

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

Приближенное решение задачи о поведении электронов в поле всех ядер кристалла показало, что энергия электронов может быть почти любой в пределах разрешенных интервалов или зон. Строго говоря, разрешенные зоны состоят из большого числа дискретных уровней, но расстояние между ними настолько мало, что зону можно считать *квазинепрерывной*. Дискретность строения зон может проявиться при очень низких температурах в некоторых физических явлениях (сверхпроводимость).

В свободном атоме есть незаполненные возбужденные состояния, которые формально образуют возбужденные незаполненные зоны разрешенных значений энергии электронов. Под воздействием электромагнитного излучения возможен переход электронов в эти зоны. Полностью заполненные зоны называются *валентными*, частично заполненные или пустые – *зоной проводимости*.

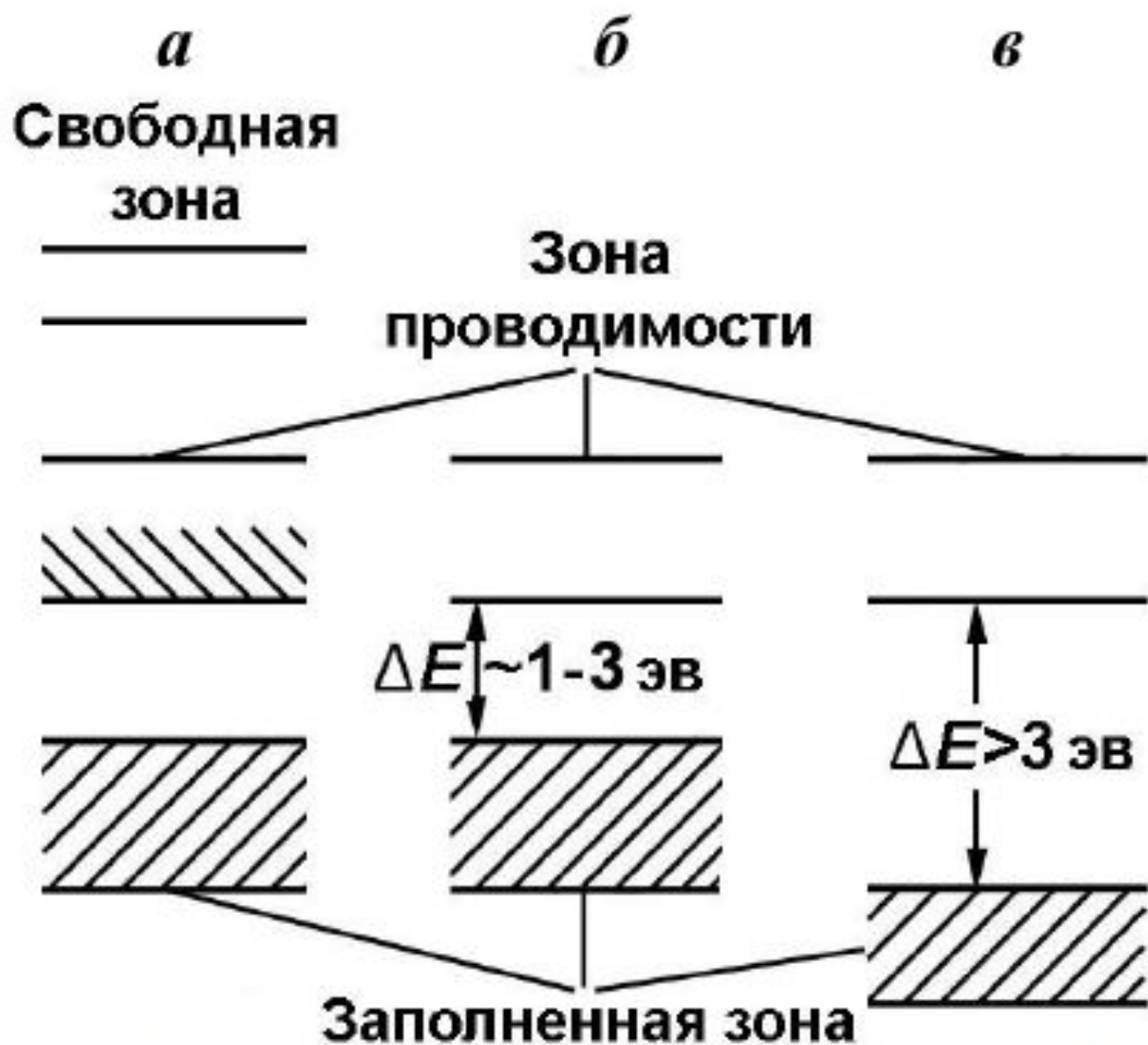


Рис. 1 Зонная структура металлов (*а*), полупроводников (*б*) и диэлектриков (*в*).

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

Все валентные электроны должны быть распределены по свободным уровням разрешенных энергетических зон при соблюдении принципа запрета Паули. В процессе заполнения электронами энергетических уровней в зонах при $T = 0$ К возможны два случая: если уровень, при расщеплении которого получилась данная зона, заполнен в атоме двумя электронами, то и соответствующая зона будет полностью заполнена. Если же соответствующий уровень в атоме пустой или заполнен одним электроном, то зона будет целиком или наполовину пустой. Следует помнить, что внутренние заполненные оболочки не участвуют в образовании зон. Таким образом, в образовании зон участвует только самый верхний атомный уровень, на котором находится хотя бы один электрон.

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

В полностью заполненной зоне все возможные состояния заняты и электроны неподвижны. Для перемещения по кристаллу один электрон должен перейти на любую свободную коллективизированную орбиту, то есть перейти на один из свободных энергетических уровней.

Если зона частично заполнена, то, поскольку уровни расположены почти непрерывно, любой электрон, получивший сколь угодно малую энергию, сможет перейти на более высокий энергетический уровень той же зоны, то есть станет свободным (рис. 1*a*). Такие вещества являются металлами.

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

Иная картина получается в случае полностью заполненной при $T = 0$ К зоны (рис. 1в). Здесь для перехода в высшее энергетическое состояние электрону необходима большая энергия, превосходящая ширину запрещенной зоны (не менее 3 эВ). Такой переход возможен при высоких температурах, под действием весьма сильных электрических полей, при поглощении света. Такие вещества являются диэлектриками.

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

Полупроводники занимают промежуточное положение между металлами и диэлектриками. У них ширина запрещенной зоны существенно меньше, чем у диэлектриков (от 1 эВ до 3 эВ), но больше, чем у проводников, и в ряде случаев флуктуации тепловой энергии оказывается достаточно для перевода электронов из заполненной зоны в зону проводимости (рис. 1б). Энергетическая структура зон, приведенная на рис. 1б характерна для так называемых собственных полупроводников, которые не содержат структурных дефектов. Электрон, переведенный в зону проводимости, может свободно перемещаться, обеспечивая электропроводность. Однако собственная проводимость, то есть проводимость собственных полупроводников, встречается редко.

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

До сих пор рассматривалось движение электронов в идеальном периодическом поле, то есть предполагалось, что кристаллическая решетка бесконечна и состоит из одинаковых атомов (или ионов), содержащихся в количестве, строго удовлетворяющем стехиометрическому соотношению. Однако нарушения периодичности, обусловленные наличием дефектов решетки, особенно примесей, влияют на электронные свойства кристалла.

Очевидно, что в образовании коллективизированных орбит будут участвовать атомные орбитали примесного иона. Электронные уровни примесного иона могут не совпадать с уровнями энергии электронов атомов основного вещества кристалла. При этом они могут располагаться в одной из разрешенных зон, что обычно не представляет интереса, так как число уровней в зонах равно числу атомов в кристалле, а число примесных атомов на несколько порядков меньше. Если уровни примесного иона соответствуют энергии запрещенной зоны, то они существенно влияют на свойства полупроводникового соединения.

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

Появление этих дополнительных уровней в запрещенной зоне вносит большие изменения в свойства вещества. Прежде всего, они пространственно связаны с примесными атомами – дополнительный уровень возникает не во всей кристаллической структуре, а только в местах расположения примесей, поэтому эти уровни называют локальными. В пространстве примесные атомы обычно располагаются далеко друг от друга и переходы электронов между ними маловероятны. Вхождение изовалентной примеси в кристалл чаще всего не приводит к возникновению новых уровней в запрещенной зоне. Если катион основного вещества замещен катионом большей валентности, то примесный катион является источником дополнительных электронов и называется донорной примесью. Донорная примесь образует уровень в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости (рис. 2).

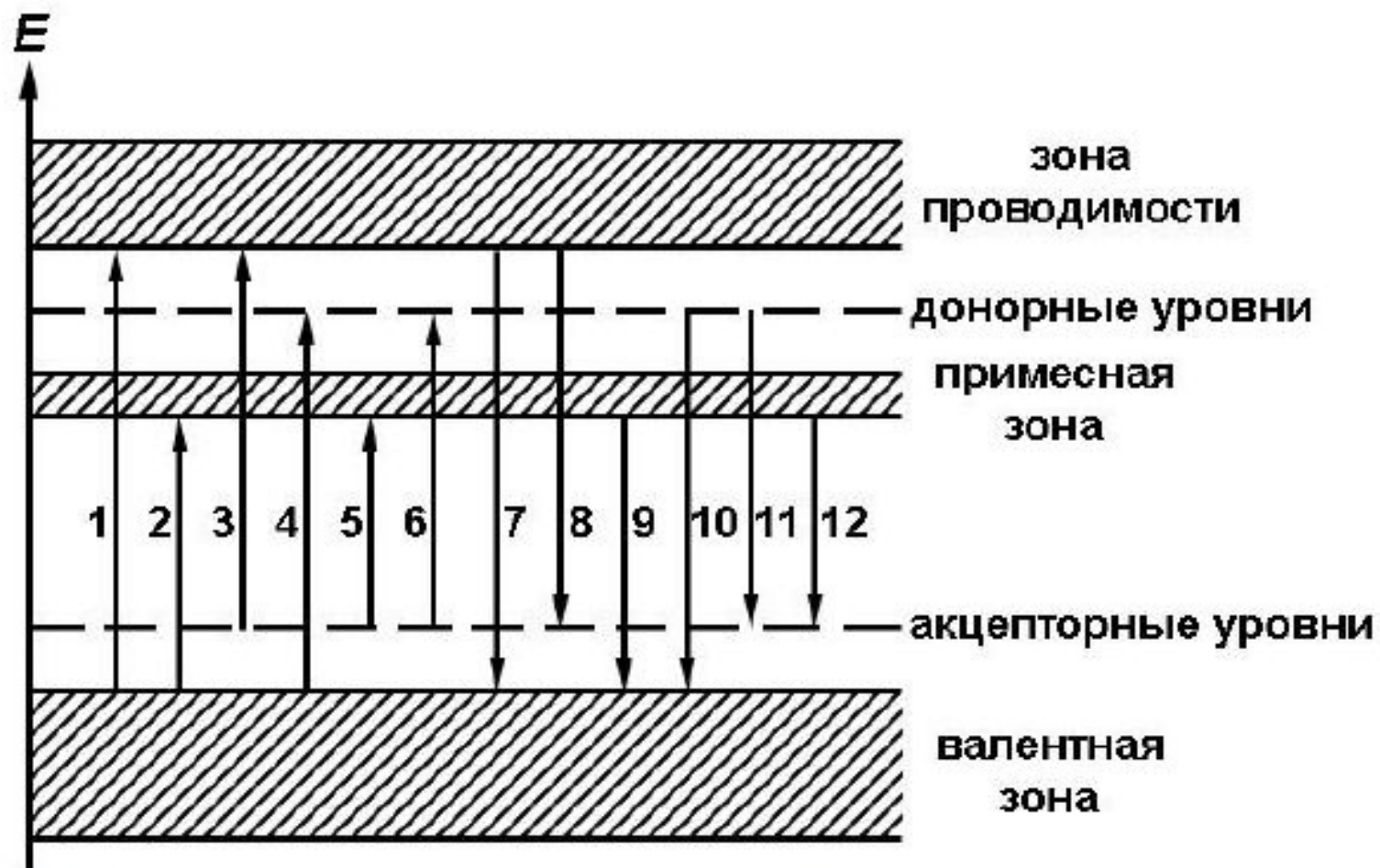


Рис. 2 Схема энергетических уровней и электронных переходов в полупроводнике, содержащем примесные атомы: межзонное поглощение (1); переход валентная зона – примесная зона (2); переход акцепторный уровень – зона проводимости (3); переход валентная зона – донорный уровень (4); маловероятные акцепторно-донорные переходы (5, 6); аналогичные излучательные переходы (7, 8, 9, 10); маловероятные излучательные переходы (11, 12).

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

Если валентность примесного катиона меньше валентности катиона основного вещества, то последний является ловушкой для электронов. В результате над потолком валентной зоны образуется акцепторный уровень. При большой концентрации примесных атомов они настолько сближаются, что их атомные орбиты могут образовать коллективизированную орбиту. В результате эти уровни могут образовать дополнительную зону, лежащую в запрещенной зоне основного вещества (рис. 2).

Наиболее хорошо изучено поведение примесных атомов в кристаллах германия и кремния – элементах IV группы. При замещении атома германия в узле решетки элементами III группы возникает дырочная проводимость, а при замещении элементами V группы создается электронная проводимость.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Энергетические уровни							
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			а						
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	б											
1	1	H водород 1,008	1															He гелий 4,003	2	К					
2	2	Li литий 6,941	3	Be бериллий 9,0122	4	B бор 10,811	5	C углерод 12,011	6	N азот 14,007	7	O кислород 15,999	8	F фтор 18,998	9				Ne неон 20,179	10	Л К				
3	3	Na натрий 22,99	11	Mg магний 24,312	12	Al алюминий 26,992	13	Si кремний 28,086	14	P фосфор 30,974	15	S сера 32,064	16	Cl хлор 35,453	17					Ar аргон 39,948	18	М Л К			
4	4	K калий 39,102	19	Ca кальций 40,08	20	Sc скандий 44,956	21	Ti титан 47,956	22	V ванадий 50,941	23	Cr хром 51,996	24	Mn марганец 54,938	25	Fe железо 55,849	26	Co кобальт 58,933	27	Ni никель 58,7	28			М Л К	
	5	Cu медь 63,546	29	Zn цинк 65,37	30	Ga галлий 69,72	31	Ge германий 72,59	32	As мышьяк 74,922	33	Se селен 78,96	34	Br бром 79,904	35						Kr криптон 83,8	36	М Л К		
5	6	Rb рубидий 85,468	37	Sr стронций 87,62	38	Y иттрий 88,906	39	Zr цирконий 91,22	40	Nb ниобий 92,906	41	Mo молибден 95,94	42	Tc технеций [99]	43	Ru рутений 101,07	44	Rh родий 102,906	45	Pd палладий 106,4	46				О М Л К
	7	Ag серебро 107,868	47	Cd кадмий 112,41	48	In индий 114,82	49	Sn олово 118,69	50	Sb сурьма 121,75	51	Te теллур 127,6	52	I йод 126,905	53						Xe ксенон 131,3	54	О М Л К		
6	8	Cs цезий 132,905	55	Ba барий 137,34	56	57-71 лантаноиды	72	Hf гафний 178,49	73	Ta тантал 180,948	74	W вольфрам 183,85	75	Re рений 186,207	76	Os осмий 190,2	77	Ir иридий 192,22	78	Pt платина 195,09				Р О М Л К	
	9	Au золото 196,967	79	Hg ртуть 200,59	80	Tl таллий 204,37	81	Pb свинец 207,19	82	Bi висмут 208,98	83	Po полоний [210]	84	At астат [210]	85						Rn радон [222]	86	Р О М Л К		
7	10	Fr франций [223]	87	Ra радий [226]	88	89-103 актиноиды	104	Rf резерфордий [261]	105	Db дубний [262]	106	Sg сиборгий [263]	107	Bh борий [262]	108	Hn ханний [265]	109	Mt мейтнерий	110				Р О М Л К		

Данные волн и энергия рентгеновского излучения K-серии

Элемент	K_{α_1}		K_{β_1}	
	$\lambda, \text{Å}$	$E, \text{кэВ}$	$\lambda, \text{Å}$	$E, \text{кэВ}$
4Be	114,00	0,139	—	—
5B	67,6	0,183	—	—
6C	44,7	0,277	—	—
7N	31,6	0,392	—	—
8O	23,62	0,525	—	—
9F	18,32	0,677	—	—
10Ne	14,61	0,849	14,45	0,858
11Na	11,91	1,041	11,58	1,071
12Mg	9,89	1,254	9,52	1,302
13Al	8,339	1,487	7,96	1,557
14Si	7,125	1,740	6,75	1,836
15P	6,157	2,014	5,796	2,139
16S	5,372	2,308	5,032	2,464
17Cl	4,728	2,622	4,403	2,816
18Ar	4,192	2,958	3,886	3,191
19K	3,741	3,314	3,454	3,590
20Ca	3,358	3,692	3,090	4,103
21Sc	3,031	4,091	2,780	4,461
22Ti	2,749	4,511	2,514	4,932
23V	2,504	4,952	2,284	5,427
24Cr	2,290	5,415	2,085	5,947
25Mn	2,102	5,899	1,910	6,490
26Fe	1,936	6,404	1,757	7,058
27Co	1,789	6,930	1,621	7,649
28Ni	1,658	7,478	1,500	8,265
29Cu	1,541	8,048	1,392	8,905
30Zn	1,435	8,639	1,295	9,572
31Ga	1,340	9,252	1,208	10,26
32Ge	1,254	9,886	1,129	10,98

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

При замещении четырехвалентного атома германия трехвалентным атомом бора остается одна «свободная валентность» (рис. 3а) у атома германия, которая представляет собой свободный уровень энергии для одного электрона – «акцептор». Акцепторный уровень захватывает один электрон из валентной зоны, в которой появляется свободный (частично) уровень. Электропроводность такого полупроводника обусловлена движением электронов, энергия которых близка к потолку валентной зоны.

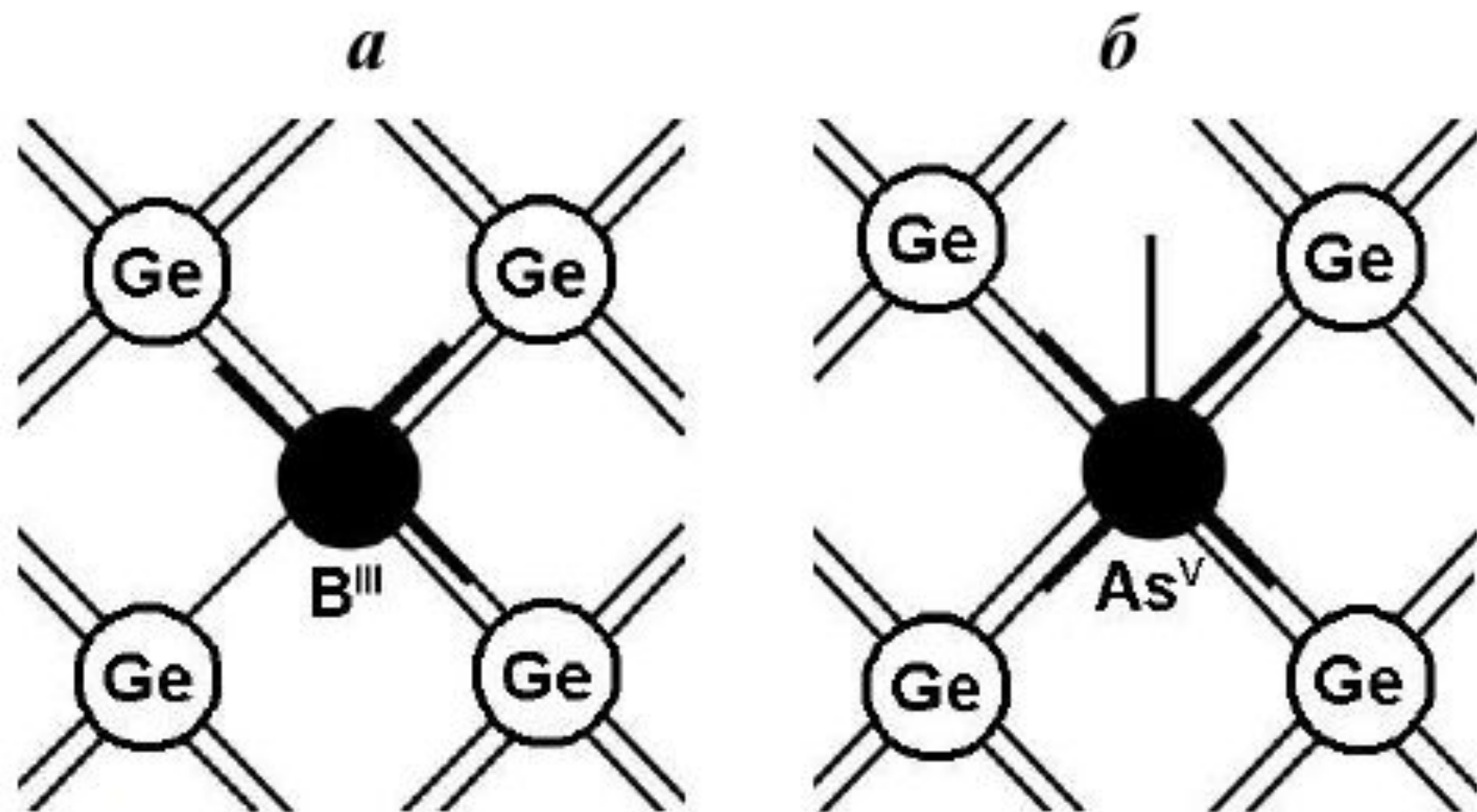


Рис. 3 Примесь бора в германии, являющаяся акцептором (а); примесь мышьяка является донором (б).

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

Движение электронов у потолка валентной зоны эквивалентно движению положительно заряженных частиц, которые получили название «дырок». Такой полупроводник называется полупроводником с дырочной (p -типа) проводимостью. И наоборот, атом V группы имеет одну лишнюю «валентность» и один лишний электрон по сравнению с атомом германия (рис. 3б). В этом случае примесные атомы являются источником (донором) электронов, которые могут перемещаться по кристаллу. Такие примеси образуют донорные уровни (рис. 2), с которых электроны переходят за счет тепловой энергии в зону проводимости и обеспечивают электронную проводимость. Такие полупроводники называются полупроводниками с электронной (n -типа) проводимостью.

Зонная структура металлов, диэлектриков и полупроводников

Примеси внедрения в германии и кремнии ведут себя противоположным образом. Атомы щелочных металлов, легко отдающие валентные электроны, являются донорами. Атомы металлоидов, стремящиеся заполнить внешнюю электронную оболочку (обладающие большим сродством к электрону), являются акцепторами. Интерметаллические соединения типа $A^{III}B^V$ (соединения элементов III и V групп периодической системы: InSb, GaSb, InAs, GaAs и т.д.) обладают полупроводниковыми свойствами, часто их называют алмазоподобными. Примесная проводимость в этих соединениях не меняет концентрацию носителей заряда, но влияют на физические свойства основной решетки.

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

Кристаллические вещества характеризуются тем, что составляющие их атомы расположены в определенном порядке, образуя пространственную решетку из повторяющихся геометрически правильных объемных ячеек. В направлении трех выбранных координатных осей расстояния между соседними атомами постоянно повторяются, в результате чего и образуется такая решетка. Таким образом, кристаллической решеткой вещества называется совокупность составляющих его атомов, расположенных в строгом порядке.

Пример кристаллической решетки показан на рисунке 1. Наименьшая часть кристаллической решетки, определяющая всю систему строения вещества, называется *элементарной ячейкой*. На рисунке 2 показаны различные способы выбора элементарной ячейки. Кристаллическая решетка komponуется из любого типа показанных элементарных ячеек. Однако, для удобства расчетов, предпочтительно использовать элементарную ячейку, выбранную в прямоугольной системе координат.

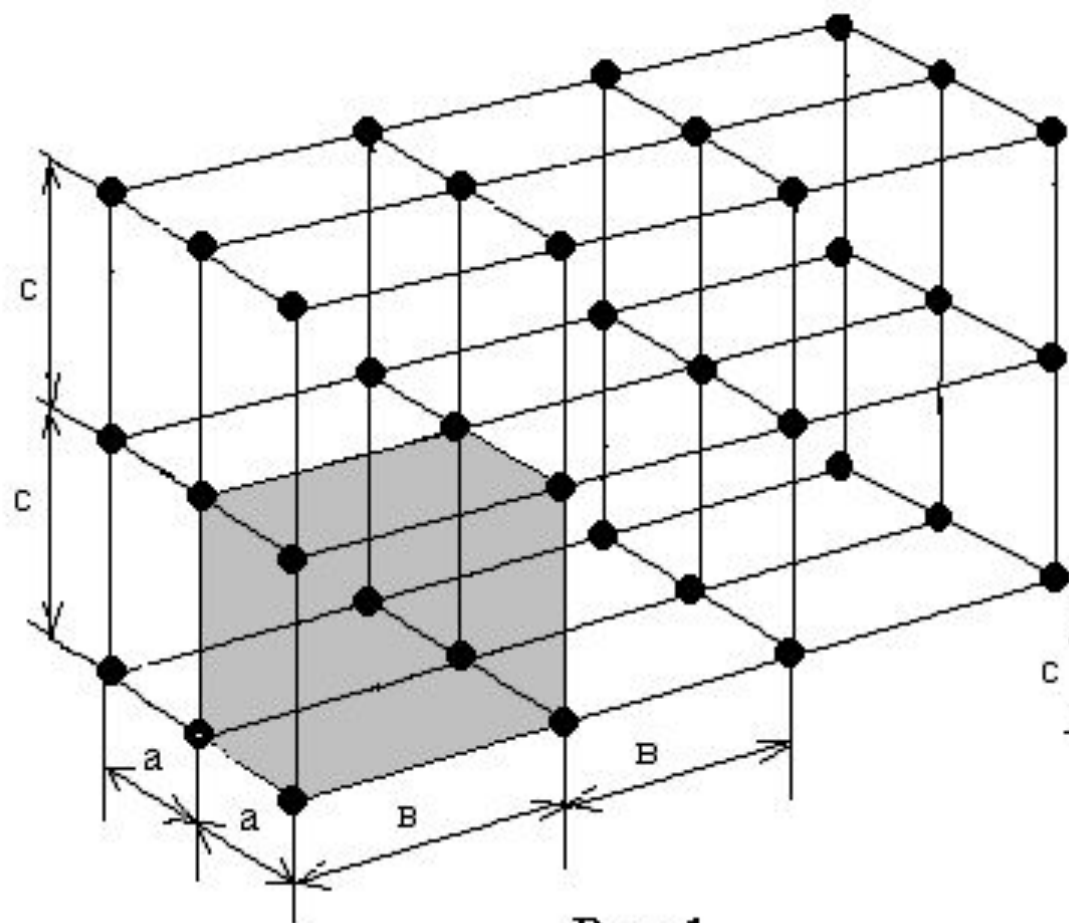


Рис.1

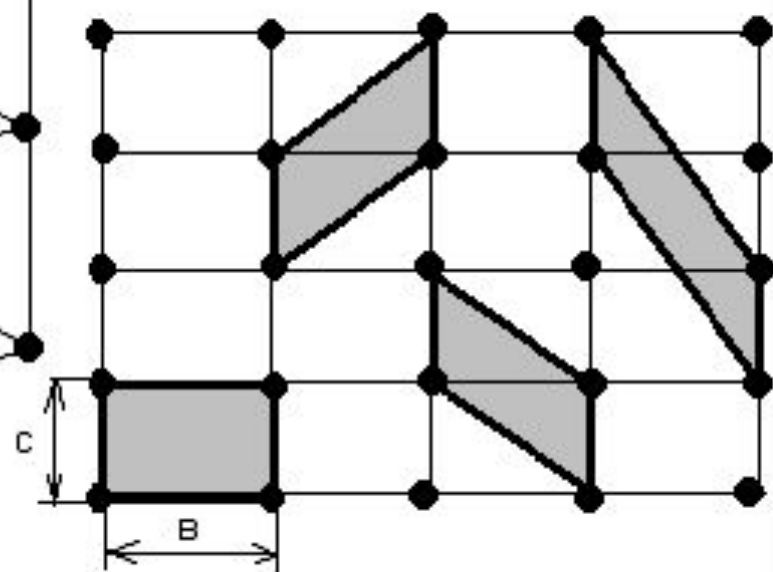


Рис.2

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

Кристаллические решетки разных веществ различаются по форме и размерам элементарных ячеек. Упорядоченность кристаллической решетки является результатом взаимодействия межатомных сил. Именно взаимодействие этих сил устанавливает атомы в определенный порядок. Не будь такого взаимодействия, не было бы никакого порядка, и мы имели бы не кристалл, а газ.

Модель кристаллической решетки может быть представлена шарами, связанными между собой прямыми проволочками соответствующей длины. Шары представляют собой атомы, а проволочки - символы связей, замороженное взаимодействие между атомами. Такая модель дает хорошее представление о геометрии решетки, в ней отражены и порядок расположения атомов, и нарушения этого порядка, которые могут проявляться в дефектах кристаллической решетки. Однако, в ней нет никакого движения атомов и она ничего не говорит об их взаимодействии. Поэтому такую модель можно назвать «статичной» моделью кристалла.

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

Английский физик Л. Брэгг предложил другую, «динамичную» модель кристалла, которая иллюстрирует не только взаимное расположение атомов, но и силы взаимодействия между ними. Это так называемая «пузырьковая» модель. Если в тарелку с мыльной водой добавить несколько капель глицерина, опустить конец шприца, соединенного с источником постоянного давления воздуха, и соответствующим образом отрегулировать подачу воздуха, то на поверхность будут выходить совершенно одинаковые пузырьки, которые расположатся на ней в один слой в определенном порядке. Этот плавающий плот и есть двухмерная «динамичная» модель кристалла. Вид пузырьковой модели кристалла показан на рисунке 3.

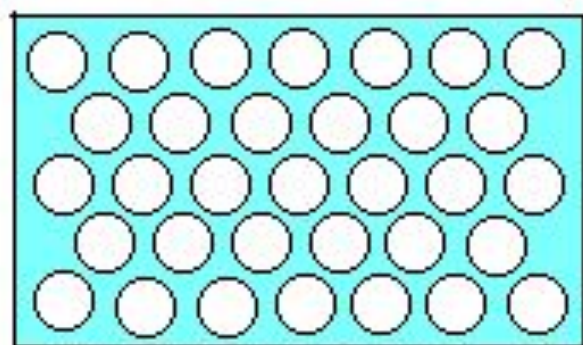


Рис. 3

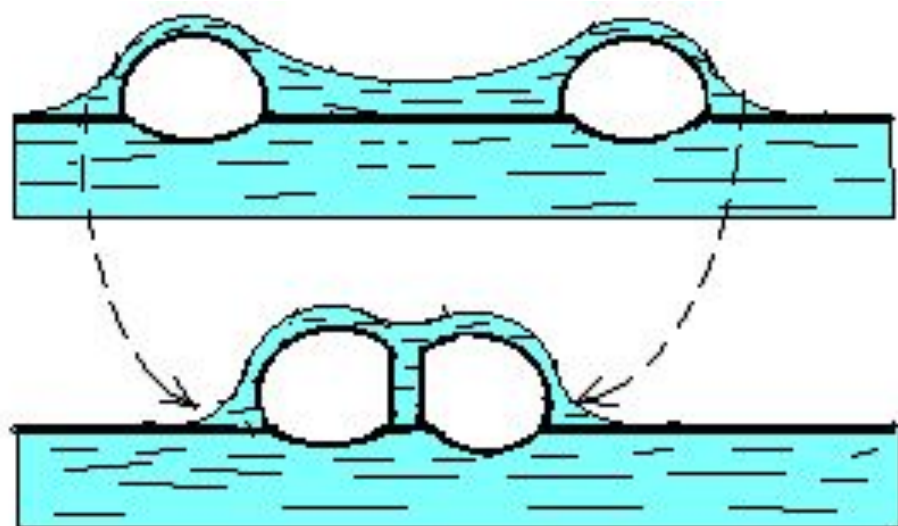


Рис. 4

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

Мыльные пузырьки взаимодействуют друг с другом. Два разобренных пузырька на поверхности воды притягиваются друг к другу, а соприкоснувшись – отталкиваются и устанавливаются на определенном расстоянии друг от друга. Чем это объясняется? Известно, что любая изолированная система, на которую не действуют никакие внешние силы, стремится к минимуму своей потенциальной энергии. В рассматриваемом случае каждый из пузырьков окружен областью, где уровень воды поднят над ее средним уровнем (рисунок 4). Следовательно, потенциальная энергия системы увеличена, причем тем больше, чем большая масса воды и на большую высоту поднята. Степень поднятия убывает по мере удаления от центра пузырька. Если пузырьки удалены друг от друга на расстояние, при котором области поднятия жидкости вокруг каждого из пузырьков частично перекрываются, то их сближение уменьшает массу поднятой жидкости и, следовательно, потенциальную энергию. Поэтому и возникает сила притяжения, стремящаяся уменьшить потенциальную энергию системы.

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

После того, как пузырьки соприкоснутся, прижимающая их сила увеличит давление заключенного в них газа, и возникнет сила отталкивания. Равновесие сил притяжения и отталкивания установит пузырьки на определенном расстоянии друг от друга. Силы взаимодействия здесь действуют точно так же, как между атомами в кристаллической решетке.

Возвращаясь к решетке реального кристалла, можно сказать, что **расположение атомов в узлах решетки соответствует их равновесному состоянию, которое характеризуется минимумом потенциальной энергии взаимодействия атомов и взаимно уравновешенными силами притяжения и отталкивания от соседних атомов.**

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

Графики сил, действующих на атом, и его энергии показаны на рисунке 5. На графиках: a_0 – расстояние между атомами в их равновесном состоянии, F_{np} – сила притяжения, $F_{от}$ – сила отталкивания, F_p – результирующая сила, W – энергия, $W_{мин}$ – минимальный уровень потенциальной энергии взаимодействия атомов.

На относительно больших расстояниях появляются силы притяжения F_{np} , быстро увеличивающиеся с уменьшением расстояния. На малых расстояниях возникают силы отталкивания $F_{от}$, которые с уменьшением расстояния увеличиваются значительно быстрее, чем силы F_{np} . В результате, при $a = a_0$ результирующая сила взаимодействия F_p обращается в ноль, а энергия взаимодействия W достигает минимального значения $W_{мин}$.

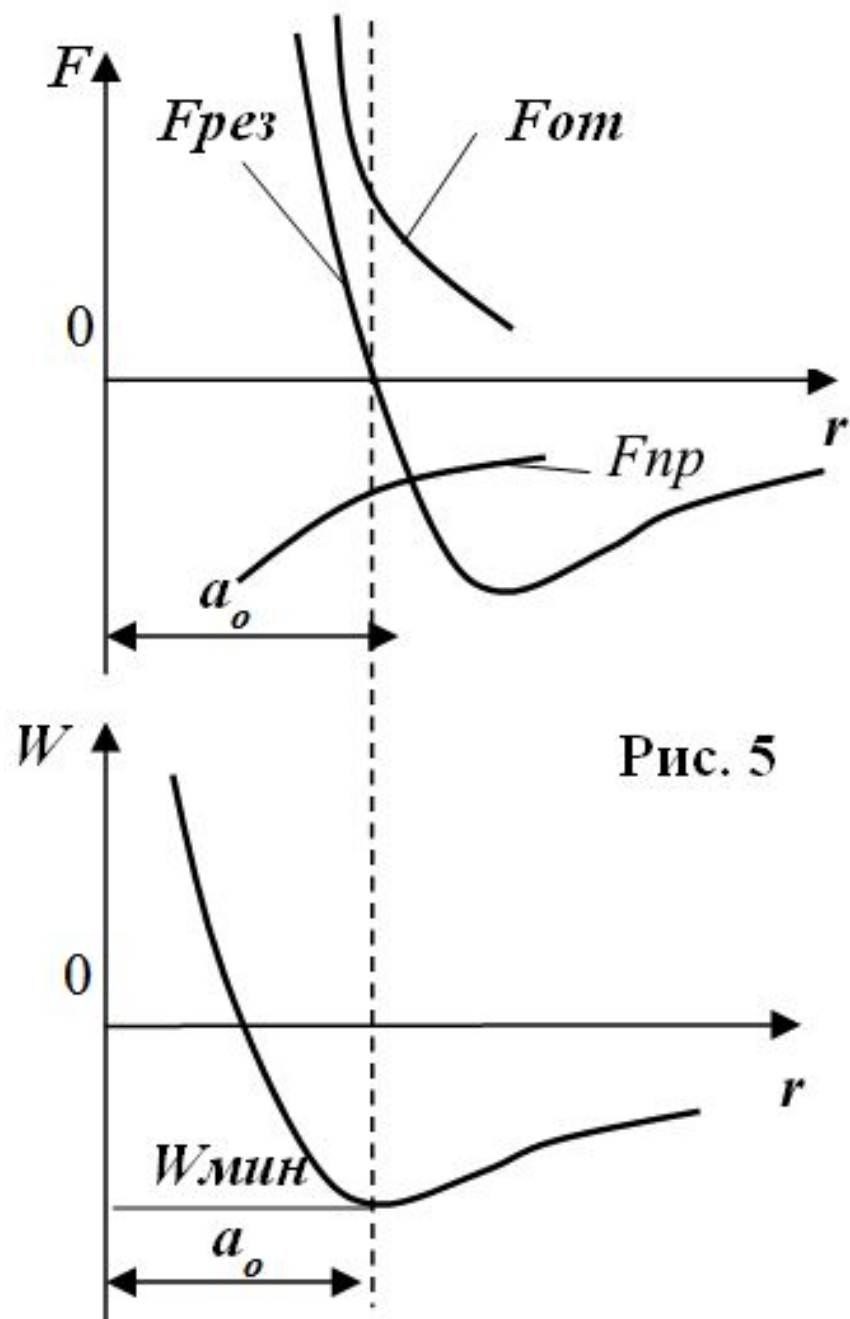


Рис. 5

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

Состояние устойчивого равновесия будет сохраняться до тех пор, пока энергия связи атомов будет выше по абсолютному значению энергии теплового движения атомов. Атомы кристалла не могут свободно покидать свои положения равновесия, так как при удалении от этих положений энергия частиц увеличивается, и появляются силы, стремящиеся вернуть их в положение равновесия. Единственно доступной для них формой движения является беспорядочное колебание около положений равновесия. Теоретически подсчитано, что, не меняя положения оседлости, атом за 1 секунду совершает $10^{12} - 10^{13}$ колебаний, проходя при этом путь протяженностью $10^3 - 10^4$ см.

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

Если представить атомы в виде шаров, то особенности строения большинства кристаллических структур можно понять, рассматривая их как пространственную упаковку таких шаров. Обычно при этом исходят из плотнейшей упаковки шаров, при которой они соприкасаются друг с другом. Наиболее плотная упаковка одного слоя шаров одинакового диаметра показана на рисунке 6.

В плоском слое каждый шар, например «А», окружен шестью другими шарами и, соответственно, шестью треугольными пустотами, три из которых типа «В» и три типа «С». Различие типов пустот состоит только в том, что пустоты типа «В» повернуты относительно пустот типа «С» на 60° .

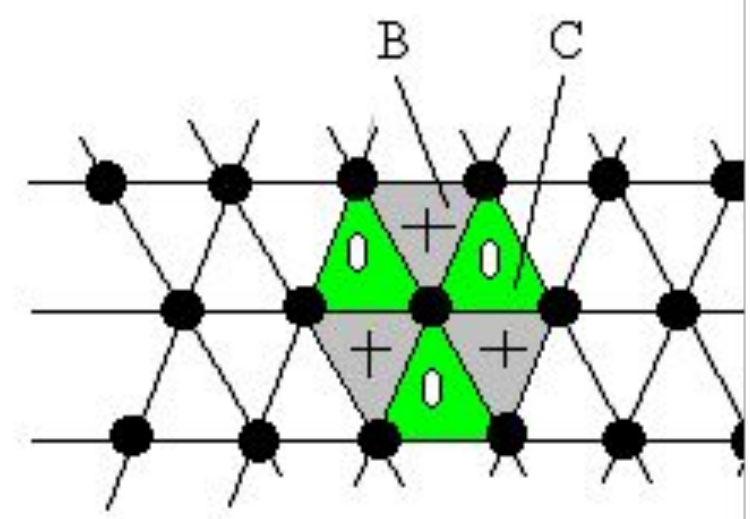
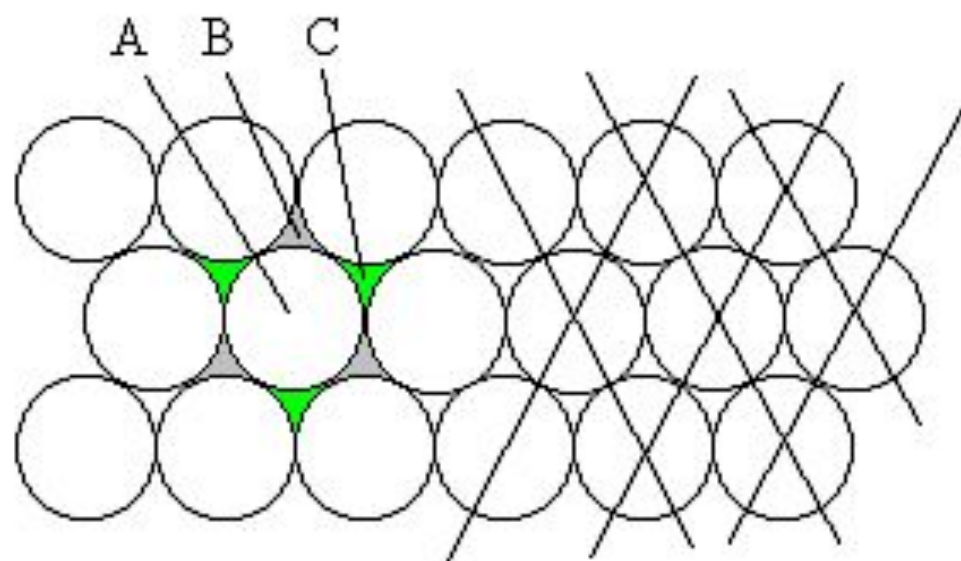


Рис.6

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

На рисунке 6 справа соответствующие пустоты обозначены крестиком и ноликом. Пространственные плотнейшие упаковки получаются из плоских, если производить укладку так, чтобы шары вышележащего слоя попадали в треугольные впадины между шарами нижележащего слоя. При этом каждый следующий слой относительно нижнего может быть ориентирован двояко: шары верхнего слоя укладываются либо в лунки «в», либо в лунки «с» нижнего слоя. Если шары укладываются по схеме АВВАВВ или АСАСАС, где А – нижний слой, В – слой, уложенный в лунки «В», С – слой, уложенный в лунки «С», то образующаяся кристаллическая структура характеризуется ячейкой в виде шестигранной призмы, как показано на рисунке 7а.

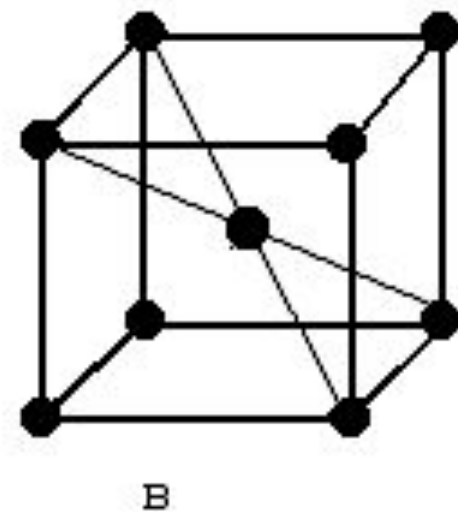
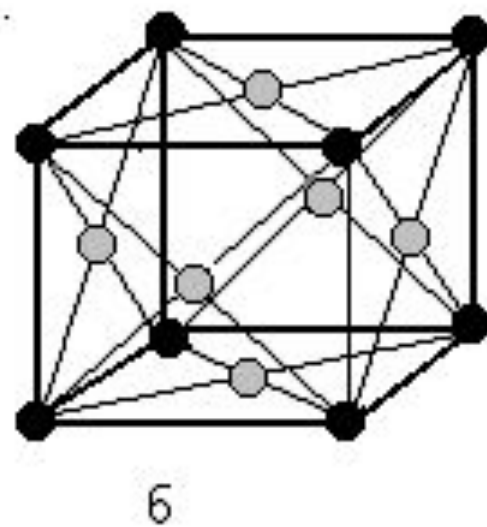
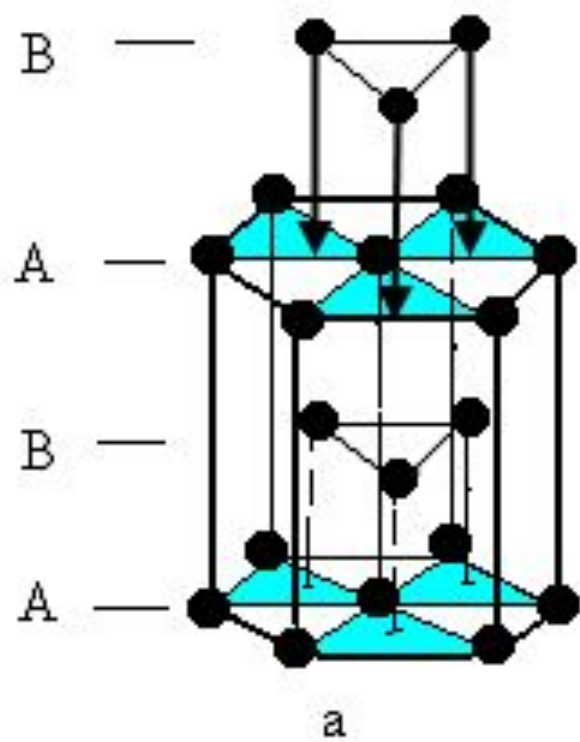


Рис. 7

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

Такая ячейка называется **гексагональной плотноупакованной (ГПУ)**. Как видно из рисунка, на исходный слой «А» наложен второй слой так, чтобы шары этого слоя укладывались во впадины «В», третий слой снова занимал позиции «А», четвертый – снова позиции «В» и т.д. Если слои чередуются в последовательности АВСАВСАВС, то есть повторяемость начинается только с четвертого слоя, то образуются ячейки в виде **гранцентрированного куба (ГЦК)**, показанного на рисунке 7б. Если укладывать шары с некоторым зазором, то по схеме укладки АВАВАВ можно получить структуру с ячейкой в виде **объемно-центрированного куба (ОЦК)**, рисунок 7в.

Для большинства металлов характерны указанные три типа кристаллических решеток с ячейками ОЦК, ГЦК и ГПУ.

Кристаллическая решетка и силы связи в кристаллах

Некоторым твердым телам, в том числе и металлам, свойственны не одна, а две или более кристаллические структуры, устойчивые при различных температурах и давлениях. Такие структуры называют *модификациями* вещества, а переход от одной модификации к другой – *полиморфным превращением*. Явление полиморфизма состоит в том, что тепловые колебания атомов при повышении температуры настолько увеличивают энергию атомов, что они могут покинуть места прежнего устойчивого равновесия и занимать новые с образованием другой кристаллической решетки. Так, например, углерод существует в нескольких модификациях – графит, алмаз, фуллерен и др., которые при определенных условиях могут переходить друг в друга.

Типы межатомных связей

Все механизмы связи между атомами обусловлены силами электрического притяжения и отталкивания, а также специфической квантовой природы. Типы и силы связи зависят от конкретного строения электронных оболочек взаимодействующих атомов. Различные типы кристаллов характеризуются энергией связи. *Энергия связи кристалла равна полной энергии изолированных атомов за вычетом кинетических и потенциальных энергий связанной системы атомов.*

$$E_{св} = \Sigma E_{ат} - E_{кр} = \Sigma E_{ат} - (E_{кин} + E_{пот}) \quad (1)$$

Величина энергии связи кристалла в расчете на одну молекулу варьируется от 0,1 эВ в кристаллах со слабым вандерваальсовым взаимодействием (например, в кристаллах благородных газов) до 7 эВ и более в некоторых ковалентных и ионных соединениях, а также в некоторых металлах.

Типы межатомных связей

В зависимости от того, каков механизм возникновения сил между частицами твердого тела, различают следующие типы связей:

- 1) *вандербальсово взаимодействие.*
- 2) *ковалентная (гомополярная) связь.*
- 3) *ионная (гетерополярная) связь.*
- 4) *металлическая связь.*
- 5) *водородная связь.*

Этим связям сопоставляют соответствующие кристаллы.

Силы Ван–дер–Ваальса (вандерваальсово взаимодействие)

Вандерваальсово взаимодействие возникает между близко расположенными нейтральными атомами или молекулами. Это слабое взаимодействие. Атомы и молекулы притягиваются друг к другу электрическими силами за счет существования флуктуирующих дипольных моментов. Мгновенное электрическое поле дипольного момента пропорционально $(1/r)^3$. Потенциальная энергия взаимодействия (притяжения) диполей равна (рисунок 8)

$$U(r) = -\frac{a}{r^6} \quad (2)$$

Силы Ван-дер-Ваальса (вандерваальсово взаимодействие)

При сближении атомов происходит перекрытие оболочек и возникновение сил отталкивания (рисунок 8), энергия которых рассчитывается по формуле

$$U(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \quad (3)$$

Вандерваальсово взаимодействие реализуется в молекулярных кристаллах и кристаллах инертных газов. Энергия этой связи очень мала: 0,02 – 0,15 эВ на атом, что приводит к очень низким температурам плавления кристаллов Ne, Ar, Kr и т.д.

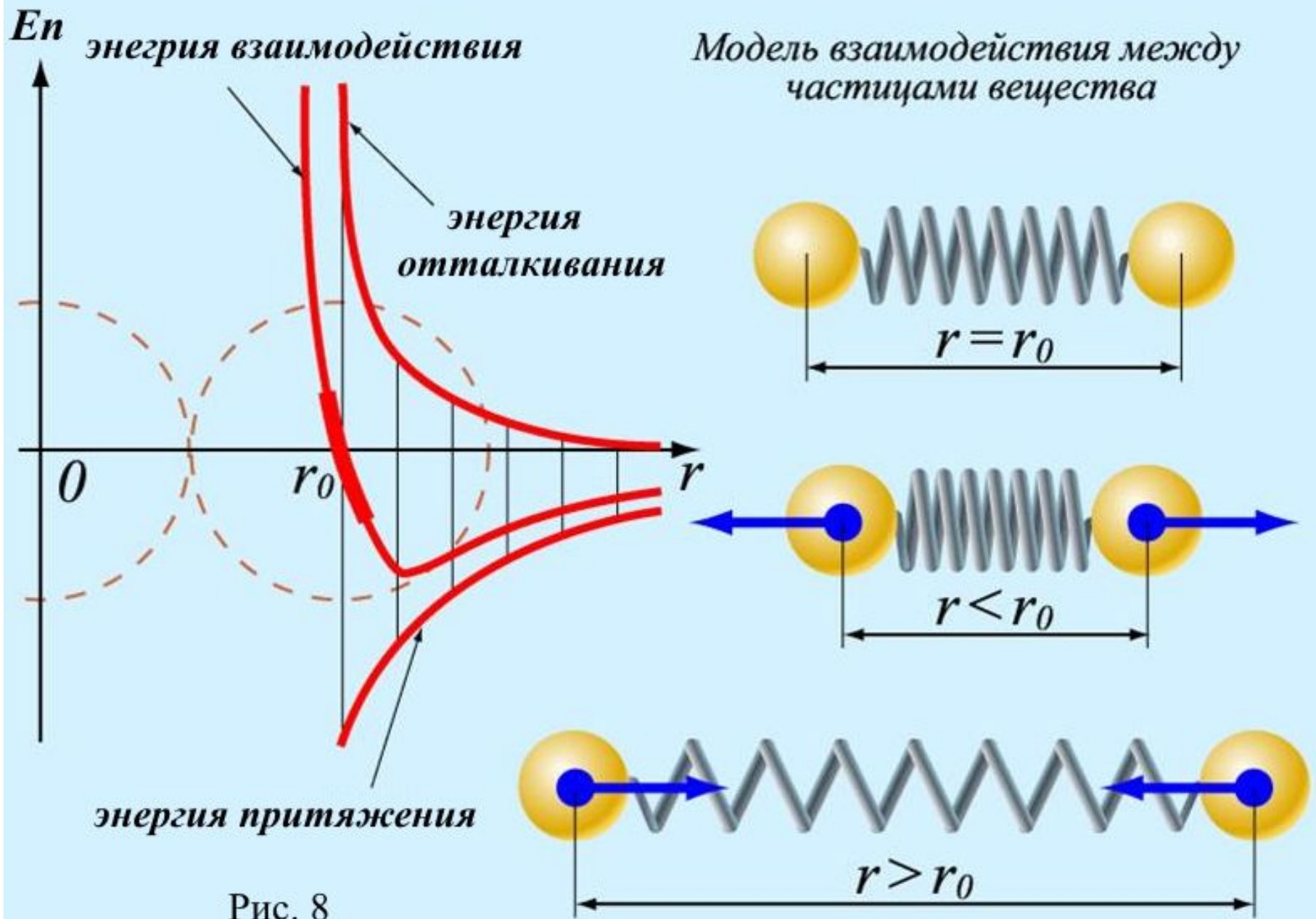


Рис. 8

Ковалентная (гомеополярная) связь

Ковалентная связь возникает между одинаковыми или близкими по свойствам атомами. Она обусловлена перекрыванием валентных орбиталей атомов и осуществляется с помощью обобществленных пар электронов, принадлежащих одновременно двум атомам. При этом каждый из атомов приобретает стабильную конфигурацию инертного газа. Ориентация вступающих в связь орбиталей электронов должна быть вполне определенной, то есть такой, при которой достигается максимальное перекрывание орбиталей электронов, образующих связь, и минимальное – для остальных. Таким образом, ковалентная связь строго направленная и насыщаемая, так как число электронов, осуществляющих ковалентные связи, у каждого атома ограничено.

Ковалентная (гомеополярная) связь

В основе возникновения ковалентной связи лежит *обменное взаимодействие* или обменный эффект, обусловленный обменом атомов электронами и имеющий чисто квантовую природу. Силы такого взаимодействия называются *обменными силами*. В зависимости от ориентации спинов обобществленных электронов обменное взаимодействие может проявляться в возникновении как сил притяжения, так и сил отталкивания между сближающимися атомами. Ковалентная связь – признак полупроводниковых кристаллов. Примеры кристаллов с ковалентной связью: кристаллы алмаза, кремния, германия, карбида кремния.

Энергия ковалентной связи значительно превышает энергию металлической. Так, энергия четырех ковалентных связей атомов углерода в алмазе составляет около 7,4 эВ/атом.

Ионная (гетерополярная) связь

Ионная связь реализуется между различными по свойствам атомами, например между металлами и галогенами. Электростатическое взаимодействие между положительными и отрицательными ионами возникает в результате стремления химического элемента приобрести устойчивую электронную оболочку за счет отдачи или присоединения электронов.

В итоге возникают положительно заряженные катионы и отрицательные анионы, равномерно распределенные в кристаллическом пространстве ионного кристалла. Ионная связь ненаправленная и ненасыщаемая (как и металлическая). При этом типе связи каждый ион в структуре кристалла окружает себя по возможности максимальным количеством ионов противоположного знака.

Ионная (гетерополярная) связь

В ионном кристалле нет молекул: такой кристалл не имеет границ между структурными единицами. Для кристаллических веществ с ионным типом связи обычно характерны диэлектрические свойства, хрупкость, низкая теплопроводность и электропроводность. Энергия ионной связи для хлорида натрия составляет 7,8 эВ/атом. Реализуется в ионных кристаллах, где притяжение обусловлено, главным образом, кулоновским взаимодействием между разноименно заряженными ионами. Типичными представителями являются галогениды щелочных металлов: LiF, NaCl, KBr, CsCl и т.д.

Ионная (гетерополярная) связь

Основной вклад в энергию связи ионных кристаллов дает электростатическое взаимодействие, наименьший ($\sim 1-2\%$) – притяжение Ван-дер-Ваальса.

Перечислим вклады в энергию связи ионного кристалла по мере их значимости:

- 1) кулоновское притяжение ионов разного знака;
- 2) кулоновское отталкивание ионов одного знака;
- 3) квантово-механическое отталкивание при перекрывании электронных оболочек;
- 4) ван-дер-ваальсово притяжение между ионами.

Металлическая связь

Металлические кристаллы состоят из решетки положительных ионов и «электронного газа». Связь между ионами – электронная, ненасыщенная (число валентных электронов в атоме меньше числа связей). Электронный газ в металлах «цементирует» отталкивающиеся ионы, объединяя их в единый кристалл.

Энергия связи из-за большого числа связей в расчете на атом является заметной величиной (4,4 эВ на атом Ni с ГЦК решеткой).

Металлическая связь

Особенности электронных состояний в металлах:

1. Волновые функции электронов в металлах сильно перекрываются.
2. Связь в металлических кристаллах обуславливается тем, что средняя энергия валентного электрона меньше, чем у изолированных атомов (не все электроны участвуют в образовании связей).
3. Для более строгого рассмотрения металлической связи необходимо учитывать ряд факторов:
 - электростатическое отталкивание электронов,
 - вандерваальсово притяжение между ионами и их отталкивание,
 - корреляцию электронов внутри электронного газа и т.д.

Водородная связь

Помимо четырех основных типов связи часто выделяют *водородную связь*, энергия которой примерно в 10 раз превышает ван-дер-ваальсову, но примерно в 10 раз слабее ковалентной и колеблется от 0,1 до 0,5 эВ/атом. Водородная связь – это связь, которую атом водорода образует с двумя электроотрицательными атомами, такими как O, F, N, Cl.

Водородная связь

Механизм связи состоит в том, что атом водорода, отдав свой единственный электрон одному из электроотрицательных атомов и, следовательно, лишившись электронной оболочки, по размерам оказывается исчезающе малым и может быть втянут в электронную оболочку другого близлежащего атома до тех пор, пока силы отталкивания между протоном и ядром электроотрицательного атома не придут в состояние равновесия.

Тогда между двумя электроотрицательными атомами возникнет связь, передатчиком которой служит атом водорода, – водородная связь. С химической точки зрения она близка к одной из разновидностей ионной связи. Водородные связи обеспечивают сцепление между молекулами воды в кристаллах льда, они определяют многие важные свойства органических соединений.