4.), tako što se njegova četiri valentna elektrona udružuju u kovalentne parove sa po jednim od četiri valentna elektrona susednih atoma. Na taj način svaki atom Ge u kristalnoj rešetki dolazi do stabilne konfiguracije od 8 elektrona u valentnom nivou.

Ako se jedan od takvih valentnih elektrona jonizuje, tada u valentnoj zoni nastaje upražnjeno mesto tzv. šupljina. Kako je težnja atoma, koji je izgubio svoj valentni elektron, da ga vrati jako izražena – zbog sada vrlo nestabilne konfiguracije



sl. 4.

od 7 elektrona, može se lako desiti da neki od valentnih elektrona iz nekog od susednih atoma pređe u tu šupljinu. Na taj način šupljina se premestila u taj susedni atom iz koga je elektron došao, što i šupljine kao pozitivne kvazi – čestice ubraja, zajedno sa slobodnim elektronima u slobodne nosioce struje u poluprovodniku. Rekao sam da su šupljine pozitivne zato što se kreću u smeru suprotnom od smera kretanja elektrona u valentnoj zoni poluprovodnika, tj. one se ponašaju onako kako bi se ponašale pozitivne čestice.

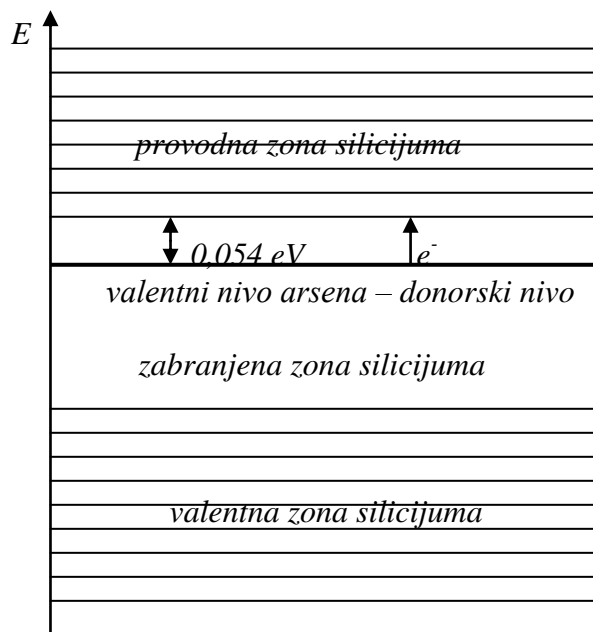
U čistom poluprovodniku broj slobodnih elektrona u provodnoj zoni je uvek jednak broju šupljina u valentnoj zoni. Ovo je očigledna posledica prethodno opisane pojave jonizacije u poluprovodniku.

Međutim, ipak postoji način da se načini poluprovodnik sa viškom slobodnih elektrona u odnosu na broj šupljina i to je tzv. *n* – tip poluprovodnika (*n* – je skraćenica od negativan), ali postoji način da se napravi i poluprovodnik sa viškom šupljina u odnosu na broj slobodnih elektrona i to je tzv. *p* – tip poluprovodnika (*p* – je skraćenica od pozitivan).

n – tip poluprovodnika (sl. 5.)

Postoji mogućnost da se u kristalnoj rešetki (recimo) silicijuma nađe atom nekog petovalentnog elementa, tj. elementa pete grupe periodnog sistema elemenata: fosfora (P), antimona (Sb) ili arsena (As). To se može dogoditi prirodno jer je moguće da je prvo slučajno došlo do mešanja silicijuma i arsena, a zatim do njihove kristalizacije. Slično tome moguće je i veštački dovesti do stvaranja primesa As u kristalnoj rešetki Si – u modernoj elektronici ovaj postupak se naziva »dotiranje«.

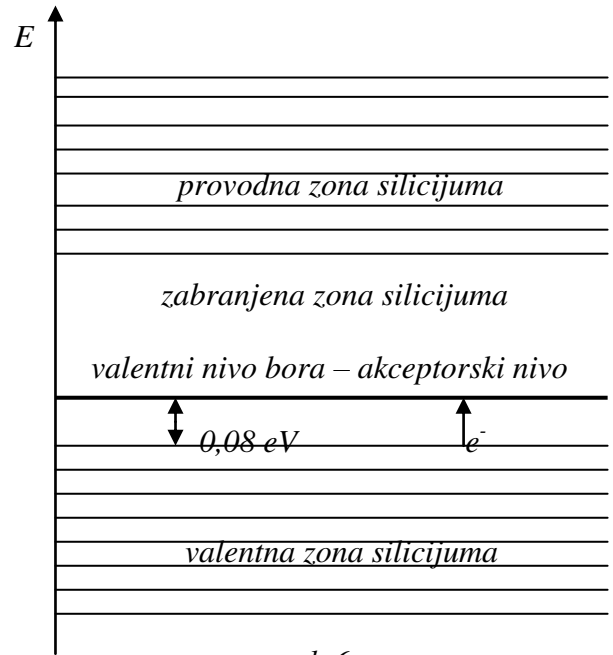
Atom arsena je petovalentan, tj. u valentnom nivou ima pet elektrona. U kristalnoj rešetki silicijuma on će takođe biti okružen sa četiri atoma Si. Četiri od svojih pet valentnih elektrona As će upotrebiti za kovalentne parove sa okolnim atomima Si. Kada se ovi parovi formiraju, peti valentni elektron arsena će jednostavno postati višak – zato što tada As ima 9 elektrona, a ne željenih 8 u valentnom nivou. To će biti razlog da As teži da se oslobodi ovog elektrona. Ako je energija potrebna za prelazak ovog elektrona, iz valentnog nivoa As u provodnu zonu Si, mala – a jeste i iznosi 0,054 eV, (ovaj par sam uostalom zato i izabrao), tada će on lako dobiti energiju potrebnu za prelazak pa će se to i desiti. Na taj način nastaje slobodni elektron u provodnoj zoni silicijuma, ali nema nikakve šupljine u njegovoj valentnoj zoni.



sl. 5.

p – tip poluprovodnika (sl. 6.)

Princip dobijanja p – tipa poluprovodnika je sličan prethodnom, samo što sada Si treba dotirati nekim trovalentnim materijalom, tj. elementom treće grupe periodnog sistema. U obzir dolaze: bor (B), indijum (In) ili aluminijum (Al). Najpovoljniji je bor (B), jer je njegov valentni nivo na svega 0,08 eV od najvišeg nivoa valentne zone silicijuma. Atomu bora u kristalnoj rešetki silicijuma manjka jedan elektron u valentnom nivou (ima ih smo 3), pa može da napravi tri kovalentna para, ali četvrti ne može jer mu jedan elektron nedostaje. Lako se može desiti da neki od susednih atoma Si preda jedan svoj valentni elektron atomu bora – za to je potrebna energija od svega 0,08 eV. To znači da će u valentnoj zoni silicijuma nastati šupljina, ali u njegovoj provodnoj zoni nema slobodnog elektrona – zato što je taj elektron u valentnom – akceptorskom nivou atoma bora.



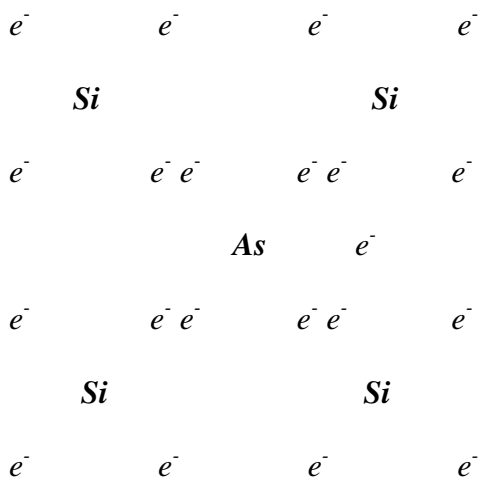
sl. 6.

Valentni nivo atoma petovalentne nečistoće se naziva donorski nivo zato što daje elektrone za provodnu zonu poluprovodnika.

Valentni nivo atoma trovalentne nečistoće se naziva akceptorski nivo zato što prihvata elektrone iz valentne zone poluprovodnika.

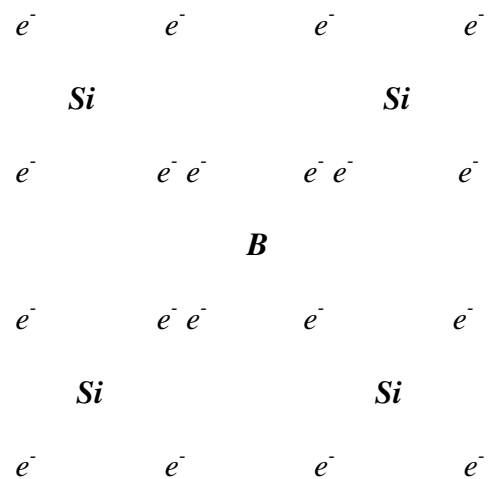
Moderna elektronska industrija se zasniva na poluprovodničkoj tehnologiji.

n – tip



sl. 7.

p – tip



sl. 8.