

METALE, PÓLPRZEWODNIKI I DIELEKTRYKI

GRUPA																																			
1	IA																18	VIIIA																	
1	1,0079 1s ¹ H WODÓR	2	4,0026 1s ² He HEL																																
3	6,941(2) [He] 2s ¹ Li LIT	4	9,0122 [He] 2s ² Be BERYL											13	IIIA	14	IVA	15	VA	16	VIA	17	VIIA	18	VIIIA										
5	10,811 [He] 2s ² 2p ¹ B BOR	6	12,011 [He] 2s ² 2p ² C WĘGIEL	7	14,007 [He] 2s ² 2p ³ N AZOT	8	15,999 [He] 2s ² 2p ⁴ O TLEN	9	18,998 [He] 2s ² 2p ⁵ F FLUOR	10	20,180 [He] 2s ² 2p ⁶ Ne NEON																								
11	22,990 [Ne] 3s ¹ Na SÓD	12	24,305 [Ne] 3s ² Mg MAGNEZ									13	26,982 [Ne] 3s ² 3p ¹ Al GLIN	14	28,086 [Ne] 3s ² 3p ² Si KRZEM	15	30,974 [Ne] 3s ² 3p ³ P FOSFOR	16	32,065 [Ne] 3s ² 3p ⁴ S SIARKA	17	35,453 [Ne] 3s ² 3p ⁵ Cl CHLOR	18	39,948 [Ne] 3s ² 3p ⁶ Ar ARGON												
				3	IIIB	4	IVB	5	VB	6	VIB	7	VIIIB	8	VIII			9		10		11	IB	12	IIB										
19	39,098 [Ar] 4s ¹ K POTAS	20	40,078 [Ar] 4s ² Ca WAPŃ	21	44,956 [Ar] 3d ¹ 4s ² Sc SKAND	22	47,867 [Ar] 3d ² 4s ² Ti TYTAN	23	50,942 [Ar] 3d ³ 4s ² V WANAD	24	51,996 [Ar] 3d ⁴ 4s ² Cr CHROM	25	54,938 [Ar] 3d ⁵ 4s ² Mn MANGAN	26	55,845 [Ar] 3d ⁶ 4s ² Fe ŻELAZO	27	58,933 [Ar] 3d ⁷ 4s ² Co KOBALT	28	58,693 [Ar] 3d ⁸ 4s ² Ni NIKIEL	29	63,546 [Ar] 3d ⁹ 4s ² Cu MIEDŹ	30	65,409 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² Zn CYNK	31	69,723 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ Ga GAL	32	72,64(1) [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² Ge GERMAN	33	74,922 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ As ARSEN	34	78,96(3) [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ Se SELEN	35	79,904 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ Br BROM	36	83,798 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ Kr KRYPTON
37	85,468 [Kr] 5s ¹ Rb RUBID	38	87,62(1) [Kr] 5s ² Sr STRONT	39	88,906 [Kr] 4d ¹ 5s ² Y ITR	40	91,224 [Kr] 4d ² 5s ² Zr CYRKON	41	92,906 [Kr] 4d ³ 5s ² Nb NIOB	42	95,94(2) [Kr] 4d ⁴ 5s ² Mo MOLIBDEN	43	(98) [Kr] 4d ⁵ 5s ² Tc TECHNET	44	101,07(2) [Kr] 4d ⁶ 5s ² Ru RUTEN	45	102,906 [Kr] 4d ⁷ 5s ² Rh ROD	46	106,42(1) [Kr] 4d ⁸ 5s ² Pd PALLAD	47	107,868 [Kr] 4d ⁹ 5s ² Ag SREBRO	48	112,411 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² Cd KADM	49	114,818 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ In IND	50	118,710 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² Sn CYNA	51	121,760 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ Sb ANTYMON	52	127,60(3) [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ Te TELLUR	53	126,904 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ I JOD	54	131,293 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ Xe KSENON
55	132,905 [Xe] 6s ¹ Cs CEZ	56	137,327 [Xe] 6s ² Ba BAR	57-71	Lanta- nowce	72	178,49(2) [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ² Hf HAFN	73	180,947 [Xe] 4f ¹ 5d ² 6s ² Ta TANTAL	74	183,84(1) [Xe] 4f ¹ 5d ³ 6s ² W WOLFRAM	75	186,207 [Xe] 4f ¹ 5d ⁴ 6s ² Re REN	76	190,23(3) [Xe] 4f ¹ 5d ⁵ 6s ² Os OSM	77	192,217 [Xe] 4f ¹ 5d ⁶ 6s ² Ir IRYD	78	195,084 [Xe] 4f ¹ 5d ⁷ 6s ² Pt PLATYNA	79	196,967 [Xe] 4f ¹ 5d ⁸ 6s ² Au ZŁOTO	80	200,59(2) [Xe] 4f ¹ 5d ⁹ 6s ² Hg RTĘĆ	81	204,383 [Xe] 4f ¹ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ Tl TL	82	207,2(1) [Xe] 4f ¹ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² Pb OŁÓW	83	208,980 [Xe] 4f ¹ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ Bi BIZMUT	84	(209) [Xe] 4f ¹ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ Po POLON	85	(210) [Xe] 4f ¹ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ At ASTAT	86	(222) [Xe] 4f ¹ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ Rn RADON
87	(223) [Rn] 7s ¹ Fr FRANS	88	(226) [Rn] 7s ² Ra RAD	89-103	Akty- nowce	104	(261) Rf RUTHERFORD	105	(262) Db DUBN	106	(266) Sg SEABORG	107	(264) Bh BOHR	108	(277) Hs HAS	109	(268) Mt MEITNER	110	(281) Ds DARMSZTADT	111	(272) Rg ROENTGEN	112	(285) Cn KOPERNIK	113	(284) Nh NIHONIUM	114	(289) Fl FLEROVIUM	115	(288) Mc MOSCOVIUM	116	(292) Lv LIVERMORIUM	117	(294) Ts TENNESSINE	118	(294) Og OGANESSON

LANTANOWCE

57	138,905 [Xe] 5d ¹ 6s ² La LANTAN	58	140,116 [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ² Ce CER	59	140,908 [Xe] 4f ¹ 6s ² Pr PRAZEOCYM	60	144,242 [Xe] 4f ¹ 6s ² Nd NEODYM	61	(145) [Xe] 4f ¹ 6s ² Pm PROMET	62	150,36(2) [Xe] 4f ¹ 6s ² Sm SAMAR	63	151,964 [Xe] 4f ¹ 6s ² Eu EUROP	64	157,25(3) [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ² Gd GADOLIN	65	158,925 [Xe] 4f ¹ 6s ² Tb TERB	66	162,500 [Xe] 4f ¹ 6s ² Dy DYSPROZ	67	164,930 [Xe] 4f ¹ 6s ² Ho HOLM	68	167,259 [Xe] 4f ¹ 6s ² Er ERB	69	168,934 [Xe] 4f ¹ 6s ² Tm TUL	70	173,04(3) [Xe] 4f ¹ 6s ² Yb ITERB	71	174,967 [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ² Lu LUTET
----	--	----	---	----	---	----	--	----	--	----	---	----	---	----	---	----	--	----	---	----	--	----	---	----	---	----	---	----	---

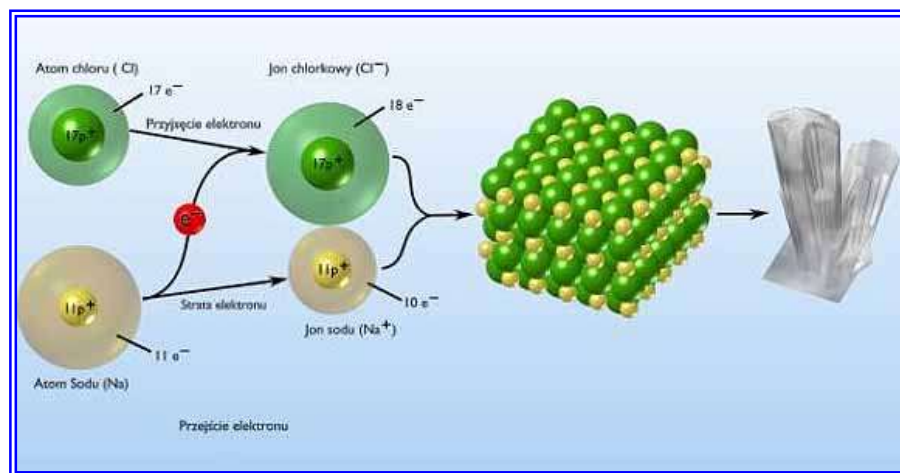
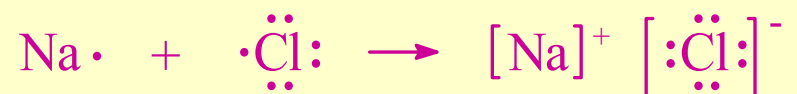
AKTYNOWCE

89	(227) [Rn] 6d ¹ 7s ² Ac AKTYN	90	232,038 [Rn] 6d ¹ 7s ² Th TOR	91	231,036 [Rn] 5f ¹ 6d ¹ 7s ² Pa PROTAKTYN	92	238,029 [Rn] 5f ¹ 6d ¹ 7s ² U URAN	93	(237) [Rn] 5f ¹ 6d ¹ 7s ² Np NEPTUN	94	(244) [Rn] 5f ¹ 7s ² Pu PLUTON	95	(243) [Rn] 5f ¹ 7s ² Am AMERYK	96	(247) [Rn] 5f ¹ 6d ¹ 7s ² Cm KIUR	97	(247) [Rn] 5f ¹ 7s ² Bk BERKEL	98	(251) [Rn] 5f ¹ 7s ² Cf KALIFORN	99	(252) [Rn] 5f ¹ 7s ² Es EINSTEIN	100	(257) [Rn] 5f ¹ 7s ² Fm FERM	101	(258) [Rn] 5f ¹ 7s ² Md MENDELEW	102	(259) [Rn] 5f ¹ 7s ² No NOBEL	103	(262) Lr LORENS
----	---	----	---	----	---	----	---	----	--	----	--	----	--	----	--	----	--	----	--	----	--	-----	--	-----	--	-----	---	-----	------------------------------

WIĄZANIA CHEMICZNE

- ☐ wiązanie jonowe
- ☐ wiązanie kowalencyjne (atomowe)
- ☐ wiązanie kowalencyjne spolaryzowane (atomowe spol.)
- ☐ wiązanie koordynacyjne
- ☐ wiązanie metaliczne
- ☐ wiązanie wodorowe

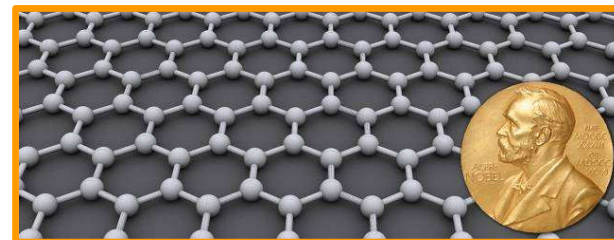
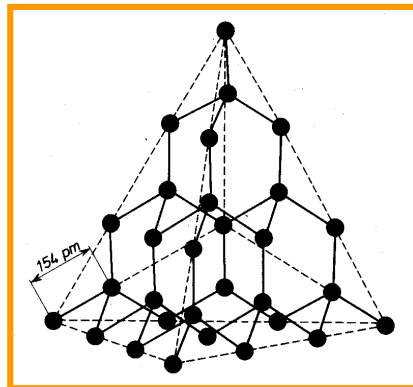
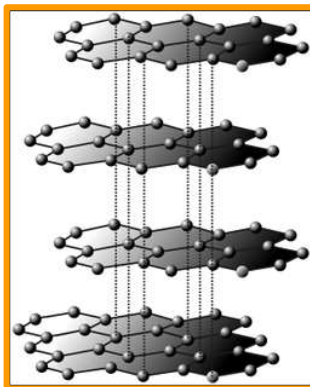
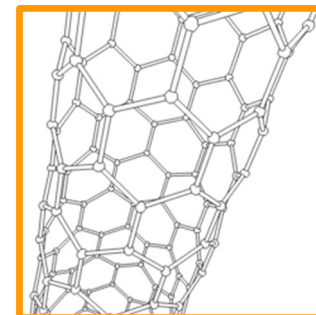
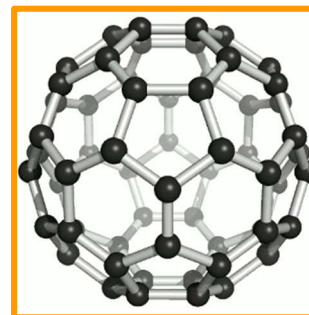
☐ **wiązanie jonowe** $\Delta\chi \geq 1,7$



□ wiązanie kowalencyjne (atomowe) $\Delta\chi = 0$

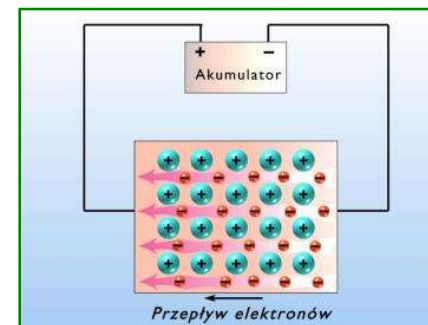
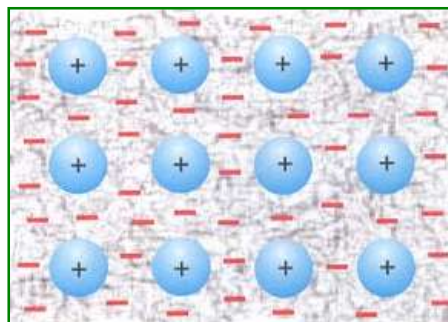
np. H_2 N_2 O_2 F_2 Cl_2 Br_2 I_2 , $\Rightarrow$ cząsteczki homojądrowe

P_4 , diament, krzem



❑ wiązanie metaliczne

występowanie: **metale i ich stopy**

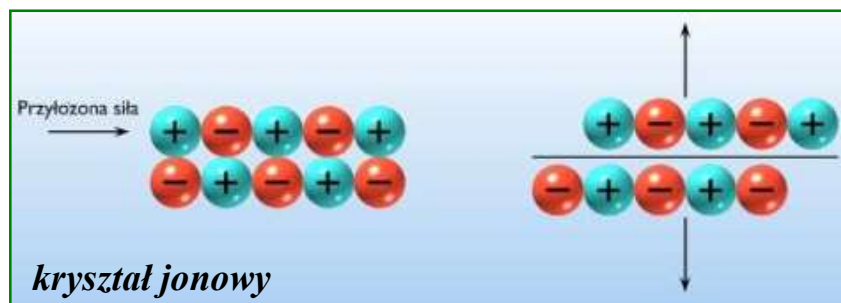


- ❑ elektrony walencyjne wszystkich atomów stanowią wspólną „*chmurę elektronową*” ładunku ujemnego, otaczającą dodatnie „*zręby atomowe*”,
- ❑ elektrony walencyjne są więc „zdelokalizowane”, a chmura elektronowa, zwana „*gazem elektronowym Fermiego*” przenika cały kryształ (w 1 cm³ metalu znajduje się około 10²³ swobodnych elektronów)
- ❑ obecność „*chmury elektronowej*” zapewnia kryształom metalicznym przewodnictwo elektronowe,
- ❑ kationowa budowa sieci krystalicznej zapewnia metalom plastyczność, której nie mają kryształy jonowe,

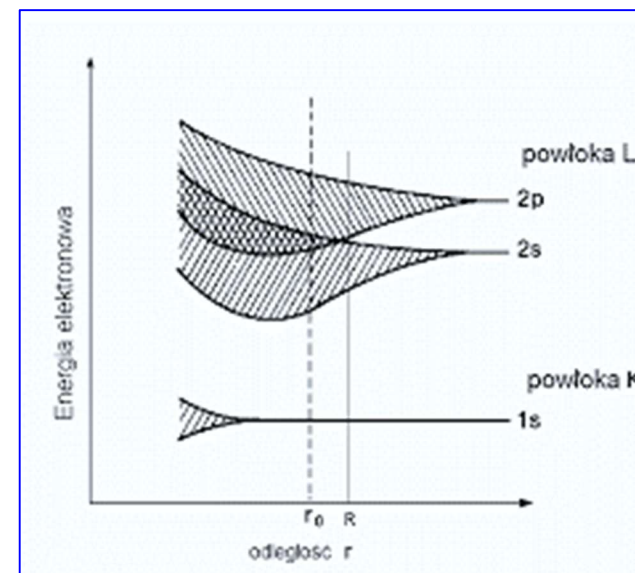
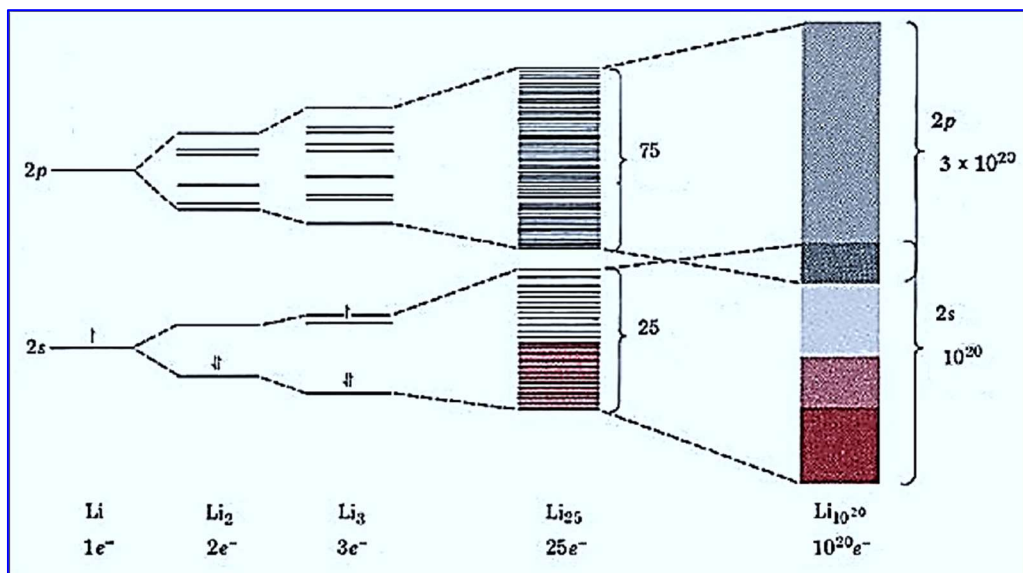


W metalu wzajemne przemieszczenia kationów w jego sieci wywołane zewnętrzną siłą, w niewielkim stopniu wpływają na oddziaływania między zrębami atomowymi.

- metale alkaliczne (litowce),
- metale ziem alkalicznych (beryłowce),
- metale przejściowe (metale bloku *d*)
- metale ziem rzadkich (lantanowce i aktynowce)



W przypadku kryształu jonowego przemieszczenie jonów prowadzi do destrukcji sieci (kruchosc), wskutek zamiany sił przyciągania na siły odpychania.



Nakładanie się orbitali atomowych w obrębie ciała stałego prowadzi do powstawania ciągłych pasm elektronowych poziomów energetycznych, różniących się charakterem wiążącym. Ten wniosek należy rozciągnąć na orbitale molekularne w trójwymiarowym ułożeniu atomów.

W zbiorze wzajemnie oddziałujących na siebie atomów nie ma dwóch elektronów o identycznych stanach energetycznych (zakaz Pauliego, reguła Hunda). W kryształach metalu istnieje olbrzymia liczba poziomów energetycznych, wszystkie mniej więcej o tej samej energii. Różnice energii pomiędzy poziomami są bardzo małe, rzędu kilku eV.

1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J (elektronowolt (eV) to energia, jaką uzyskuje elektron w wyniku zmiany swojego potencjału o 1 V).

Wzajemne ułożenie pasm energetycznych i ich wypełnienie przez elektrony jest podstawą podziału ciał stałych na **metale**, **półprzewodniki** i **dielektryki (izolatory)**.



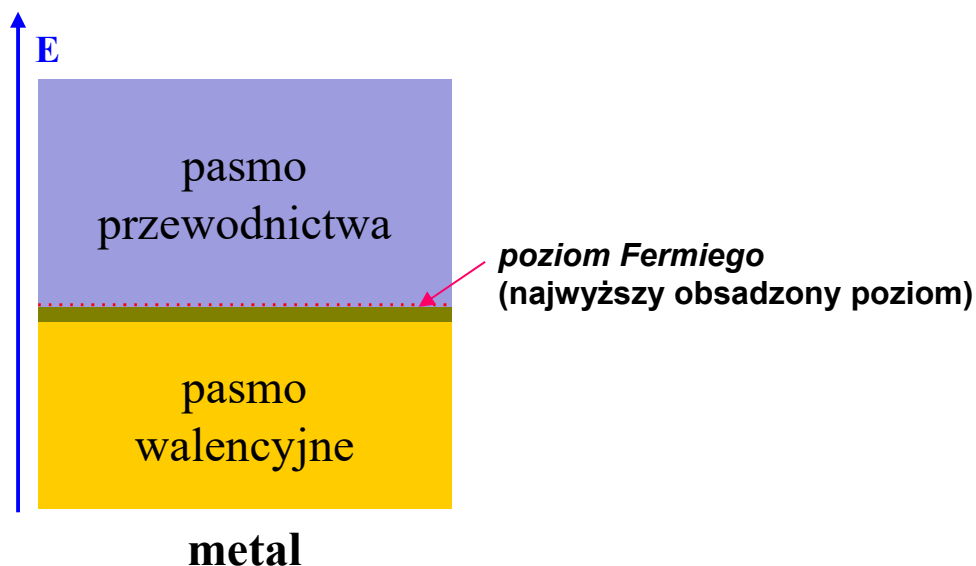
Wartość opałowa
drewno opałowe
15.600.000 J/kg

PRZEWODNIKI METALICZNE

Metale są dobrymi przewodnikami elektryczności lecz ich przewodnictwo **maleje ze wzrostem temperatury**. Dzieje się tak dlatego, że atomy w sieci krystalicznej przez którą przepływa strumień elektronów oscylują z amplitudą, która wzrasta ze wzrostem temperatury. Prąd elektronów jest w ten sposób spowalniany w wyniku zderzenia elektronów z atomami, wskutek czego ulegają one rozproszeniu i mniej efektywnie przenoszą ładunek.

Metale (Al, Cu, Ag, Fe, Sn, Cr) cechują się konduktywnością rzędu $10^6 \div 10^8$ S/m.

Konduktywność, przewodność elektryczna właściwa – wielkość fizyczna charakteryzująca przewodnictwo elektryczne materiału. Jednostka w SI $[\sigma] = [\text{S/m}] = [\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$





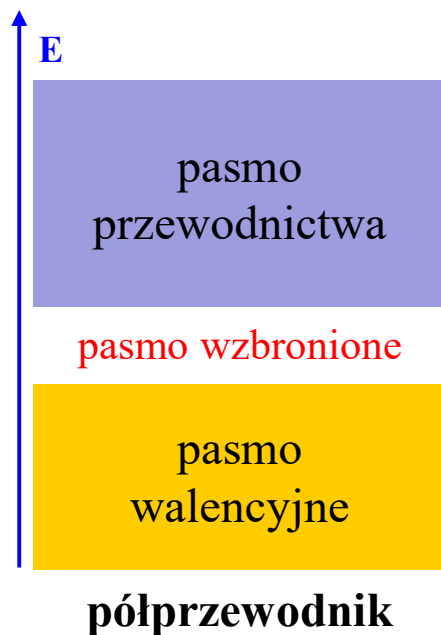
Michael Faraday
(1791-1867)

PÓLPRZEWODNIKI

W 1830 r. Michael Faraday zauważył, że przewodnictwo Ag_2S wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. To spostrzeżenie okazuje się być charakterystyczną właściwością **półprzewodnika (samoistnego)**.

Cechują się one względnie niskim przewodnictwem, od 10^{-4} do $2,5 \text{ S/m}$.

Wartość oporu (rezystywność) **półprzewodnika** na ogół maleje ze wzrostem temperatury.

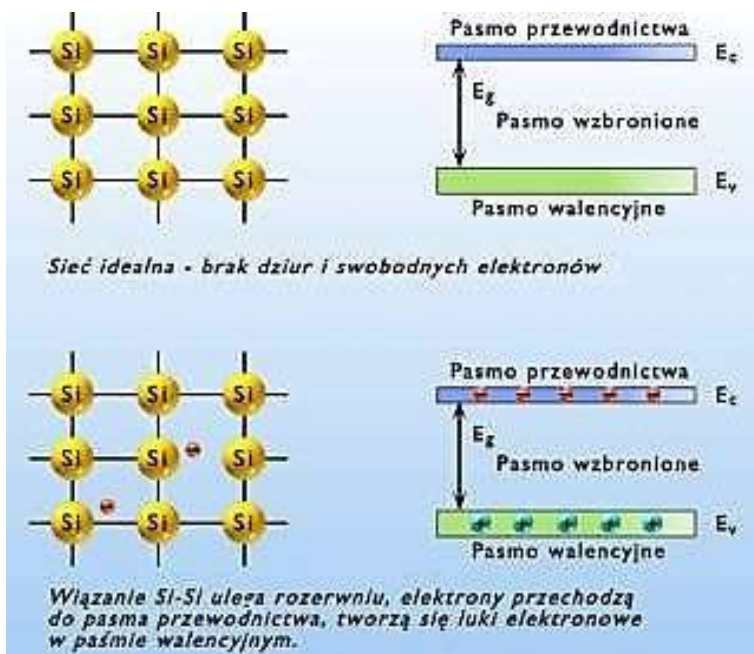


Półprzewodniki posiadają **pasmo wzbronione** między pasmem walencyjnym a pasmem przewodzenia w zakresie $0 \div 6 \text{ eV}$,
np. Ge (0,7 eV), Si (1,1 eV); (IV gr. główna uop)
GaAs (1,4 eV), GaN (3,4 eV), AlN (6,2 eV); (III+V gr. uop)

Im węższa jest przerwa energetyczna tym bardziej prawdopodobne jest przeniesienie elektronów.

Koncentrację nośników ładunku w półprzewodnikach można zmieniać w bardzo szerokich granicach, regulując temperaturę półprzewodnika lub natężenie padającego na niego światła, a nawet przez ściskanie lub rozciąganie.

PÓŁPRZEWODNIKI SAMOISTNE



To pierwiastki np. Si, Ge lub związki chemiczne np. ZnTe, które w swej budowie wewnętrznej nie zawierają żadnych domieszek ani defektów sieci krystalicznej, są idealnie czyste.

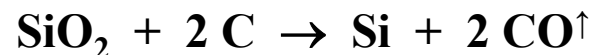
Atomy hybrydują według sp^3 .

W **półprzewodnikach samoistnych** część elektronów przechodzi do pasma przewodnictwa dzięki energii termicznej lub np. wzbudzeń fotonowych. Przewodnictwo w półprzewodnikach spontanicznych ma charakter elektronowo-dziurowy.

Pojawianie się elektronów w paśmie przewodnictwa i wolnych miejsc (dziur) w paśmie podstawowym pod wpływem wzrostu temperatury nosi nazwę **generacji termicznej par dziura-elektron**.

Liczba generowanych par jest tym większa, im węższe jest pasmo wzbronione w danym półprzewodniku oraz im wyższa jest temperatura monokryształu. Po pewnym czasie pobudzony elektron powraca do stanu podstawowego z wyemitowaniem kwantu promieniowania. Taki proces nazywamy **rekombinacją**.

Wielkotonażowa produkcja krzemu polega na redukcji SiO_2 węglem w temp. 2.200 °C:



Do wytworzenie 1 t krzemu (Si) zużywa się 2,5 t żwiru kwarcowego.

Krzem o czystości elektronicznej, używany do produkcji np. półprzewodników, musi być co najmniej *sześćo dziewiątkowy* (99,9999%). Ale do mikroprocesorów komputerowych stosuje się krzem jedenasto dziewiątkowy (99,999999999%). Oczyszczanie krzemu metalurgicznego prowadzi się m.in. za pomocą specjalnego sposobu krystalizacji, zwanego *metodą Czochralskiego*.



Jan Czochralski
(1885-1953)

W 1916 r. Jan Czochralski opracował technikę otrzymywania wysokiej czystości monokryształów krzemu. Polega ona na wyciąganiu z roztopionego surowca nitki krystalizującego Si. Nitka ta zwiększa nie tylko swoją długość, ale także średnicę. To najstarsza i do dzisiaj najpowszechniej stosowana metoda.



PÓŁPRZEWODNIKI NIESAMOISTNE

Półprzewodnik niesamoistny tworzy się poprzez dodanie do sieci krystalicznej monokryształu czystego półprzewodnika, np. **Si**, **Ge** atomów pierwiastka trój- lub pięcio-wartościowego, np. w sieci krystalicznej krzemu znajduje się gal (**Ga**) lub ind (**In**) albo fosfor (**P**) lub arsen (**As**). Powstaje wówczas tzw. **półprzewodnik domieszkowany**, a ten inny atom nazywamy **domieszką**.

Ponieważ w wiązaniach kowalencyjnych bierze udział ustalona liczba elektronów, zamiana elektronów. któregoś z atomów struktury na atom domieszki powoduje wystąpienie nadmiaru lub niedoboru

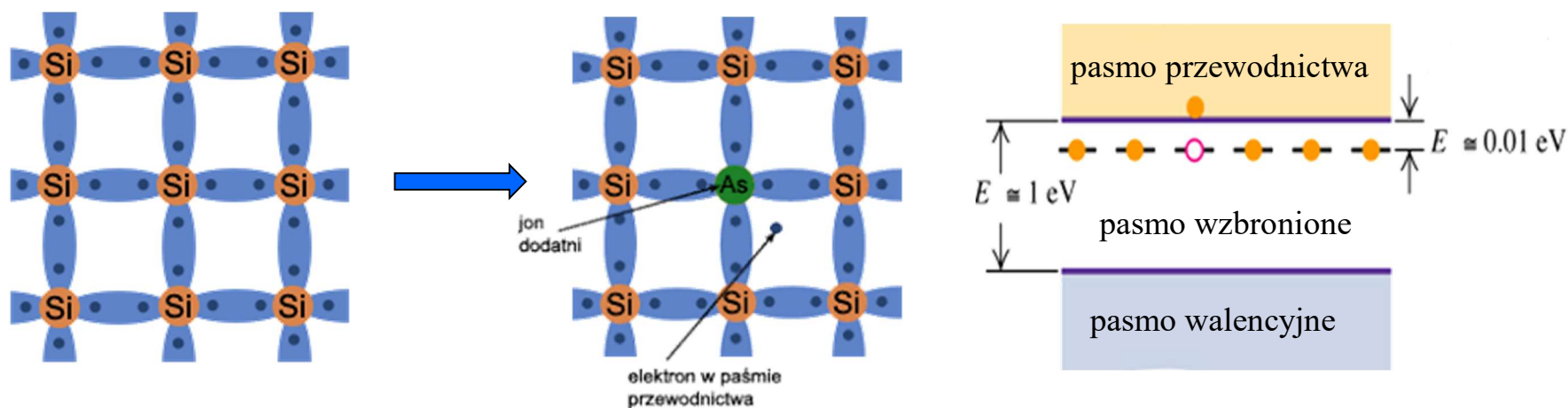
Defekty (domieszki), które wprowadzają do struktury kryształu dodatkowe elektrony albo powodują brak elektronów – czyli powstawanie „dziur” – mają ogromny wpływ na przewodnictwo elektronowe w niemetalicznych ciałach stałych.

Wyróżniamy dwa podstawowe typy półprzewodnictwa domieszkowego:

- **półprzewodniki typu *n***
- **półprzewodniki typu *p***

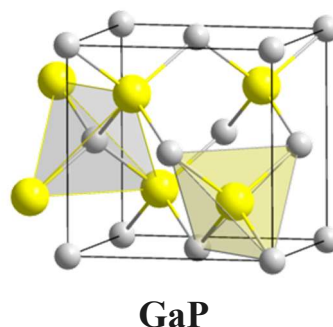
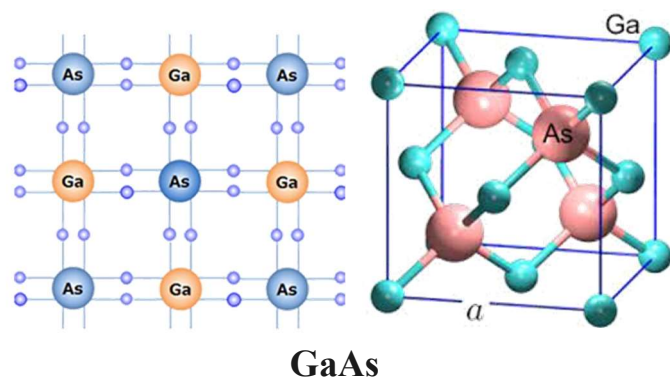
Półprzewodniki typu **n**

Jeżeli do półprzewodnika (będącego pierwiastkiem grupy IV, np. **Si**) wprowadzimy pierwiastek z grupy V (**P**, **As**) nadmiarowe elektrony w strukturze krystalicznej utworzą nowy poziom - **poziom donorowy**, który znajduje się tuż poniżej pasma przewodnictwa. Elektrony z poziomu donorowego niewielkim kosztem energetycznym mogą przenosić się do pasma przewodnictwa (prawie pustego w przypadku półprzewodników samoistnych typu **Si**). Mówimy wtedy o przewodnictwie elektronowym lub przewodnictwie typu **n** (z ang. **negative**, **ujemny**), gdyż główny wkład do przewodnictwa pochodzi od elektronów (*prąd elektronowy*).



Domieszkowany krzem, w liczbie jednego atomu domieszki na każde kilka milionów atomów **Si** ma opór elektryczny właściwy około 1000 razy mniejszy niż krzem samoistny. Opór elektryczny nie maleje proporcjonalnie do ilości nośników prądu.

W związkach półprzewodnikowych atomów III i V grupy głównej układu okresowego przewodnictwo typu **n** uzyskuje się przez domieszkowanie pierwiastkami VI-wartościowymi. Np. arsenek galu (**GaAs**) i fosforek galu (**GaP**) mogą być domieszkowane tellurem (**Te**) lub siarką (**S**). Zastąpienie V-wartościowego atomu **As** przez VI-wartościowy atom **Te** lub **S**, wprowadza nadmiarowy elektron, podobnie jak V-wartościowy **As** wprowadzony do IV-wartościowego **Si** czy **Ge**.



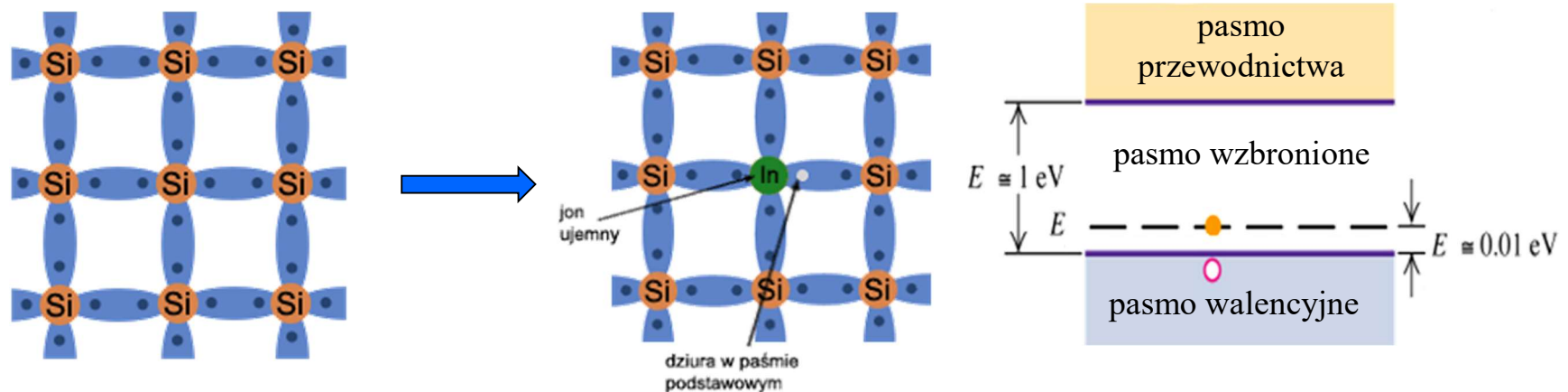
Diody elektroluminescencyjne wykonane z czystego fosorku galu emitują zielone światło o długości fali 555 nm.

Półprzewodniki typu **p**

Wprowadzenie domieszki wywołującej niedobór elektronów (w stosunku do półprzewodnika samoistnego) powoduje powstanie półprzewodnika typu **p**, a domieszka to domieszka akceptorowa („przyjmuje elektron”). Typowymi akceptorami dla **Si** są atomy grupy III, **B**, **Ga**, **In**.

Atom domieszki ma trzy elektrony walencyjne, związane z sąsiednimi atomami krzemu. Do wypełnienia czwartego wiązania brakuje jednego elektronu, zostaje on uzupełniony przez pobranie elektronu z jednego z wiązań, w którym powstaje dziura.

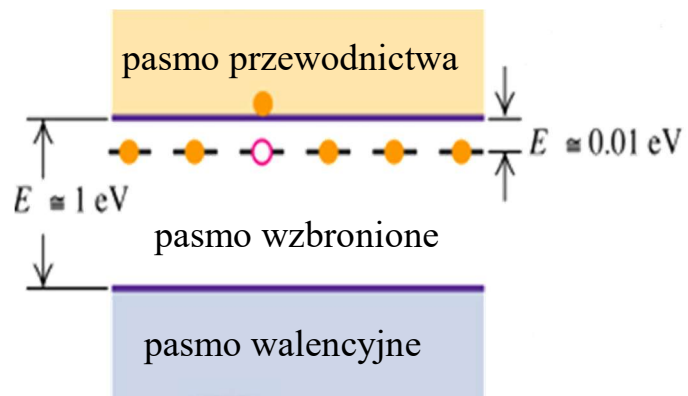
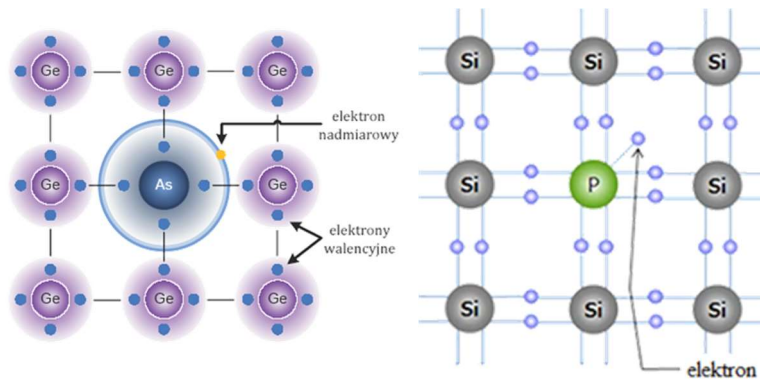
Akceptor, po uzupełnieniu elektronu w „nieprawidłowym” wiązaniu staje się jonem ujemnym, wywołując lokalną polaryzację kryształu.



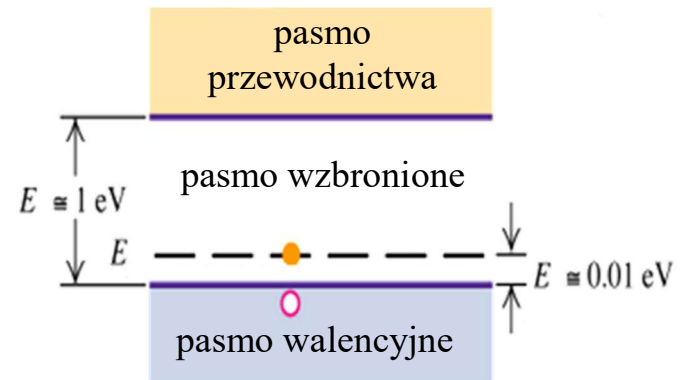
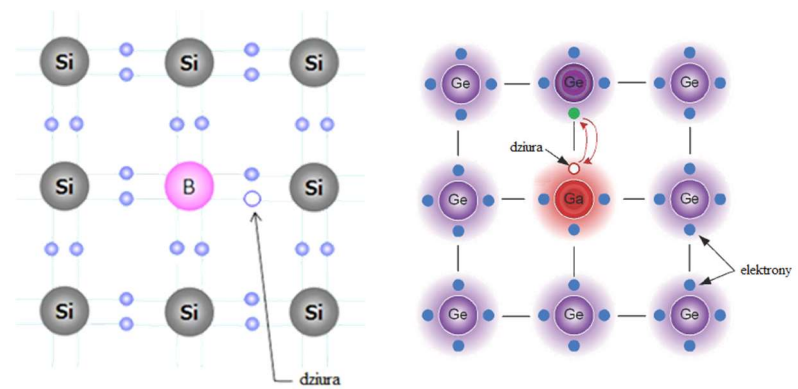
W półprzewodniku również powstaje dodatkowy poziom energetyczny - **poziom akceptorowy**, położony w obszarze pasma wzbronionego, ale blisko poziomu walencyjnego, z którego elektrony w łatwy sposób mogą przemieszczać się z pasma walencyjnego do pasma poziomu akceptorowego, powodując powstanie wolnych miejsc – dziur elektronowych (prąd dziurowy). Dziura zachowuje się jak swobodna cząstka o ładunku dodatnim i jest zdolna do przewodzenia prądu - przewodnictwo dziurowe lub przewodnictwo typu **p** (z ang. *positive*, dodatni). Dziury, ze względu na swoją masę efektywną, zwykle większą od masy efektywnej elektronów, mają mniejszą ruchliwość, przez co oporność właściwa materiałów typu **p** jest zwykle większa niż materiałów typu **n**.

Porównanie

n



p

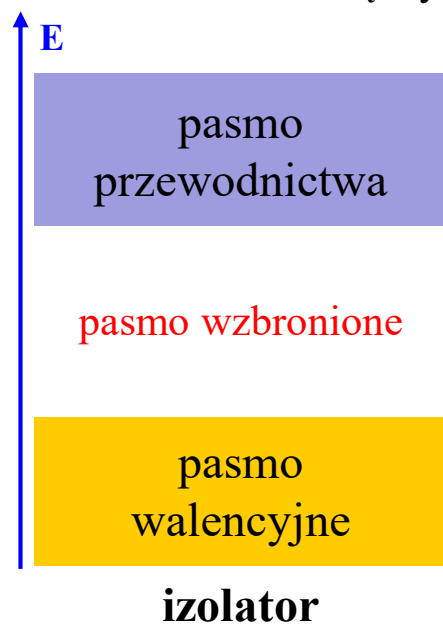


DIELEKTRYKI (IZOLATORY)

Dielektryk to materiał, w którym ładunki elektryczne nie mogą swobodnie się przemieszczać, bardzo słabo przewodzi prąd elektryczny. Może to być rezultatem niskiej koncentracji ładunków swobodnych, ich niskiej ruchliwości lub obu tych czynników równocześnie.

Można przyjąć, że zachowanie elektronów walencyjnych w atomach dielektryków jest całkowicie odmienne od zachowania elektronów w metalach. Są one zlokalizowane i nie mają zdolności poruszania się wewnątrz kryształu.

Dielektryki (diament, krzemionka, MgO) cechują się przewodnością $10^{-24} \div 10^{-12}$ S/m. Posiadają pasmo wzbronione między pasmem walencyjnym a pasmem przewodzenia ~ 10 eV.



Np. diament ma bardzo szerokie pasmo wzbronione. Aby wzbudzić elektron poprzez to pasmo należy użyć promieniowanie o energii wyższej niż kwanty promieniowania widzialnego.

Podstawowe materiały stosowane w technice jako dielektryki to: guma, inne tworzywa sztuczne typu polietylen, szkło, ceramika, olej transformatorowy, próżnia.