

Čvrsto stanje – osobine

Čvrsto stanje može biti **kristalno** ili **amorfno**.

Kristalne čvrste supstancije generalno pokazuju **oštru tačku topljenja**; ispitivanja golim okom ili pomoću mikroskopa pokazuju **kristale koji imaju dobro razvijene površine i karakterističan oblik**. Difrakcija X-zraka pokazuje da kristalna čvrsta supstancija ima regularnu, **uređenu strukturu, sastavljenu od identičnih ponavljajućih jedinica koje imaju istu orijentaciju kroz ceo kristal**. Ove ponavljajuće jedinice su grupe atoma, molekula ili jona.

Amorfno čvrsto stanje nema karakterističan kristalni oblik. Pri zagrevanju omekšava i topi se u širem temperaturskom opsegu. Difrakcija X-zraka pokazuje neuređenu strukturu. **Staklo** je amorfna čvrsta supstancija dobivena hlađenjem tečnog stanja. Najčešće se staklo dobija iz rastopljenog SiO_2 koji sadrži različite količine metalnih oksida. Ono sadrži lance i prstenove sa Si-O vezama, a struktura je neuređena i iregularna.

Polimeri (makromolekuli), supstancije čiji se molekuli sastoje od velikog broja ponavljajućih jedinica (monomera) koje su vezane kovalentnom vezom, su često amorfne čvrste supstancije, mada mogu biti i kristalni, ili delimično kristalni-delimično amorfni.

U čvrstom stanju, **strukturne jedinice (atomi, molekuli, joni) stoje praktično nepokretno na svojim mestima**. Za razliku od njih, u tečnostima strukturne jedinice mogu da se pomeraju tako da je **stepen uređenosti u tečnostima mnogo manji nego u kristalnom čvrstom stanju**. **Tečnosti imaju uređenost kratkog ranga**, na taj način da molekuli u najbližem okruženju datog molekula teže da postignu pogodnu orijentaciju i međumolekulsko rastojanje, ali tečnosti nemaju uređenost dugog ranga, što znači da nema korelacije između orijentacija dva udaljena molekula i nema ograničenja njihovog međusobnog rastojanja.

Amorfno čvrsto stanje liči na tečno stanje po tome što nema uređenost dugog ranga.

Hemijske veze u čvrstom stanju

Kristali se dele na **jonske, kovalentne, metalne i molekulske**, prema prirodi hemijske veze i međumolekulskih sila u kristalu.

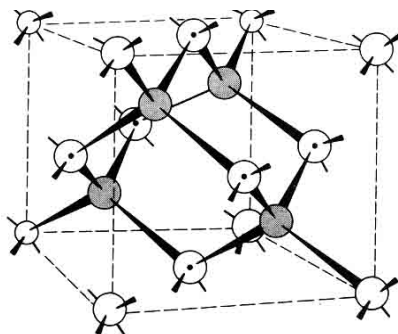
Jonski kristali se sastoje od pozitivnih i negativnih jona koji se drže zajedno Kulonovom privlačnom silom između suprotno naelektrisanih jona. Primeri su NaCl , MgO , CaCl_2 , KNO_3 .

Metalni kristali su sastavljeni od vezanih atoma metala. Neki od valentnih elektrona su delokalizovani kroz ceo metal.

Primeri su Na , Cu , Fe i različite legure.

Kovalentni kristali se sastoje od "beskonačne" mreže atoma koji se drže zajedno kovalentnim (polarnim ili nepolarnim) vezama. Individualni molekuli nisu prisutni.

Primeri su ugljenik u formi dijamanta (Slika 1) ili grafita, Si , SiO_2 , SiC .



Slika 1. Jedinična ćelija dijamanta, kovalentnog kristala. Osenčeni atomi nalaze se unutar jedinične ćelije, a “tačkasti” atomi leže na površinama jedinične ćelije

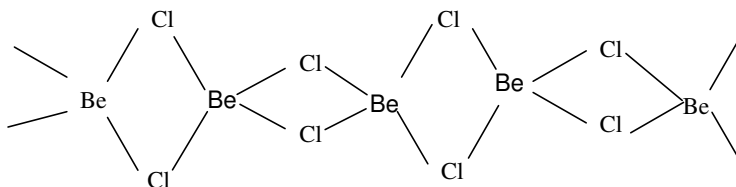
U **dijamantu**, svaki C atom vezan je sa četiri druga C atoma koja ga okružuju tetraedarski. Tako se dobija trodimenzionalna mreža koja se širi kroz ceo kristal.

Silicijum ima istu strukturu.

SiO₂ ima **trodimenzionalnu mrežu** u kojoj je svaki Si vezan sa četiri O u tetraedarskim uglovima, a svaki O je vezan sa dva Si atoma.

Kod mnogih kovalentnih kristala mreža je **dvodimenzionalna**. Primer je **grafit**. On se sastoji od slojeva heksagonalnih prstenova, u okviru sloja veze predstavljaju sredinu između jednostruke i dvostruke veze (kao kod benzena), a susedni slojevi drže se zajedno van der Waals-ovim silama.

Jednodimenzione mreže formiraju kovalentni kristali BeCl₂ (Slika 2) i BeH₂.

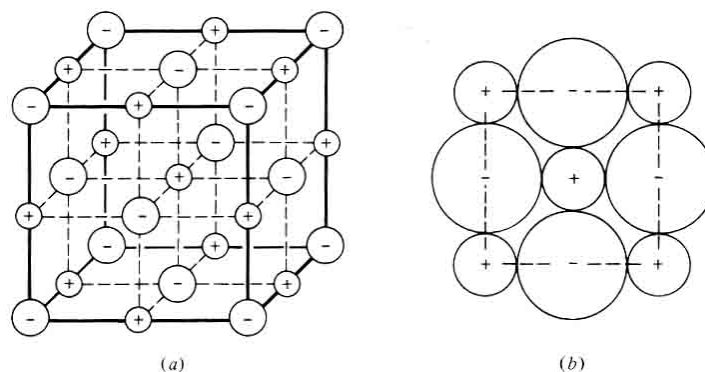


Slika 2. Struktura čvrstog BeCl₂ – kovalentni kristal, jednodimenzionalna mreža. Četiri Cl atoma oko svakog Be su približno tetraedarski raspoređena

Primer kovalentnog kristala koji formira trodimenzionalnu mrežu su neki **sintetički polimeri**, npr. guma. Kovalentne veze između pojedinih lanaca povezuju ceo materijal u jedan ogromni molekul; to su umreženi polimeri; npr. pri vulkanizaciji sirovog kaučuka dodaje se sumpor, koji otvara dvostruke veze u polimernim lancima i umrežava susedne molekule (lance) vezama preko jednog ili više S atoma, ovo umrežavanje znatno povećava jačinu guma.

Kod jonskih, metalnih i kovalentnih kristala ceo kristal je jedan džinovski molekul - ne možemo razlikovati pojedinačne molekule.

Koordinacioni broj nekog atoma ili jona u čvrstoj supstanciji je broj najbližih suseda toga atoma ili jona. U NaCl na primer, (Slika 3.) svaki Na⁺ okružen je sa 6 najbližih Cl⁻ jona tako da je koordinacioni broj Na⁺ jona 6. Kod metala koordinacioni broj je obično 8 ili 12.



Slika 3. a) Jedinična ćelija NaCl označena je debljim linijama b) pakovanje jona u NaCl

Molekulski kristali su sastavljeni od **individualnih molekula**, a atomi unutar svakog molekula drže se zajedno kovalentnim vezama. Relativno slabe **van der Waals-ove sile ili vodonične veze** drže molekule zajedno u kristalu.

Molekulski kristali dele se na **van der Waals-ove kristale**, u kojima su međumolekulska privlačenja dipol-dipol, dipol-indukovani dipol ili disperzione sile i na **vodonično-vezane kristale**, kod kojih su glavna međumolekulska privlačenja vodonične veze.

Primeri van der Waals-ovih kristala su: Ar, CO₂, HgCl₂, SnCl₄, C₆H₅NO₂

Primeri vodonično-vezanih kristala su: H₂O, HF, NH₃, amino kiseline.

Struktura kristala

Kristal je izgrađen od pravilno ponavljajuće strukturne jedinice, koja se zove strukturni motiv (ili bazis). Strukturni motiv se ponavlja u tri dimenzije dajući strukturu kristala. Strukturni motiv može biti jedan atom ili molekul, ili grupa atoma, molekula ili jona.

Svaki ponavljajući motiv ima istu strukturu i istu prostornu orijentaciju kao i bilo koji drugi uočeni motiv u kristalu. Takođe, on mora imati isti stehiometrijski sastav kao i kristal.

Kod NaCl, motiv se sastoji od jednog Na⁺ jona i jednog Cl⁻ jona.

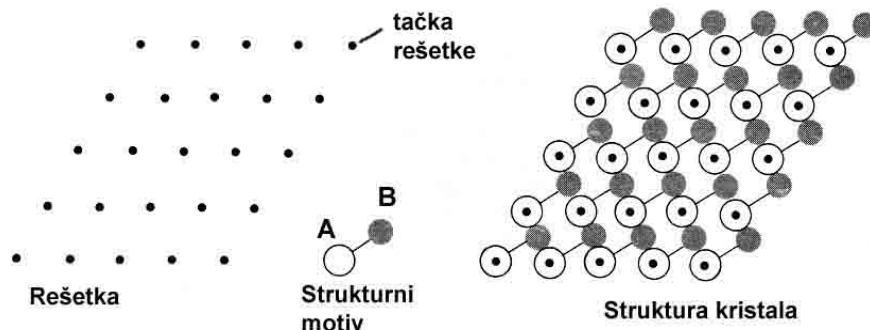
Kod Cu, motiv je samo jedan Cu atom. Kod Zn, motiv čine dva Zn atoma.

U dijamantu, motiv čine dva C atoma.

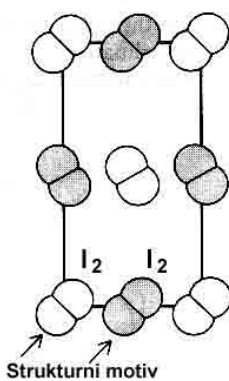
Prostorna rešetka

Prostorna rešetka je **trodimenzionalan, beskonačni niz tačaka; svaka tačka je na identičan način okružena svojim susedima. Svakoj tački prostorne rešetke pridružen je po jedan identičan strukturni motiv (Slika 4) i na taj način se gradi struktura kristala.**

Nije obavezno da se bilo koji od atoma motiva poklapa sa tačkom rešetke. Kod I₂ na primer, tačka rešetke nalazi se u centru molekula I₂, a strukturni motiv sačinjavaju dva molekula I₂, Slika 5.



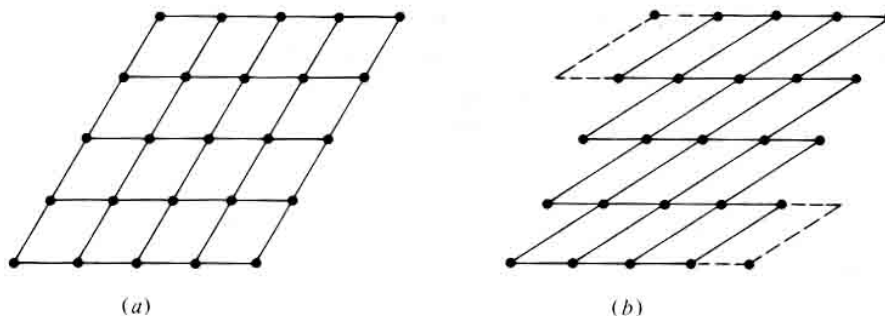
Slika 4. Struktura kristala dobija se pridruživanjem strukturalnog motiva svakoj tački rešetke (kao primer dat je motiv A-B izgrađen od atoma A i B). Na slici je prikazana dvodimenzionalna rešetka i hipotetična dvodimenzionalna struktura kristala.



Slika 5. Kristal I_2 ; strukturalni motiv čine dva molekula I_2 pridružena svakoj tački rešetke, ali tačka rešetke leži u centru jenog od ta dva molekula I_2

Jedinična ćelija

Prostorna rešetka kristala može se (imaginarno) podeliti na **identične paralelepipede** spajanjem tačaka rešetke pravim linijama. (Paralelepiped je geometrijsko telo koje ima 6 strana koje su sve paralelogrami). Svaki takav paralelepiped je **jedinična ćelija**. Ceo kristal se može (misljeno) izgraditi čisto translatorskim premeštanjem jedinične ćelije. Postoji bezbroj različitih jediničnih ćelija kojima se može opisati ista rešetka, (dve jedinične ćelije kod dvodimenzionalne rešetke prikazane su na Slici 6 a i b) ali se u **kristalografiji jedinična ćelija bira tako da njene ivice imaju najkraće dužine** (tj. da ona ima najmanju moguću zapreminu) i **da ima maksimalan broj normalnih ivica** (što znači maksimalnu simetriju), odnosno da su uglovi između ivica što bliži pravom uglu.



Slika 6. Dva načina formiranja jediničnih ćelija u dvodimenzionalnoj rešetki sa Slike 4.

U dve dimenzije jedinična ćelija je paralelogram sa stranama dužina a i b i uglom γ između ovih strana.

U tri dimenzije jedinična ćelija je paralelepiped sa ivicama dužine a , b i c i uglovima α , β i γ , gde je α ugao između ivica b i c , γ je ugao između ivica a i b , i β je ugao između ivica a i c .

Jedinične ćelije klasifikuju se u sedam kristalnih sistema, prema rotacionim elementima simetrije koje poseduje jedinična ćelija, Tabela 1.

Tabela 1. Sedam kristalnih sistema

SISTEM	Suštinske simetrije	Primeri
Triklinični	Nema	Kalijum dihromat
Monoklinični	Jedna C_2 osa	Monoklinični sumpor
Ortorombični	3 normalne C_2 ose	Rombični sumpor
Romboedarski (trigonalan)	Jedna C_3 osa	Kalcit
Tetragonalan	Jedna C_4 osa	Beli kalaj
Heksagonalan	Jedna C_6 osa	Grafit
Kubični	4 C_3 ose u tetraedarskom uređenju	NaCl

Kubična jedinična ćelija, na primer, ima četiri C_3 ose u tetraedarskom uređenju. Triklinična ćelija nema rotacionu simetriju, tipično za nju je da su sve tri strane i sva tri ugla različita.

Suštinske simetrije (Tabela 1) znače **elemente koji moraju biti prisutni u jediničnoj ćeliji da bi ona pripadala određenom kristalnom sistemu.**

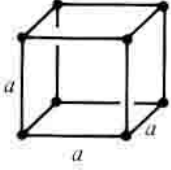
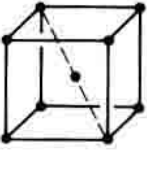
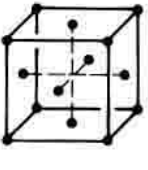
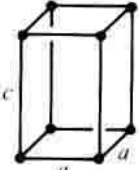
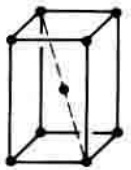
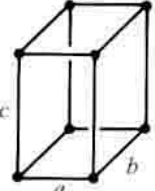
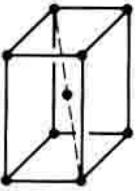
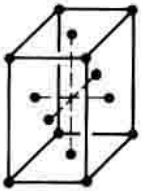
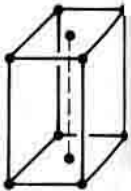
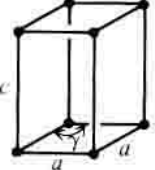
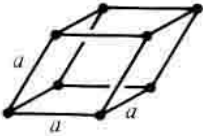
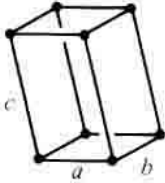
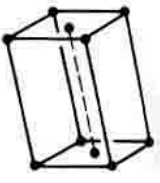
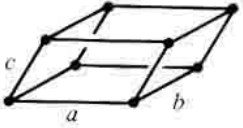
1848. Bravais je pokazao da postoji **14 različitih kristalnih rešetki** u tri dimenzije. Slika 7. ilustruje jedinične ćelije 14 Bravais-ovih rešetaka.

Jedinična ćelija koja ima tačke rešetke samo u uglovima naziva se **primitivna (P)**. Sedam Bravaisovih rešetaka ima primitivne jedinične ćelije.

Zapreminski centrirana (I, od nemačkog innenzentrierte) jedinična ćelija ima tačku rešetke unutar ćelije, u njenom centru, osim tačaka na vrhovima. Tri Bravaisove rešetke su sa zapreminski centriranom jediničnom ćelijom

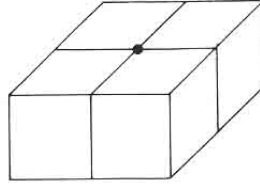
Površinski centrirana (F, face) jedinična ćelija ima tačke rešetke na centrima strana (6), osim tačaka rešetke na vrhovima. Dve Bravaisove rešetke su površinski centrirane.

Centrirana na krajevima, C- kada se tačke rešetke nalaze u centrima dveju suprotnih strana (čije su ivice a i b), slično je značenje za jedinične ćelije A i B.

Kristalni sistem	Primitivna jedin. ćelija	Zapreminski centrirana jedin. ćelija	Površinski centrirana	Centrirana na krajevima jedin. ćelija
kubični $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
tetragonalan $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
ortorombičan $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
heksagonalan $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
romboedarski $a = b = c$ $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$				
monokliničan $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$				
trikličan $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				

Slika 7. Jedinичne ćelije 14 Bravais-ovih rešetki

Svaka tačka u uglu jedinične ćelije podeljena je između 8 susednih jediničnih ćelija u rešetki, četiri u posmatranom nivou, a 4 odmah iznad ili ispod (Slika 8).



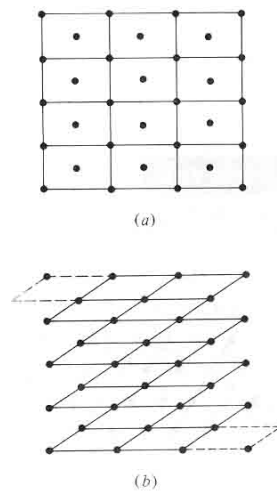
Slika 8. Prikazana tačka rešetke podeljena je između 4 jedinične ćelije prikazanog nivoa i 4 jedinične ćelije u nivou odmah iznad.

Otuda, **primitivna** jedinična ćelija ima $8/8 = 1$ tačku rešetke po jediničnoj ćeliji i jedan strukturni motiv po jediničnoj ćeliji.

Površinski centrirana (F) ima dodatno još 6 tačaka na centrima strana, svaku od njih dele po dve jedinične ćelije, tako da je broj tačaka rešetke po jednoj jediničnoj ćeliji jednak $8/8 + 6/2 = 4$, a takođe ima 4 strukturna motiva po jediničnoj ćeliji.

Zapreminski centrirana jedinična ćelija imaće $8/8 + 1 = 2$, dakle 2 tačke rešetke po jediničnoj ćeliji.

Primitivna jedinična ćelija se može koristiti za opis bilo koje kristalne strukture, ali pošto u mnogim slučajevima ova ćelija ima manju simetriju od ćelije centrirane rešetke, to je pogodnije koristiti centriranu rešetku, Slika 9.



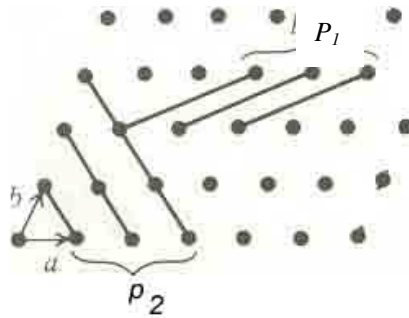
Slika 9 a) Dvodimenziona rešetka podeljena u centrirane jedinične ćelije b) ista rešetka podeljena u manje simetrične primitivne jedinične ćelije

Obeležavanje tačaka i ravni. Milerovi indeksi

Da bi označili položaj neke tačke u jediničnoj ćeliji, biramo koordinatni sistem sa početkom u uglu jedinične ćelije i ose koje se podudaraju sa a, b i c ivicama ćelije. Ove ose ne moraju da budu uzajamno normalne. Položaj neke tačke u ćeliji se označava dajući njene koordinate kao frakcije dužina a, b i c jedinične ćelije.

Na primer, tačka u koordinatnom početku je 000; tačka u centru jedinične zapreminski centrirane ćelije ima koordinate $1/2 \ 1/2 \ 1/2$; tačka u centru površine čije su ivice b i c je $0 \ 1/2 \ 1/2$.

Rastojanje tačaka rešetke u kristalu je važan kvantitativan aspekt njegove strukture i ispitivanja kristala metodama difrakcije. Međutim, ima mnogo različitih setova ravni (Slika 10) i potrebno je označiti ih.



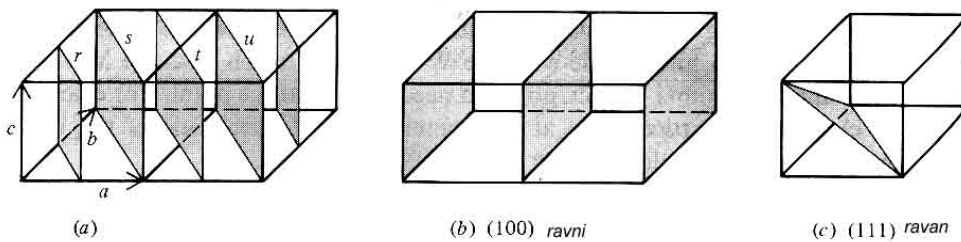
Slika 10. Setovi ravni p_1 i p_2 (samo dva od velikog broja mogućih) koje prolaze kroz tačke rešetke

Orjentacija kristalnih ravni opisuje se **Milerovim indeksima (hkl)**. Oni predstavljaju recipročne vrednosti odsečaka koje data ravan odseca na na kristalografskim osama, izražene malim celim brojevima (h k l)

Postupak određivanja Milerovih indeksa je

1. nalaze se presecci (odsecci) ravni na a, b i c osama kao umnošci dužina jedinične ćelije a, b, c
2. pišu se recipročne vrednosti ovih brojeva
3. ako se ne dobiju celi brojevi u koraku 2, tada se tri dobivena broja množe odgovarajućim faktorom kako bi se dobili celi brojevi.

Ovo će biti jasnije na sledećim primerima. Razmatramo ravni prikazane na Slici 11.



Slika 11. Odredjivanje Milerovih indeksa pojedinih ravni kristala

Primer 1. Osenčena ravan r seče a osu u $a/2$ i b osu u $b/2$, a leži paralelno c osi tako da je odsečak jednak ∞ . Korak 1 daje $1/2, 1/2, \infty$. Korak 2 daje $2, 2, 0$. Tako, Milerovi indeksi ove ravni su **(220)**.

Primer 2. Ravan označena sa s ima Milerove indekse **(110)**

Primer 3. Ravan t ima odsečke $\frac{3}{2}a, \frac{3}{2}b, \infty$, korak 2. daje $\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0$

Milerovi indeksi su **(220)**

Primer 4. Ravan u ima odsečke $2a, 2b, \infty$, korak 2 daje $1/2, 1/2, 0$, a korak 3 daje Milerove indekse **(110)**

Zapažamo da veća vrednost Milerovog indeksa h date ravni znači da je odsečak na osi a bliže koordinatnom početku.

Ravni s i u , kao i beskonačan broj njima paralelnih ravni (od kojih su svake dve susedne na podjednakom rastojanju kao i ravni s i u) obrazuju **set ravni (110)**.

Za set ravni (220) smatra se da uključuje (110) ravni plus ravni koje se nalaze po sredini (110) ravni. Ravni r, s, t, u, \dots obrazuju set (220). Na slici 11. a) prikazan je set (220) ravni.

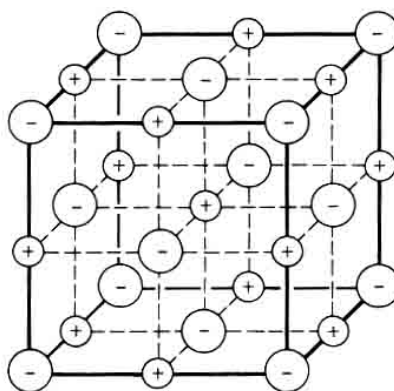
Pri određivanju Milerovih indeksa seta paralelnih ekvidistantnih ravni posmatraju se odsecci ravni najbližih koordinatnom početku, ali koje ne sadrže koordinatni početak.

Čvrsto stanje – nastavak

Jonski kristali

Veza Avogadrovog broja i gustine kristala

Sa **Z** ćemo označiti broj **formulskih jedinica** po jediničnoj ćeliji. (Formulska jedinica natrijum hlorida je NaCl).



(a)

Slika 1. Jedinična ćelija NaCl označena je debljom linijom

Kako odrediti broj Z za kristal NaCl ?

Natrijum hlorid pripada grupi **jonskih kristala** i ima **površinski centriranu kubnu rešetku** (PCK), vidi Sliku 1, gde je jedinična ćelija označena podebljanom linijom. Mnoga jedinjenja imaju strukturu NaCl tipa npr. LiCl, KCN, KF, NaCN, NaBr, MgO, CaO, CeN, AgBr, PbS.....

Strukturni motiv (baza) sačinjavaju jedan Na^+ jon i jedan Cl^- jon, koji se pridružuju svakoj tački rešetke. U prethodnoj lekciji smo za PCK (ili ranija oznaka F) odredili da je broj strukturnih motiva po jediničnoj ćeliji jednak 4 ($8/8 + 6/2 = 4$), a na svaki strukturni motiv dolazi po jedan Na^+ i jedan Cl^- , odnosno po jedna jedinična formula NaCl, zaključujemo da je broj Z formulskih jedinica po jediničnoj ćeliji NaCl jednak 4, kod kristala tipa natrijum hlorida.

Broj Z kod NaCl možemo odrediti i na drugi način.

Kao što vidimo na Slici 1. ima 8 Cl^- jona u uglovima i 6 Cl^- jona na središtima strana kocke, tako da jedinična ćelija ima $8/8 + 6/2 = 4$ Cl^- jona. Dalje, ima 12 Na^+ jona na ivicama jedinične ćelije, svakog od njih deli po 4 jedinične ćelije i ima još jedan Na^+ u centru jedinične ćelije. Otuda ima $12/4 + 1/1 = 4$ Na^+ jona po jediničnoj ćeliji. Znači, ima 4 Cl^- jona i 4 jona Na^+ po jediničnoj ćeliji, a to znači 4 formulske jedinice NaCl po jediničnoj ćeliji, tj. $Z = 4$.

Jedan mol kristala ima N_A formulskih jedinica. Pošto jedna jedinična ćelija ima Z formulskih jedinica sledi da je N_A/Z broj jediničnih ćelija u jednom molu kristala. Zapremina pravougaone jedinične ćelije **V** data je proizvodom **abc** dužina njenih ivica. Molarna zapremina V_M je otuda

$$V_M = abc \frac{N_A}{Z}$$

Gustina kristala ρ je data izrazom

$$\rho = \frac{M}{V_M}$$

gde je M molarna masa. Otuda je

$$\rho = \frac{M Z}{a b c N_A} \quad \text{za } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad (1)$$

Na osnovu poslednje formule, pomoću difrakcije X zraka određuju se a , b , c i Z , i uz poznavanje gustine kristala (na datoj temperaturi) može se odrediti Avogadrova konstanta N_A . Ovaj metod određivanja N_A je jedan od najtačnijih. Obrnuto, znajući N_A može se odrediti na primer dužina ivice jedinične ćelije a kod kubne rešetke ($a = b = c$):

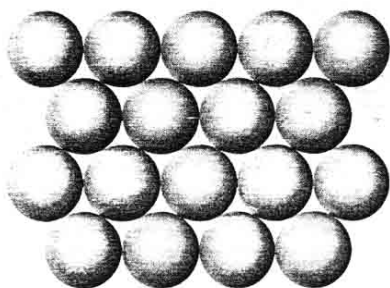
$$\rho = \frac{M Z}{a^3 N_A}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{M Z}{\rho N_A}} \quad (2)$$

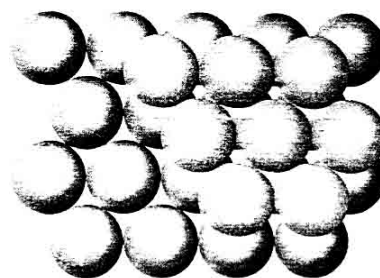
Metalni kristali

U metalima elektroni su delokalizovani preko niza identičnih katjona i vezuju ih zajedno u čvrstu celinu.

Kristalna struktura metala u mnogim slučajevima može se rastumačiti modelom u kome se sferični metalni katjoni pakuju zajedno na uređeni način.

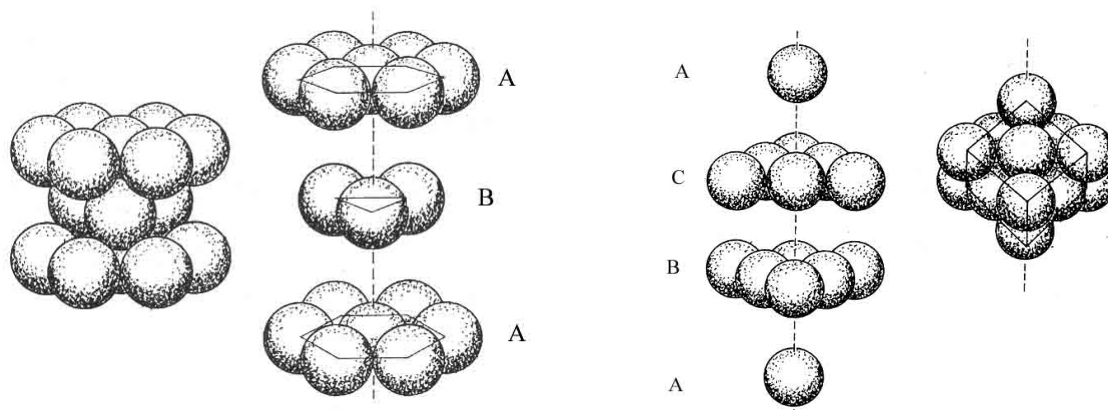


a)

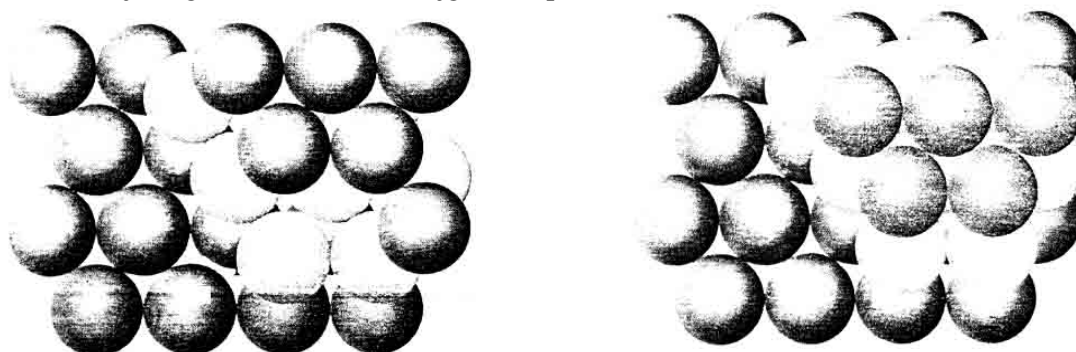


b)

Slika 2 a) prvi sloj A gusto (zbijeno) pakovanih sfera b) drugi sloj B gusto pakovanih sfera koje zaokupljuju šupljine prvog sloja, dva sloja su AB komponente strukture najgušćeg pakovanja



a) b)
Slika 3. a) treći sloj najgušće pakovanih sfera može da zaposeda ulegnuća (šupljine) koja su direktno iznad sfera prvog sloja, što daje **ABA** strukturu, koja odgovara **heksagonalnom** najgušćem pakovanju b) treći sloj leži u ulegnućima koja nisu iznad sfera u prvom sloju, rezultat je **ABC** struktura, koja odgovara **kubičnom** najgušćem pako



a) b)
Slika 4. a) ABA najgušće pakovanje (heksagonalno) i b) ABC najgušće pakovanje (kubično).

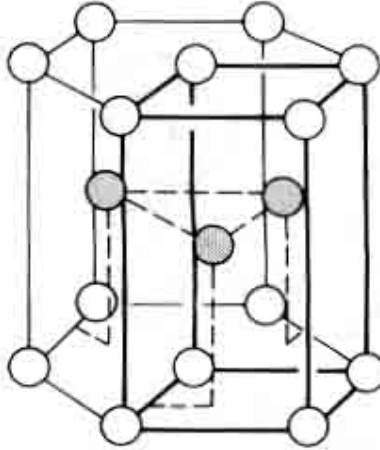
Najgušće pakovanje sfera, odnosno pakovanje koje daje minimalnu nezauzetu zapreminu, tako da prazan prostor zauzima 26% ukupnog prostora, a **popunjeno je 74 % ukupne zapremine**, postiže se na dva različita načina. To su **kubno najgušće pakovanje**, koje se odnosi na **površinski centriranu kubnu jediničnu ćeliju (PCK)** i **heksagonalno najgušće pakovanje**.

Neka je prvi sloj označen kao sloj A, kao na Slici 2.a) Umesto da se drugi sloj B dodaje direktno iznad prvog, on se može pridodati tako da se sfera drugog sloja smesti u šupljinu koju formiraju sfere prvog sloja (Slika 2 b). Treći sloj može se formirati na dva načina. Kod jednog, sfere su smeštene tako da reprodukuju prvi sloj (Slika 3. a i 4. a)) dajući ABA pakovanje (prvi i treći sloj se podudaraju). Kod drugog načina, sfere trećeg sloja nalaze se iznad šupljina u prvom sloju (Slika 3 b i 4b), odnosno sfere trećeg sloja nisu tačno iznad sfera prvog sloja, dajući ABC raspored slojeva.. Ponavljanje rasporeda ABA daje niz slojeva **ABABAB...**, i to je **heksagonalno najgušće pakovanje** Slika 3a. Ako se šema ABC ponavlja, dobija se sekvenca **ABCABC...**, tada je to **kubno najgušće pakovanje**, Slika 3b.

Kubno najgušće pakovanje odgovara **površinski centriranoj kubičnoj jediničnoj ćeliji (PCK)**, Slika 3b.

Strukturni motiv (bazis) kod kubnog najgušćeg pakovanja (PCK) je sačinjen od jednog atoma (u svakoj tački rešetke), a kod heksagonalnog bazis čine dva atoma koja se pridružuju svakoj tački rešetke (Slika 5).

Koordinacioni broj je 12 i kod heksagonalnog i kod kubičnog najgušćeg pakovanja.

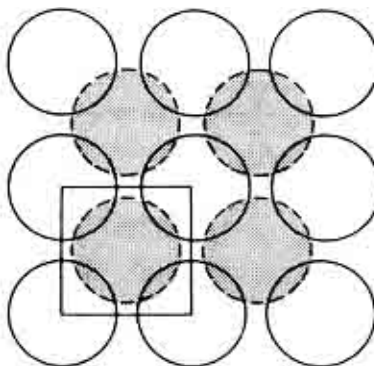


Slika 5. Heksagonalno pakovanje, jedinična ćelija obeležena je debljim linijama.

PCK struktura je veoma česta kod metala. Primeri su: Al, Cu, Au, Ag, Pb, Pt, Pd, Ni, Ca.

Heksagonalno najgušće pakovanje imaju metali Be, Mg, Cd, Co, Zn, Ti, Tl.

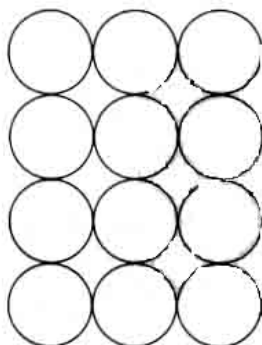
Mnogi metali imaju **strukture koje nisu najgušće pakovanje**. Takva je **zapreminski centrirana kubična rešetka (ZCK)**, sa jednom sferom u centru kocke koju formira 8 drugih sfera. **Koordinacioni broj ZCK strukture je 8**, pošto svaki atom dodiruje 4 atoma u sloju iznad njega i 4 u sloju ispod njega, i nijednog u njegovom sloju. Ova struktura ima 68 % popunjenog prostora. **Bazis predstavlja jedan atom (u svakoj tački rešetke)**. Na Slici 6. prikazano je pakovanje sfera kod ZCK rešetke. U prvom sloju sfere su uređene tako da su im centri razdvojeni rastojanjem koje iznosi $2/\sqrt{3}$ puta prečnik sfere = 1,15 x prečnik sfere. Sfere drugog sloja (osenčene sfere) nalaze se u šupljinama prvog sloja, dok su sfere trećeg sloja direktno iznad sfera prvog sloja. Primeri metala sa ZCK strukturom su Ba, Cs, Cr, Fe, K, Li, Mo, Mn, Rb, Na, Ta, W.



Slika 6. Formiranje ZCK rešetke

Kod strukture sa **prostom (primitivnom) kubičnom rešetkom** samo 52 % ukupne zapremine je zauzeto sferama.

U ovom slučaju formira se prvi sloj sfera, gde se svaka uočena sfera dodiruje sa još četiri susednih (Slika 7).



Slika 7. Prvi sloj kod formiranja proste kubične rešetke

Sledeći (drugi) sloj iznad prvog uočenog sloja dodaje se tako što je svaka sfera u tom drugom (gornjem) sloju tačno iznad jedne sfere u donjem sloju; tako se formira struktura koja ima prostu kubičnu prostornu rešetku. **Strukturni motiv** (bazis) kod proste kubične rešetke čini **jedan atom u svakoj tački rešetke**. Prosta kubična rešetka je veoma retka za metale, jedini poznati primer je polonijum, Po. **Koordinacioni broj je** u ovom slučaju **6**, jer se svaka uočena sfera dodiruje sa 4 sfere u jednom istom sloju, i sa još jednom sferom u sloju iznad tog sloja i još jednom sferom u sloju ispod.

Neki metali menjaju strukturu sa promenom temperature i pritiska. Na primer, Fe je PCK strukture kada je temperatura između 906 i 1401 °C, a iznad i ispod ovog ranga je ZCK, na pritisku od 1 atm.

Kod **metalnih kristala** takođe možemo pomoću formule (2) izračunati a , ukoliko znamo broj Z .

Kod **površinski centrirane kubične rešetke** (PCK) strukturni motiv se sastoji od jednog atoma, (dakle, po jedan atom se nalazi u svakoj tački rešetke) a broj strukturnih motiva po jediničnoj ćeliji PCK smo odredili u prethodnoj lekciji da iznosi 4, tako da je broj Z jednak 4. Sada je broj Z ujedno jednak i broju atoma po elementarnoj ćeliji (formulska jedinica je sam atom metala).

Primer 1.

Gustina srebra je $\rho = 10,5 \text{ g cm}^{-3}$, molska masa $M=107,87 \text{ g mol}^{-1}$, a kristalna rešetka je površinski centrirana kubična. Odrediti dužinu ivice jedinične (elementarne) ćelije a .

Rešenje

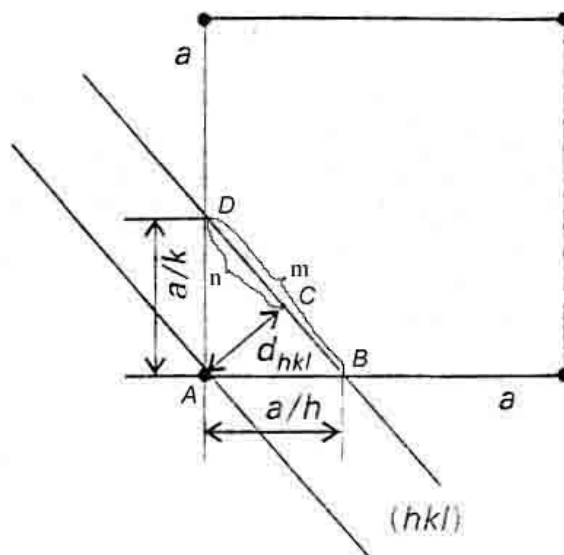
$$Z = 4$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{M Z}{\rho N_A}} = \sqrt[3]{\frac{107,87 \text{ g mol}^{-1} \times 4}{10,5 \text{ g cm}^{-3} \times 6,02 \times 10^{23}}} = 4,086 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0,41 \text{ nm}$$

Rastojanje ravni rešetke

Milerovi indeksi se koriste za izračunavanje rastojanja između ravni rešetke. Za kvadratnu rešetku (dve dimenzije) prikazanu na slici 8. može se pokazati da je rastojanje između (hk0) ravni dato izrazom (3):

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} \quad (3)$$



Slika 8. Izračunavanje rastojanja ravni kvadratne rešetke d_{hk0}

Izvođenje izraza (3)

Pitagorina teorema za trougao ABD daje

$$m^2 = \left(\frac{a}{k}\right)^2 + \left(\frac{a}{h}\right)^2 \quad (4)$$

Površina trougla ABC je

$$P_{ABC} = \frac{d(m-n)}{2} \quad (5)$$

a površina trougla ACD je

$$P_{ACD} = \frac{dn}{2} \quad (6)$$

Površina trougla ABD je jednaka $\frac{1}{2} \left(\frac{a}{h} \frac{a}{k}\right)$ a takođe je jednaka i zbiru površina prethodna dva trougla, odnosno

$$\frac{d(m-n)}{2} + \frac{dn}{2} = \frac{a^2}{2hk} \quad (7) \quad \text{a posle sređivanja izraz (7) postaje}$$

$$dm = \frac{a^2}{hk} \quad (8)$$

Kvadriranjem izraza (8) i izražavanjem m^2 preko izraza (4) dobija se

$$\left[\left(\frac{a}{k}\right)^2 + \left(\frac{a}{h}\right)^2\right] d^2 = \frac{a^4}{h^2 k^2}$$

odakle sledi

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2}$$

Proširenjem na tri dimenzije, **međusobno rastojanje ravni (hkl) kubične rešetke** dato je izrazom:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (9)$$

a odgovarajući izraz za ortorombičnu rešetku je generalizacija izraza (9):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

Bitno je primetiti da **ako se sva tri Milerova indeksa pomnože brojem n (uvećaju n puta)**, rastojanje ravni se **smanjuje za faktor n**, odnosno

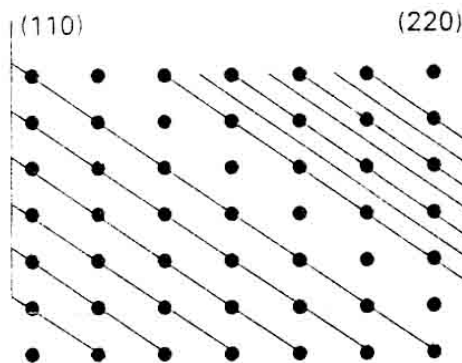
$$d_{nh, nk, nl} = \frac{d_{hkl}}{n} \quad (11)$$

što se može lako dokazati na sledeći način

$$\frac{1}{d_{nh, nk, nl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} = n^2 \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = \frac{n^2}{d_{hkl}^2}$$

Sledi $d_{nh, nk, nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$

Na slici 9. ilustrovano je značenje izraza (11)- vidi se da je međusobno rastojanje ravni (220) dva puta manje od međusobnog rastojanja ravni (110).



Slika 9. Međusobno rastojanje ravni (220) dva puta manje od međusobnog rastojanja ravni (110).

Primer 2.

Izračunati međusobno rastojanje (123) i (246) ravni u ortorombičnoj ćeliji sa dužinama ivica elementarne ćelije $a = 0,82 \text{ nm}$, $b = 0,94 \text{ nm}$ i $c = 0,75 \text{ nm}$.

Rešenje

Zadatak se rešava primenom izraza (10)

$$\frac{1}{d_{123}^2} = \frac{1^2}{0,82^2} + \frac{2^2}{0,94^2} + \frac{3^2}{0,75^2} = 22 \text{ nm}^{-2}$$

$$d_{123} = 0,22 \text{ nm}$$

Odmah se, na osnovu izraza (11) može izračunati d_{246}

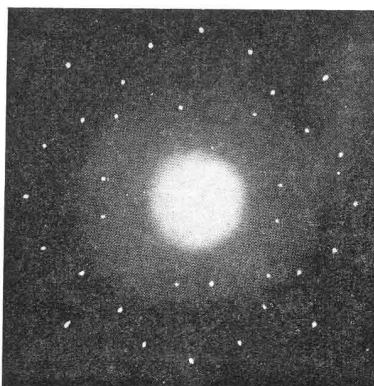
$$d_{246} = \frac{d_{123}}{2} = 0,11 \text{ nm}$$

Određivanje strukture kristala

Difrakcija X-zraka

Međuatomska rastojanja u kristalima su reda veličine $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$. Elektromagnetno zračenje talasnih dužina od 1 \AA pripada regionu X-zraka. Otuda, **kristali deluju kao difrakcione rešetke za X-zrake**. Prvi put je takav eksperiment realizovan 1912. (Max von Laue je sugerisao da ako λ zračenja postane mala koliko i rastojanje atoma u kristalu, trebalo bi da se pojavi difrakciona slika, to su eksperimentalno proverili Walter Friedrich i Paul Knipping). Stvorena je osnova za određivanje strukture kristala (a istovremeno potvrđena i talasna priroda X-zraka).

Podsetimo se da X-zraci nastaju bombardovanjem metala visokoenergijskim elektronima (jedan od načina). Sudarom upadnog elektrona sa elektronom iz unutrašnje ljuske atoma izbija se elektron unutrašnje ljuske atoma, a na njegovo upražnjeno mesto dolazi neki elektron (više energije) iz viših ljuski pri čemu se višak energije emituje kao foton X-zračenja. Ako je izbijeni elektron iz K ljuske X-zračenje se zove K-zračenje, a linije obeležavaju K_α , K_β ...

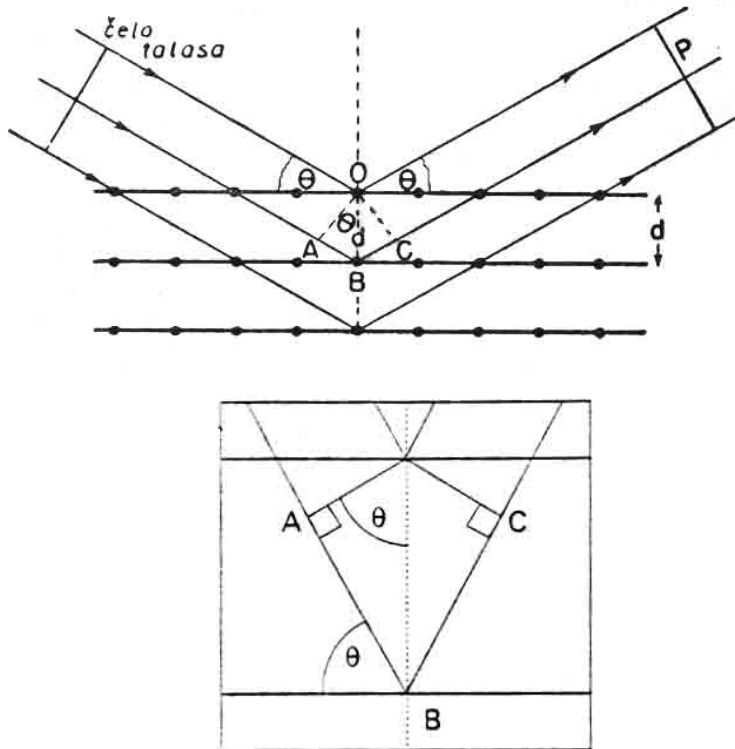


Slika 10. Difrakciona slika dobivena propuštanjem X-zraka kroz kristal bakarsulfata, von Laue.

Bragg-ov metod

Bragg-ova metoda koristi monohromatski snop X-zraka (tj. određene talasne dužine).

Fizičari Henri i Lorens Bragg protumačili su pojavu **rasejavanja X- zračenja** na kristalnoj rešetki kao **refleksiju sa ravni kristala**- kao da ove ravni predstavljaju ogledala. Tako kristal predstavlja mnoštvo **reflektujućih ravni** rešetke, koje su na međusobnom rastojanju d_{hkl} . Oni su u skladu sa ovim modelom postavili odgovarajući uslov neophodan za pojačavanje (konstruktivnu interferenciju) reflektovanog zračenja.



Slika 11. Izvođenje Bragg-ovog zakona prema modelu koji tretira svaku ravan rešetke kao reflektujuću za upadno zračenje.

Projekcije međusobno paralelnih ravni na ravan crteža su prave, Slika 11.

Putna razlika dva zraka koja su prikazana na Slici 11. je

$$AB + BC = 2d \sin\theta \quad (12)$$

gde je θ **ugao pod kojim zračenje pada u odnosu na posmatranu ravan** (odnosno skup paralelnih ravni), tj. ugao između upadnog snopa i ravni kristala. Pri refleksiji, odbojni ugao jednak je upadnom. Čestice koje čine kristal (atomi, joni, molekuli) rasejavaju zračenje u svim pravcima. Interesuje nas pod kojim uglovima dolazi do konstruktivne interferencije reflektovanog zračenja. Za mnoge uglove θ putna razlika nije celobrojni umnožak talasnih dužina i talasi interferiraju destruktivno. Međutim, **kada je putna razlika dva jednaka celobrojnom umnošku talasnih dužina**, tj.

$$AB + BC = n\lambda \quad (13)$$

reflektovani talasi su u fazi i interferiraju konstruktivno. Tako se svetle (pojačane) refleksije dobijaju kada ugao θ zadovoljava **Bragg-ov zakon**

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad n=1,2,3,\dots \quad (14)$$

refleksije sa $n = 2,3,\dots$ zovu se drugog reda, trećeg reda itd. One odgovaraju putnim razlikama od 2, 3, ... talasne dužine. U savremenom radu uobičajeno je da se Bragg-ov zakon piše kao

$$\lambda = 2d_{nh,nk,nl} \sin\theta \quad (15)$$

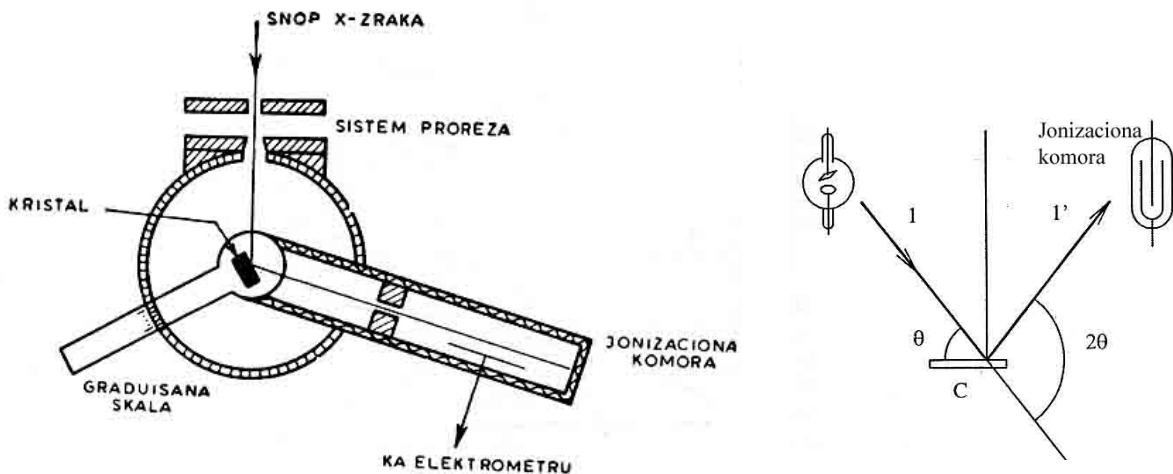
pri čemu se smatra da **refleksija n-tog reda potiče od (nh, nk, nl) ravni**

prema relaciji $d_{nh, nk, nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$

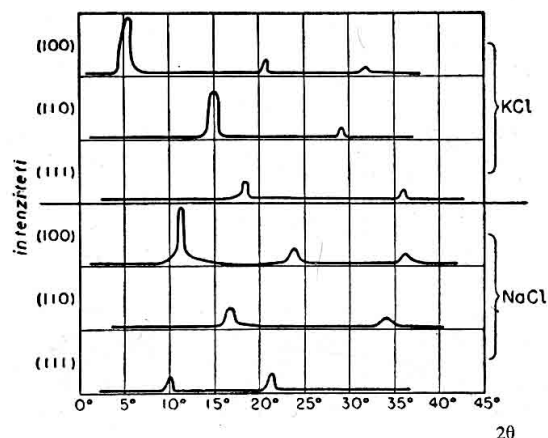
Termin **refleksija** se koristi da se označi intenzivan rasejani snop koji potiče od konstruktivne interferencije.

Aparatura koja koristi Bragg ov metod

Prvi kristali koji su proučavani Bragg ovom metodom bili su NaCl i KCl. Jedan kristal se postavlja u spektrometar, Slika 12. tako da monohromatski snop X zraka pada na jednu od značajnih ravni (100), (110) ili (111). (tj. na pljosan kristala koja je paralelna seriji ravni sa kojih želimo da dobijemo refleksiju). Reflektovani snop pada na detektor (jonizacionu komoru ili fotoploču). U eksperimentu, **pri obrtanju kristala za ugao θ , detektor mora da se okrene za ugao 2θ . Obrtanjem kristala, traže se uglovi θ koji, za određeno λ zadovoljavaju Bragovu jednačinu. Pri uglovima između pravca upadnog snopa i pljosni kristala θ koji zadovoljavaju Bragovu jednačinu dobija se porast struje u jonizacionoj komori ili zacrtnjenje na filmu.** Slika 13 prikazuje Bragg ove spektrometrijske podatke.



Slika 12. Šema Bragovog eksperimentalnog uređaja



Slika 13. Bragovi spektrometrijski podaci.

Primer 3.

Refleksija sa ravni (111) kubičnog kristala dobivena je za upadni ugao (ugao između upadnog snopa i ravni kristala) od $11,2^\circ$. Korišćena je K_α linija X zračenja bakra, talasne dužine 154 pm. Kolika je dužina ivice jedinične ćelije ?

Rešenje

Koristimo relaciju (15)

$$\lambda = 2d_{nh,nk,nl} \sin\theta$$

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

i relaciju (9) $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

iz koje dobijamo za zadate uslove

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

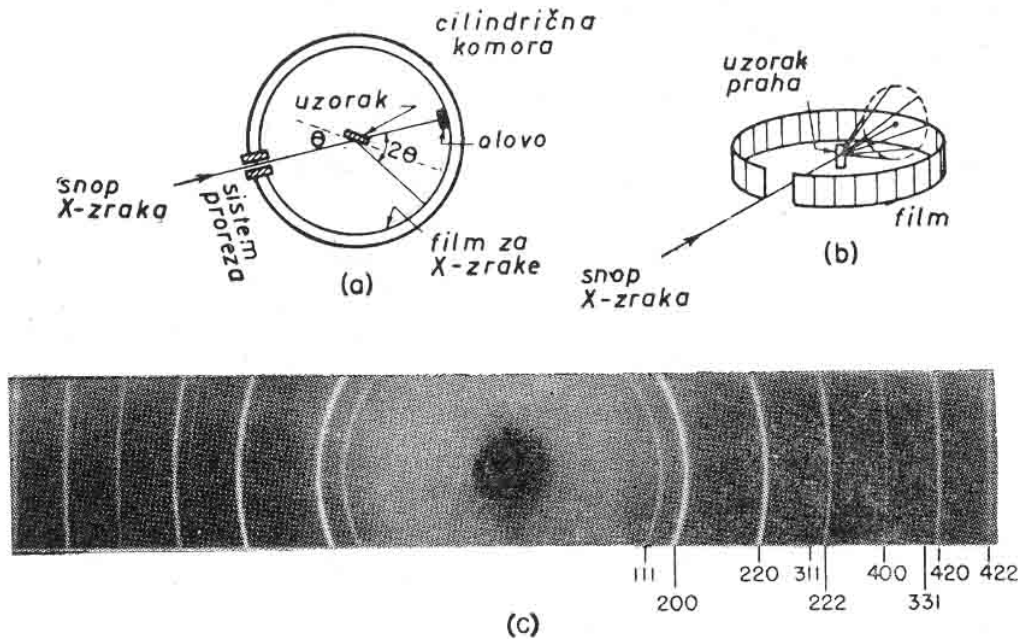
Otuda je

$$a = \sqrt{3} d_{111} = \frac{\sqrt{3} \lambda}{2 \sin \theta} = 687 \text{ pm}$$

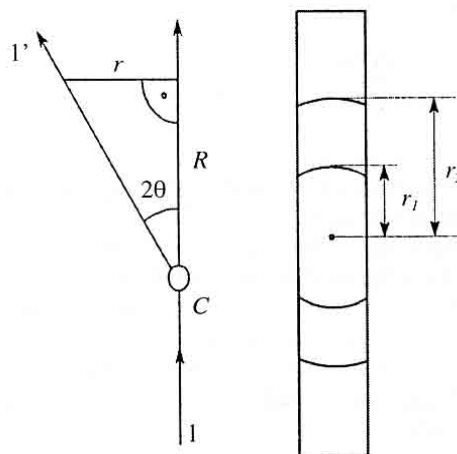
Postoji druga **varijanta** metode u kojoj je **kristal učvršćen, a koristi se kontinualno X-zračenje**. Tada će ravni kristala da “odaberu” onu komponentu zračenja čija talasna dužina, za određeno rastojanje ravni d i dati ugao θ između snopa i ravni, zadovoljava uslov za konstruktivnu interferenciju. To je **Laueova metoda**.

Metod kristalnog praha

Ovu metodu prvi su upotreбили Peter Debye i Paul Scherrer. Umesto jednog kristala koji ima određenu orijentaciju prema snopu X-zraka, upotrebljavaju se fino isitnjeni, sprášeni kristali u kojima kristalići imaju haotičnu orijentaciju. Koristi se **monohromatsko X zračenje**. **Za svaku seriju ravni mogu da se nađu kristalići koji su u odnosu na upadni snop usmereni tako da zadovoljavaju Bragov uslov, pri određenoj talasnoj dužini λ .**



Slika 14. Metoda kristalnog praha



Slika 15. Metoda kristalnog praha.

Za detekciju se koristi film, koji je cilindrično omotan oko uzorka, Slika 14. Ako je za odgovarajući tip ravni i za talasnu dužinu λ Bragov ugao θ , tada **difraktovani zrak gradi sa upadnim zrakom ugao 2θ** , Slika 14 i 15. **Ugao 2θ može imati različite orijentacije oko pravca upadnog snopa, što odgovara različitim orijentacijama pojedinih kristalića.** Stoga, za svaki niz mrežnih ravni,

reflektovani snopovi grade konus. Ovaj konus preseca cilindrični film oko uzorka i na njemu stvara tamne linije-lukove, koji su delovi koncentričnih krugova (čiji je centar u tački koju daje upadni nedifraktovani zrak, slike 14 i 15). **Svaka linija (luk) odgovara određenom tipu ravni.** Ako je R poluprečnik cilindrične komore, a r poluprečnik kruga

$$\frac{r}{R} = \operatorname{tg}2\theta \sim \sin2\theta \sim 2 \sin\theta$$

zamenom u Bragovoj jednačini (14) $2 \sin\theta$ sa $\frac{r}{R}$ dobija se

$$n\lambda = \frac{d_{hkl} r}{R}$$

odakle se može odrediti rastojanje između ravni d_{hkl} **ako je poznato λ .**

Podaci za rastojanja d_{hkl} često se bez daljeg izračunavanja koriste za **identifikaciju** čvrstih supstancija ili analizu čvrstih smeša. Postoje opširne tablice koje omogućavaju brzu identifikaciju. Difrakciona tehnika praha koristi se za identifikaciju uzoraka čvrstih supstancija putem **poređenja položaja difrakcionih linija i njihovih intenziteta sa velikom »bankom« podataka.** Tehnika se koristi i za početno određivanje dimenzija i simetrije jedinične ćelije, kako je objašnjeno u sledećem odeljku.

Indeksiranje refleksija

Neki tipovi jediničnih ćelija daju karakterističan i lako prepoznatljiv raspored linija. Na primer, za kubičnu rešetku sa jediničnom ćelijom ivice a rastojanje ravni d dato je izrazom

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

tako da su **uglovi** pri kojima (hkl) ravni daju konstruktivnu interferenciju (refleksiju), primenom Bragovog uslova dati izrazom

$$\sin\theta = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \frac{\lambda}{2a}$$

Nađene vrednosti za $\sin\theta$ se na ovaj način označavaju indeksima, tj. indeksiranje znači **pripisivanje vrednosti (hkl) refleksijama, tj vrednostima $\sin\theta$.**

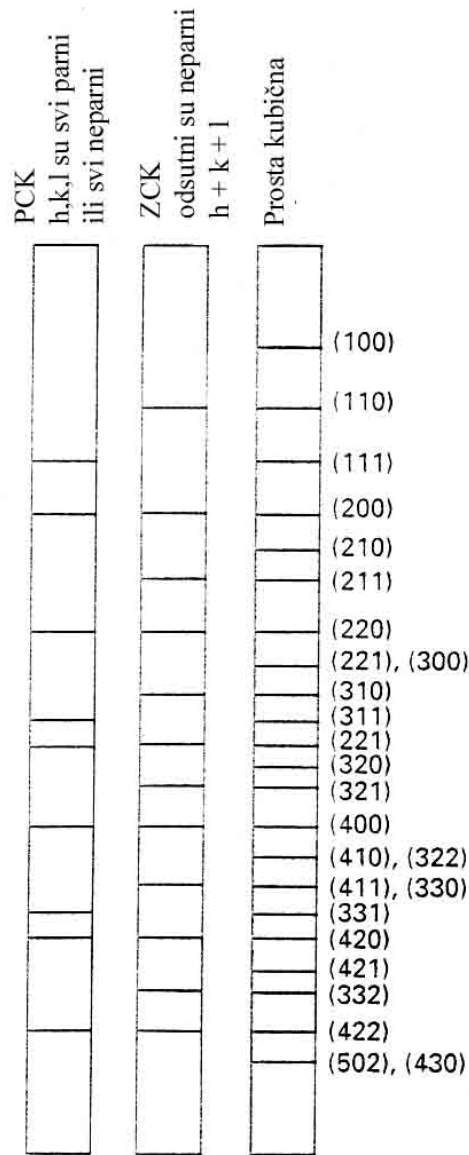
Refleksije se mogu predvideti zamenom vrednosti za h, k i l:

(hkl)	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(300)	(221)	(310)...
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	9	10 ...

Zapažamo da zbir $h^2 + k^2 + l^2 = 7$ (i 15,...) **nedostaje** jer suma kvadrata tri cela broja ne može dati 7 (ili 15,...). Difrakciona slika sa ovakvim odsustvom vrednosti 7, 15,.. zbira $h^2 + k^2 + l^2$ karakteristika je **proste (primitivne) kubične rešetke.**

Dalje, može se pokazati da se **zapreminski centrirana kubična rešetka** prepoznaje po tome što su u njenoj difrakcionoj slici **odsutne** sve refleksije sa **neparnim** vrednostima zbira **$h + k + l$** .

Kod **površinski centrirane kubične rešetke prisutne** su samo refleksije kod kojih su indeksi **h, k, l** **svi parni** ili **svi neparni**, Slika 16.



Slika 16. Difrakcione slike dobivene metodom kristalnog praha za tri varijante kubične rešetke.

Metalna veza

Kristalna rešetka metala je veoma stabilna što znači da je i veza između atoma veoma jaka. Metalna veza može da se posmatra kao **posebna vrsta kovalentne veze**, a kristal metala kao veliki «molekul». Metalna veza može postojati samo u većim agregatima atoma (kakvi su kristali) dok obična kovalentna veza postoji u molekulima. Metalna veza nije prostorno usmerena, za razliku od kovalentne.

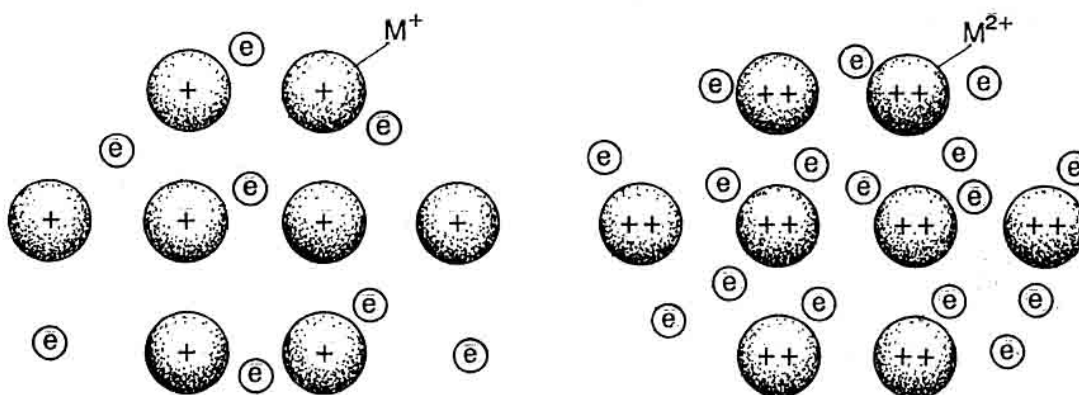
Prema Polingu, **metalna veza je u suštini kovalentna veza, sa tom razlikom što kod metala, zbog nedovoljnog broja valentnih elektrona, na jednu vezu dolazi manje od jednog elektronskog para**. Za stvaranje veze na raspolaganju stoji više orbitala nego što ima elektrona da ih popune. Zbog toga se ova veza može posmatrati kao delokalizovana jednostruka veza koja se stalno premešta između različitih parova atoma metala..

Fizička i hemijska svojstva metala vode zaključku da u njima postoje **pokretljivi elektroni**. Male energije jonizacije atoma metala i pojava fotoefekta su na primer dokaz da metali **lako otpuštaju elektrone**, dok su dobra provodljivosti toplote i elektriciteta dokazi za **veliku pokretljivost elektrona** kroz kristalnu rešetku metala.

Ova svojstva se mogu objasniti pomoću dva modela, prvi je **model elektronskog gasa** a drugi **model elektronskih traka**.

Model elektronskog gasa

Metalna veza uspostavlja se između jona M^{n+} i «slobodnih elektrona», koji čine tzv. «elektronski gas» koji se kreće između pozitivnih jona, Slika 16. Negativno naelektrisanje svih elektrona raspodeljenih po celoj rešetki drži pozitivne jone na ravnotežnom rastojanju.. Ovaj model je dosta uprošćen i nije uvek u saglasnosti sa eksperimentalnim podacima.



Slika 1. Metalna veza po modelu elektronskog gasa za jednovalentan i dvovalentan metal

Model elektronskih traka

Metal se posmatra kao **beskonačno veliki molekul** u kome su atomi toliko blizu jedan drugom da se njihove **atomske orbitale preklapaju**. One postaju zajedničke svim atomima, pa ih elektroni u parovima zauzimaju kao molekulske orbitale. Energije elektrona u pojedinim “molekulskim”

orbitalama u metalu se malo razlikuju, tako da one čine **traku energijskih nivoa-elektronsku traku**.

“Molekulske» orbitale nastale **preklapanjem atomskih orbitala istog tipa (1s, 2s...)** izgrađuju **odgovarajuću elektronsku traku**. Preklapanje s-orbitala daje s-traku, preklapanje p-orbitala daje p-traku itd., vidi Sliku 2. Elektronske trake mogu biti **potpuno popunjene, delimično popunjene ili nepopunjene**. Elektronske trake međusobno su odvojene **zabranjenim zonama**, koje ne sadrže dozvoljene energijske nivoe, pa se u njima ne mogu nalaziti elektroni.

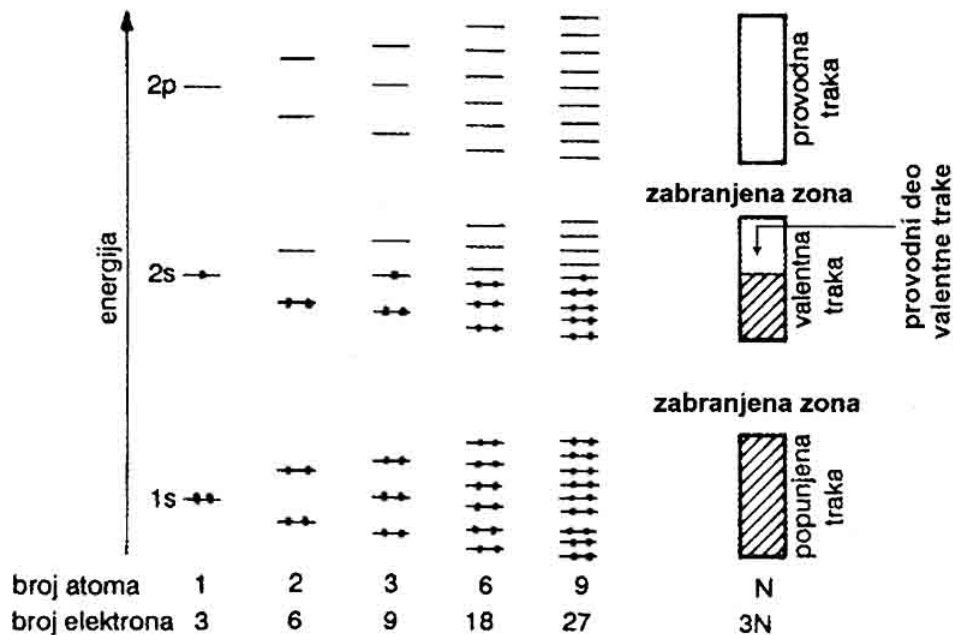
Elektronska traka koja je delimično popunjena zove se **valentna traka**. **Najviši energijski nivo popunjen elektronima na apsolutnoj nuli ($T= 0\text{ K}$)** zove se **Fermijev nivo**. **Pri dovođenju energije ($T>0$) elektroni mogu prelaziti na slobodne nivoe u okviru valentne trake, čime se omogućuje kretanje elektrona kroz kristal.**

Iznad valentne elektronske trake nalazi se nepopunjena traka, koja se zove **provodna traka**.

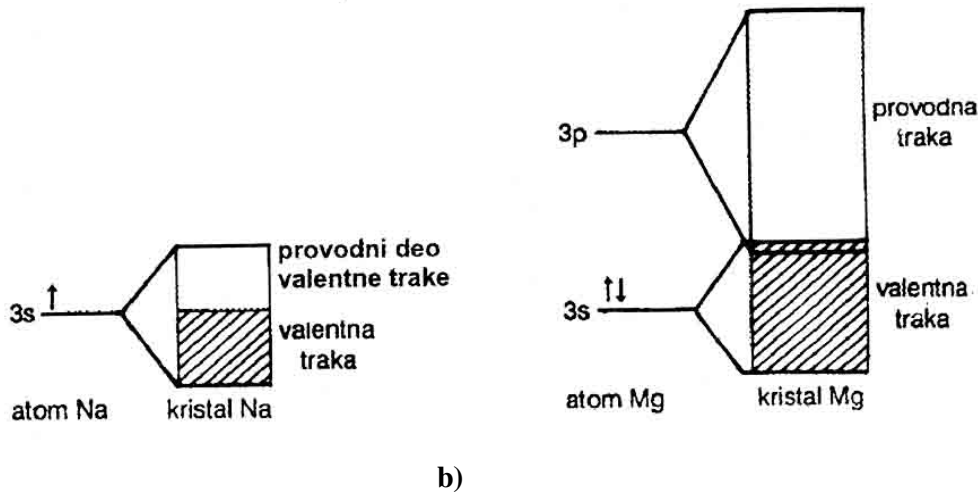
Ukoliko metal sadrži veći broj elektrona, trake su šire i može doći do **preklapanja valentne trake** (potpuno popunjene) i **provodne trake**, Slika 3 b). Ovo omogućuje **kretanje elektrona kroz provodnu traku pod uticajem električnog polja**. Što je redni broj metala veći ovo preklapanje je izraženije, zbog manje razlike u energijama s i p elektrona. Najbolji provodnici elektriciteta, među metalima su Ag, Au, Al i Cu.

Pomoću modela elektronskih traka mogu da se objasne **električna svojstva metala, a i drugih čvrstih supstanci**.

Prema sposobnosti provođenja električne struje čvrste supstance dele se na **provodnike** (metali), sa najvećom provodljivošću, **izolatore**, koji imaju visok električni otpor i malu provodljivost i **poluprovodnike**, koji su po veličini električnog otpora između provodnika i izolatora.



Slika 2. Model elektronskih traka-nastajanje elektronskih traka preklapanjem atomskih orbitala kod litijuma, $1s^2 2s^1$



Slika 3. a) Valentna traka Na b) preklapanje valentne i provodne trake kod Mg

Električna provodljivost metala se sa porastom temperature smanjuje. Objašnjenje: sa sniženjem temperature smanjuju se amplitude vibracija pozitivnih jona, tako da oni tada u manjoj meri ometaju kretanje elektrona i provodljivost metala raste. U blizini termodinamičke nule (0 K) mnogi čisti metali postaju **superprovodnici**, tj. imaju beskonačno mali električni otpor.

Poluprovodnici

Potpuno popunjena valentna i prazna provodna traka razdvojene su znatno **širom zabranjenom zonom nego kod metala (1 eV po atomu)**. Zato na sobnoj T mali broj elektrona ima dovoljnu energiju da iz valentne pređe u provodnu traku, i električna provodljivost je mala na sobnoj T. Sa porastom T raste broj elektrona koji prelaze u provodnu traku i raste provodljivost poluprovodnika. Tipični primeri su silicijum i germanijum.

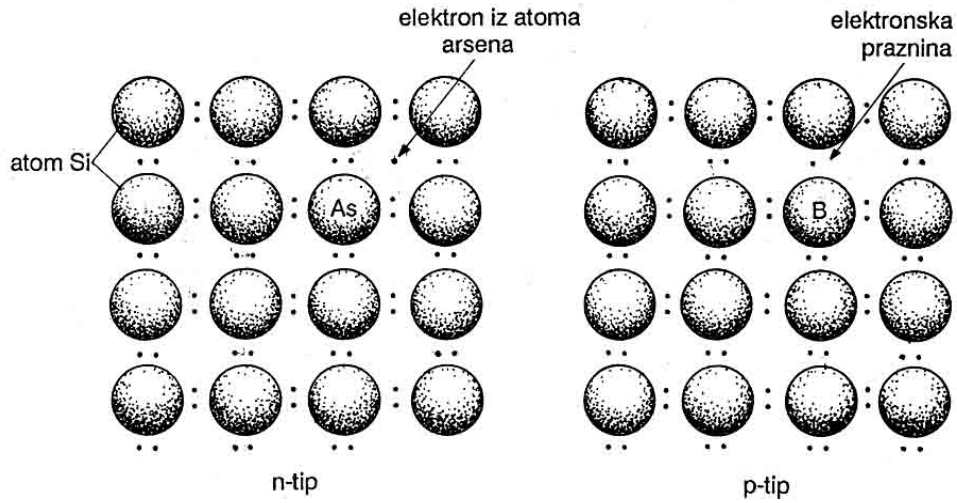
Dopiranjem primesama (arsen, bor) povećava se električna provodljivost poluprovodnika. Primele su atomi koji imaju veći (As) ili manji (B) broj elektrona od atoma poluprovodnika. Time se stvaraju **novi energijski nivoi u oblasti zabranjene zone, koji omogućavaju poluprovodnost i na sobnim temperaturama.**

U slučaju dopiranja arsenom, postoji **n-poluprovodljivost** (negativna), a u slučaju bora, **p-poluprovodljivost** (pozitivna).

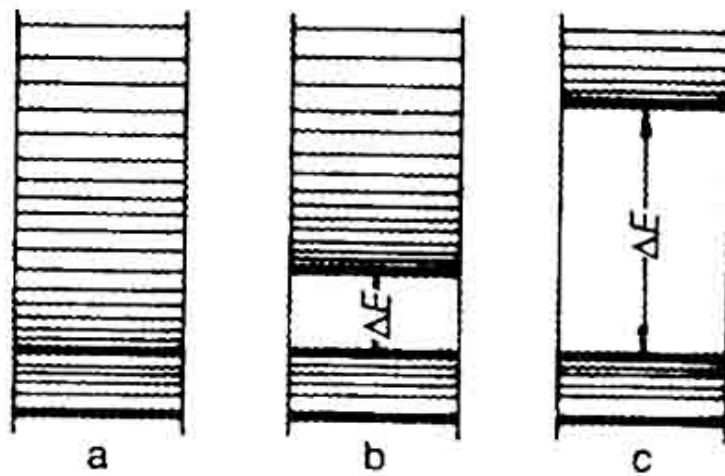
Kod **n-tipa** javljaju se **elektroni u provodnoj traci**, a kod **p-tipa** nastaje **praznina u prvobitno popunjenoj valentnoj traci.**

Izolatori

Širina zabranjene zone je velika, na primer ~ 6 eV po atomu kod dijamanta. Ni sa porastom temperature ne dolazi do prelaza elektrona iz valentne u provodnu traku, Slika 5.



Slika 4. Poluprovodnik silicijum a) dopiran arsenom postaje poluprovodnik n-tipa, b) dopiran borom postaje poluprovodnik p-tipa



Slika 5. Shematski prikaz elektronskih traka a) metala, b) poluprovodnika c) izolatora