

Физика конденсированного состояния

2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ТИПЫ СВЯЗИ

До сих пор мы рассматривали твердое тело как систему, состоящую из дискретных частиц (атомов, ионов, молекул), образующих идеальную трехмерную периодическую структуру, и главное внимание уделяли закономерностям строения и симметрии кристаллических решеток. При этом мы ничего не говорили о силах, которые удерживают частицы вместе около положения их равновесия. Силы, удерживающие частицы в кристалле, имеют ту же природу, что и межатомные силы, которые обуславливают образование сложных молекул. Этими силами, как сейчас точно установлено, являются, в основном, силы электростатического притяжения между противоположно заряженными частицами (электронами и ядрами) и силы отталкивания между одноименно заряженными частицами (электронами и электронами, ядрами и ядрами).

Оценки потенциалов взаимодействия между частицами в кристалле показывают, что магнитные силы здесь весьма малы, а гравитационными силами вообще можно пренебречь. Таким образом, характер сил межатомного взаимодействия в первую очередь определяется строением электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Характер межатомных сил иногда кладут в основу классификации твердых тел. Согласно этой классификации все твердые тела разделяют на четыре типа: *металлические, ковалентные, ионные и молекулярные кристаллы.*

Кристаллы неорганических веществ *с водородной связью* (которая по своему характеру является, в основном, ионной) часто выделяют в отдельный тип. Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением между атомом водорода и каким-либо сильно электроотрицательным атомом (O, F, N, Cl и др.). Классическим примером таких веществ является вода в жидком или твердом состоянии. Из-за недостатка места мы не будем более подробно останавливаться на этом типе связи и отошлем читателя к более фундаментальным трудам по физике твердого тела.

Заметим, что не существует однозначного способа классификации твердых тел. Так, все твердые тела можно классифицировать по свойствам симметрии их кристаллических структур, по электрическим свойствам. В соответствии с последней классификацией твердые тела, как это будет показано в гл. 7, делятся на *проводники и изоляторы*. Типичными проводниками электричества являются металлы (Ag, Cu, Au и др.), а изоляторами — ионные кристаллы. Между металлами и изоляторами располагаются *полуметаллы* (Bi, Sb) и полупроводники (Si, Ge). Полупроводники при низких температурах ведут себя как изоляторы. Полуметаллы, подобно металлу, проводят ток, хотя концентрация электронов проводимости в них примерно в 10^4 раз меньше, чем в металлах. Такое различие обусловлено особенностями электронной структуры.

В настоящей главе мы примем классификацию твердых тел, основанную на характере межатомных сил взаимодействия, который, как говорилось выше, определяется строением электронных оболочек взаимодействующих атомов. Как правило, в межатомных связях у большинства элементов принимают участие все внешние валентные электроны. У Cu, Ag, Au, Eu, Yb, Am вследствие сравнительно небольшой энергии связи электронов, заполненных d^{10} , f^7 и f^{14} оболочек в межатомных связях могут дополнительно участвовать один-два электрона этих оболочек. Существует ряд элементов, имеющих большое число валентных электронов во внешней оболочке, но из-за высоких энергий связи с атомом не все валентные электроны могут участвовать в межатомных связях (O, F, Fe, Co, Ni и др.).

Число валентных электронов, способных участвовать в межатомных связях, периодически изменяется с возрастанием атомного номера Z , что является следствием периодического закона Менделеева, в соответствии с которым все физико-химические свойства должны изменяться периодически с ростом атомного номера.

На рис. 2.1 приведена зависимость первого потенциала ионизации атомов J от атомного номера. Первый потенциал ионизации соответствует энергии, необходимой для отрыва

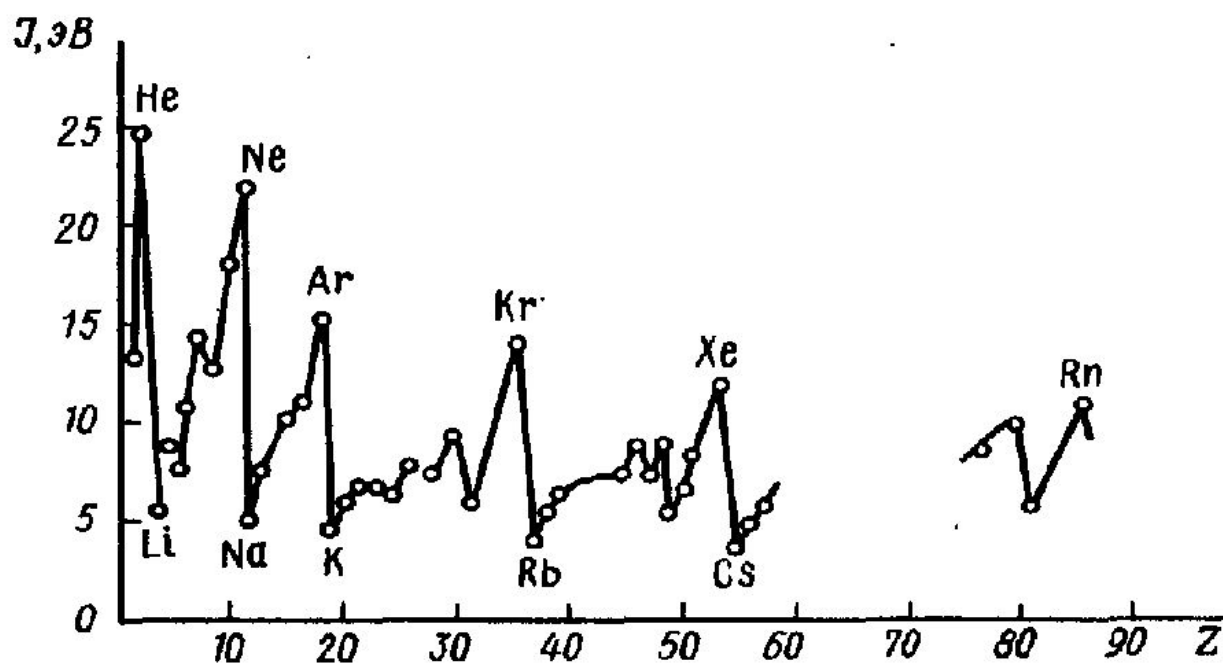


Рис. 2.1. Зависимость первого потенциала ионизации от порядкового номера элемента в таблице Менделеева

электрона от нейтрального невозбужденного атома. Зависи-

электрона от нейтрального невозбужденного атома. Зависимость (2.1) имеет отчетливый периодический характер. Как видно из рис. 2.1, щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) имеют по сравнению с другими элементами минимальные потенциалы ионизации 5,4; 5,16; 4,35; 4,18; 3,90 эВ соответственно. В атомах щелочных металлов имеется всего лишь один валентный электрон, который находится вне заполненной оболочки и поэтому связан относительно слабо, из-за чего в различных реакциях эти элементы легко теряют внешний электрон, образуя при этом положительно заряженные ионы — катионы: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . После потери внешнего электрона электронные оболочки соответствующих атомов становятся такими же, как и оболочки атомов ближайших к ним инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), имеющих очень устойчивую электронную конфигурацию, первый потенциал ионизации для которых очень велик и изменяется от 12 до 25 эВ (рис. 2.1).

Перед инертными газами располагаются галогены (элементы VII группы периодической системы со значением первого ионизационного потенциала от 10 до 18 эВ) — F, Cl, Br, I, у которых не хватает одного электрона для образования устойчивых электронных оболочек ближайших к ним атомов инертных газов, поэтому они легко присоединяют к себе электрон, образуя соответствующие отрицательные ионы — анионы: F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻. Энергию Э, освобождающуюся при присоединении электрона к нейтральному невозбужденному атому с образованием аниона, называют энергией сродства атома к электрону. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галоидов: F — 3,4 эВ, Cl — 3,6 эВ, Br — 3,4 эВ, I — 3,1 эВ. С понятиями потенциала ионизации и энергии сродства к электрону тесно связана ионная валентность, определяемая как число электронов, которое может терять или приобретать атом. Щелочные

ронов, которое может терять или приобретать атом. Щелочные металлы положительно одновалентны, поскольку они содержат на один электрон больше, чем атомы соответствующих ближайших инертных элементов, например, ионная валентность атома Na равна $+1$. Атомы галогенов отрицательно одновалентны, у них не хватает одного электрона для образования устойчивой оболочки ближайших атомов инертных газов. Так, для атома Cl ионная валентность равна -1 . Аналогично атомы II группы, теряя два электрона, могут также образовывать ионы с электронной структурой ближайших атомов инертных газов: Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , и, следовательно, эти атомы обладают положительной валентностью, равной $+2$; атомы III группы, теряя три электрона, могут образовывать ионы с валентностью $+3$ и т. д.

При взаимодействии атомов одного сорта с атомами другого сорта характер химической связи определяется их способностью захватывать или отдавать валентный электрон. Эта способность характеризуется так называемой электроотрицательностью атомов X . По существу, электроотрицательность — это параметр, выражающий тенденцию атома притягивать к себе электроны в конкретном твердом теле. Электроотрицательность — относительная мера взаимодействия атомов, она не является строго физической величиной, поскольку она не постоянна и зависит от природы другого атома, с которым химически связан данный атом. Один и тот же атом в химической связи иногда одновременно может выступать и как электроположительный, и как электроотрицательный. Электроотрицательность очень слабо зависит от типа связи и от конкретных особенностей кристаллической структуры, что делает ее некоторым объективным параметром атомов, который полезен при обсуждении свойств твердых тел.

За приближенное значение электроотрицательности атома обычно принимают среднее арифметическое первого ионизационного потенциала и энергии сродства к электрону:

$$X = 1/2(I + \mathcal{E}). \quad (2.1)$$

Все элементы периодической таблицы Менделеева можно расположить в ряд по значению электроотрицательности (табл. 2.1). Из табл. 2.1 видно, что значения электроотрицательности изменяются от 0,7 эВ для Cs до 4 эВ для F. Фтор — наиболее электроотрицательный элемент. Каждый ряд периодической таблицы начинается с наиболее электроположительных элементов, т. е. наиболее склонных к образованию положительных ионов (щелочные металлы, имеющие малые энергии ионизации и малые энергии сродства к электрону). На другом,

**Таблица 2.1. Значения электроотрицательности
для некоторых элементов таблицы Менделеева**

Период	Элемент (X, эВ)						
1	H (2,1)						
2	Li (1,0)	Be (1,5)	B (2,0)	C (2,5)	N (3,0)	O (3,5)	F (4,0)
3	Na (0,9)	Mg (1,2)	Al (1,5)	Si (1,8)	P (2,1)	S (2,5)	Cl (3,0)
4	K (0,8)	Ca (1,0)	Sc (1,3)	Ge (1,8)	As (2,0)	Se (2,4)	Br (2,8)
5	Rb (0,8)	Sr (1,0)	V (1,3)	Sn (1,8)	Sb (1,9)	Te (2,1)	I (2,5)
6	Cs (0,7)	Ba (0,9)					At (2,2)

правом конце каждого ряда располагаются наиболее электроотрицательные элементы, т. е. такие, которые наиболее легко образуют отрицательные ионы (галогены, обладающие большими потенциалами ионизации и значительным сродством к электрону). Таким образом, в левой части таблицы располагаются элементы с наиболее сильно выраженными металлическими свойствами (металлы), а в правой — элементы с наиболее сильно выраженными неметаллическими свойствами (металлоиды). В таблице можно условно провести границу между металлами и металлоидами. Эта граница проводится по химическим признакам. Одним из таких признаков является то, что в водных растворах типа солей происходит ионная диссоциация, в результате которой в растворе появляются гидратированные положительные ионы (катионы) металла (Na^+ , Mg^{2+} , ...), а также отрицательные ионы (анионы) металлоида (Cl^- , S^{2-} , ...).

Разделение химически активных элементов на металлы и металлоиды позволяет ввести три основных типа связи: металлическая, ковалентная и ионная. Связь между сильно электроположительными металлами и электроотрицательными неметаллами трактуется как ионная связь. Так как она осуществляется между противоположно заряженными ионами, то ее называют — по полярности ионов — *гетерополярной*. К *гомополярным* относят металлическую и ковалентную связи. Металлическая связь реализуется между металлами и металлами; а ковалентная — между неметаллами и неметаллами или металлоидами. Названные типы связей являются предельными случаями химического взаимодействия. В реальной ситуации ковалентные связи в чистом виде редко реализуются и имеют в какой-то мере частично ионный характер. Соединений, близких к идеально ионным, также чрезвычайно мало.

Долю частично ионного характера (степень ионности или ионность) ковалентной связи можно оценить, если известны электроотрицательности взаимодействующих атомов А и В. Заметим, что при анализе характера связи обычно принято рассматривать не сами электроотрицательности, а разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов.

Для оценки ионности соединения удобно воспользоваться выражением:

$$\text{относительная ионность} = 1 - \exp[-0,25 (X_A - X_B)^2], \quad (2.2)$$

где X_A и X_B — электроотрицательности взаимодействующих атомов А и В.

Если относительная ионность равна 1, т. е. составляет 100%, то связь между атомами чисто ионная; если же она равна 0, то связь чисто ковалентная. В промежутке между 0 и 1 имеем ковалентную связь с частично ионным характером. Чем больше разность электроотрицательностей, т. е. чем даль-

Т а б л и ц а 2.2. Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

Соединение	Эффективный заряд
NaCl	+0,92e (для Na)
NaBr	+0,83e (для Na)
SiO ₂	+1,97e (для Si), -0,99e (для O)
Na ₂ S	+0,75e (для Na), -0,96e (для S)
ZnS	-0,86e (для S)

ше отстоят два элемента один от другого в ряду электроотрицательности, тем отчетливее проявляется ионный характер связи.

Одним из экспериментальных подтверждений того, что ионная связь в кристаллах должна рассматриваться лишь как предельный случай частично ионной связи, является тот факт, что эффективный заряд атома, входящего в состав того или иного соединения, определяемый как алгебраическая сумма его отрицательного электронного и положительного заряда ядра, как правило, не равен целому числу зарядов электрона (табл. 2.2).

Как видно из таб. 2.2, один и тот же элемент в разных соединениях имеет различные эффективные заряды. Например, в NaCl эффективный заряд атома Na равен $+0,92e$, а в NaBr составляет $+0,83e$. По-видимому, при взаимодействии происходит перераспределение заряда между атомами до тех пор, пока разность электроотрицательностей не станет равной нулю. Так как один и тот же атом может вступать во взаимодействие с различными атомами, каждый из которых имеет свою электроотрицательность, то и эффективные заряды рассматриваемого атома в различных соединениях различны.

2.2. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

Проблема связи атомов в твердых телах из-за одинаковой природы сил взаимодействия между атомами аналогична проблеме сил связи атомов в молекулах. Силы связи в молекулах и твердых телах имеют много общего. Ответ о силах связи в твердых телах представляет собой обобщение ответа, полученного для молекул. Поэтому для количественной оценки энергии связи атомов в твердых телах сначала рассмотрим силы которые удерживают атомы вместе в двухатомной молекуле.

Допустим, что имеются два атома A и B . Если атомы находятся далеко друг от друга, то они ведут себя как свободные. Энергия такой системы, состоящей из двух изолированных атомов, равна сумме энергий этих атомов, которую произвольно можно принять за нуль. Атомы не взаимодействуют друг с другом до тех пор, пока расстояние r между ними велико по сравнению с $(r_a + r_b)$, где r_a и r_b — радиусы атомов A и B . Если

при уменьшении расстояния между атомами энергия системы понижается по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов, то между атомами возникает сила притяжения, чему соответствует уменьшение потенциальной энергии системы $U(r)$. При некотором расстоянии $r=r_0$ энергия $U(r)$ достигает минимального значения, которое соответствует силе:

$$F = - \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = 0. \quad (2.3)$$

Этот минимум обязательно существует; в противном случае вообще не смогла бы образоваться молекула с конечным расстоянием между ядрами.

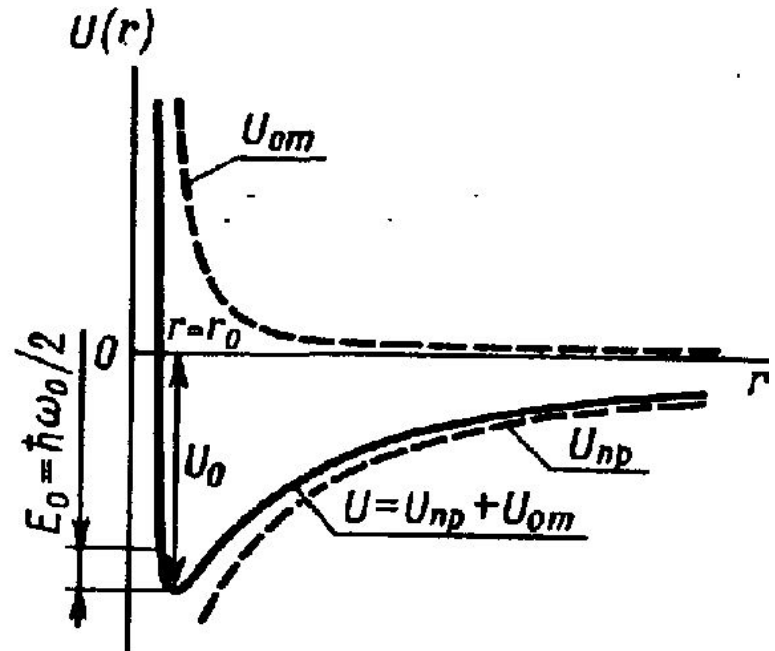


Рис. 2.2. Зависимость полной потенциальной энергии взаимодействия двух атомов (сплошная кривая) от расстояния между ними

При дальнейшем сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания, быстро возрастающие с уменьшением r , что сопровождается также возрастанием потенциальной энергии $U(r)$ (см. (2.3)).

Смена притяжения отталкиванием может быть приближенно описана путем представления полной потенциальной энергии взаимодействия в виде суммы двух членов, из которых один (отрицательный) соответствует энергии сил притяжения, а другой (положительный) — энергии сил отталкивания:

$$U(r) = U_{\text{пр}}(r) + U_{\text{от}}(r). \quad (2.4)$$

На рис. 2.2 схематически изображены кривые этих потенциалов и суммарная кривая, соответствующая полной потенциальной энергии взаимодействия. При $r=r_0$, соответствующем

альной энергии взаимодействия. При $r=r_0$, соответствующем минимуму энергии системы, силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания ($F_{\text{пр}} - F_{\text{от}} = 0$), при этом образуется молекула AB с наиболее стабильной конфигурацией, в которой ядра атомов совершают колебания с собственной частотой ω_0 . Заметим, что вблизи положения равновесия форма кривой $U=U(r)$ близка к параболе, как это видно из разложения $U(r)$ в ряд Тейлора в окрестности $r=r_0$:

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} (r-r_0)^2 \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0} - \frac{1}{6} (r-r_0)^3 \left(\frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r=r_0} + \dots \quad (2.5)$$

Из (2.5) следует, что при не слишком больших отклонениях атома от положения равновесия (когда третьим членом можно

пренебречь) возвращающая сила пропорциональна расстоянию и атомы колеблются как гармонические осцилляторы. Энергетические уровни такого осциллятора, как это следует из квантовой механики, могут быть получены из следующего выражения:

$$E_n = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (n=0, 1, 2, 3, \dots). \quad (2.6)$$

Глубина минимума U_0 равна энергии связи атомов в молекуле. Энергия связи, или энергия сцепления, равна разности потенциальной энергии системы в начальном (1) и конечном (2) состояниях:

$$U = U_1 - U_2. \quad (2.7)$$

За начальное состояние системы обычно принимают такое состояние, когда частицы (атомы, молекулы, ионы) находятся друг от друга на достаточно больших расстояниях и не взаимодействуют между собой, так что можно положить $U_1 = 0$.

Конечное состояние отвечает равновесному расположению частиц системы при $T=0\text{ К}$. Исходя из сказанного, энергии связи можно представить в виде

$$U = -U_2. \quad (2.8)$$

С учетом нулевых колебаний с частотой ω_0 энергия связи для молекулы $U_0 - \hbar \omega_0/2 = U_0 - E_0$ (см. рис. 2.2).

Для оценки энергии связи, как это видно из формулы (2.4) необходимо знать хотя бы в общем виде зависимости потенциалов притяжения $U_{\text{пр}}$ и отталкивания $U_{\text{от}}$ от расстояния между взаимодействующими атомами. Конкретный вид этих зависимостей определяется природой взаимодействующих атомов.

Легко видеть, что потенциал сил притяжения, исходя из их электростатического характера, можно представить степенной функцией

$$U_{\text{пр}} = -a/r^m, \quad (2.9)$$

где a — положительная константа, m — показатель степени имеет также положительное значение.

При $m=1$ потенциал (2.9) соответствует обычному кулоновскому взаимодействию между противоположно заряженными ионами, а при $m=6$, как мы увидим ниже, — потенциалу притяжения при взаимодействии между атомами инертных газов.

Для потенциала сил отталкивания, который обусловлен прежде всего отталкиванием ядер взаимодействующих атомов и зависит от экранировки ядер окружающими их электронами Борн и Ланде, исходя из классических представлений, получили выражение

$$U_{\text{от}} = b/r^n, \quad (2.10)$$

где $b, n > 0$ — постоянные; r — расстояние между центрами взаимодействующих атомов.

При выводе формулы для потенциала сил отталкивания Борном и Ланде была выбрана статическая модель атома, в которой электроны в 8-электронной оболочке размещены по вершинам куба. Ясно, что при взаимодействиях таких атомов потенциал сил отталкивания должен зависеть от их взаимной ориентации, однако этого никогда не наблюдается в эксперименте.

Квантово-механический расчет, в котором точечное распределение электронов заменено распределением, описываемым квадратом модуля волновой функции $|\psi|^2$, выполненный Борном и Майером, привел для потенциала сил отталкивания к полуэмпирическому выражению, которое лучше согласуется с экспериментом:

$$U_{от} = b e^{-r/\rho}, \quad (2.11)$$

где b и ρ — постоянные.

При выводе формул для энергии связи мы будем пользоваться для потенциала сил отталкивания выражением (2.10), поскольку его использование значительно упрощает расчеты.

Теперь запишем выражение для полной потенциальной энергии взаимодействия двух атомов в виде

$$U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}. \quad (2.12)$$

Для того, чтобы функция U в выражении (2.12) имела минимум, необходимо, чтобы показатель степени потенциала отталкивания был больше показателя степени потенциала притяжения, т. е. чтобы выполнялось условие: $n > m$. Используя (2.12), найдем равновесное расстояние r_0 из условия минимума энергии $dU/dr = 0$

$$r_0 = \sqrt[n-m]{nb/(ma)}. \quad (2.13)$$

Подставив r_0 в формулу (2.12), найдем выражение для энергии сцепления двухатомной молекулы:

$$U_0 = -\frac{a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n} \right). \quad (2.14)$$

Так как $n > m$, то из (2.14) следует, что энергия сцепления, в основном, определяется потенциалом сил притяжения, а потенциал сил отталкивания является лишь небольшой добавкой к нему. Это связано с тем обстоятельством, что потенциал сил отталкивания возрастает столь круто при уменьшении r , что его вклад в полную энергию в минимуме функции $U(r)$ становится относительно малым.

Зависимость энергии связи в кристаллах от межатомного расстояния r , так же как и в молекулах, определяется двумя главными членами: 1) притяжением атомов, обусловленным

взаимодействием валентных электронов, и 2) кулоновским отталкиванием внутренних оболочек атомных остовом и отталкиванием ядер. Для устойчивого равновесного состояния (U_0) обязательно наличие минимума энергии на суммарной кривой энергий притяжения и отталкивания, который соответствует определенной стабильной конфигурации в расположении атомов кристаллической решетки.

Энергия связи (или энергия сцепления) кристалла представляет собой энергию, которая необходима для разделения тела на составные части. В зависимости от типа твердого тела составными частями могут быть молекулы и атомы в молекулярных кристаллах, атомы в ковалентных и металлических кристаллах, положительно и отрицательно заряженные ионы ионных кристаллах.

При расчете энергии сцепления молекулярных и ионных кристаллов в силу того, что конфигурация электронов в этих кристаллах не слишком сильно отличается от их конфигурации в изолированных атомах или ионах, обычно ограничиваются вычислением классической потенциальной энергии системы сферически симметричных частиц, образующих определенную кристаллическую структуру. Считается, что силы, действующие между атомами или ионами, являются центральными, т. е. полная потенциальная энергия системы зависит только лишь от расстояния между взаимодействующими частицами, которые локализованы в узлах решетки и кинетическая энергия которых пренебрежимо мала.

Оказывается, что даже при таких довольно-таки грубых приближениях теоретические оценки энергии связи приводят к достаточно хорошему согласию с экспериментом.

Если для простоты предположить, что энергия взаимодействия двух частиц (атомов или ионов) системы не зависит от присутствия других частиц, то для кристалла, в котором конфигурации и энергетические состояния эквивалентных частиц одинаковы, за исключением частиц, лежащих в поверхностном слое, можно найти энергию взаимодействия любого атома с всеми остальными атомами, а затем и полную потенциальную энергию кристалла.

Пусть $U(r_{ij})$ — потенциальная энергия взаимодействия между двумя частицами в кристалле, расстояние между которыми равно r_{ij} . Выбрав в объеме кристалла центр i -й частицы за начало отсчета и просуммировав по всем частицам при $j \neq i$ найдем энергию U_i взаимодействия i -й частицы со всеми другими частицами решетки:

$$U_i = \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \quad (2.15)$$

Аналогичную процедуру проделываем для всех оставшихся $(N-1)$ частиц. Тогда полная потенциальная энергия решетки кристалла, содержащего N частиц,

$$U = \frac{1}{2} N U_i = \frac{1}{2} N \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \quad (2.16)$$

Предполагается, что N достаточно велико, чтобы можно было пренебречь поверхностными эффектами. В формуле (2.16) множитель $1/2$ появляется за счет того, что при суммировании производится учет энергии взаимодействия каждой пары частиц дважды. Выражение (2.16) для потенциальной энергии справедливо как для однородных, так и для неоднородных систем.

Приведенные выше результаты справедливы лишь для расчета энергии сцепления молекулярных и ионных кристаллов. Для ковалентных кристаллов и металлов, в которых конфигурации валентных электронов значительно отличаются от их конфигурации в изолированных атомах, уже недостаточно классических представлений и необходимо привлечение квантово-механических представлений.