

**Wykład Va**  
**Wiązanie kowalencyjne. Półprzewodniki**

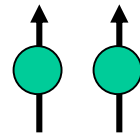


# Wiązanie kowalencyjne molekula $H_2$

- Tworzenie wiązania kowalencyjnego w molekuie  $H_2$ : elektron w jednym atomie przyciągany jest przez jądro drugiego. Wiązanie tworzy się poprzez uwspólnienie elektronów
- Dwie możliwości dla wartości całkowitego spinu  $S$  elektronów.

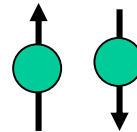
a) Ułożenie równoległe

$$S = 1/2 + 1/2 = 1$$



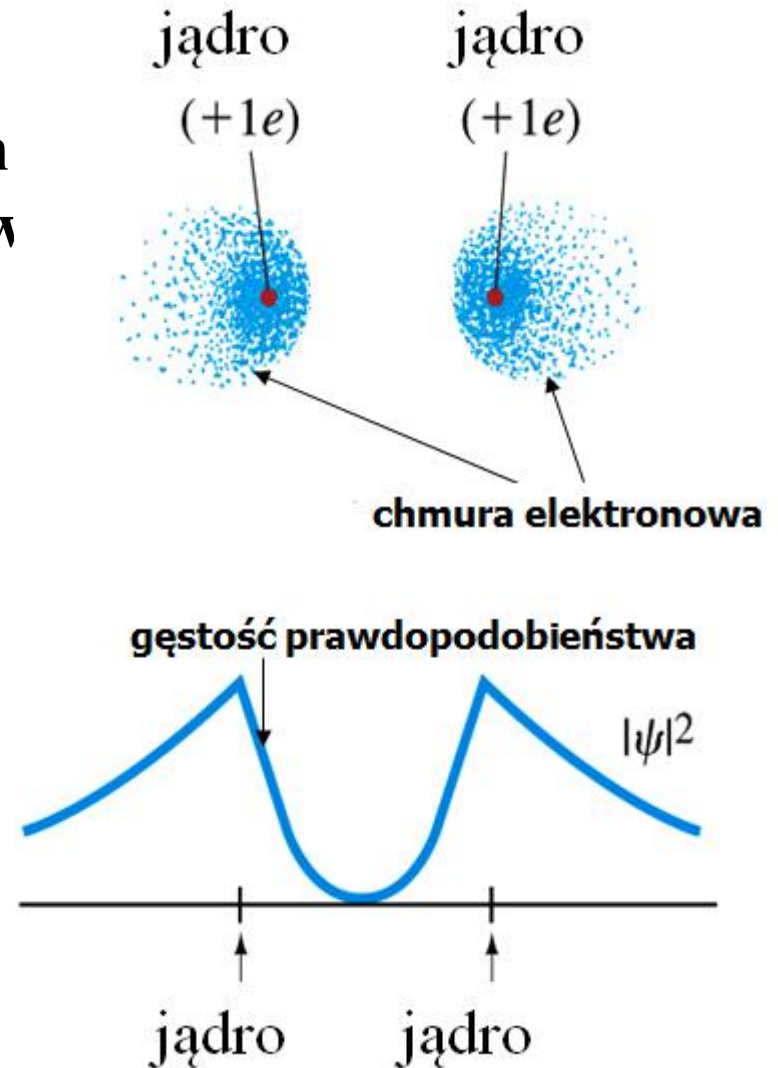
b) Ułożenie antyrównoległe

$$S = +1/2 + (-1/2) = 0$$



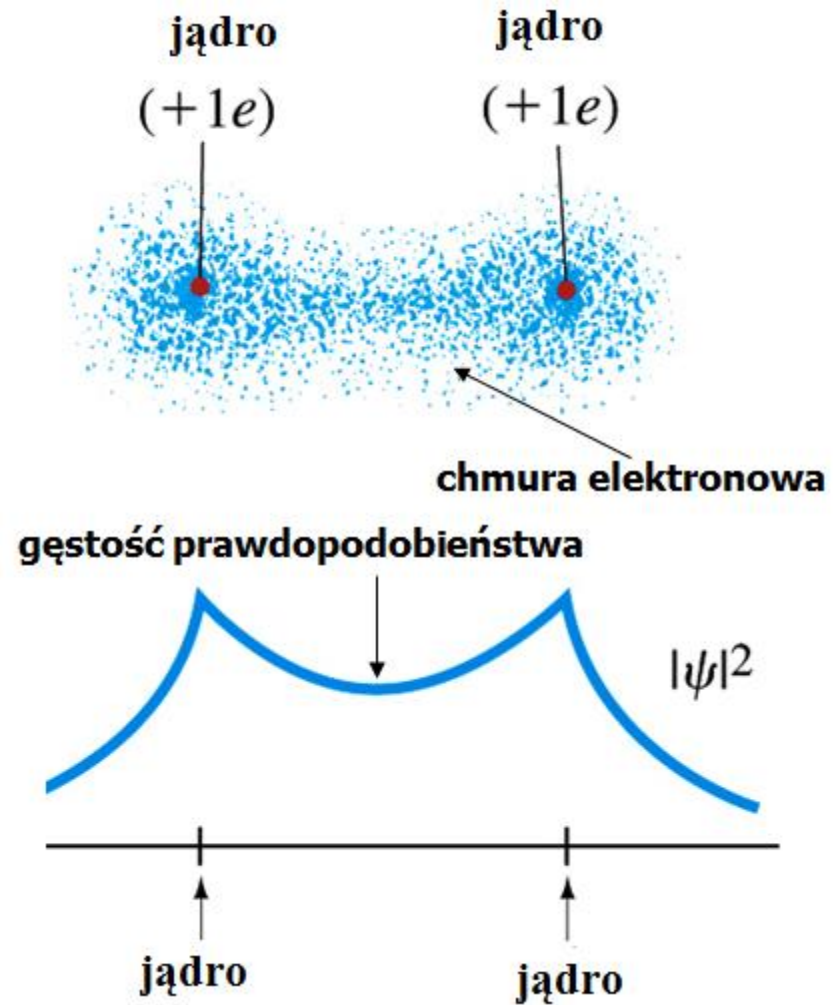
# Wiązanie kowalencyjne molekula $H_2$

- Jeżeli spiny są takie same ( $S = 1$ ), dwa elektrony nie mogą być w tym samym miejscu (zakaz Pauliego) w tym samym stanie energetycznym.
- Rozkład prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w środku między atomami równa się zero
- W rezultacie atomy będą się odpychać i nie wystąpi wiązanie.



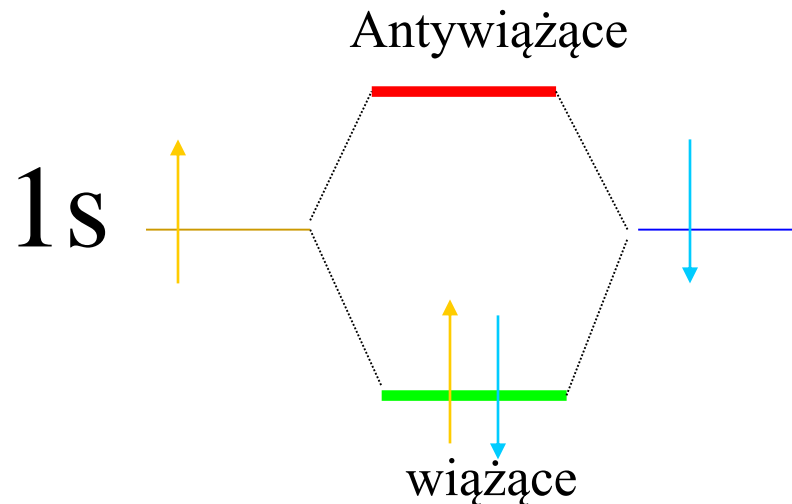
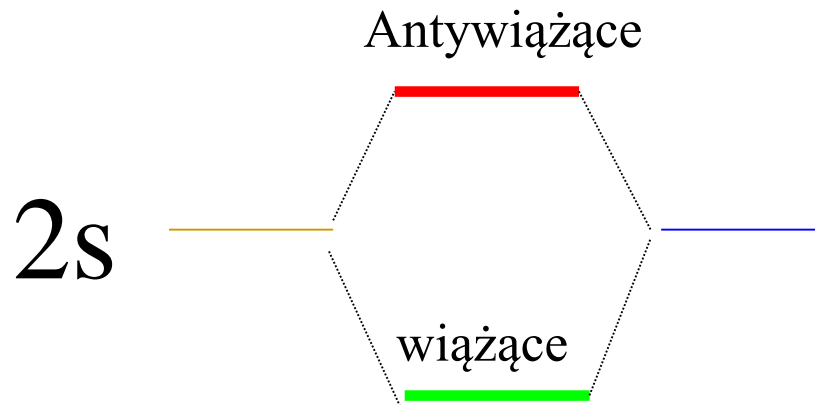
# Wiązanie kowalencyjne - molekula $H_2$

- Dla spinów przeciwnych ( $S = 0$ ), oba elektrony mogą być w tym samym miejscu (ich funkcje falowe mogą się przekrywać).
- Oba elektrony mogą przebywać pomiędzy atomami, następuje uwspólnienie elektronów.



# Wiązanie kowalencyjne - molekula $H_2$

## Molekula $H_2$ – stany energetyczne



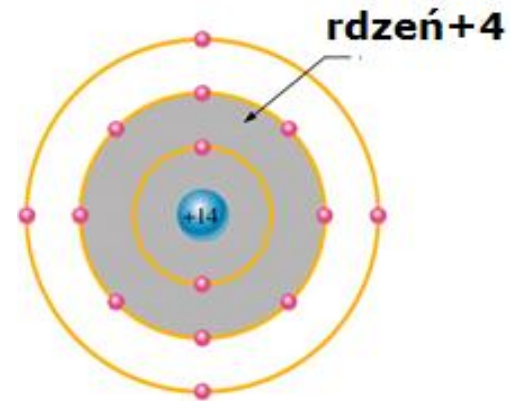
**0 antywiązących**

**2 elektrony wiążące**



# Atom krzemu (Si)

- 14 neutronów
- 14 protonów
- 10 elektronów na powłokach wewnętrznych (rdzeń)
- 4 elektrony walencyjne



Si – liczba atomowa  $Z = 14$

- konfiguracja elektronowa  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
- zamknięte powłoki K i L :  $Ne$  ( $Z = 10$ ) ( $1s^2 2s^2 2p^6$ )
- 4 walencyjne elektrony na podpowłoce M: 2 elektrony w stanie  $3s^2$  i 2 elektrony w stanie  $3p^2$
- razem  $[Ne] 3s^2 3p^2$

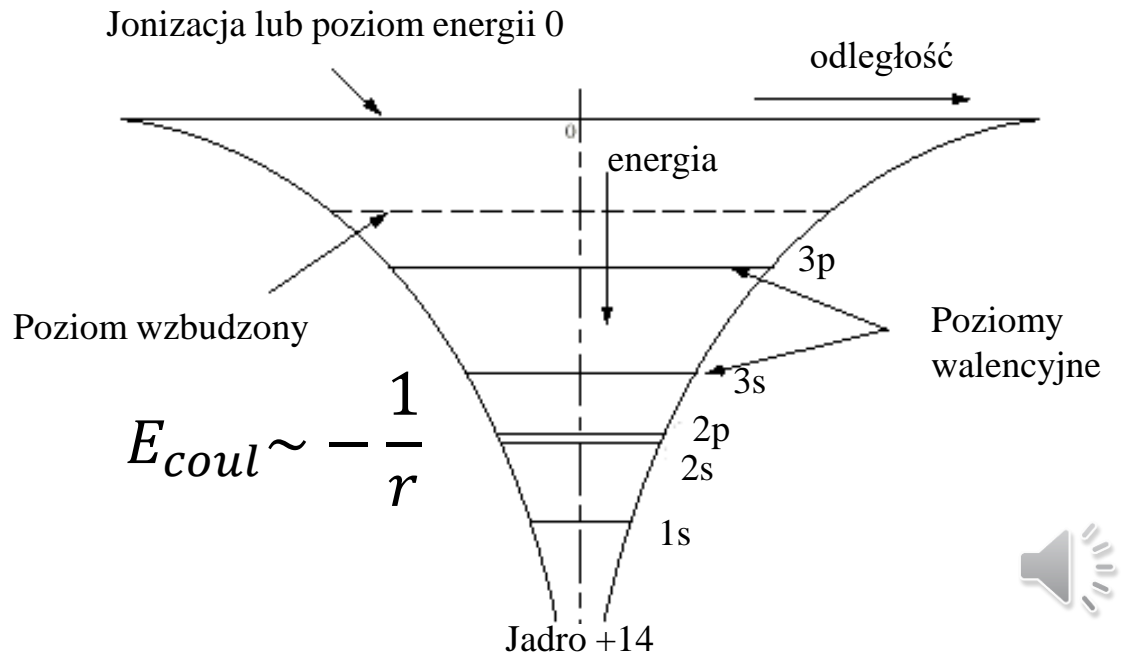
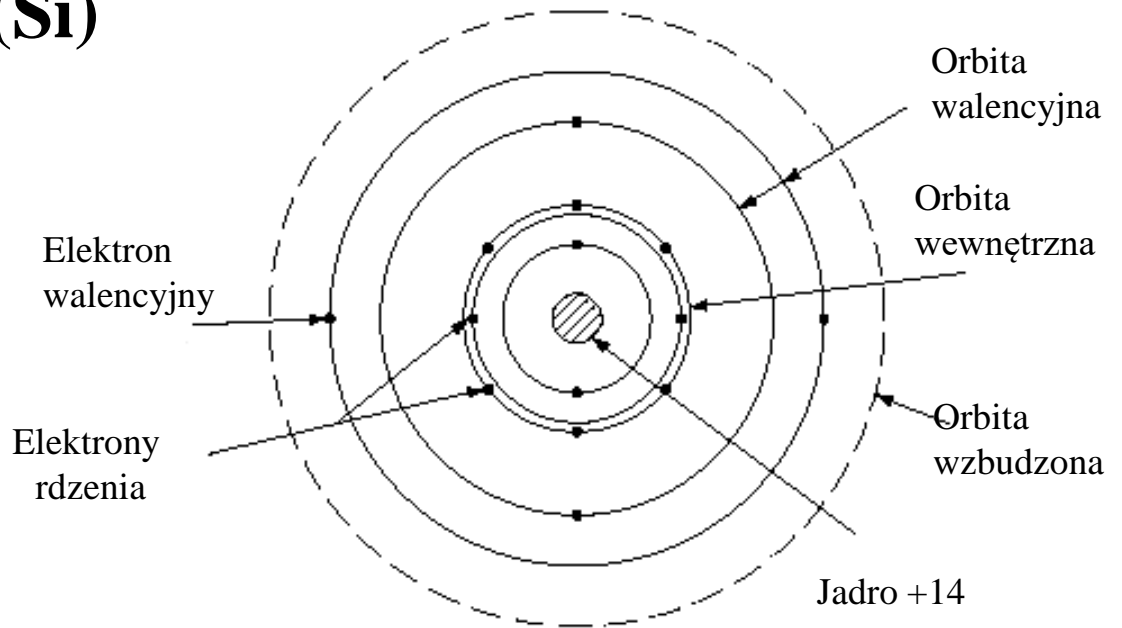


# Atom krzemu (Si)

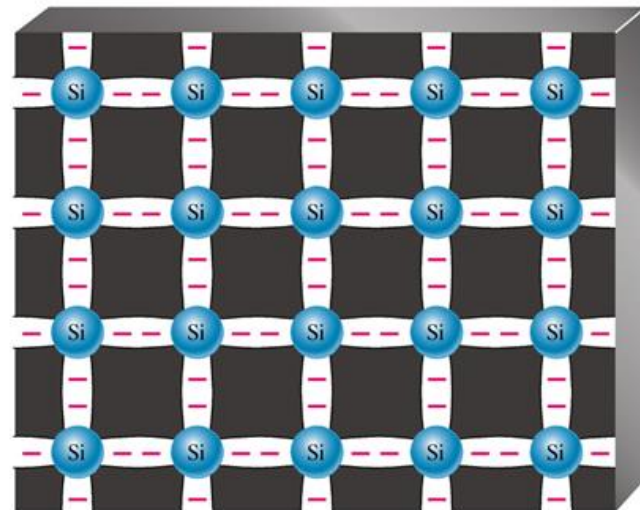
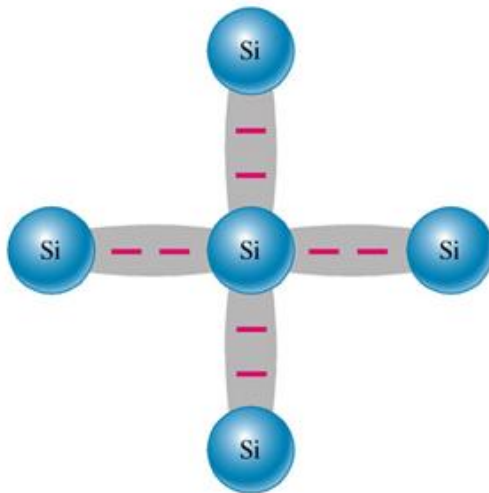
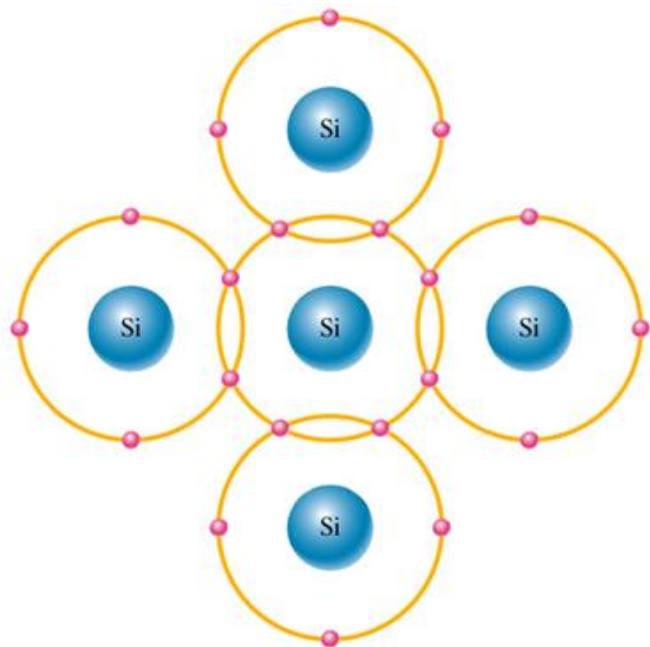
**Struktura elektronowa i poziomy energetyczne w atomie Si:**

**(a) model orbitalny atomu Si z 10 elektronami rdzenia ( $n = 1$  i  $n = 2$ ) i 4 elektronami walencyjnymi ( $n = 3$ );**

**(b) poziomy energetyczne w coulombowskiej studni potencjału.**



# Wiązanie kowalencyjne w Si – wspólne elektrony walencyjne



Atom środkowy dzieli się swoim elektronem z każdym z czterech sąsiednich atomów, tworząc wiązanie kowalencyjne. Te z kolei, dzielą się swoimi elektronami z sąsiadami.

Wiązanie kowalencyjne w kryształce krzemu. Minusy reprezentują wspólne elektrony walencyjne





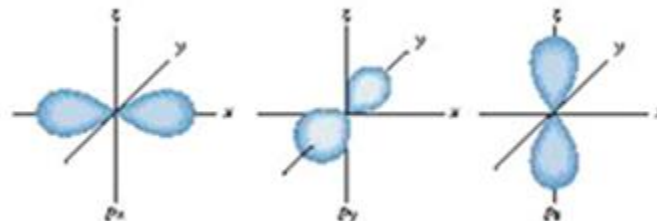
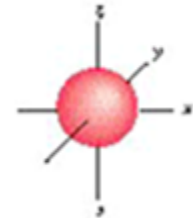
# Zhybrydyzowane orbitale $SP^3$ w Si

Z rozw. równania Schrodingera dla atomu Si otrzymuje się radialną i kątową zależność funkcji falowej dla elektronu (tzw. orbitale).

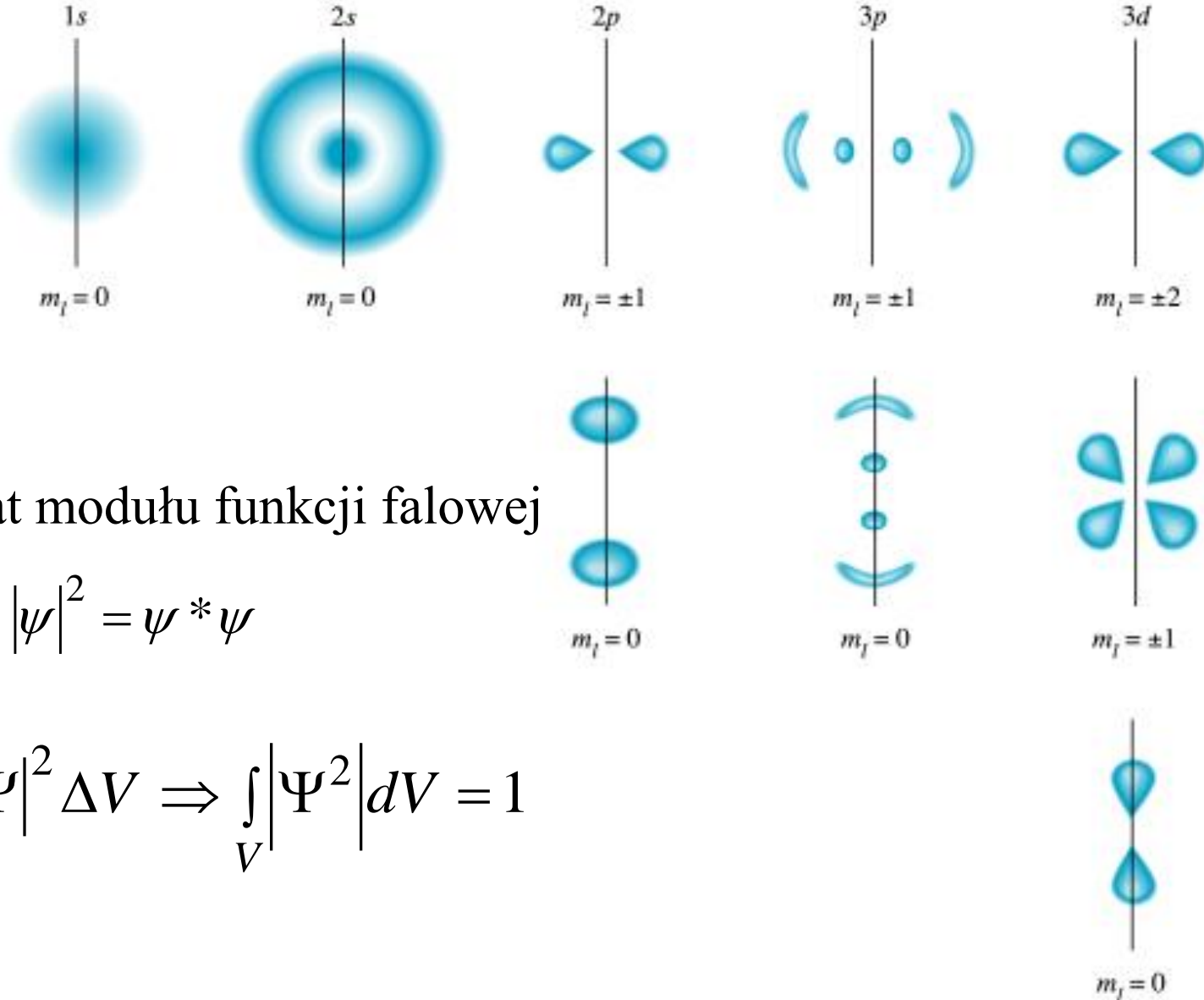
**konfiguracja elektronowa  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$**

Dla podpowłoki walencyjnej ( $n=3$ ) z dwoma elektronami w stanie  $3s$  i dwoma w stanie  $3p$ :

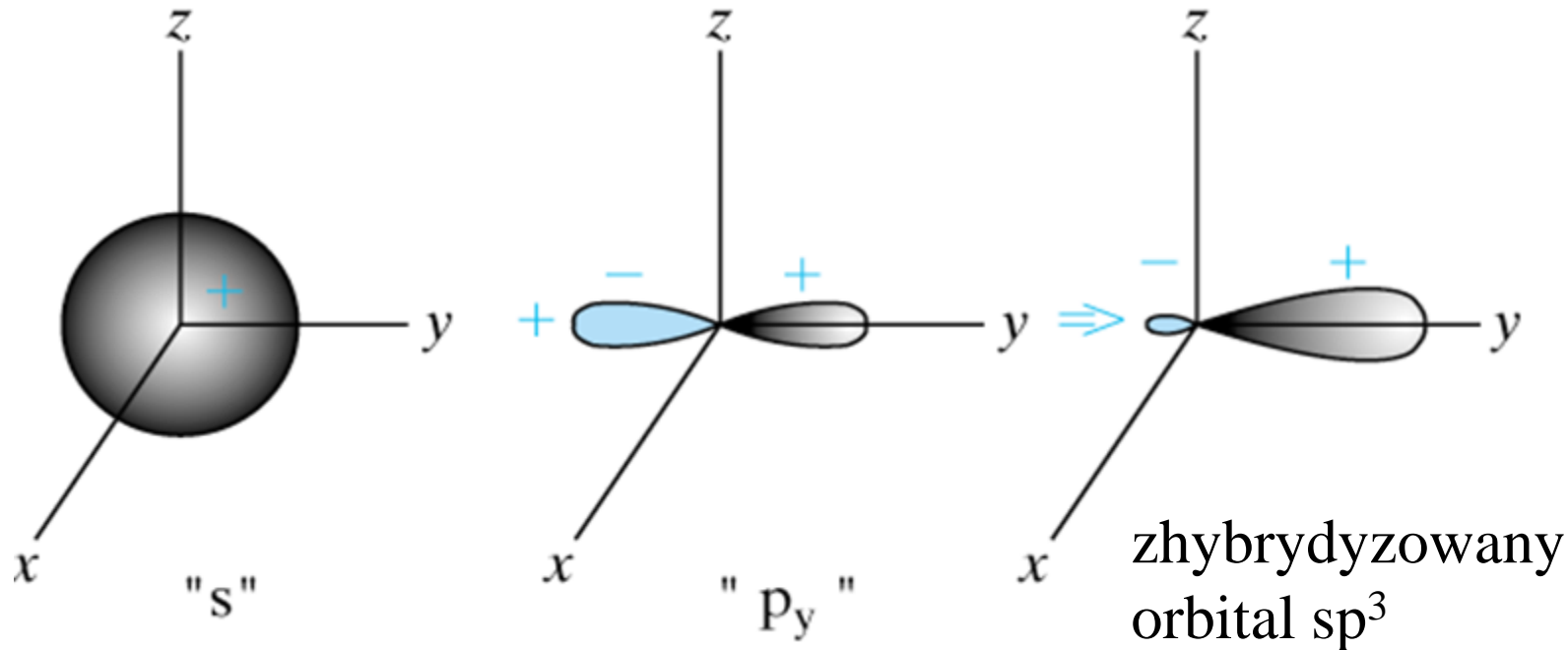
- jest dodatni orbital  $3s$  sferycznie symetryczny. Orbital ten może zgodnie z zasadą Pauliego pomieścić 2 elektrony o przeciwnych spinach
- są 3 orbitale  $3p$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) wzajemnie prostopadłe o kształcie maczugi z dodatnią i ujemną częścią. Podpowłoka  $3p$  może pomieścić 6 elektronów, ale w Si są tylko 2 elektrony.



# Kwadrat modułu funkcji falowej - orbitale



# SP<sup>3</sup> hybrydyzacja orbitalu w sieci Si



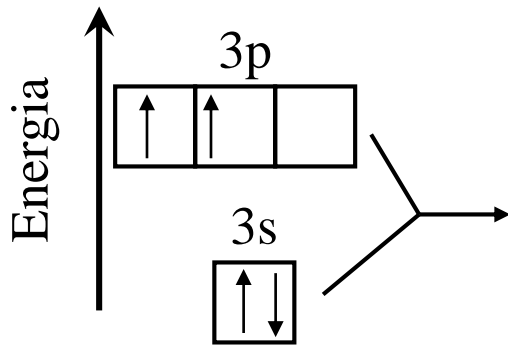
## Orbitale w izolowanym atomie Si i hybrydyzacja w sieci krystalicznej Si

Kiedy atomy Si zbliżają się do siebie, orbitale  $s$  i  $p$  przekrywają się – tracą swój izolowany charakter prowadząc do 4 mieszanych orbitali  $sp^3$  → tworzy się tetragonalna komórka prymitywna typu struktury diamentu i blendy cynkowej, typowa dla większości półprzewodników.



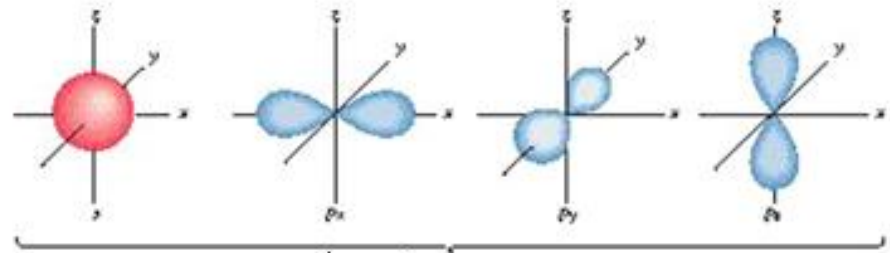
# Wiązanie kowalencyjne

Izolowany atom Si:  
1 orbital s  
3 orbitale p

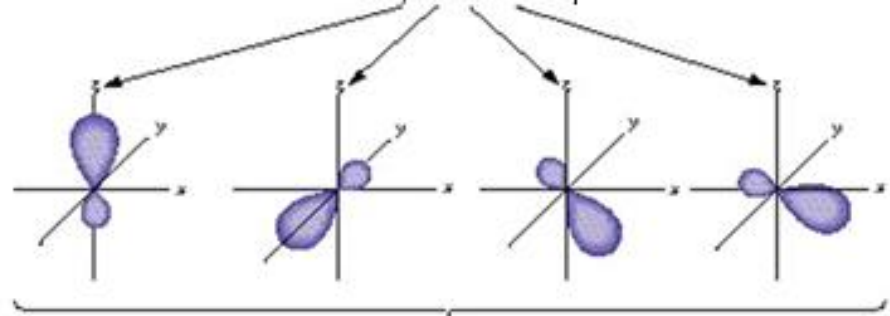


## Hybrydyzacja $sp^3$

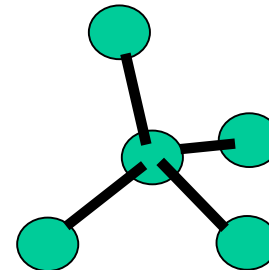
1 orbital s  
3 orbitale p } =  $sp^3$



łącznie tworzą  
cztery orbitale  $sp^3$

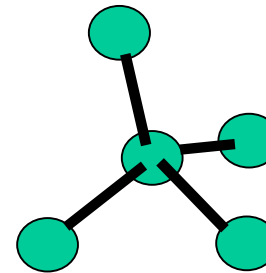
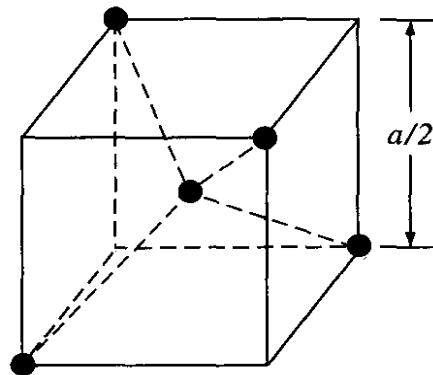
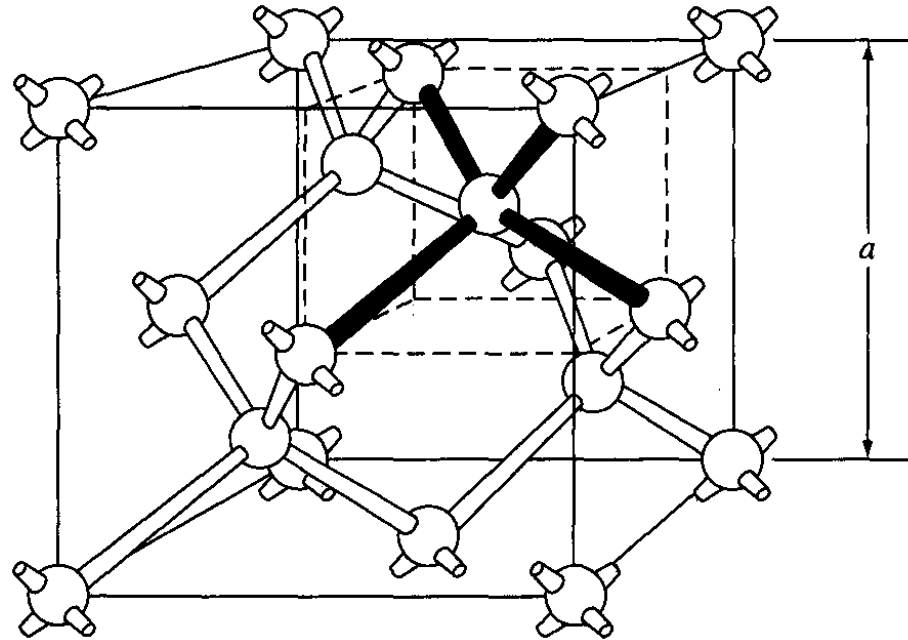


reprezentowane w postaci  
tetraedru

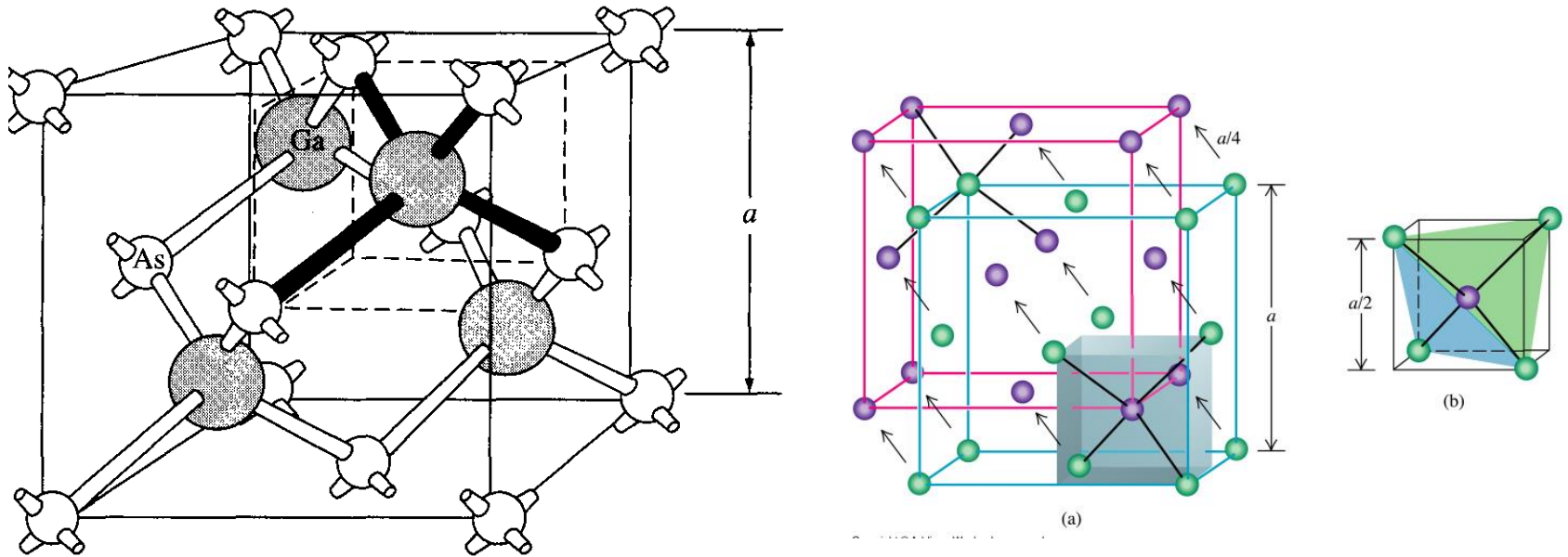


# Sieć diamentu, germanu, krzemu

Wszystkie atomy jednego rodzaju: C, Ge, Si,  $\alpha$ -Sn



# Sieć blendy cynkowej (ZnS, GaAs)



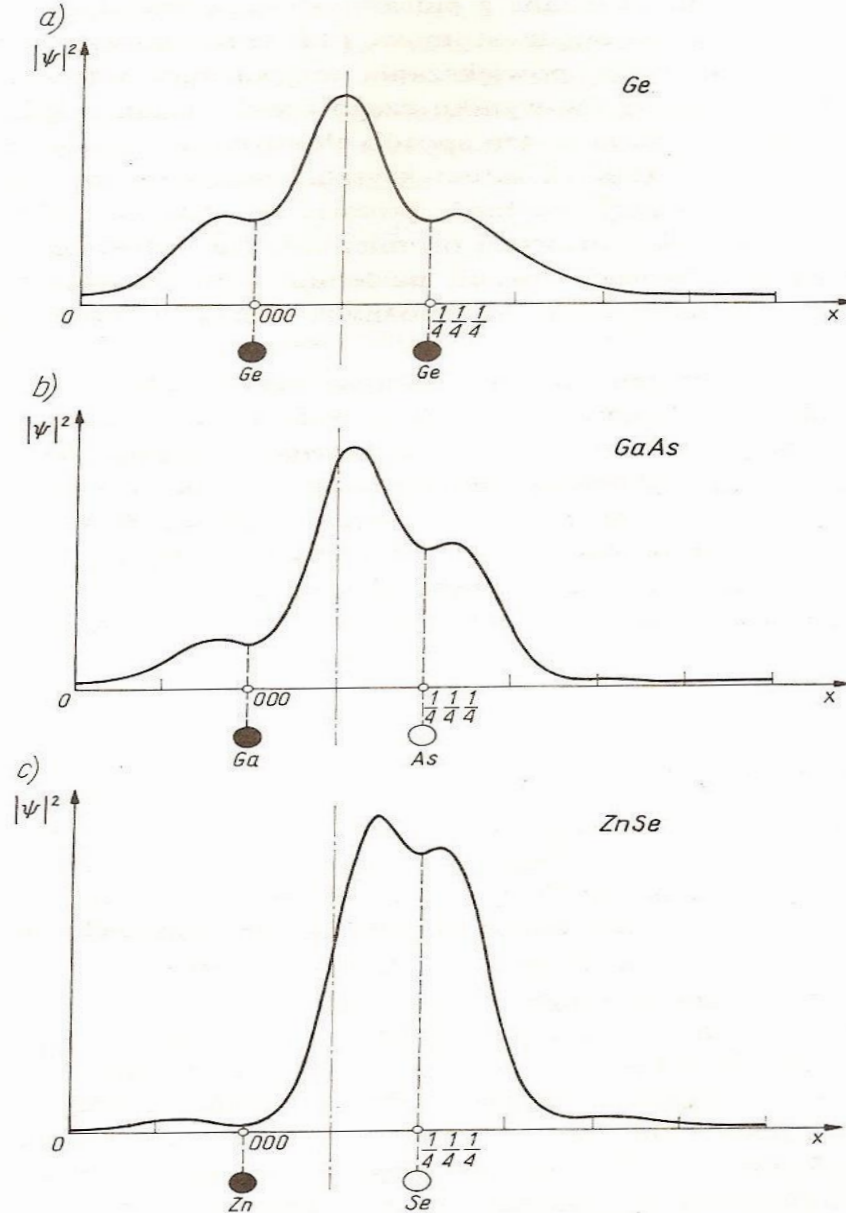
– co najmniej dwa rodzaje atomów: ZnS, półprzewodniki grupy III-V (GaAs) i II-VI (CdTe, HgTe)

- dwie sieci płasko centrowane, przesunięte względem siebie o  $\frac{1}{4}$  głównej przekątnej.

Położenia atomów:  $(0,0,0)$   $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$



# Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane



# Właściwości ciał o wiązaniach kowalencyjnych

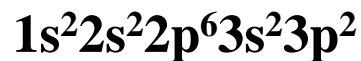
- **Tworzone za pomocą silnych, zlokalizowanych wiązań.**
- **Duża energia kohezji (4-7 eV/atom).**
  - **Wysoka temperatura topnienia i wrzenia.**
- **Niskie przewodnictwo elektryczne.**





# Krzem

## Konfiguracja w izolowanym atomie Si:



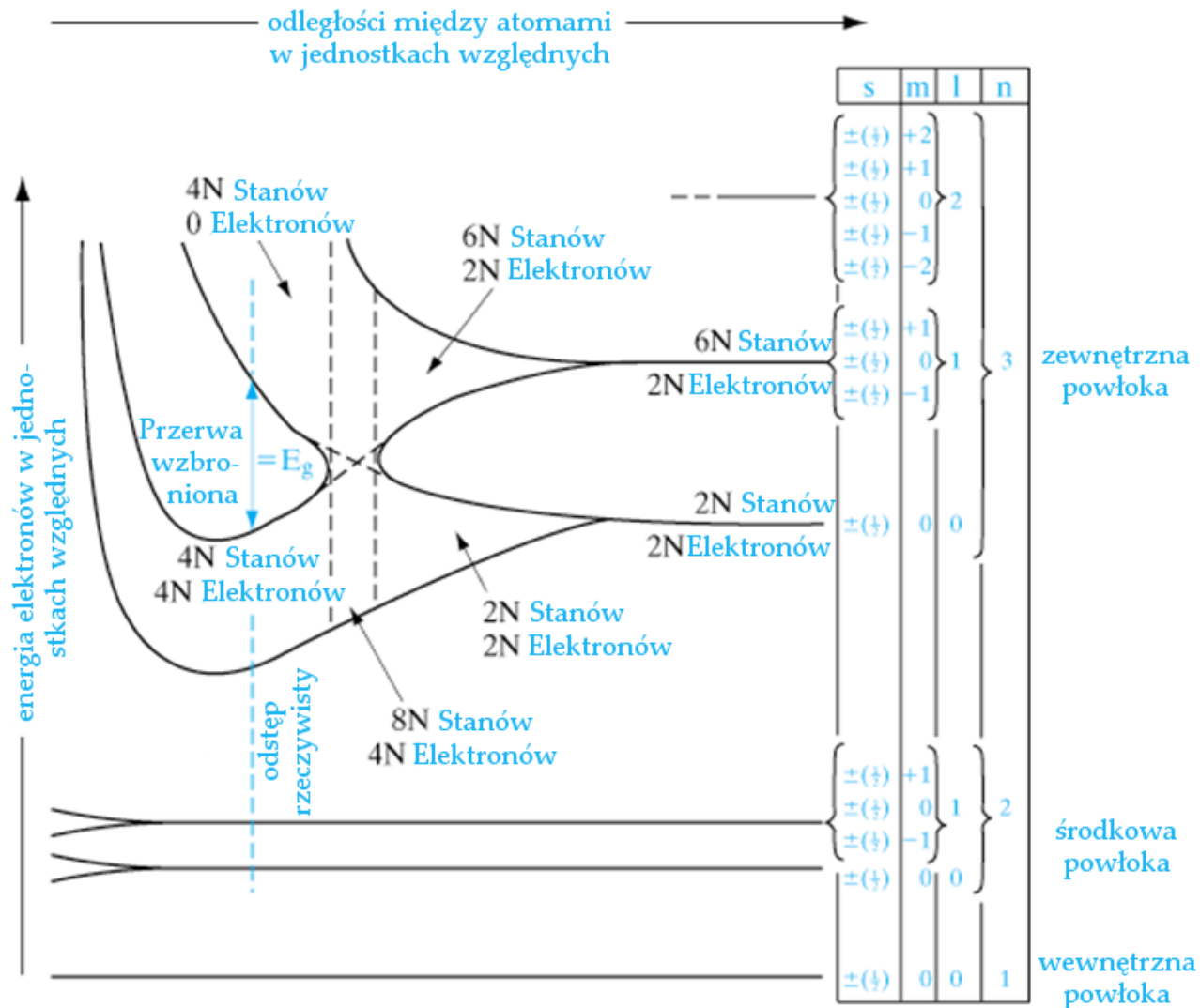
-Każdy atom ma dwa stany **1s**  
dwa **2s**, **6** stanów **2p**,  
dwa **3s**, sześć **3p** i wyższe

-Dla **N** atomów, dostępnych jest  
**2N** stanów **1s**, **2N** stanów  
**2s**, **6N** stanów **2p**, **2N**  
stanów **3s** i **6N** stanów **3p**

-Po zbliżeniu atomów  
największemu rozszczepieniu  
ulegają **stany 3s i 3p**. Stany te  
mieszają się dając **8N stanów**.

-Przy odległości  
równowagowej, pasmo to  
rozszczepia się na dwa  
pasma oddzielone przerwą  
 $E_g$

-Górne pasmo –  
przewodnictwa zawiera **4N**  
stanów i dolne –  
walencyjne, też **4N** stanów.



Podpasma mogą łączyć się, jak np. w Si, gdzie 4 podpasma łączą się  
w pasmo walencyjne



