Зонная теория металлов

2 слайд

В основе зонной теории лежат следующие главные приближения:

1. Твёрдое тело представляет собой идеально периодический кристалл.
2. Равновесные положения узлов кристаллической решётки фиксированы, то есть ядра атомов считаются неподвижными (адиабатическое приближение). Малые колебания атомов вокруг равновесных положений, которые могут быть описаны как [фононы](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%BD), вводятся впоследствии как возмущение электронного энергетического спектра.
3. Многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной: воздействие на данный электрон всех остальных описывается некоторым усредненным периодическим полем.

*Фонон* представляет собой квант колебательного движения атомов кристалла.

3 слайд

Как мы знаем из модели [атома Бора](http://elementy.ru/trefil/bohr_atom), электроны в атоме расположены на различных орбитальных уровнях, характеризующихся различной удаленностью от ядра и, соответственно, различной энергией связи электрона с ядром.

При образовании кристаллической решетки твердого тела орбиты электронов несколько деформируются, и, соответственно, смещаются энергетические уровни удержания электронов на них.

Это смещение можно представить себе двояко. С одной стороны, можно заметить, что в твердом теле электрон не может не подвергаться электрическому воздействию со стороны соседних атомов — он притягивается к их ядрам и отталкивается их электронами. С другой стороны, два электрона, в силу [принципа запрета Паули](http://elementy.ru/trefil/pauli_exclusion_principle), не могут находиться на одной орбите в одном и том же энергетическом состоянии, то есть два любых электрона в любом случае находятся на несколько отличающихся друг от друга энергетических уровнях.

В любом случае, можно понять, что при образовании твердого тела в смысле кристаллизации атомов в жесткую структуру каждый энергетический электронный уровень в атомах расщепляется на ряд близких подуровней, объединенных в *энергетическую полосу* или *зону*. Все электроны, находящиеся в данной энергетической полосе, обладают очень близкими энергиями. На близких к ядру орбитах электроны находятся в связанном состоянии: они неспособны оторваться от ядра, поскольку, хотя теоретически перескок электрона из одного атома в другой — на ту же по энергии орбиту — возможен, все нижние орбиты соседних атомов заняты, и реальная миграция электронов между ними невозможна.

4 слайд

Самой важной с точки зрения теории электрической проводимости является *валентная зона* — размытый на подуровни внешний слой электронной оболочки атомов, который у большинства веществ не заполнен (исключение — инертные газы, но они кристаллизуются лишь при сверхнизких температурах). Поскольку внешний слой не насыщен электронами, в нем всегда имеются свободные подуровни, которые могут занять электроны из внешней оболочки соседних атомов. И электроны, действительно, проявляют удивительную подвижность, хаотично мигрируя от атома к атому в пределах валентной зоны, а в присутствии внешней разности электрических потенциалов они дружно «маршируют» в одном направлении, и мы наблюдаем электрический ток. Именно поэтому нижний слой, в котором имеются свободно перемещающиеся электроны, принято называть *зоной проводимости* — при этом это даже не обязательно самый верхний (валентный) орбитальный слой электронов в атоме.

5 слайд

~~Многозонную теорию строения твердого тела можно использовать для объяснения~~ [~~электропроводности вещества~~](http://elementy.ru/trefil/electrical_properties_of_matter)~~. Если валентная зона твердого тела заполнена, а до следующей незаполненной энергетической зоны далеко, вероятность того, что электрон на нее перейдет, близка к нулю. Значит, электроны прочно привязаны к атомам и практически не образуют проводящего слоя. Соответственно, и под воздействием электрической разности потенциалов с места они не двигаются, и мы имеем~~ *~~изолятор~~*~~— вещество, не проводящее электрический ток.~~

*~~Проводник~~*~~, с другой стороны, как раз представляет собой вещество с частично заполненной зоной валентных электронов, внутри которой электроны имеют значительную свободу перемещения от атома к атому. Наконец,~~ *~~полупроводники~~*~~— это кристаллические вещества с заполненной валентной зоной, и в этом они подобны изоляторам, однако разность энергий между валентным уровнем и следующим, проводящим энергетическим уровнем у них настолько незначительна, что электроны преодолевают ее при обычных температурах чисто в силу теплового движения.~~

В зависимости от степени заполнения зон электронами и ширины запрещенной зоны возможны четыре случая, изображенные на рисунке

*Под буквой а*самая верхняя зона, содержащая электроны, заполнена лишь частично, т. е. в ней имеются вакантные уровни. В данном случае электрон, получив сколь угодно малую энергетическую «добавку» (например, за счет теплового движения или электрического поля), сможет перейти на более высокий энергетический уровень той же зоны, т. е. стать свободным и участвовать в проводимости. Таким образом, если в твердом теле имеется зона, лишь частично заполненная электронами, то это тело всегда будет проводником электрического тока. Именно это свойственно металлам.

Твердое тело является проводником электрического тока и в том случае, когда валентная зона перекрывается свободной зоной, что в конечном счете приводит к не полностью заполненной зоне (*как на рисунке под буквой б*)*.*Это имеет место для щелочноземельных элементов, образующих II группу таблицы Менделеева ~~(Be, Mg, Ca, Zn, ...)~~. В данном случае образуется так называемая «гибридная» зона, которая заполняется валентными электронами лишь частично. Следовательно, в данном случае металлические свойства щелочноземельных элементов обусловлены перекрытием валентной и свободной зон.

Помимо рассмотренного выше перекрытия зон возможно также перераспределение электронов между зонами, возникающими из уровней различных атомов, которое может привести к тому, что вместо двух частично заполненных зон в кристалле окажутся одна полностью заполненная (валентная) зона и одна свободная зона (зона проводимости). Твердые тела, у которых энергетический спектр электронных состояний состоит только из валентной зоны и зоны проводимости, являются диэлектриками или полупроводниками в зависимости от ширины запрещенной зоны ∆E.

Если ширина запрещенной зоны кристалла порядка нескольких электрон-вольт, то тепловое движение не может перебросить электроны из валентной зоны в зону проводимости и кристалл является диэлектриком, оставаясь им при всех реальных температурах (*это показано на рисунке под буквой в*). Если запрещенная зона достаточно узка (∆Е порядка 1 эВ), то переброс электронов из валентной зоны в зону проводимости может быть осуществлен сравнительно легко либо путем теплового возбуждения, либо за счет внешнего источника, способного передать электронам энергию ∆Е,и кристалл является полупроводником (на рисунке под буквой г).

6 слайд

Различие между металлами и диэлектриками с точки зрения зонной теории состоит в том, что при 0˚К в зоне проводимости металлов имеются электроны, а в зоне проводимости диэлектриков они отсутствуют. Различие же между диэлектриками и полупроводниками определяется шириной запрещенных зон: для диэлектриков она довольно широка (например, для NaCl ∆Е = 6 эВ), для полупроводников - достаточно узка (например, для германия ∆E = 0,72 эВ). При температурах, близких к 0 К, полупроводники ведут себя как диэлектрики, так как переброса электронов в зону проводимости не происходит. С повышением температуры у полупроводников растет число электронов, которые вследствие теплового возбуждения переходят в зону проводимости, т. е. электрическая проводимость полупроводников в этом случае увеличивается.

Уровень Ферми — некоторый условный уровень, соответствующий энергии электронов твердого тела.