

Материалы электронной техники

Лекция 1

к.т.н., доц. Марончук И.И.

Введение с дисциплину Материалы электронной техники

Целью преподавания дисциплины является подготовка специалистов в области электронной техники в процессе изучения физической сущности явлений, протекающих в материалах электронной техники (МЭТ), их свойств, способов получения, областей использования и правила выбора.

Основные направления развития электроники



Этапы развития твердотельной электроники.

I этап

1. 1809 г. – изобретение лампы накаливания русским инженером Ладыгиным
2. 1874 г. – открытие Брауном выпрямительного эффекта в контакте металл – проводник
3. 1884 г. – открытие термоэлектронной эмиссии Эдисоном
4. 1896 г. – передача Поповым первого радиосообщения на расстояние 350 км

II этап

1. 1904 г. – сконструирован вакуумный диод английским ученым Флемингом
2. 1907 г. – создание вакуумного триода (Ли де Форест)
3. 1938 – 1940 гг. – создание специальных электронно-вакуумных приборов для диапазона СВЧ

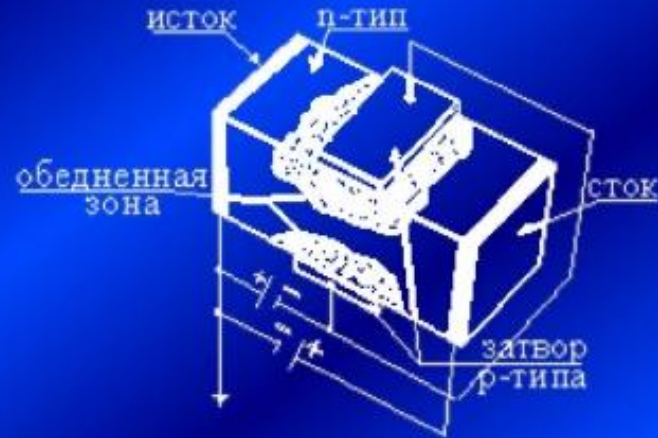


Точечным транзистором типа А

- 1 - кристалл германия; 2 - вывод эмиттера; 3 - вывод базы; 4 - кристаллодержатель.

III этап

1948 г. – создание транзистора (Бардин, Шокли, Браттейн) – этап микроминиатюризации РЭА



Полевой транзистор Шокли

IV этап

1. 60-е годы – создание интегральных схем (ИС) на принципах элементной и технологической интеграции (интегральная микроэлектроника)
2. 80-е годы – развитие функциональной микроэлектроники (оптоэлектроника, акустоэлектроника, электроника на диодах Ганна, хемозлектроника, криоэлектроника)

V этап

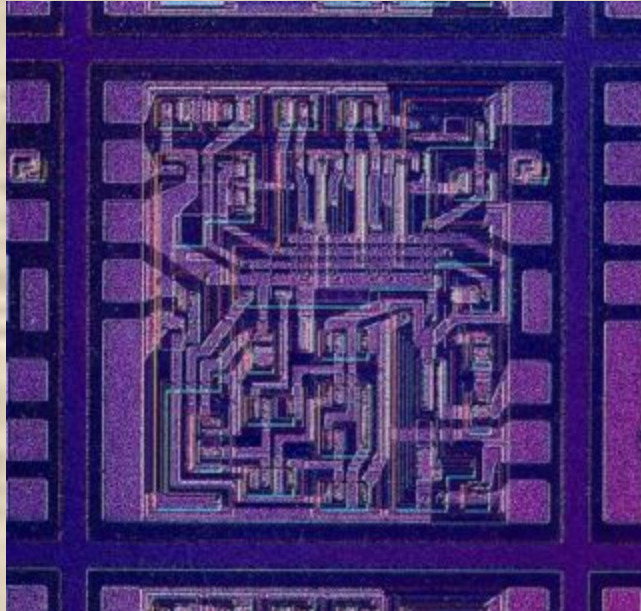
90-е годы – создание микроскопов, позволяющих не только наблюдать атомы, но и манипулировать ими
Начало XXI века – зарождение наноэлектроники

Развитие серийного производства интегральных микросхем

1. 1960 – 1969 гг. – интегральные схемы малой степени интеграции, 10^2 транзисторов на кристалле размером 0,25x0,5 мм (МИС)
2. 1969 – 1975 гг. – интегральные схемы средней степени интеграции, 10^3 транзисторов на кристалле (СИС)
3. 1975 – 1980 гг. – интегральные схемы с большой степенью интеграции, 10^4 транзисторов на кристалле (БИС)
4. 1980 – 1985 гг. – интегральные микросхемы со сверхбольшой степенью интеграции, 10^5 транзисторов на кристалле (СБИС)
5. С 1985 г. - интегральные микросхемы с ультрабольшой степенью интеграции, 10^7 и более транзисторов на кристалле (УСБИС)

Этапы развития твердотельной электроники

Компьютерная интегральная микросхема
размером менее 1 мм².



Гордон Мур – основатель
корпорации Intel

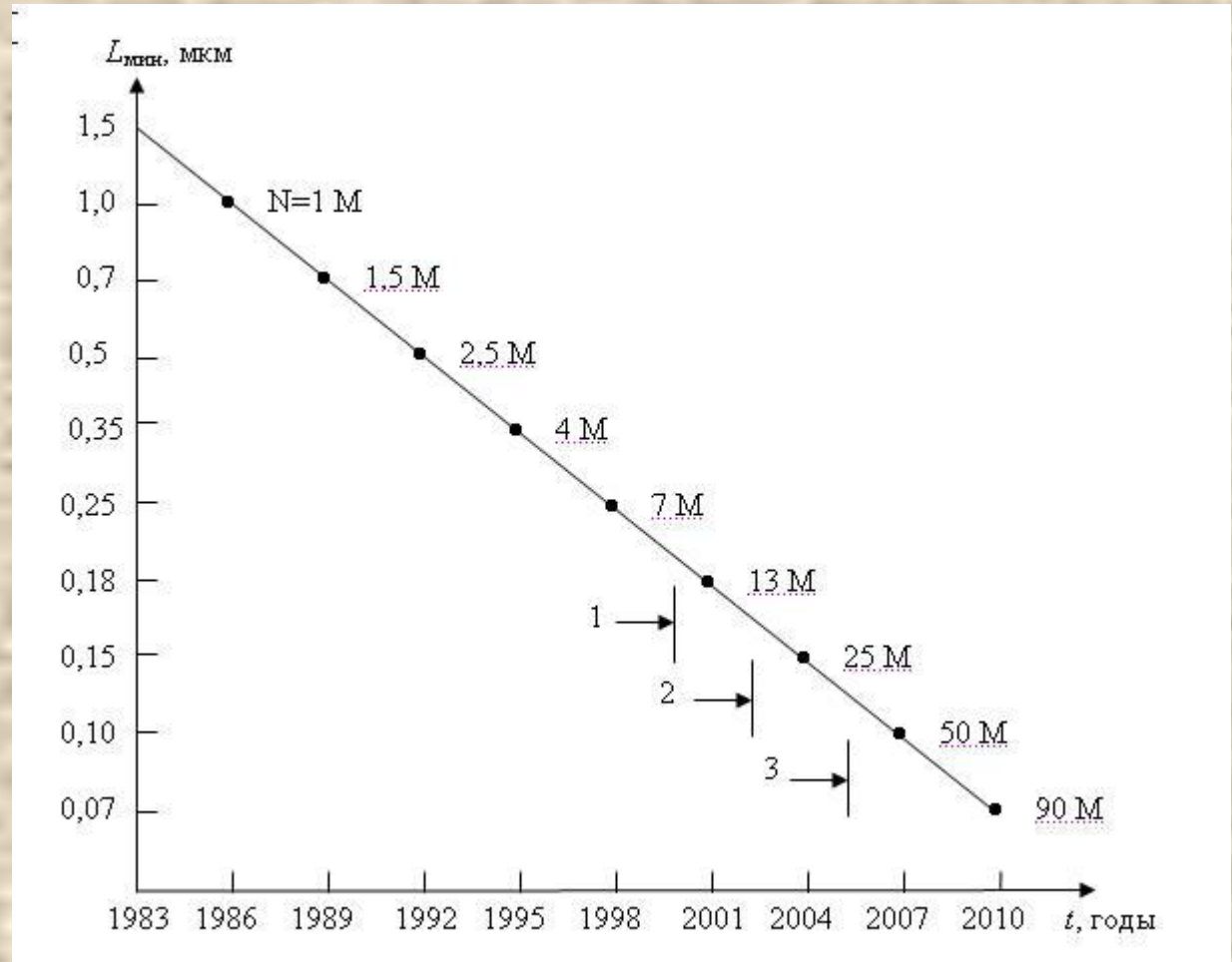
Закон Мура

Число компонентов в одной
интегральной схеме будет
удваиваться каждый год

Этапы развития твердотельной электроники

Прогресс
и перспективы
промышленных методов
литографии

- 1 – оптическая литография с длиной волны 365, 248 и 193 нм;
 - 2 – рентгенолитография или прямое получение рисунка с помощью электронного луча;
 - 3 – электронно-лучевая проекционная литография.
- N – количество логических элементов микропроцессора на 1 см^2 кристалла



Классификация элементов электронной техники

Различают **пассивные** и **активные** элементы электронной техники. **Пассивные** элементы служат для перераспределения токов, напряжений и энергии между отдельными участками электрических цепей. К ним относятся разного рода резисторы, конденсаторы, катушки индуктивности, а также соединительные и коммутационные элементы.

Активные элементы предназначены, прежде всего, для преобразования электрических сигналов или энергии. В качестве активных элементов применяются различные электронные лампы, кинескопы, умножители тока, фотоэлементы, полупроводниковые диоды, транзисторы, оптоэлектронные приборы, пьезоэлементы, ячейки сегнетоэлектрической и магнитной памяти, сверхпроводящие криотроны, пирозлектрические преобразователи, электреты, жидкокристаллические индикаторы, сенсорные элементы и др.

- Многие элементы твердотельной электроники могут быть изготовлены как в дискретном, так и в интегральном исполнении. Дискретные элементы фактически можно рассматривать как компоненты электронной аппаратуры. Наиболее распространенными из таких компонентов являются интегральные микросхемы, относящиеся к изделиям микроэлектроники. Например, пленочные ИС содержат, как правило, только пассивные элементы и представляют собой чаще всего пленочные RC-электрические цепи, используемые в качестве фильтров и резистивных делителей напряжения.
- В монокристаллических полупроводниковых ИС все активные и пассивные элементы формируют в тонком (5-10 мкм) приповерхностном слое полупроводниковой пластины. Наиболее часто в качестве активных элементов в таких ИС используются планарные биполярные транзисторы и униполярные транзисторы со структурой металл—диэлектрик—полупроводник (МДП).

- Электрические и эксплуатационные параметры элементов электронной техники и аппаратуры в целом во многом определяются свойствами материалов, из которых они изготовлены. Главная особенность материалов, используемых в электронике, заключается в том, что их электрические свойства очень чувствительны к природе химической связи, к атомной и электронной структурам, наличию примесей и структурных дефектов, однородности их распределения вплоть до очень локальных объемов. Роль материалов в электронике велика, как ни в какой другой области техники.
- Не случайно, что именно материалы часто используются в качестве классификационного признака при определении многих важных направлений электроники. В этой связи можно назвать полупроводниковую электронику, диэлектрическую электронику, магнитоэлектронику, сверхпроводящую электронику, пьезотехнику и др.
- Изучение физической природы свойств материалов, поиск принципиальных путей управления этими свойствами, а также оптимизация состава и структуры материалов в целях достижения наилучшего сочетания свойств составляют научную сущность любого материаловедения, в том числе и электронного.

К МЭТ можно отнести как электрорадиоматериалы (ЭРМ) - называются материалы и компоненты, несущие электрическую нагрузку или электрическую совместно с механической, так и остальные материалы, несущие только механическую нагрузку, которые называются конструкционными материалами и элементами конструкций. Конечно, инженер электронной техники должен знать как ЭРМ, так и конструкционные материалы. Некоторые ЭРМ, например, пластмассы, являются одновременно и конструкционными материалами.

Современный научно-технический прогресс в области электроники прежде всего связан с разработкой и использованием новых материалов. Надежность электронной аппаратуры, быстродействие, экономичность, рабочие температуры, стойкость к ударам, излучениям определяются не столько схемой и конструкцией, сколько использованными материалами. Практика постоянно предъявляет все более жесткие и разнообразные требования к свойствам и сочетанию свойств материалов.

Классификация материалов электронной техники

- **Материалы, используемые в электронной технике (МЭТ), можно подразделить на функциональные и конструкционные.**
Под функциональными МЭТ следует понимать материалы, которые обеспечивают реализацию определенных функций в элементах электронной аппаратуры. При использовании таких материалов в приборах и устройствах электроники, в первую очередь, принимаются во внимание их электрические свойства. В качестве примеров функциональных МЭТ можно назвать резистивные, конденсаторные и электроизоляционные материалы, высокопроводящие и сверхпроводящие вещества, материалы для хранения и записи информации, материалы с нелинейными электрическими свойствами, материалы для активных элементов полупроводниковой электроники, таких как диоды, транзисторы, лазеры, фотодетекторы и др.
- **Конструкционными** называются материалы, предназначенные для изготовления корпусов и деталей различных приборов и устройств электронной техники. Как правило, эти материалы выполняют вспомогательные функции, причем корпуса приборов и детали конструкций характеризуются большим разнообразием форм и размеров.

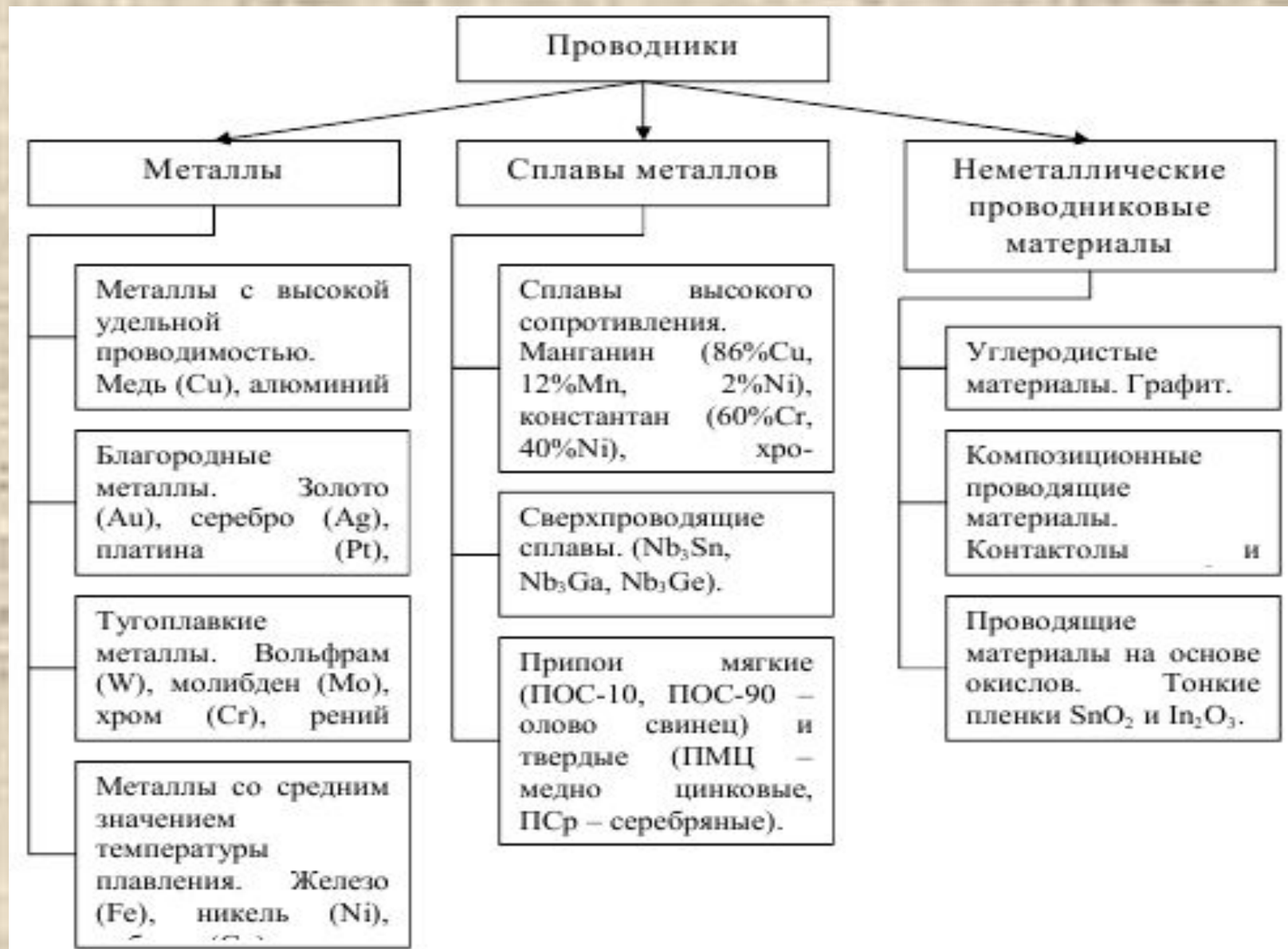


Классификация материалов электронной техники

- Круг конструкционных материалов, применяемых в электронике, также достаточно широк. Эти материалы можно классифицировать по разным признакам. В частности, их принято подразделять на **конструкционные материалы общего назначения** (универсальные) и **конструкционные материалы со специальными свойствами** (специализированные).
- Основные эксплуатационные требования к конструкционным материалам сводятся к достижению высокой конструкционной прочности изготавливаемых деталей и узлов, а также обеспечению устойчивого иммунитета к воздействию внешней среды. Под конструкционной прочностью понимают комплекс механических свойств, гарантирующих надежную и длительную эксплуатацию материала в заданных условиях.

- По реакции на внешнее электрическое поле функциональные МЭТ принято подразделять на проводники, полупроводники и диэлектрики. Объективным критерием, по которому определяют принадлежность материала к той или иной группе, является удельное электрическое сопротивление ρ в нормальных условиях эксплуатации.
- Формально к проводникам относятся материалы с удельным электрическим сопротивлением $\rho < 10^{-5}$ Ом·м.
- Диэлектрики — материалы, у которых $\rho > 10^8$ Ом·м. При этом важно иметь в виду, что удельное сопротивление хороших проводников электрического тока может составлять всего лишь 10^{-8} Ом·м, а у лучших диэлектриков оно превосходит значения 10^{16} Ом·м.
- Удельное сопротивление полупроводников в зависимости от строения и состава материалов, а также от условий их эксплуатации может изменяться в очень широких пределах — от 10^{-5} до 10^8 Ом·м.

- **Проводниковыми** называют материалы, основным электрофизическим свойством которых является высокая электропроводность при нормальной температуре по сравнению с другими электротехническими материалами. К ним относятся, с одной стороны, сверхпроводниковые и криопроводниковые материалы, удельное сопротивление (ρ) которых при очень низких температурах весьма мало, а с другой – материалы высокого сопротивления, применяемые для изготовления резисторов и электронагревательных элементов.



Классификация проводниковых материалов

- **Контактолы** - маловязкие или пастообразные композиции, применяемые в качестве токопроводящего клея или краски. Связующим веществом в них являются синтетические смолы, а токопроводящим наполнителем - мелкодисперсные порошки металлов (серебро, никель, палладий).
- **Керметы** - металлодиэлектрические композиции с неорганическим связующим веществом. Они обладают высоким удельным поверхностным сопротивлением, поэтому применяются для изготовления тонкопленочных резисторов.

Классификация Сверхпроводников



- **Полупроводниковыми** называют материалы, которые по своей удельной проводимости являются промежуточными между проводниками и диэлектриками, обладают сильной зависимостью удельной проводимости от концентрации и вида примесей или различных дефектов, а также (в большинстве случаев) от внешних энергетических воздействий (температура, освещенность и др.) Из этих материалов изготавливают диоды, транзисторы, термисторы, фотоэлектронные приборы и другие полупроводниковые приборы.

Классификация полупроводниковых материалов



Халькогены – химические элементы VIa группы периодической системы: кислород, сера, селен, теллур, полоний.

- **Диэлектрическими** называют материалы, основным электрическим свойством которых является способность к поляризации и в которых возможно существование электростатического поля. В различных случаях применения диэлектриков используются **пассивные** или **активные** свойства этих материалов. На основе пассивных свойств диэлектрические материалы применяют в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов. Активными (управляемыми) диэлектриками являются сегнетоэлектрики, пьезоэлектриками

- Четкую границу между значениями удельного сопротивления различных классов материалов провести достаточно сложно. Например, многие полупроводники при низких температурах ведут себя подобно диэлектрикам, а вырожденные полупроводники при высоких температурах - подобно металлам. Качественное различие состоит в том, что для металлов проводящее состояние является основным, а для полупроводников и диэлектриков - возбужденным.
- Основным электрическим свойством диэлектриков является способность к поляризации, и в них возможно существование электростатического поля. Под поляризацией диэлектрика понимают процесс упорядочения его связанных электрических зарядов под действием электрического поля. При применении диэлектриков довольно четко определилась необходимость использования как пассивных, так и активных свойств этих материалов.
- Пассивные свойства диэлектрических материалов используются, когда их применяют в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов обычных типов. Однако резкой границы между активными и пассивными диэлектриками не существует. Один и тот же материал в различных условиях его эксплуатации может выполнять функции изолятора или конденсатора, либо активные функции управляющего или преобразующего элемента



Классификация пассивных диэлектриков

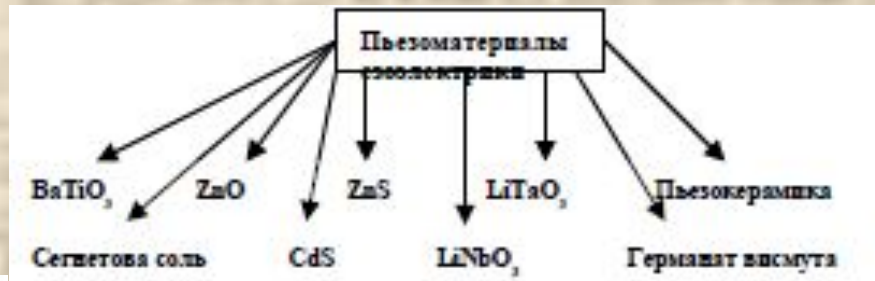
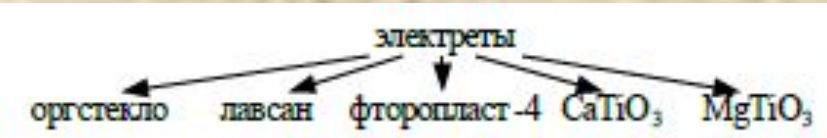
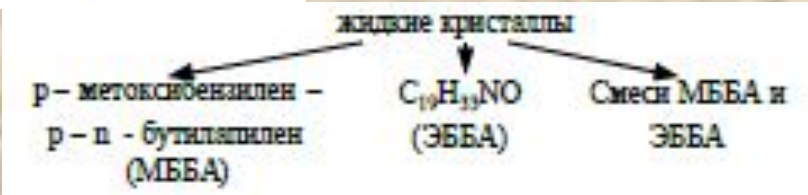
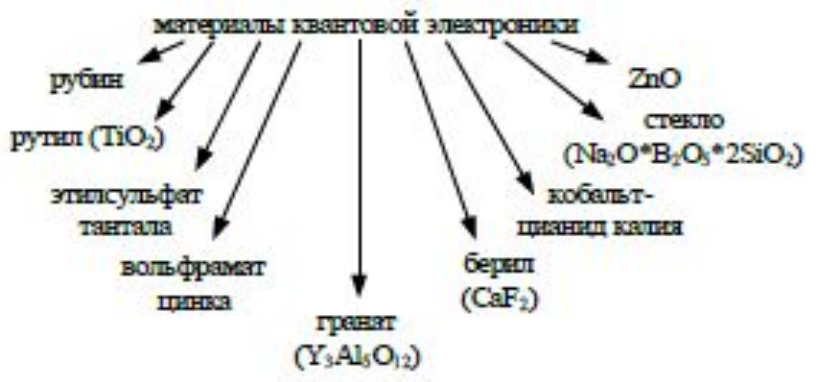
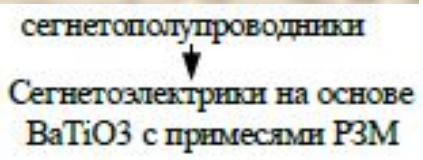
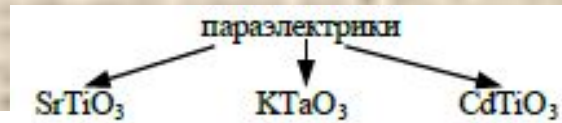
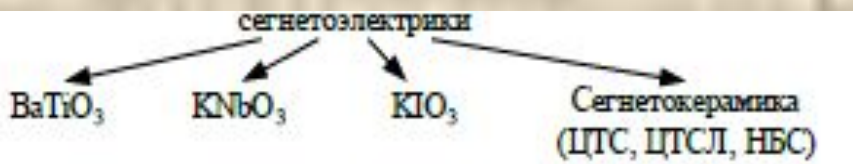


Классификация активных диэлектриков

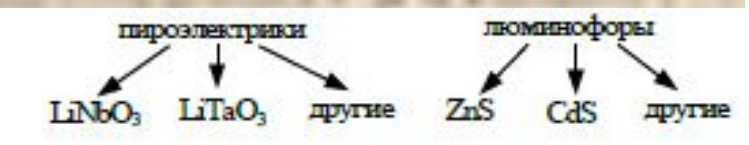
- **Пьезоэлектрики** - диэлектрики, которые обладают сильно выраженным пьезоэлектрическим эффектом. Прямым пьезоэлектрическим эффектом называют явление поляризации диэлектрика под действием механических напряжений.
- **Пироэлектрический эффект** - изменение спонтанной поляризованности диэлектриков при изменении температуры.
- **Параэлектрики** - диэлектрики, для которых нелинейная зависимость поляризации P от электрического поля E проявляется уже в слабых полях и является безгистерезисной.
- **Сегнетоэлектрики** - кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном диапазоне температур спонтанной поляризацией, которая существенно меняется под влиянием внешних воздействий. Зависимость от внешнего электрического поля гистерезисная.

- **Сегнетополупроводники** - кристаллы, обладающие одновременно сегнетоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами.
- **Электреты** - диэлектрики, длительное время сохраняющие поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, вызвавшего поляризацию, и создающие электрическое поле в окружающем пространстве (электрические аналоги постоянного магнита).
- **Жидкие кристаллы** - вещества в состоянии, промежуточном между твердым кристаллическим и жидким. Жидкие кристаллы сохраняя основные черты жидкости, например текучесть, обладают характерной особенностью твердых кристаллов - анизотропией свойств.
- **Люминофоры** - специально синтезируемые вещества, способность к люминесценции которых при различных способах возбуждения используется для практических целей.

Классификация активных диэлектриков



Электреты – это вещества с большой и длительно сохраняющейся остаточной поляризацией, т.е. электрет является формальным аналогом постоянного магнита. В настоящее время электретное состояние наблюдается, более чем у 70 диэлектриков. Они используются для изготовления микрофонов, в качестве пылеуловителей, дозиметров радиации, измерителей атмосферного давления и влажности, в вычислительных машинах, для измерения механических вибраций.

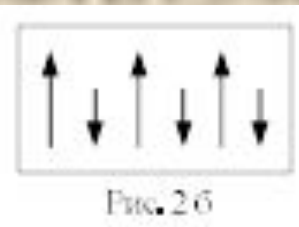
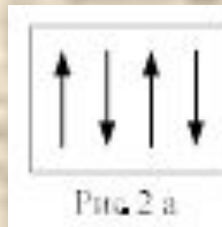
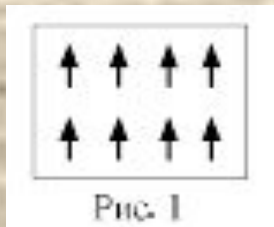


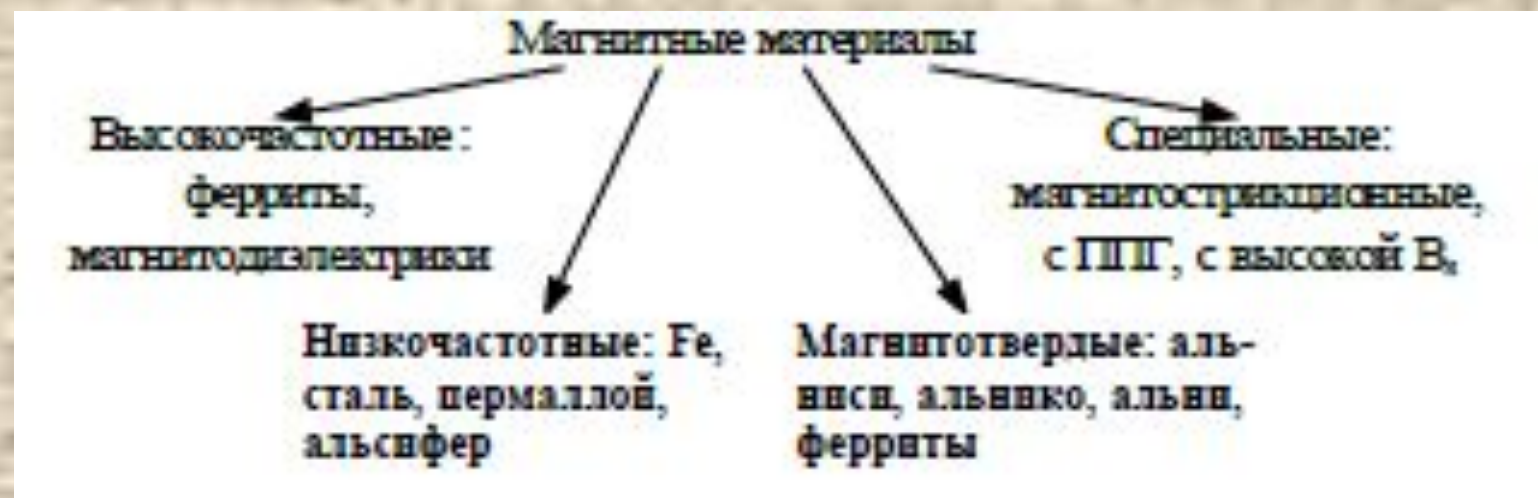
Магнитные свойства МЭТ

- По магнитным свойствам материалы делятся на **диамагнетики** (магнитная проницаемость $\mu < 1$, но $\mu \approx 1$), **парамагнитные** ($\mu > 1$, но $\mu \approx 1$), **ферромагнитные** ($\mu \gg 1$), **ферримагнитные** ($\mu \gg 1$).
- **Диамагнетик** – вещество, намагничивающееся навстречу направлению внешнего магнитного поля. У диамагнетиков атомы или молекулы в отсутствие внешнего магнитного поля не имеют магнитных моментов.
- **Парамагнетик** – вещество, способное намагничиваться в сильном магнитном поле. После снятия магнитного поля намагниченность пропадает, т.е. магнитные моменты ориентируются хаотично.

У ферромагнитных материалов магнитные моменты соседних одинаковых решеток выстраиваются в одном направлении (рис.1). На самом деле магнитное выравнивание атомов обычно не распространяется на неограниченный объем ферромагнитного материала: намагничивание ограничивается объемом, содержащим от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч атомов, и такой объем вещества принято называть доменом (от английского domain — «область»). Таким образом, в ферромагнетике формируется множество доменов, в каждом из которых магнитное поле ориентировано по-своему.

Ферримагнитные материалы имеют две подрешетки, магнитные моменты которых противоположны. При этом если они одинаковы (рис. 2 а), то материалы называются скомпенсированными ферримагнетиками (или антиферромагнетиками). Если магнитные моменты соседних подрешеток различны (рис. 2 б), то материалы называются нескомпенсированными ферримагнетиками. Именно последние имеют $\mu \gg 1$.





Классификация магнитных материалов

- По агрегатному состоянию все материалы подразделяют на **твердые, жидкие и газообразные**. Твердые материалы по структуре могут быть **монокристаллическими, поликристаллическими, аморфными и смешанными**.

Монокристаллы - это однородные анизотропные тела, которые характеризуются правильным порядком в расположении атомов во всем объеме и состоят из периодически повторяющихся одинаковых элементарных кристаллических ячеек. По виду симметрии все кристаллы можно подразделить на 32 класса, составляющие 7 кристаллографических систем (сингоний). Системы отличаются друг от друга формой элементарной ячейки: соотношениями между длинами ребер a , b и c и углами α , β и γ между гранями. В кубической системе такая ячейка представляет собой куб; в гексагональной - прямую призму, основанием которой является ромб с углами 120° и 60° , а три ячейки составляют шестигранную призму; в тригональной (или ромбоэдрической) - ромбоэдр, стороны которого равны, а углы одинаковы, но отличны от 90° и меньше чем 120° ; в тетрагональной - прямоугольный параллелепипед, в основании которого лежит квадрат; в ромбоэдрической (или орторомбической) - прямоугольный параллелепипед с неравными ребрами; в моноклинной - наклонный параллелепипед; в триклинной (где нет осей и плоскостей симметрии) - параллелепипед, все ребра и углы которого не равны между собой. Электрические и магнитные свойства кристаллов разных сингоний и классов существенно отличаются.

- **Поликристаллические** материалы состоят из большого числа сросшихся друг с другом мелких кристаллических зерен (кристаллитов), хаотически ориентированных в разных направлениях. К поликристаллическим материалам относятся металлы, многие керамические материалы. Поликристаллические вещества обычно изотропны. Однако если в ориентации кристаллитов создать упорядоченность (например механической обработкой металла, поляризацией сегнетокерамики), то материал становится анизотропным. Такие материалы с искусственно созданной анизотропией называют текстурами.

- **В аморфных** материалах отсутствует строго упорядоченное расположение атомов – это затвердевшие жидкости, которые образуются с понижением температуры при сравнительно быстром повышении вязкости, затрудняющем перемещение молекул, необходимое для формирования и роста кристаллов. К аморфным материалам относятся, например, стекла, смолы, полимеры, некоторые неорганические оксиды.

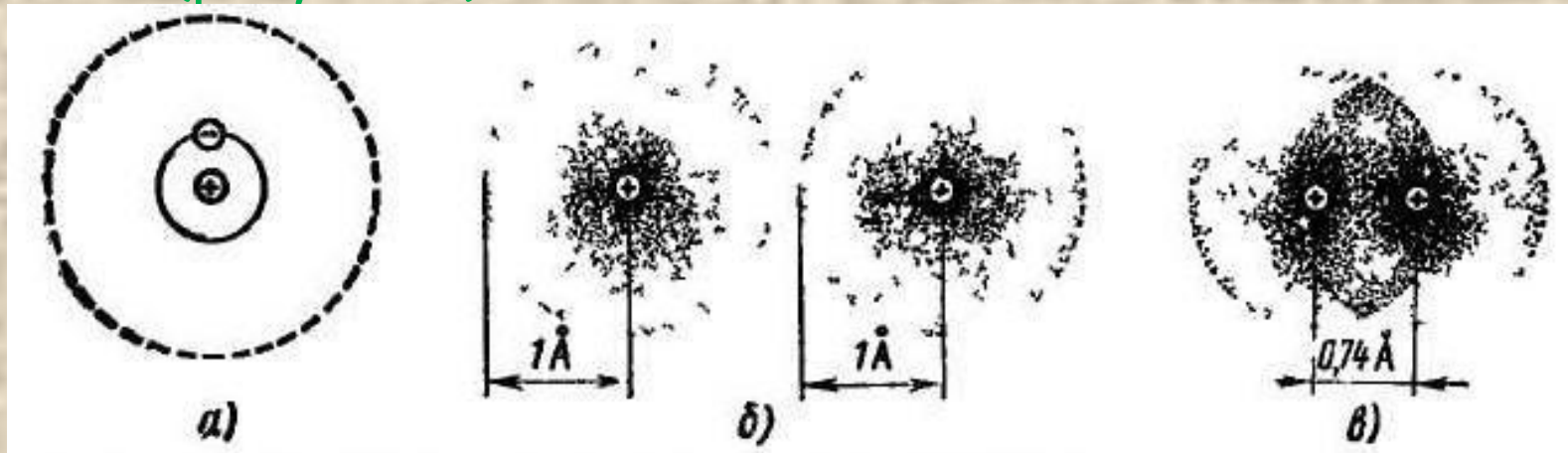
- **Смешанные (аморфно-кристаллические) материалы** – частично закристаллизованные аморфные. Частично кристаллическую структуру имеют многие полимеры. Стекла определенных составов при выдержке при повышенных температурах начинают кристаллизоваться; благодаря образующимся мелким кристалликам они теряют прозрачность, превращаясь в аморфнокристаллический материал – ситалл.

Виды химической связи веществ

Основными элементарными частицами являются протоны, нейтроны и электроны. Планетарная модель атома водорода - электрон вращается по орбите вокруг ядра показана на (рисунке,а).

В квантовой механике движение электрона описывается волновой функцией.

Заряд электрона диффузно распределен, образуя размытое облако (рисунок,б).



Структура атома и молекулы водорода:

а - планетарная модель атома; б - квантомеханическая модель электронной структуры двух уединенных атомов; в - квантомеханическая модель электронной структуры молекулы водорода

Газы, жидкие и твердые тела состоят из атомов, молекул или ионов.

Химические свойства атомов определяются строением внешней, не полностью заполненной электронами оболочки.

Электроны, находящиеся во внешней оболочке, называют валентными.

Типы химической связи

- Разделение химически активных элементов на металлы и неметаллы позволяет подразделить химические связи на три основных типа: **металлическую, ковалентную и ионную**. Связь между сильно электроположительными атомами металлов и электроотрицательными атомами неметаллов трактуют как ионную связь. Поскольку она существует между противоположно заряженными ионами, то ее называют **гетерополярной**. Металлическую и ковалентную связи относят к **гомополярным**. **Металлическая связь** реализуется между металлом и металлом, **ковалентная** - между неметаллом и неметаллом. Названные типы связей являются предельными случаями химического взаимодействия.

Ионная связь возникает из-за притяжения противоположно заряженных ионов. Наиболее ярким примером конденсированных тел, в которых этот тип связи доминирует, являются щелочно-галогидные кристаллы: NaCl, LiF и др. Образование ионов в таких соединениях энергетически выгодно, поскольку потенциал ионизации атома щелочного металла превосходит сродство к электрону атома галогена. Энергия электростатического (кулоновского) притяжения $E_{\text{пр}}$ для пары ионов с зарядом $\pm e$, находящихся на расстоянии r , составляет

$$E_{\text{пр}} = -e^2 / r.$$

В кристалле, где ионы образуют упорядоченную решетку, полная энергия кулоновского взаимодействия (отнесенная к паре ионов) становится равной

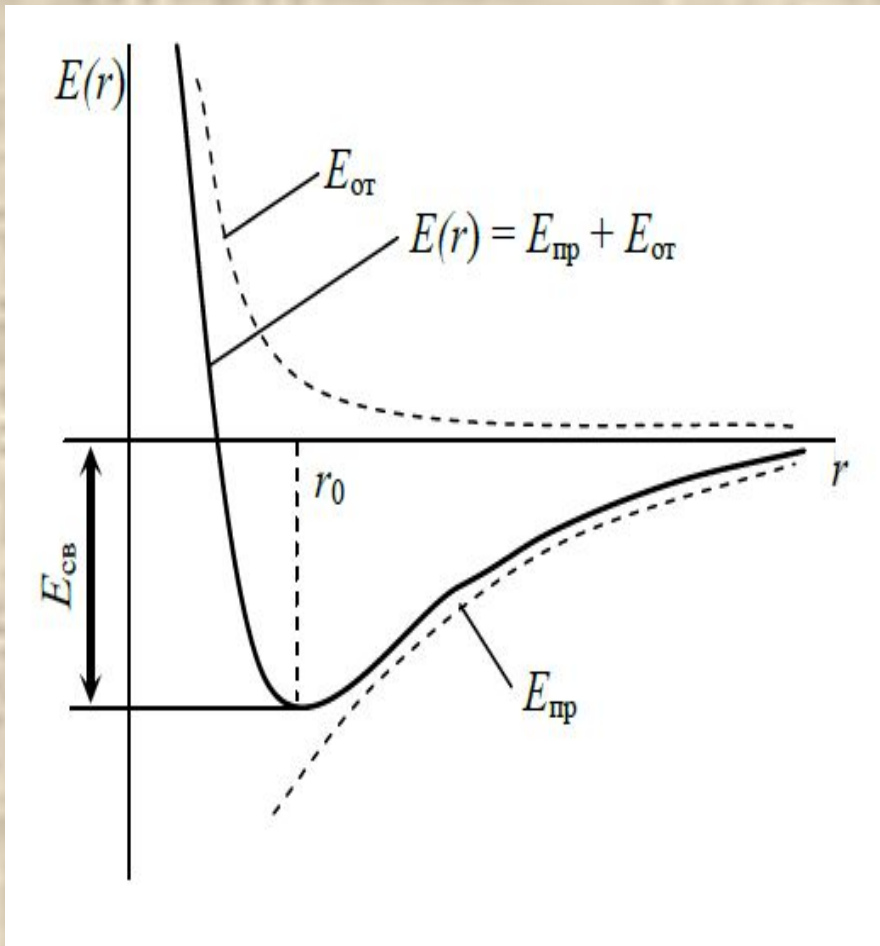
$$E_{\text{пр}} = -\alpha \frac{e^2}{r},$$

где α - постоянная Маделунга (E. Madelung - немецкий физиктеоретик), зависящая только от структуры кристалла. Для NaCl $\alpha = 1,748$.

- В формировании стабильной структуры твердых тел существенную роль играет энергия отталкивания $E_{от.}$, резко возрастающая при уменьшении расстояния между атомами и ионами. Энергия $E_{от}$ имеет квантовомеханическую природу и обусловлена прежде всего отталкиванием ядер взаимодействующих атомов (ионов), экранированных окружающими их электронами. Эта энергия, отнесенная к паре ионов, равна

$$E_{от} = \frac{\beta}{r^m},$$

- где $6 < m < 10$; β – постоянная; r – расстояние между частицами.



Зависимость энергии взаимодействия двух ионов от расстояния между ними

Сумма энергий $E_{пр}$ и $E_{от}$ дает полную энергию взаимодействия пары ионов. Как видно из рисунка, график $E(r)$ имеет минимум при некотором расстоянии r_0 между ионами, которое определяет равновесный параметр структуры твердого тела, а соответствующая энергия $E(r_0)$ - является энергией связи ионов в нем.

- **Ионная связь** возникает при образовании вещества из разноименных атомов. При этом атом одного химического элемента (металла) отдает валентный электрон, слабо связанный с атомом, а другой (как правило, галоген) присоединяет или захватывает электрон, достраивая орбиту атома до устойчивого состояния (8 электронов). В результате образуются два иона, между которыми действуют силы кулоновского электростатического притяжения. Ионные связи взаимодействия достаточно велики, поэтому вещества с ионной связью имеют сравнительно высокую механическую прочность, температуру плавления и испарения. Такие связи наиболее характерны для неорганических диэлектриков, имеющих в своем составе ионы противоположных знаков
- **Донорно-акцепторная связь** является разновидностью ионной связи и возникает при образовании вещества элементами различных групп таблицы Менделеева, например соединения типа $AIII BV$. В таких полупроводниковых соединениях атом одного элемента, называемый донором, отдает электрон атому другого элемента, называемого акцептором. В результате возникает донорноакцепторная химическая связь, являющаяся достаточно прочной. Материалы с такой связью могут быть диэлектриками и полупроводниками.

- **Ковалентная (атомная) связь** возникает между атомами путем образования общих пар валентных электронов - по одному от каждого атома. Такая пара электронов устойчива в результате обменного взаимодействия при противоположной ориентации спиновых и соответствующих орбитальных магнитных моментов электронов.
- **Ковалентная неполярная связь** возникает при объединении одноименных атомов и молекул, например H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , S , алмаз, и др. Молекулы с ковалентной неполярной связью имеют симметричное строение, т.е. Центры положительного и отрицательного зарядов совпадают. В результате электрический момент молекулы равен нулю, т. е. она неполярная или нейтральная. Ковалентная неполярная связь характерна для диэлектриков и полупроводников. Электрический момент, отличный от нуля, характерен для дипольных молекул. Они представляют собой систему из двух одинаковых по величине и разноименных по знаку электрических зарядов q , расположенных на некотором расстоянии друг от друга l . Для такой системы зарядов или молекулы электрический или дипольный момент равен $\mu = ql$.

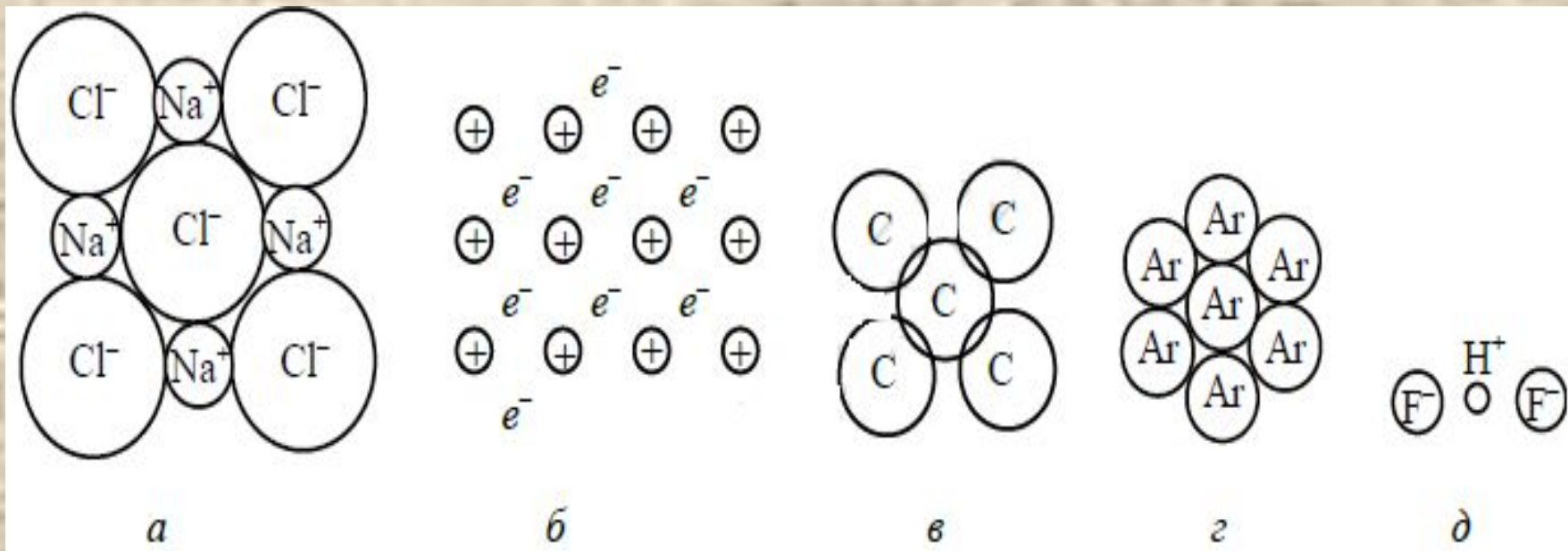
- Ковалентная полярная связь возникает при объединении разноименных атомов, например H_2O , CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 и др. При этом также происходит обобществление пар валентных электронов и дополнение внешней оболочки до устойчивого состояния. Однако каждая связь имеет дипольный момент. Тем не менее молекула может быть нейтральной или полярной.
- В отличие от ионной атомная связь имеет **направленный характер** - она образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая плотность объединенных электронов. Поэтому вещества с ковалентными связями обычно твердые и хрупкие. К ним относятся кристаллы германия, кремния, алмаза, соединения элементов из средних групп таблицы Менделеева - SiC , BN . Соединения с гомеополярной связью могут быть диэлектриками (полимерные органические материалы - полиэтилен, политетрафторэтилен) и полупроводниками.

- **Металлическая** связь возникает между атомами в металлах и является следствием обобществления всех валентных электронов, образующих электронный газ и компенсирующих заряд ионов кристаллической решетки. Обобществленные электроны слабо связаны с атомами (ионами) и с энергетической точки зрения являются свободными. Поэтому уже при очень слабых внешних электрических полях проявляется высокая электропроводность металлов. «Электронный газ» оказывает цементирующее действие на кристаллическую структуру металлов и приводит к их высокой теплопроводности и электропроводности. **Ненаправленный** характер связи обуславливает высокую пластичность металлов.

- **Молекулярная** (или остаточная) связь возникает между отдельными молекулами за счет электростатического притяжения между имеющимися в них зарядами противоположных знаков (силы Ван-дер-Ваальса). Эти связи удерживают вместе молекулы в твердом водороде, азоте, углекислом газе, во многих органических соединениях (парафин). Ввиду слабости молекулярных связей эти вещества легко разрушаются при тепловом движении молекул и имеют низкие температуры плавления и кипения.

- Водородная связь осуществляется в результате кулоновского взаимодействия иона H^+ (протона) с «дополнительным» отрицательным ионом азота, кислорода, хлора и др. Она не образуется с ионами, с которыми водород вступает в ковалентную связь. Энергия водородной связи приблизительно равна 0,1 эВ, т. е. на порядок меньше энергии ковалентной связи.
- Образование водородной связи можно объяснить следующим образом. Электроотрицательный атом, «оттягивая» электрон от ядра атома водорода, приобретает положительный заряд, равный заряду протона. Этот протон и осуществляет связь между атомами. Из-за малого размера ядра атома водорода водородная связь осуществляется только между двумя атомами.

- Типичным примером водородной связи является связь между молекулами воды. Атом кислорода одной молекулы воды и атом водорода другой молекулы образуют диполь с зарядами $+q$ и $-q$ на полюсах. Притяжение между этими зарядами приводит к возникновению водородной связи. Длина водородной связи $r_{OH} = 2,76 \text{ \AA}$ значительно больше длины ковалентной связи $H-O$ в молекуле воды ($r_0 = 0,96 \text{ \AA}$).
- Водородные связи могут быть не только межмолекулярными, но и внутримолекулярными. Внутримолекулярные водородные связи стабилизируют глобулярную структуру атомов белков; влияют на свойства древесины и бумаги, построенных из волокон целлюлозы; ответственны за уникальную структуру молекул нуклеиновых кислот, содержащихся во всех живых организмах.

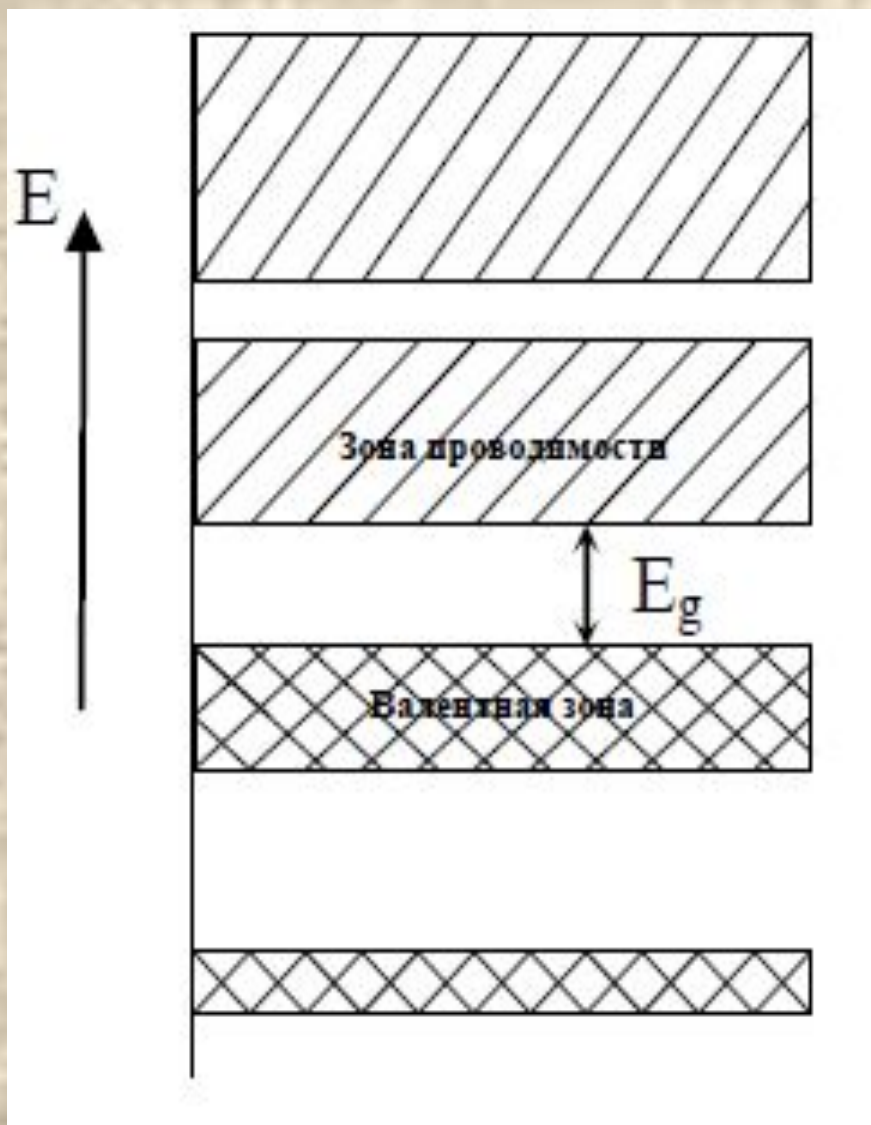


- Основные виды связи между атомами (ионами) в конденсированных телах: а - ионная связь в кристалле хлористого натрия; б - металлическая связь; в - ковалентная связь между атомами алмаза; г - силы Ван-дер-Ваальса между атомами аргона; д - водородная связь в молекуле HF₂

- Химические связи классифицируют так же по ряду других признаков. Важнейшим из них является энергетический. Энергию связи многоатомных молекул определяют как энергию диссоциации. Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энергии такого процесса, при котором данная химическая связь исчезает, а все остальные остаются без изменения. По энергетическому признаку связи подразделяют на сильные (≥ 500 кДж/моль), слабые (от 100 до 15 кДж/моль) и ван-дер-ваальсовы (≤ 5 кДж/моль). Параметрами связей являются: равновесные межъядерные расстояния (длины связей); валентные углы; частоты колебаний, отнесенные к паре связанных атомов; поляризуемость; электрический дипольный и магнитный моменты химической связи. Значения параметров получают экспериментально, например, оценивая распределение электронной плотности рентгенографическими методами.

Элементы зонной теории твёрдого тела

Зонная структура энергетического спектра электронов возникает в кристалле, образованном из N атомов, потому что каждый из них в свободном состоянии обладает дискретным электронным энергетическим спектром. Кристалл можно трактовать как гигантскую молекулу, в которой электроны всех атомов обобществлены и которую следует рассматривать как единую квантовомеханическую систему. В ней происходят квантовые переходы между уровнями энергии атомов, из которых состоит кристалл. Эти переходы связаны с изменением энергетического состояния электронов. Электронные уровни атомов образуют энергетические зоны. Если в каждом атоме Z электронов, то полное число электронов в кристалле равно NZ , и они занимают уровни в разрешенных зонах, начиная с нижних и заполняя более высокие. Нижние зоны целиком заполнены электронами внутренних оболочек атомов.



Физические свойства кристаллов определяются в основном электронами верхних разрешенных зон. Энергетический интервал E_g между «дном» E_c (минимум энергии) самой верхней содержащей электроны зоны и «потолком» E_v (максимум энергии) соседней нижней целиком заполненной зоны, называется **запрещенной зоной**. Ниже по шкале энергии может быть еще несколько запрещенных и разрешенных зон. Зона, заполненная электронами частично (может стать пустой при $T = 0\text{ K}$), называется **зоной проводимости**. Самая верхняя зона, целиком заполненная электронами даже при $T = 0\text{ K}$, называется **валентной зоной**.



Схема энергетических зон в диэлектриках (а), полупроводниках (б)

Кристаллы, у которых нижние зоны (в том числе валентная) полностью заполнены электронами, а зона проводимости пуста, являются диэлектриками или полупроводниками. Вещества с широкой запрещенной зоной, разделяющей валентную зону и зону проводимости ($E_g > 2-3$ эВ), условно относят к диэлектрикам, а вещества с более узкой запрещенной зоной ($E_g < 2-3$ эВ) - к полупроводникам.

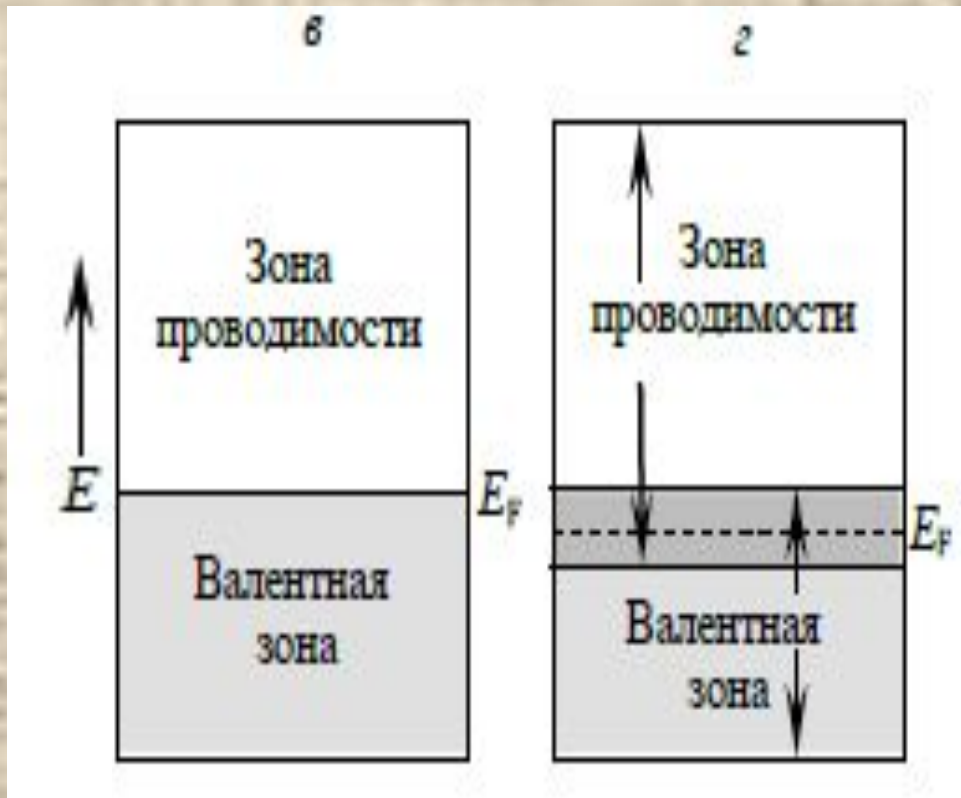
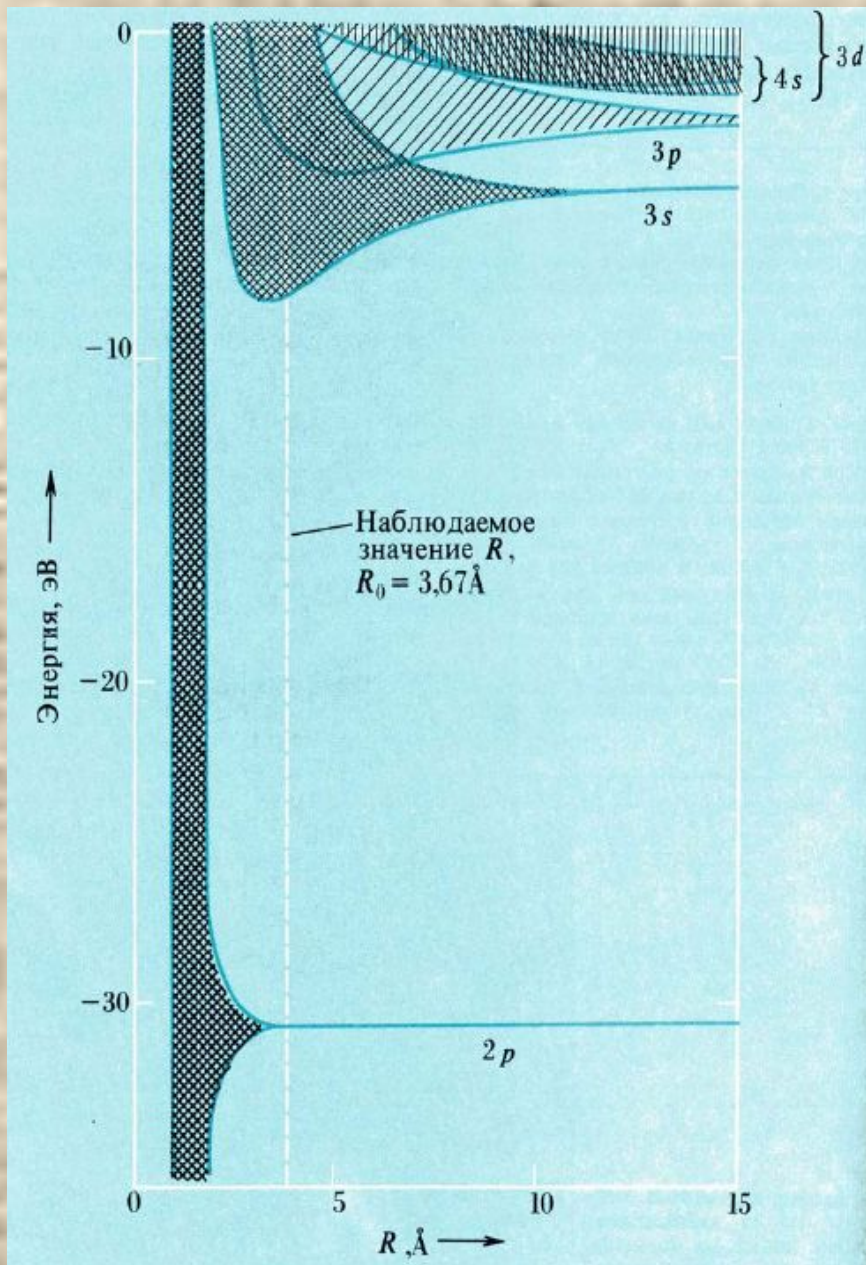


Схема энергетических зон в металлах (б) и полуметаллах (г).

E_F - уровень Ферми

Необходимым условием электрической проводимости твердого тела является наличие в зоне проводимости свободных энергетических уровней, на которые под действием внешнего электрического поля могли бы перейти электроны. Если зона проводимости заполнена частично и содержит свободные верхние уровни, твердое тело будет **проводником**. **Металлы** - это кристаллы с частично заполненной зоной проводимости. Проводниками являются также полуметаллы, у которых имеется перекрытие зон с образованием гибридной зоны, причем нижняя зона заполнена, а верхняя пуста, но перекрывается нижней



Большинство металлов состоит из атомов с не полностью заполненными наружными электронными оболочками. Например, одиннадцать электронов в атоме Na распределены по состояниям следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. При объединении N атомов в кристалл энергетические уровни атомов группируются в зоны. Электроны внутренних оболочек атома полностью заполняют зоны, образованные из уровней $1s$ -, $2s$ - и $2p$ - оболочек. Зону проводимости образуют электроны в $3s$ -состоянии. В ней имеется $2N$ энергетических состояний, в которых находятся N электронов из $3s$ -оболочки. Таким образом, в кристалле натрия зона проводимости заполнена лишь наполовину.

Кристаллы, составленные из атомов или ионов с полностью заполненными оболочками, обычно являются диэлектриками или полупроводниками. Например, щелочно-галогидные кристаллы типа NaCl, у которых все s -электроны катиона переходят на p -оболочку аниона, полностью заполняя ее, - **диэлектрики**. Однако многие из таких кристаллов в результате перекрытия зон приобретают свойства **металлов**. Типичный пример металла с подобной зонной структурой - магний. У каждого атома Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) в валентной оболочке имеются два электрона. В кристалле магния валентные электроны полностью заполняют $3s$ -зону. Однако эта зона перекрывается со следующей разрешенной зоной, образованной из $3p$ -уровней.

В полупроводниках при $T > 0$ К заметное число электронов переброшено в зону проводимости. При температурах, близких к абсолютному нулю, любой полупроводник становится хорошим диэлектриком. Таким образом, между металлами и диэлектриками существует принципиальное различие, а между диэлектриками и полупроводниками - только количественное.

Электронная структура атомов, образующих твердое тело, не единственный фактор, обуславливающий различие в заполнении зон. Степень заполнения энергетических зон зависит также от структуры кристалла и природы химической связи. Так, например, углерод в структуре алмаза - диэлектрик, а углерод в структуре графита обладает свойствами проводника.

При $T = 0 \text{ K}$ **уровень Ферми E_F** определяет границу между заполненными и незаполненными электронными уровнями энергии. В чистых веществах - полупроводниках и диэлектриках E_F находится в запрещенной зоне, разделяющей валентную зону и зону проводимости; а в металлах и полуметаллах - в разрешенной зоне. При повышении температуры в полупроводниках и диэлектриках электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости, образуя пустые места в валентной зоне, называемые **дырками**. Движение носителей заряда в валентной зоне обычно описывают как движение дырок. Каждой дырке приписывают заряд и волновой вектор, равные с обратным знаком заряду и волновому вектору отсутствующего электрона.

