

1. ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI

V pevných látkach je pohyb elektrónov ovplyvnený periodickým, elektrostatickým potenciálom kryštálovej mriežky. Do značnej miery je to práve tento potenciál, ktorý z hľadiska elektrickej vodivosti delí pevné látky do troch skupín na vodiče, polovodiče a izolanty (nevodiče).

Elektrická vodivosť (konduktivita) G je fyzikálna veličina, ktorá popisuje schopnosť viesť rôzne veľký elektrický prúd prechádzajúci vodičom pri jednotkovom napätí. Čím lepšia je vodivosť, tým väčší elektrický prúd prechádza vodičom pri konštantnom napätí. Základnou jednotkou konduktivity je siemens [S]. Konduktivita (tiež merná elektrická vodivosť) je fyzikálna veličina, ktorá popisuje schopnosť látky viesť elektrický prúd. Látka, ktorá je dobrým vodičom, má vysokú hodnotu konduktivity, zlé vodiče majú nízku hodnotu konduktivity (tab. 1.1). Konduktivita závisí od teploty (teplotný súčiniteľ elektrického odporu), najmä v polovodičoch je táto závislosť veľmi významná.

Tab. 1.1

Merná elektrická vodivosť a šírka zakázaného pásma vodičov, polovodičov a izolantov

Druh materiálu	Merná elektrická vodivosť [Sm^{-1}]	Šírka zakázaného pásma [eV]
Vodiče	10^8 až 10^5	Zakázané pásmo nie je
Polovodiče	10^5 až 10^{-6}	Menšie ako 3
Izolanty	10^{-6} až 10^{-18}	Väčšie ako 3

1.1. Elektrická vodivosť kovov

Elektrickú vodivosť (konduktivitu) kovov je možné vysvetliť klasickou *elektrónovou teóriou*. Má však niektoré nedostatky, ktoré boli čiastočne odstránené aplikáciou *kvantovej teórie voľných elektrónov*. Nejasnosti a problémy predchádzajúcich dvoch pohľadov na elektrickú vodivosť úplne rieši *pásmová¹ teória elektrickej vodivosti*. Hoci elektrónová teória a teória voľného elektrónu nie sú úplne vyhovujúce, zachovávajú si svoj význam hlavne pre svoju jednoduchú a praktickú aplikovateľnosť pri riešení mnohých problémov. Pre potreby štúdia vlastností materiálov sa budeme venovať iba pásmovej teórii elektrickej vodivosti.

Každému osamotenému atómu prislúcha určité rozloženie energetických hladín. Pri postupnom približovaní N atómov (napr. pri tuhnutí kovov) sa následkom vzájomného pôsobenia atómov vytvorí z každej energetickej hladiny skupina n energetických pásiem, ktoré sú od seba nepatrne vzdialené a vytvárajú hustú sieť orbitálov (orbitál ohraničuje priestor, v ktorom sa elektrón nachádza s najväčšou pravdepodobnosťou).

Energetické pásma znázorňujú dovolené energetické stavy, v ktorých sa môžu vyskytovať elektróny v atómovom obale. Podľa Pauliho princípu sa môžu v tom istom orbitále vyskytovať iba dva elektróny s opačným spinom. Dovoľené energetické pásma sú od seba oddelené *zakázanými pásmami*. Šírka zakázaného pásma je charakteristickou vlastnosťou

¹ **Pásmo** - oblasť, zóna, majúca obyčajne isté charakteristické znaky, napr. *zakázané pásmo*.

materiálu a elektrón sa do zakázaného pásma bez vonkajšieho vplyvu nedostane. Pásmo tvorené valenčnými orbitálmi vzniká z hladiny valenčných elektrónov a nazýva sa **valenčné pásmo**.

Pásmo s vyššou energiou, ležiace nad valenčným pásmom a neobsadené elektrónmi je **vodivostné pásmo**. Je to oblasť dovolených energií elektrónov, pri ktorých sú elektróny v látke voľne pohyblivé, môžu prenášať el. náboj (Q)² a vyvolávať elektrický prúd (I). Valenčné a vodivostné pásmo vytvárajú **pásmový energetický model**.

Za dobré vodiče elektrického prúdu sú považované predovšetkým kovy, pretože majú veľmi úzke zakázané pásmo, poprípade sa vodivostné pásmo prekrýva s neúplne obsadeným valenčným pásmom.

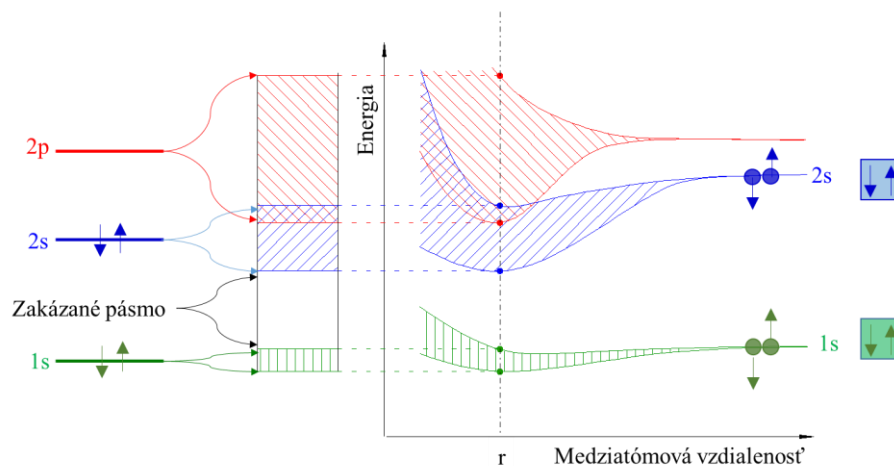
Preskok elektrónov z valenčného do vodivostného pásma môže nastať aj pôsobením veľmi slabého vonkajšieho elektrického poľa. Na druhej strane vodivosť polovodičov je ovplyvniteľná mnohými faktormi (teplota, tlak, žiarenie, obsah prímiesí) a potom môžu mať polovodiče funkciu vodiča alebo izolantu. Šírka zakázaného pásma je v polovodičoch $E_g \approx 1$ eV. Izolanty nie sú schopné za normálnych podmienok viesť elektrický prúd, pretože sa v nich vyskytuje široké zakázané pásmo ($E_g \approx 10$ eV), ktoré znemožňuje preskok elektrónov z úplne zaplneného valenčného pásma do pásma vodivostného. V žiadnom prípade by sme nemali zamieňať pojem izolant a dielektrikum. Dielektrikum patrí do skupiny izolantov, ale môžeme ho polarizovať pôsobením vonkajšieho elektrického poľa.

Zjednodušené odvodenie pásmového modelu dovolených energií vychádza z orbitálovej³ teórie. Každý atóm kovu má orbitály určitého typu. Elektrónovú konfiguráciu atómu môžeme odvodiť na základe periodického systému prvkov. Napr. v atómoch berýlia sú obsadené orbitály 1s a 2s, každý dvoma elektrónmi. Elektróny v orbitáloch jedného atómu môžu pri vzniku väzby interagovať⁴ s orbitálmi rovnakého typu iného atómu. Správanie sa elektrónov v molekulách opisujú molekulové orbitály, ktorým prislúcha určitá energia. V kovovom kryštáli berýlia dochádza k vzájomnému pôsobeniu veľkého počtu atómov, a tak sa uplatňuje obrovský počet (delokalizovaných) molekulových orbitálov. Elektróny v každom orbitále opäť majú určitú energiu, ale hodnoty energie sa od seba veľmi málo líšia. Pri grafickom znázornení (obr. 1.1) v dôsledku toho splyvajú jednotlivé hladiny energií do pásiem energií, a z toho dôvodu hovoríme o **pásmovom modeli**.

² Elektrický náboj (Q) je fyzikálna veličina, ktorá vyjadruje veľkosť schopnosti pôsobiť elektrickou silou.

³ Orbitál je jednočasticová vlnová funkcia opisujúca stav elektrónu v atóme alebo molekule; oblasť najpravdepodobnejšieho výskytu elektrónu okolo atómového jadra (pozri kap. Stavba čistých kovov a zliatin).

⁴ Interagovať - navzájom pôsobiť, vzájomne sa ovplyvňovať.



Obr. 1.1 Vznik pásmovej štruktúry v kryštáli berýlia s prekryvaním pásiem

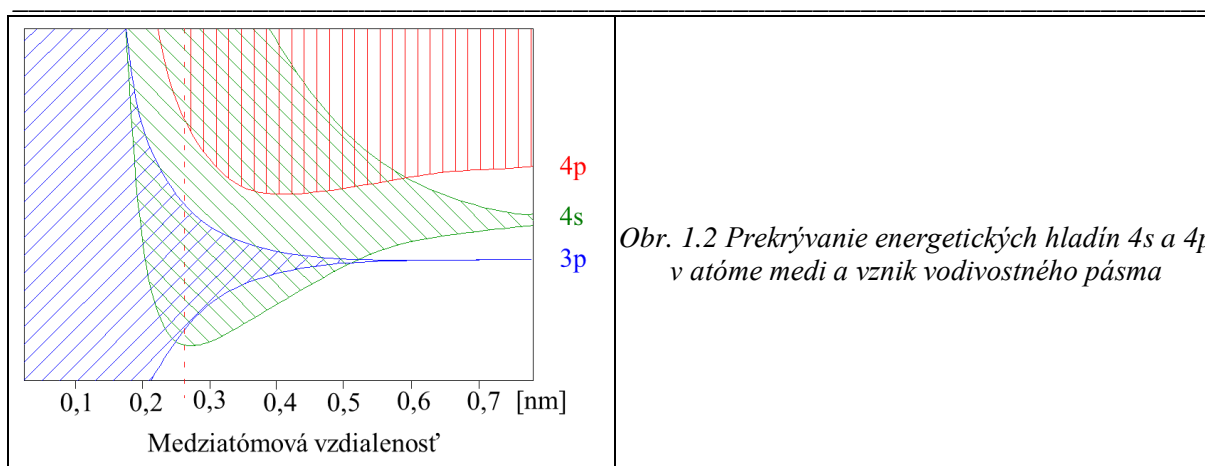
Na vysvetlenie pásmovej teórie elektrickej vodivosti môžeme využiť kovové berýlium (obr. 1.1). Zelená a modrá plocha predstavujú orbitály 1s a 2s s úplne obsadenými pásmami. Pretože sa pásma 2s a 2p sa prekrywajú, môžu valenčné elektróny po dodaní nepatrného množstva energie prejsť na vyššie hladiny. Táto jednoduchá excitácia⁵ je predpokladom usmerneného pohybu elektrónov v kove po jeho pripojení k zdroju napätia, čiže pre vedenie elektrického prúdu. Prechod z pásma 1s do pásma 2s tak jednoduchý nie je. Pásma 1s a 2s sa neprekrywajú, sú oddelené **zakázaným pásmom**, t.j. oblasťou (zónou) energie, ktorú elektróny nemôžu v kovovom berýlia nadobudnúť.

Pásma 2p sa v berýliu stáva vodivostným pásmom, čím sa vysvetľuje elektrická vodivosť tohto kovu. Vodivostné pásmo je vždy najbližšie vyššie energetické pásmo nad pásmom valenčným, ktoré obsahuje valenčné elektróny. Elektróny môžu prechádzať z valenčného pásma do vodivostného po dodaní veľmi nízkej dávky energie, a z toho dôvodu je daná látka vodičom elektriny. Elektrickými vodičmi môžu byť prvky s nepárnym počtom valenčných elektrónov, čo je podmienka pre vznik nezaplnených pásiem a vedenie elektrického prúdu. Elektrónová konfigurácia nemá vplyv na prekrytie valenčného a vodivostného pásma. Elektróny môžu prejsť na vyššie hladiny vo valenčnom, alebo vo vodivostnom pásme. Názorný príklad prekryvania energetických hladín medi je uvedený na obrázku 1.2. Vodivostné pásmo vznikne prekrytím hladín 4s a 4p.

Pomocou zakázaných, valenčných a vodivostných pásiem môžeme vysvetliť rozdiel medzi vodičom, polovodičom a izolantom. Pre vodiče môžu nastať dva prípady.

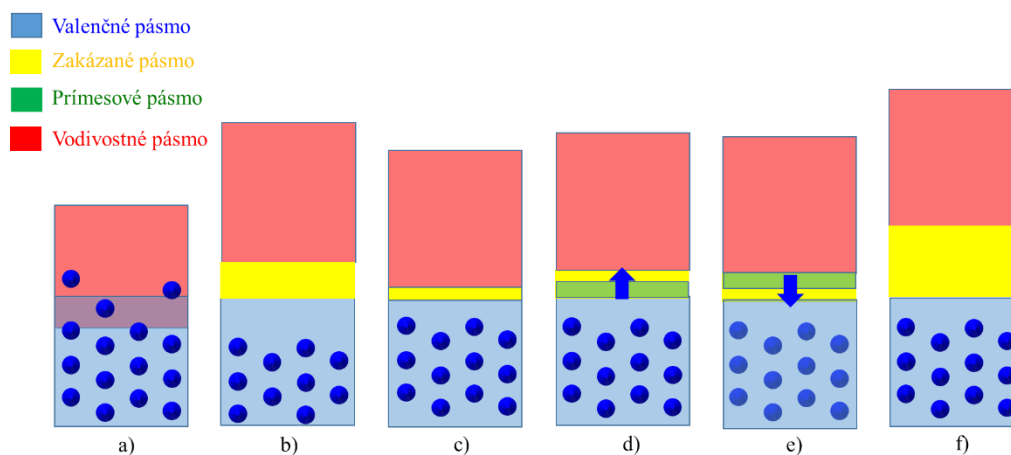
1. Valenčné pásmo je úplne obsadené, ale prekryva sa s vodivostným pásmom (obr. 1.3 a);
2. Valenčné pásmo nie je úplne obsadené. Takéto látky môžu viesť elektrický prúd aj napriek tomu, že v látke existuje široký pás zakázaných energií. Elektróny môžu byť excitované vo vnútri valenčného pásma (obr. 1.3 b);

⁵ **excitácia** - preskočenie elektrónu v atóme na vyššiu energetickú hladinu.



1.2. Pásmový model pre polovodiče a izolanty:

Zvláštny prípad sú **polovodiče**. **Vlastné polovodiče** (obr. 1. c) majú zakázané pásmo veľmi úzke. Elektróny môžu prechádzať z plne obsadeného valenčného do voľného vodivostného pásma, ak je im dodaná dostatočná energia. Vodivosť je vyvolaná vybudenými elektrónmi vo vodivostnom pásme. Ďalej sa vodivosť môže zvyšovať tým, že vo valenčnom pásme elektróny chýbajú. Zostávajú po nich poruchy - diery, ktoré sa môžu pohybovať podobne ako bublinky vo vode. Tieto prázdne miesta opäť dovoľujú excitáciu elektrónov v rámci valenčného pásma.



Obr. 1. 3 Pásmový model tuhých látok. a) vodič s prekrytím valenčného a vodivostného pásma, b) vodič s nenaplneným valenčným pásmom, c) polovodič (vlastný) s úzkym zakázaným pásmom $\Delta E \approx 0,1$ až $3eV$, d) polovodič typu p s prímesovým vodivostným pásmom, e) polovodič typu n s prímesovým vodivostným pásmom, f) izolant

Prímesové polovodiče – (obr. 1.3 d, e) Vlastný polovodič kremík má štyri valenčné elektróny. Elektrickú vodivosť kremíka možno zvýšiť pridaním atómov, ktoré majú päť, alebo tri valenčné elektróny. Ak sú do kremíka pridané atómy s piatimi valenčnými elektrónmi (napr. arzén), vznikne **prímesový polovodič typu n**. Zabudovaním cudzích atómov s tromi valenčnými elektrónmi do mriežky kremíka (napr. bór), získame **prímesový polovodič typu p**. V schéme

energií sa objaví prímiesová hladina tesne nad valenčným pásmom, ktoré môže obsadiť elektrón kremíka. Vo valenčnom pásme kremíka tak vznikne "diera", ktorá je príčinou zvýšenej vodivosti polovodiča.

Izolanty majú široké zakázané pásmo medzi úplne obsadeným valenčným a voľným vodivostným pásmom (obr.1.3 f). Elektróny nemôžu excitovať tak, aby mohli prejsť z valenčného do vodivostného pásma. Izolanty majú vždy plne obsadené valenčné pásy, v ktorých nie sú možné žiadne elektrónové prechody.

1.3. Faktory ovplyvňujúce elektrickú vodivosť

Elektrická vodivosť (elektrický odpor⁶ - rezistivita) je ovplyvňovaná viacerými faktormi. Sú to hlavne:

- zmena teploty,
- chemické zloženie,
- zmena štruktúry (tepelné a mechanické spracovanie, fázové prechody, radiácia).

1.3.1. Vplyv teploty na elektrické vlastnosti vodičov

Pohyblivosť elektrónov u súvisí s teplotou, tepelnými kmitmi a poruchami kryštálovej mriežky. Je definovaná ako rýchlosť elektrónov v vzťahnutá k intenzite elektrického poľa E podľa vzťahu:

$$u = v/E \quad (1.1)$$

S rastom teploty rastie merný elektrický odpor (rezistivita) materiálu. Zmena elektrického odporu v závislosti od teploty je monotónna až po teplotu fázovej premeny (teplota topenia, teplota prekryštalizácie). Pri tejto teplote sa elektrický odpor zmení skokom (čisté kovy, chemické zlúčeniny). Nad teplotou fázovej premeny elektrický odpor rastie opäť monotónne, ale s iným sklonom (s inou konštantou). Príklad vplyvu teploty na elektrický odpor vybraných kovov je znázornený na obr. 1.4.

Nad Debyeovou teplotou (asi od 100 K) rastie rezistivita približne lineárne s teplotou. Pomer elektrickej vodivosti σ a tepelnej vodivosti K , je takmer rovnaký pre všetky kovy. Súvis elektrických a tepelných vlastností kovov je charakterizovaný Wiedemannovým - Franzovým zákonom:

$$K/\sigma T = L, \quad (1.2)$$

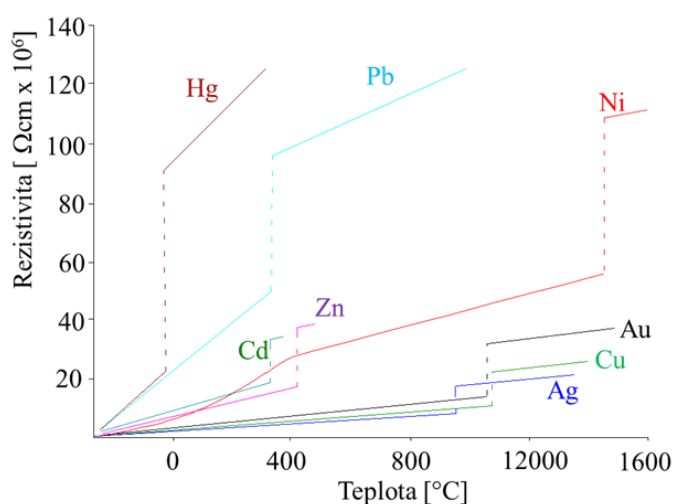
ktorý hovorí, že pomer elektrickej a tepelnej vodivosti je úmerný absolútnej teplote, pričom konštantou je Lorenzovo číslo L^7 .

Pri nízkych teplotách (ale vyšších ako 20 K) v úzkom intervale teplôt je rezistivita mnohých kovov úmerná piatej mocnine absolútnej teploty. Pri vyšších teplotách sa rezistivita

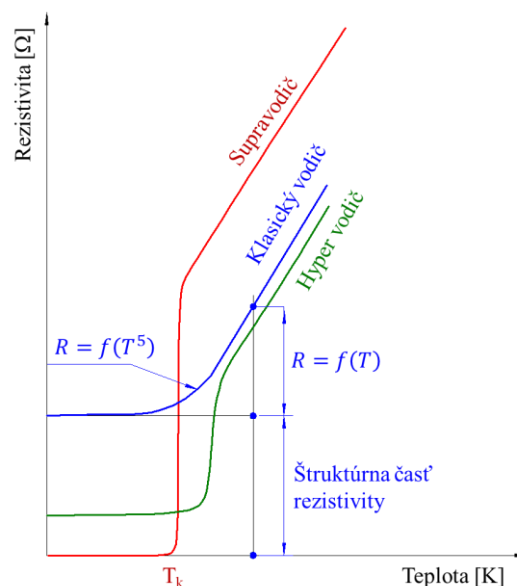
⁶ **Elektrický odpor** je fyzikálna veličina, ktorá vyjadruje schopnosť materiálu obmedzovať prechod elektricky nabitých častíc. Je definovaný ako podiel napätia a prúdu, ktorý prechádza daným materiálom

⁷ $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ [W}\Omega\text{deg}^{-2}\text{]}$

mení približne lineárne. Pri teplotách pod 20 K sa odpor kovov nemení a predstavuje tzv. štruktúrnú časť rezistivity. Rezistivita niektorých kovov (Pb, Sn, Hg) klesá takmer na nulu pri tzv. kritickej teplote T_k (niekoľko K). Tieto kovy nazývame supravodiče (Obr. 1. 5). Okrem nich niektoré kovy vykazujú výrazný pokles rezistivity v závislosti od teploty (napr. Al), ale nedosiahnu taký pokles ako supravodiče (obr. 1.5). V súčasnosti boli objavené vysokoteplotné supravodiče (supravodivý stav nastane pri teplotách nad teplotou tekutého dusíka 77,36 K (-195,79 °C). Medzi vysokoteplotné supravodiče možno zaradiť napr. $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (135 K, 164 K pri vysokých tlakoch), alebo oveľa známejšie keramiky ako BSCCO ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, 110 K) a YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, 92 K).

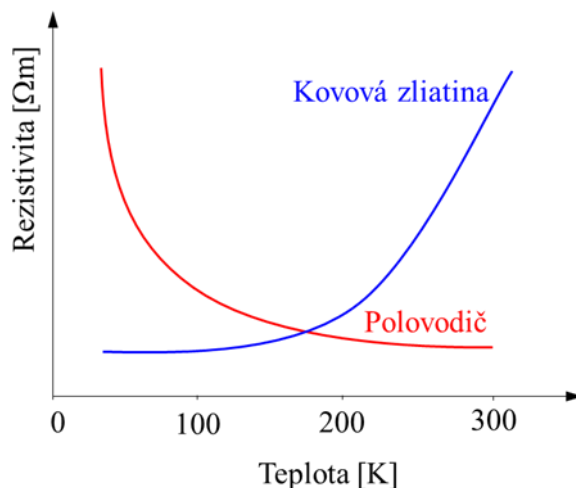


Obr. 1.4 Vplyv teploty na rezistivitu vybraných kovov



Obr. 1.5 Zmena rezistivity v oblasti nízkych teplôt

Vplyv teploty na elektrickú vodivosť je iný vo vodičoch (kovových sústavách) a iný v polovodičoch. Vo vodičoch s rastúcou teplotou rastie elektrický odpor, ale v polovodičoch klesá (obr. 1.6). Pre polovodiče je rast teploty nebezpečný vzhľadom na prebiehajúce difúzne procesy, ktoré môžu polovodič nevratne poškodiť.



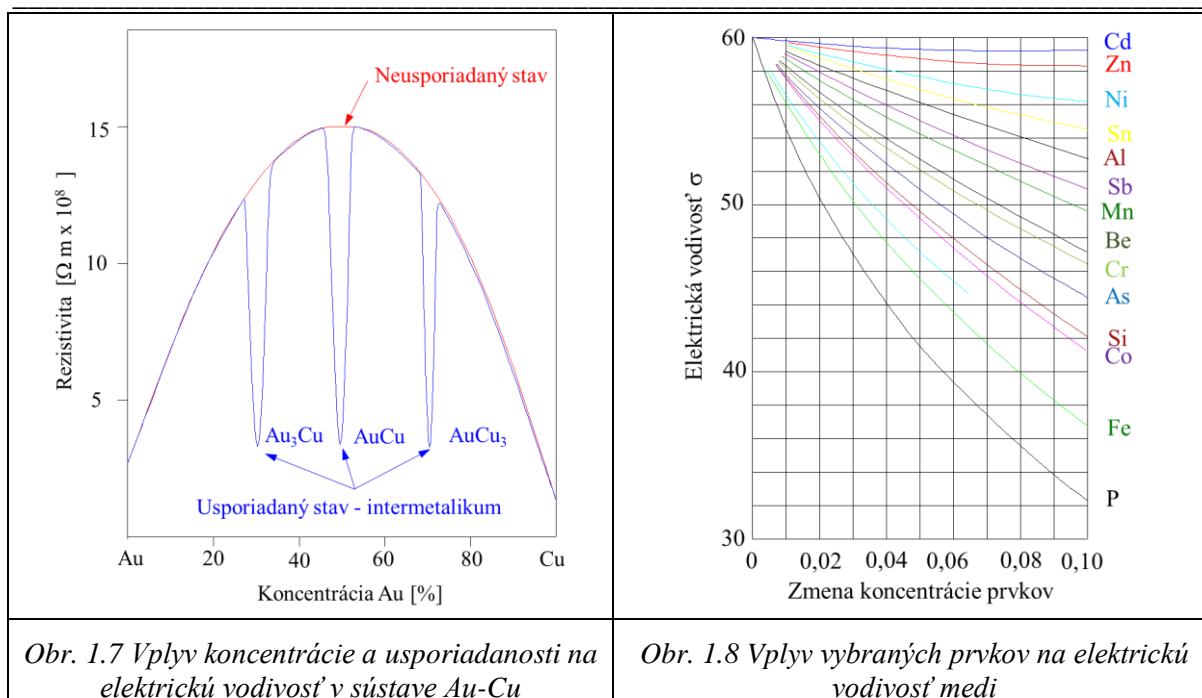
Obr. 1.6 Vplyv teploty na zmenu elektrického odporu vodičov a polovodičov

1.3.2. Vplyv chemického zloženia na elektrické vlastnosti

Rezistivita vzrastá s rastúcim obsahom nečistôt. Podľa Mathiessenovho pravidla sa môže rezistivita kovov s malým množstvom prímiesí vyjadriť ako súčet

$$\rho = \rho_0 + \rho(T), \quad (1.3)$$

kde ρ_0 je zvyšková rezistivita, ktorá vzrastá s rastúcim množstvom prímiesí, $\rho(T)$ zložka rezistivity závislá od teploty. V kovoch s prímiesami sú elektróny rozptyľované atómami prímiesí spolu s tepelnými kmitmi atómov. Všeobecne platí, že akákoľvek cudzia látka, alebo porucha obmedzuje prechod elektrického prúdu, t.j. zvyšuje rezistivitu. Preto majú napr. zliatiny medi a hliníka s inými kovmi všeobecne menšiu konduktivitu (vyššiu rezistivitu) ako čisté kovy. Rovnako platí, že s rastúcou čistotou kovu rastie jeho konduktivita. Typickú zmenu rezistivity v závislosti od chemického zloženia vidieť na zliatine Au-Cu (obr. 1.7). Napriek tomu, že oba zúčastnené kovy majú vysokú elektrickú vodivosť, pridávaním napr. Cu do Au, elektrický odpor rastie (červená závislosť obr. 1.7) až dosiahne maximum približne pri 50% nej koncentrácii a následne klesá na hodnotu elektrického odporu Cu. Tento priebeh platí pre neusporiadaný stav, t.j. pri rýchlom ochladzovaní taveniny. Podobne sa budú správať všetky systavy bez ohľadu na typ tuhého roztoku. Vplyv malej koncentrácie niektorých prvkov na elektrickú vodivosť medi je uvedený na obr. 1.8. Z obrázku vidieť, že niektoré prvky majú malý vplyv na elektrickú vodivosť a iné prvky vodivosť ovplyvňujú významne (napr. Fe, P). Z uvedených informácií vyplýva, že prítomnosť akéhokoľvek prvku v kovovom systéme znižuje elektrickú vodivosť. Naopak, prítomnosť prímiesí v elektricky nevodivých materiáloch (izolantoch) môže spôsobiť, že izolátor sa stane čiastočne vodivý.



Obr. 1.7 Vplyv koncentrácie a usporiadanosti na elektrickú vodivosť v sústave Au-Cu

Obr. 1.8 Vplyv vybraných prvkov na elektrickú vodivosť medi

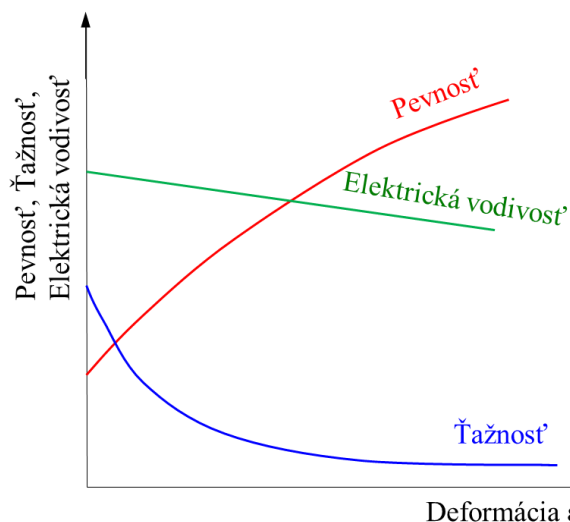
Prebytočné elektróny prímiesových atómov obsadzujú zakázané hladiny medzi vodivostnými pásmami izolátoru, alebo prímiesové atómy odoberajú niekoľko elektrónov zo zaplneného pásma.

Materiály, ktorých vodivosť závisí od príspevkov prímiesových atómov radíme medzi polovodiče. Kremík prípadne germánium s malým množstvom prímiesí sa stávajú polovodiče, ktoré sa využívajú na výrobu elektrotechnických prvkov (tranzistory, diódy, fotodiódy, tyristory, rôzne snímače, pamäte, zosilňovače, procesory, riadiace jednotky a pod.). Kremík má normálne všetky pásma zaplnené elektrónmi, ale stáva sa vodivým vtedy, ak niektoré z atómov kremíka, ktoré majú 4 valenčné elektróny sú nahradené napr. atómami fosforu, arzenu alebo antimónu. Tieto majú 5 valenčných elektrónov. Prebytočne elektróny týchto atómov obsadzujú voľné L- hladiny kremíka a kremík sa stáva polovodič typu N. Vodivosť je uskutočňovaná negatívnymi nosičmi elektrického náboja. Naopak, prímiesové atómy s nižším počtom valenčných elektrónov, napr. atómy hliníka, spôsobia odčerpanie elektrónov zo zaplnených pásiem kremíka, čo má za následok, že v štruktúre elektrónového pásma sa vytvorí "diera". V tomto prípade je kremík polovodičom typu P, v ktorom pohyb elektrónov jedným smerom je sprevádzaný pohybom "dier" v smere opačnom. Tieto "diery" sa chovajú tak, akoby boli pozitívnymi nosičmi elektrického náboja.

1.3.3. Vplyv štruktúry na elektrickú vodivosť zliatin kovov

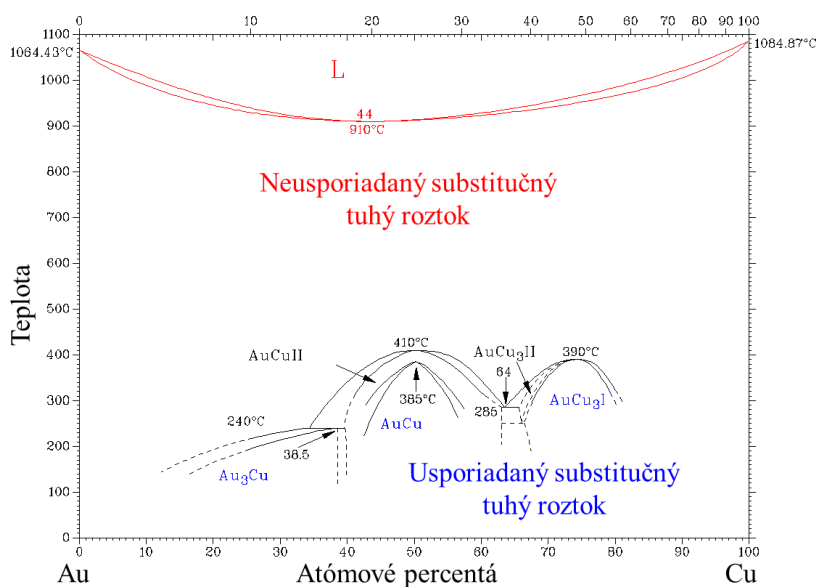
Elektrická vodivosť klesá s rastúcou neusporiadanosťou v subštruktúre. Ak sa udrží neusporiadaný stav pri normálnej teplote po ochladení z nadkritickéj teploty, dochádza k nepravidelnému rozmiestneniu atómov s distorziami od tepelných kmitov. Elektrická vodivosť sa môže zvýšiť žíhaním, pretože poklesne neusporiadanosť kryštálovej mriežky a zhomogenizuje sa chemické zloženie kovu. Elektrická vodivosť je závislá aj od intenzity plastickej deformácie. Deformáciou za studena sa v kryštálovej mriežky tvoria poruchy

(dislokácie a pod.) a rastie vnútorné napätie. Plasticou deformáciou rastie počet prekážok pre pohyb voľných elektrónov a z toho dôvodu elektrická vodivosť klesá a rezistivita rastie (obr. 1.9).



Obr. 1.9 Zmena elektrickej vodivosti (konduktivity) kovov v závislosti od intenzity plastickej deformácie

Rýchlosťou ochladzovania z teploty tavenia, ale aj rekryštalizačným žiňaním môžeme v štruktúre zliatiny dosiahnuť tvorbu usporiadanej štruktúry (usporiadaného tuhého roztoku – intermetalika), ktorého všetky vlastnosti (hlavne elektrické) sa významne líšia od vlastností tuhého roztoku v neusporiadanom stave. Typická zmena elektrického odporu vytvorením usporiadaného stavu (vznik intermetalika) je znázornená na obr. 1.7.



Obr. 1.10 Možnosti vzniku neusporiadaného a usporiadaného tuhého roztoku v sústave Au-Cu

Takýto stav sa môže uskutočniť iba vtedy, ak v kovovej sústave (zliatine) intermetalikum môže vzniknúť. Príklad vzniku možných intermetalických fáz je vidieť v binárnej sústave Au-Cu (obr. 1.10) a dobre korešponduje so zmenou vlastností na obr. 1.7.

-
- [1] Charles Kittel: Úvod do fyziky pevných látek, ACADEMIA, Praha 1985 [2] H. Frank, V.Šnejdar: Principy a vlastnosti polovodičových součástek, SNTL, Praha 1976;
 - [2] Šafrata, R.S. a kol.: Fyzika nízkých teplot. Praha: Matfyzpress 1998.
 - [3] Mourachkine, A.: Room-Temperature Superconductivity. Cambridge: Inter. Sci Publ. 2004.
 - [4] DAVIS, Joseph R. Copper and Copper Alloys ASM specialty handbook. Michigan: ASM International, 2001, 652 s. ISBN 0-87170-726-8.
 - [5] Hassdenteufel a kol.: *Elektrotechnické materiály*. ALFA-SNTL. Bratislava 1978.
 - [6] Hahn, L.: Werkstoffkunde für die Elektrotechnik und Elektronik. Berlin 1983, 519 s.
 - [7] Rous, B.: Materiály pro elektroniku a mikroelektroniku. SNTL Praha 1991.
 - [8] Bouda, V., Hampl, J., Lipták, J., Sedláček, J.: *Materiály pro elektrotechniku*. ČVUT Praha, 2000.
 - [9] Harper, Ch.A.: Electronic Materials and Processes Handbook. McGraw-Hill, 2004.
 - [10] Klauk Hagen: Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications. Willey-VCH, 2006.
 - [11] Dorf, R.C.: *The Electrical Engineering Handbook Series*. Second Edition. CRC Press, 2005.
 - [12] Whitaker, J.C. *Microelectronics*. Second Edition. CRC Press, 2006.