

Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης
Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών
Προπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Τμήματος ΗΜΜΥ
Ακαδ. Έτος 2023-2024

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΥΛΙΚΩΝ

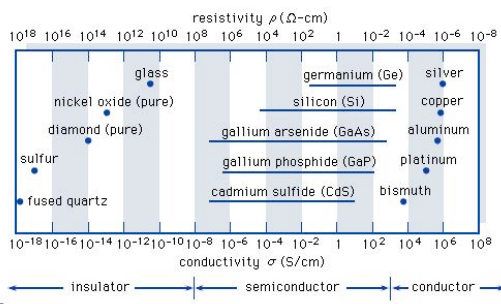
Διάλεξη 6
ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ

1

Ηλεκτρική αγωγιμότητα υλικών

Μερικές ερωτήσεις

- Γνωρίζετε ένα άλλο μέγεθος στη φύση με τόσο μεγάλο εύρος τιμών; (Όρια ορατού σύμπαντος: της τάξης των 10^{23} km ή 10^{26} m).
- Γιατί μεταβάλλεται τόσο έντονα η ηλεκτρική αγωγιμότητα στα υλικά; Που οφείλεται;



© 2004 Encyclopædia Britannica, Inc.

2

Θεωρία ενεργειακών ζωνών-Αγωγιμότητα

Βασικές έννοιες-Ορισμοί: Ενεργειακή ζώνη, ζώνη σθένους, ζώνη αγωγιμότητας, ενεργειακό χάσμα, αγωγιμότητα με βάση τις ενεργειακές ζώνες, ενέργεια Fermi, πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων, στατιστική Fermi-Dirac

Μεγάλο εύρος ηλεκτρικής αγωγιμότητας: Για να εξηγήσουμε το μηχανισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των στερεών υλικών είναι απαραίτητο να θεωρήσουμε τις ζώνες ενέργειας που προκύπτουν από τη συνένωση πολλών ατόμων

Κατάταξη υλικών

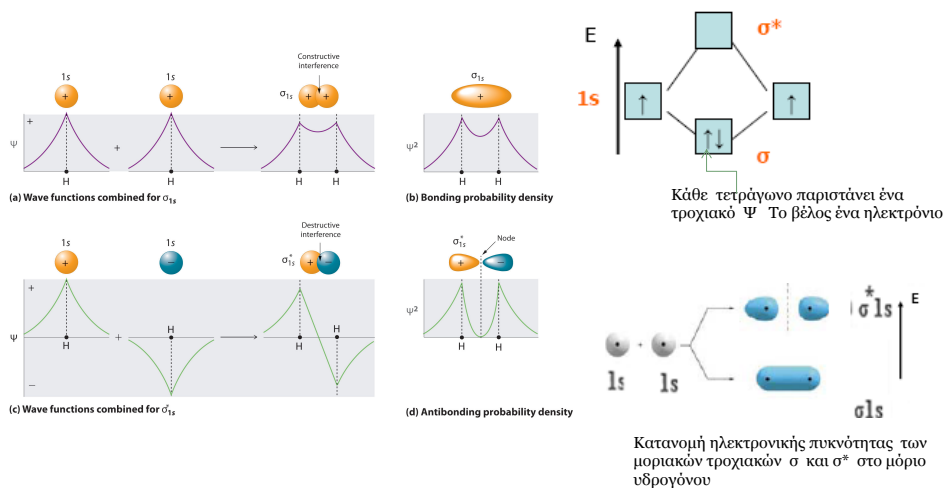
Ηλεκτρικές ιδιότητες:

- **Μέταλλα:** άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα σε όλες τις θερμοκρασίες και η ειδική αντίστασή τους αυξάνει με τη θερμοκρασία
- **Μονωτές και ημιαγωγοί:** παύουν να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα σε χαμηλές θερμοκρασίες και η ειδική αντίστασή τους μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας

3

Θεωρία μοριακών τροχιακών-Το μόριο του υδρογόνου

Τα 2 τροχιακά 1s των 2 ατόμων υδρογόνου συνενώνονται στο μόριό του και προκύπτουν δύο νέα μοριακά τροχιακά (κοινά για τα δύο άτομα) τα σ και σ^* , όπου τοποθετούνται τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια



4

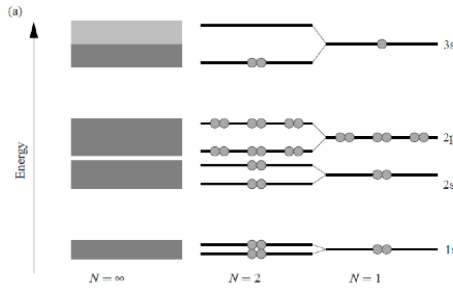
Σχηματισμός ενεργειακών ζωνών

Στα κρυσταλλικά υλικά τα άτομα (ή ομάδες ατόμων) σχηματίζουν τρισδιάστατη περιοδική δομή, ο αριθμός των ατόμων N είναι πολύ μεγάλος της τάξης 10^{23} άτομα/cm³.

- Η αρχή του Pauli απαιτεί τα ηλεκτρόνια να καταλαμβάνουν διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα*.
- Συνεπώς οι ζώνες ενέργειας αποτελούνται από ενεργειακά επίπεδα*, δηλ. κάθε ενεργειακή ζώνη αποτελείται από N ενεργειακά επίπεδα (ή ενεργειακές στάθμες), τα οποία απέχουν απειροστή απόσταση μεταξύ τους.

Η περίπτωση του Νατρίου

11 Na



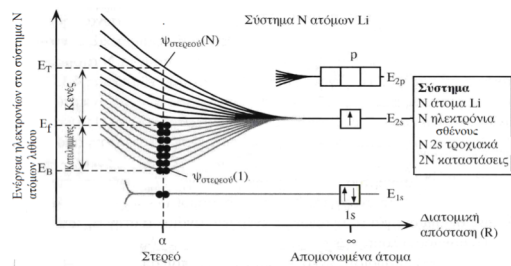
*Ενεργειακά επίπεδα ή ενεργειακές στάθμες
Ενεργειακές καταστάσεις ή θέσεις ηλεκτρονίων

Δομή ατόμου: τα ηλεκτρόνια κατέχουν ενεργειακά επίπεδα ή τροχιακά που ορίζονται πλήρως από τους κβαντικούς αριθμούς και την απαγορευτική αρχή του Pauli

5

Διαγραμματική παράσταση ενεργειακών ζωνών σε σχέση με την διατομική απόσταση στο μεταλλικό λίθιο, Li (στους 0 K)

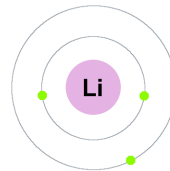
N ατόμων λιθίου Li ($N = 2 \times 10^{23}$ άτομα/cm³) πλησιάζουν από άπειρη απόσταση για να σχηματίσουν το στερεό => τα εξωτερικά N τροχιακά 2s των ηλεκτρονίων αλληλοεπικαλύπτονται, η ενέργειά τους διευρύνεται καθώς μειώνεται η διατομική απόσταση.



Ηλεκτρονική δομή ατόμου λιθίου:
1 ηλεκτρόνιο σθένους: ($1s^2 2s^1$)

Σημαντική έννοια: Ενέργεια Fermi, E_F ή E_{F0} είναι η μέγιστη ενέργεια που μπορεί να έχει ένα ηλεκτρόνιο σε ένα μέταλλο σε θερμοκρασία 0 K.

Τα ηλεκτρόνια της ενεργειακής ζώνης 2s δεν ανήκουν συγκεκριμένα σε ένα άτομο αλλά σε όλο το στερεό
Όλα τα ηλεκτρόνια της ζώνης 2s αποτελούν ένα ηλεκτρονικό νέφος

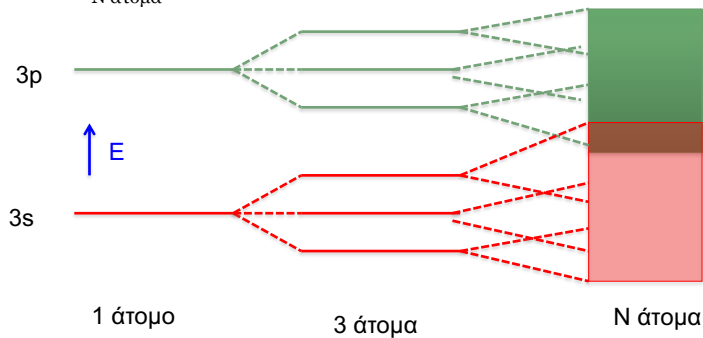


- > Η ενεργειακή ζώνη 2s ονομάζεται ζώνη σθένους και είναι κατά το ήμισυ κατελημμένη με ηλεκτρόνια μέχρι την ενέργεια Fermi ($T=0K$)
- > Η ζώνη αγωγιμότητας προκύπτει από την αλληλοεπικάλυψη των 2p τροχιακών, είναι κενή και επικαλύπτεται με τη ζώνη σθένους
- > Το ατομικό τροχιακό 1s βρίσκεται κοντά στον πυρήνα του Li και παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστο.

6

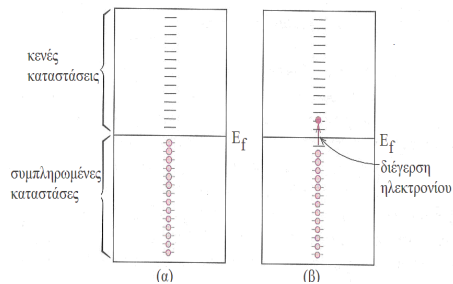
Αγωγιμότητα στα μέταλλα

- Αν προσφέρουμε ένα μικρό ποσό ενέργειας E σε ένα σύστημα, σε ποιά περίπτωση θα μπορέσει να το απορροφήσει (να το προσλάβει);
- Όταν το σύστημα αποτελείται από
 - 1 άτομο
 - 3 άτομα
 - N άτομα



7

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα με βάση το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών Μέταλλα



Η κατάληψη των ενεργειακών καταστάσεων από ηλεκτρόνια στην μερικώς κατειλημμένη ζώνη σθένους μεταλλικού υλικού :

α) Στους 0 K, πριν και β) μετά την ηλεκτρονική διέγερση σε ενεργειακές καταστάσεις με ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας Fermi E_f

Στα μέταλλα η ενέργεια που παρέχεται από εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο επαρκεί για τη διέγερση μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων σε αγώγιμες καταστάσεις πάνω από την ενέργεια Fermi E_f .

Υπενθύμιση:

Ενέργεια Fermi , E_f ή E_{FO} είναι η μέγιστη ενέργεια που μπορεί να έχει ένα ηλεκτρόνιο σε ένα μέταλλο στους 0 K.

8

Πυκνότητα των καταστάσεων $g(E)$

Η ενέργεια των ηλεκτρονίων στις ζώνες στα μέταλλα δεν κατανέμεται ισόποσα, συνεπώς:
Ποιές περιοχές ενέργειας έχουν περισσότερες / λιγότερες καταστάσεις?

Πώς μεταβάλλεται ο αριθμός των καταστάσεων ?
Πού δεν υπάρχουν καθόλου καταστάσεις?

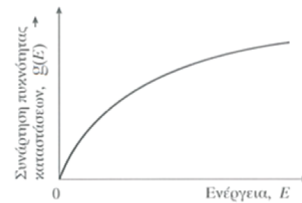
Πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων (density of energy states) $g(E)$, ορίζεται ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων N ανά μονάδα ενέργειας και μονάδα όγκου:

$$g(E) = \frac{dN}{dE}$$

Σχέση πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων και ενέργειας E :

$$g(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad \text{ανά μονάδα όγκου}$$

► Περισσότερες ενεργειακές καταστάσεις (ή θέσεις ηλεκτρονίων) είναι διαθέσιμες για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια σε υψηλότερες ενέργειες



*Η μορφή του $g(E)$ προκύπτει από τη σχέση που δίνει τις ενεργειακές καταστάσεις σ' ένα τρισδιάστατο πηγάδι δυναμικού

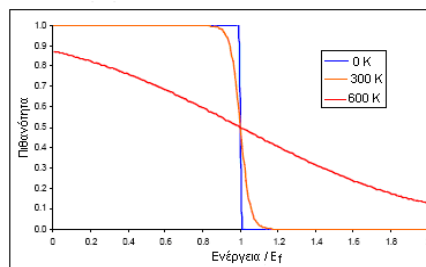
9

Κατάληψη από ηλεκτρόνια ενεργειακών καταστάσεων σύμφωνα με την Κατανομή Fermi-Dirac- Ενέργεια Fermi

Οι ενεργειακές καταστάσεις πώς είναι κατειλημένες με ηλεκτρόνια;
Στατιστική κατάληψη ενεργειακών καταστάσεων: Κατανομή Fermi-Dirac

Πιθανότητα κατάληψης $F(E)$ από ένα ηλεκτρόνιο μίας κατάστασης με ενέργεια E σε θερμοκρασία T :

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_f}{kT}\right]}$$



Ιδιότητες της κατανομής Fermi-Dirac:

$T = 0 \text{ K}$: $F(E) = \{1, \text{ για } E \leq E_f$
 $T = 0 \text{ K}$: $F(E) = \{0, \text{ για } E > E_f$
 όλες οι καταστάσεις κατειλημένες με ηλεκτρόνια μέχρι την ενέργεια Fermi, E_f
 $T > 0 \text{ K}$: Ενέργεια Fermi, E_f
 $F(E) = 1/2$, για $E = E_f$

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του 0 K, ορίζεται το επίπεδο Fermi ως η ενέργεια με των ηλεκτρονίων με πιθανότητα κατάληψης 50%.

- Η ενέργεια Fermi ορίζεται σε θερμοκρασία 0 K
- Το επίπεδο Fermi ορίζεται σε οποιαδήποτε θερμοκρασία

10

Υπολογισμός της ενέργειας Fermi στα μέταλλα

Υπολογισμός ενέργειας Fermi

$$\text{Στους } 0 \text{ K η συγκέντρωση ηλεκτρονίων } n = \frac{N (\text{πλήθος ηλεκτρονίων})}{V} = \int_0^{\infty} F(E) g(E) dE = \int_0^{\infty} g(E) dE = \frac{2}{3} \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \Rightarrow$$

$$\text{Ενέργεια Fermi } E_f = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \text{ σε J ή eV}$$

Συγκέντρωση ηλεκτρονίων n = ατομική πυκνότητα αθόνος \times αθόνος

δηλαδή εξαρτάται από το αθόνος και την κρυσταλλική δομή του υλικού, στα μέταλλα έχει τιμές από 4eV ως 11eV

11

Ενεργειακές ζώνες σε μη μεταλλικά υλικά με ομοιοπολικούς δεσμούς

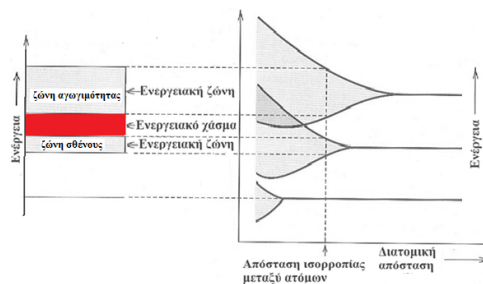
✓ Στα μη μεταλλικά στερεά μεταξύ διαδοχικών ζωνών υπάρχουν ενεργειακά χάσματα

Οι ενέργειες που βρίσκονται στο εσωτερικό των χασμάτων ανάμεσα στις επιτρεπόμενες ζώνες (ή ταινίες)

δεν είναι διαθέσιμες για κατάληψη από ηλεκτρόνια. Οι ζώνες αυτές λέγονται **ενεργειακά χάσματα**

(Energy gaps), και παριστάνονται με το E_g .

✓ Το εύρος του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από τη φύση του ημιαγωγικού υλικού



Σχηματική παράσταση της διεύρυνσης κάθε ατομικού ενεργειακού επιπέδου (ή αλλιώς ενεργειακή στάθμη ή ενεργειακή κατάσταση) σε μία ενεργειακή ζώνη ορισμένου εύρους καθώς η ενδοατομική απόσταση μικραίνει για να φτάσουμε στη χαρακτηριστική ενδοατομική απόσταση (διακεκομμένη γραμμή) του υλικού στην κατάσταση ισορροπίας.

Μεταξύ των ενεργειακών ζωνών υπάρχει απαγορευμένη περιοχή ενέργειας για τα ηλεκτρόνια, που ονομάζεται **ενεργειακό χάσμα**

12

Σχηματική αναπαράσταση της μορφής των ενεργειακών ζωνών για τους τρεις τύπους στερεών: μέταλλο, ημιαγωγός, μονωτής στους 0 Κ!!!

α) μέταλλο με μερικώς γεμάτη ζώνη σθένους (μονοσθενές, π.χ. Cu) β) μέταλλο με δύο επικαλυπτόμενες μερικώς γεμάτες ζώνες (δισθενές, π.χ. Mg) γ) μονωτής (π.χ. SiO₂) και δ) ενδογενής (καθαρός) ημιαγωγός (π.χ. Si) ο οποίος είναι μονωτής στους 0 Κ (E_f είναι η ενέργεια Fermi)

Οι βασικές διαφορές μεταξύ των μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών μπορούν να κατανοηθούν με βάση τη μορφή των ζωνών. Η απουσία μεταλλικής αγωγιμότητας σημαίνει ότι δεν υπάρχουν ζώνες εν μέρει κατειλημμένες από ηλεκτρόνια. Στους μονωτές και ημιαγωγούς κάθε ζώνη είναι εντελώς πλήρης με ηλεκτρόνια ή εντελώς κενή στους 0 Κ.

Προσοχή: Η διαφορά μονωτή από ημιαγωγό είναι διαφορά ποσοτική και όχι ποιοτική:
E_g μονωτή >> E_g ημιαγωγού

13

Σχηματισμός ενεργειακών ζωνών στον πυρίτιο Si σε θερμοκρασία 0Κ

(Κάθε άτομο Si συνδέεται με τέσσερα γειτονικά άτομα Si με ομοιοπολικούς δεσμούς σε τετραεδρική διάταξη)

Ατομική δομή του πυριτίου: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

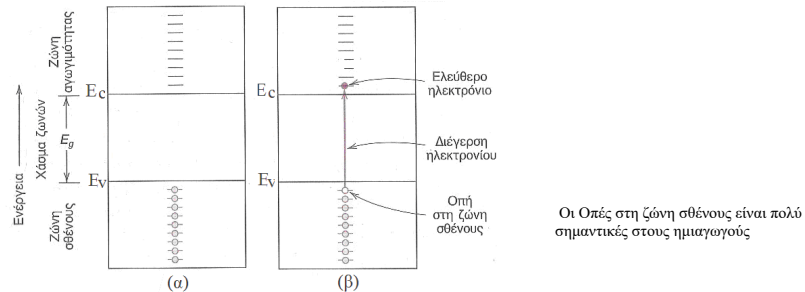
Στην εξωτερική στοιβάδα έχει 4 ηλεκτρόνια σε δύο διαφορετικές ενεργειακές καταστάσεις

Επιτρεπτές καταστάσεις

Το πυρίτιο είναι μονωτής σε θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός

14

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα με βάση το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών Ημιαγωγοί-Μονωτές



Η κατάληψη των ενεργειακών καταστάσεων από ηλεκτρόνια: α) στην ζώνη σθένους (πλήρως κατειλημμένη) στους ο Κ και β) μετά την διέγερση ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους σε ενεργειακές καταστάσεις της ζώνης αγωγιμότητας, δημιουργώντας έτσι στην κενή κατάσταση μία οπή με θετικό φορτίο ίσο με του ηλεκτρονίου

Στους ημιαγωγούς η ενέργεια διέγερσης μπορεί να προέρχεται μόνο από μη ηλεκτρική πηγή, όπως η θερμότητα ή το φως. Το E_g είναι της τάξης π.χ. 1 eV για τον ημιαγωγό πυριτίου. Στη θερμοκρασία δωματίου η θερμική ενέργεια, kT είναι περίπου 25meV, αρκετή για να διεγερθούν λίγα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και να μετακινηθούν σε κενές καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας. Αυτά τα ηλεκτρόνια μπορούν να ανταποκριθούν σε ένα εξωτερικό πεδίο, οπότε εμφανίζεται μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Στους μονωτές το $E_g \gg 4eV$, επομένως πολύ λίγα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους μπορούν να διεγερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας και πρακτικά δεν εμφανίζεται αγωγιμότητα.

15



ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ

16