

Глава 3

Решетка. Типы связей. Типы твердых тел

3.1 Общие соображение об образовании твердого тела при конденсации атомов и о типах связи

Мы уже выясняли, что силы притяжения между удаленными нейтральными атомами возникают из-за флуктуирующих дипольных моментов. На расстоянии $r \gg d$ (d - размер диполя) электрическое поле диполя $\langle E \rangle \propto 1/r^3$. Индуцированный дипольный момент атома $\mathbf{p} \propto \mathbf{E}$. Энергия U взаимодействия двух диполей (поляризованных атомов)

$$\begin{aligned} U &\propto -(\mathbf{pE}) \propto E^2 \\ U &\propto 1/r^6 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Существенно, что \mathbf{p} и \mathbf{E} - случайные величины, а $(\mathbf{pE}) \neq 0$! В результате эффекта поляризации возникает сила

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r} \propto \frac{1}{r^7} - \text{сила Ван-дер Ваальса} \quad (3.2)$$

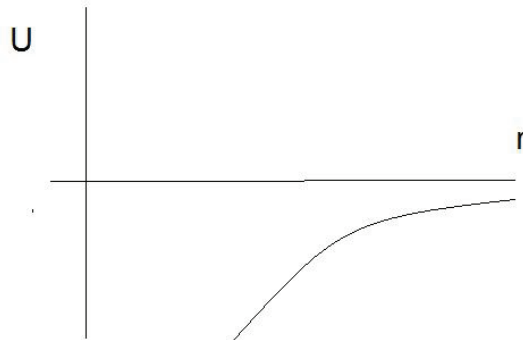


Рис. 3.1: Потенциал диполь-дипольного взаимодействия на большом расстоянии

При сближении атомов их электронные оболочки деформируются. Возникают силы отталкивания, причина которых - принцип Паули. Это силы - квантовые обменные. По мере заполнения внешней электронной оболочки обменные силы возрастают, так как все меньший объем фазового пространства остается для “чужих” электронов приближаемого атома. Максимум сил отталкивания достигается для благородных газов. Минимум U для He, Ne, Ar достигается при незначительной деформации электронных оболочек, т.е. при больших r_0 . При этом перекрытие очень мало и атомы остаются не ионизированными.

Кристаллы благородных газов являются диэлектриками.

Равновесие соответствует, грубо говоря, ситуации $r_0 = 2R$, где R - радиус внешней оболочки. Прикладывая внешнее давление мы можем сдвигать равновесие в сторону меньших r_0 (т.е. делать $r_0 < 2R$).

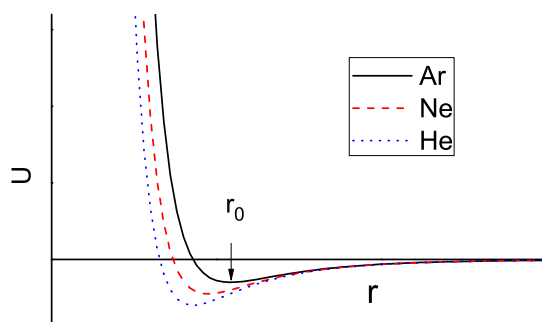


Рис. 3.2: Схематическое изображение Ван-дер Ваальсовской энергии взаимодействия для благородных газов

3.2 Свойства металлической связи

Пусть теперь внешняя оболочка не заполнена. По принципу Паули обмен слабее, потенциал отталкивания слабее. Равновесие достигается при меньших значениях $r < 2R$. Сильное перекрытие оболочек приводит в конце концов к обобществлению электронов. Природа межатомной связи меняется. Возникают свободные (обобществленные) электроны. Свободные электроны притягиваются к положительно заряженным ионам сильнее, чем ионы отталкиваются друг от друга, так как расстояние от обобществленного (свободного) электрона до иона меньше чем расстояние от иона до иона.

Если теперь попытаться изменить параметры решетки, то изменится плотность электронов между ионами, изменятся силы притяжения: они стремятся вернуть решетку в исходное состояние. Это металлический тип связи. Он характерен существованием “обратной связи”, т.е. устойчивостью металли-

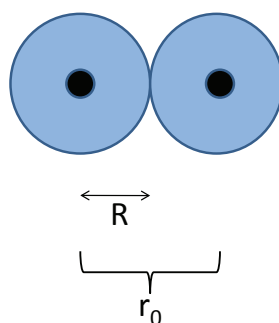


Рис. 3.3: Схематическое изображение расположений атомов в твердых телах из благородных газов

ческой связи по отношению к смещению ионов друг относительно друга. Такая обратная связь объясняет способность металлов выдерживать большие деформации.

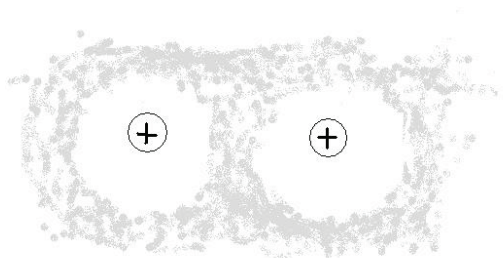


Рис. 3.4: Схематическое изображение перекрывающихся электронных облаков при образовании “металлической” связи

Объясним это свойство металлов еще раз.

1. **Не металлы.** Диэлектрические кристаллы, т.е. вещества с химическим типом связи имеют жестко фиксирован-

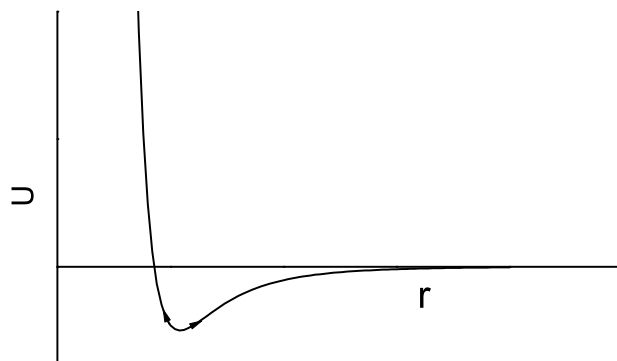


Рис. 3.5: Схематическое изображение небольших сжатий/растяжений неметаллического кристалла. Изображающая точка движется по кривой неизменного потенциала.

ную кривую $U(r)$, привязанную только к расположениям ионов, поэтому диэлектрические вещества хрупки. По мере растяжения решетки изображающая точка смещается от положения минимума энергии r_0 направо. Потенциальная энергия U при этом возрастает как $(r - r_0)^2$, а возвращающая (упругая) сила $-dU/dr$ возрастает как $r - r_0$, обеспечивая полную компенсацию приложенной растягивающей силы. Так продолжается вплоть до критической деформации, при которой d^2U/dr^2 обращается в нуль. Упругая сила далее не увеличивается, приложенная деформирующая сила не компенсируется и материал разрушается.

Другое интересное следствие всестороннего сжатия неметаллических кристаллов – электронные оболочки атомов начинают перекрываться и образовывать металлическую

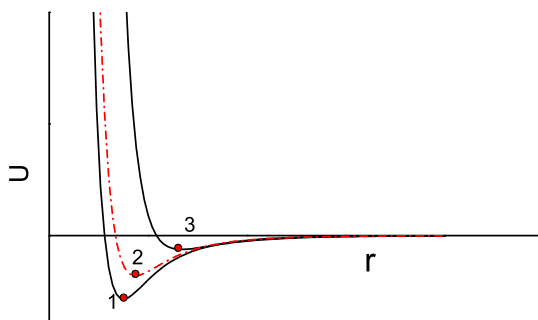


Рис. 3.6: Схематическое изображение сжатия/растяжения металлического кристалла. 1 - исходное состояние, 2- растяжение, 3 - еще большее растяжение.

связь. Таким образом, в пределе сверхвысоких давлений все вещества должны стать идеальными металлами.

2. **Металлы.** Для того, чтобы разрушить металлическую связь надо растянуть металл так, чтобы сделать $r_0 > 2R$ во всех направлениях. Но кривая $U(r)$ для металла сделана сомосогласованно как межионными силами, так и обобществленными электронами проводимости; при деформации она меняется, так как при деформации меняется электронная плотность (Рис. 3.6). Это обеспечивает бóльшую устойчивость решетки металла при деформации. С другой стороны, когда мы растягиваем металл, правая притягивающая часть потенциала слабеет и минимум энергии достигается при бóльших значениях r (см. Рис. 3.6).

3. **Исключения.** Хрупкость неидеальных металлов. Из-за искажений решетки, примесей и др. дефектов, которые

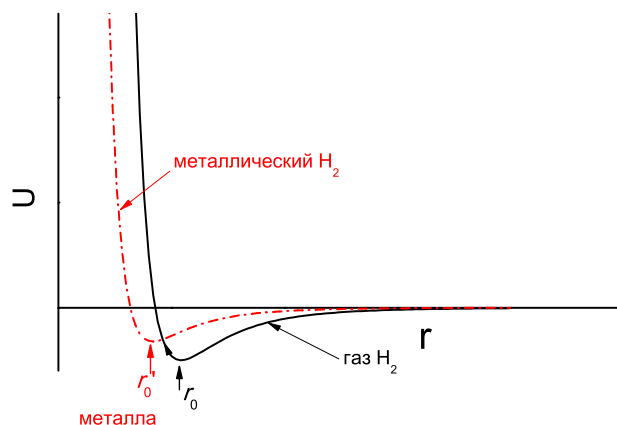


Рис. 3.7: Схематическое изображение образования метастабильной “металлической” связи при сжатии водорода. Стрелка на кривой Ван-дер Ваальсовской энергии показывает движение изображающей точки при сжатии. Штрих-пунктирная кривая - зависимость $U(r)$ для металлической связи. Вертикальные стрелки показывают положение минимумов энергии без давления и под давлением в локальном минимуме связи металлического типа.

высаживаются между зёрнами кристаллов, может возникнуть скольжение зёрен друг относительно друга, или скольжение дефектов. Это приводит к хрупкости например стальных труб изготовленных из углеродистой стали с примесью серы. Примеси серы, даже в малом количестве, склонны скапливаться между кристаллическими зёрнами, приводя к хладоломкости труб при низких температурах. По этой причине в стали, которая используется для труб газовых магистралей высокого давления, проложенных в северных районах, неизбежные примеси серы не должны высаживаться на границе между зёрнами.

4. **Атомарный водород.** Согласно существующим теоретическим предсказаниям, при сжатии, вначале изображающая точка движется по неизменной кривой $U(r)$ (см. рис. 3.5). Затем, ниже некоторого критического значения r появляются свободные электроны и кривая $U(r)$ резко изменяется (см. рис.3.7). Это может привести к образованию локального минимума энергии взаимодействия атомов как функции расстояния между ними. Возникшая под давлением металлическая фаза может оказаться стабильной (устойчивой и сохраниться при снятии давления. Для атомарного водорода такая ситуация должна произойти при давлении ~ 5 МБар. При образовании металлической связи при высоком давлении энергия притяжения сильно возрастает (см. рисунок 3.7).

Нейл Ашкорфт еще в 1968г. первым высказал предположение о том, что металлический водород будет сверхпроводником. Согласно некоторым расчетам считается, что металлический водород, находящийся под давлением около 4,5 МБар, должен стать сверхпроводником и будет обладать наибольшей среди высокотемпературных сверхпроводников критической температурой перехода, равной 242 К (-31 градус Цельсия). Предполагается также что соединения LiH_2 и LiH_6 при более низких давлениях могут быть аналогами металлического водорода и быть сверхпроводниками. Подобные же идеи высказывал В.Л.Гинзбург. Несмотря на то, что эти идеи известны уже довольно давно, подобного состояния до сих пор не обнаружено.

В 2014г была обнаружена сверхпроводимость в соединении H_2S ; под давлением вначале оно преобразуется в H_3S , которое под давлением около 2МБар становится сверхпро-

водником с критической температурой 205 К.

3.3 Металлическая связь и кристаллическая решетка

Металлическая связь тем сильнее, чем ближе друг к другу находятся атомы в решетке, в частности, чем плотнее они упакованы. Рассмотрим упаковку шаров. Упаковка шаров тем плотнее, чем больший объем V_{sph} они занимают в объеме решетки V , или чем больше соседей z они имеют. Т.о., отношение V_{sph}/V - плотность упаковки, а z - координационное число (ближайших соседей). Для ковалентных кристаллов - $z = 8 - p$, где p - число валентных электронов = номеру группы.

Плотность упаковки также можно характеризовать числом узлов в единице объема.

(а) Простая кубическая решетка (ПК)

Число узлов на единицу объема равно $1/a^3$ для ПК.

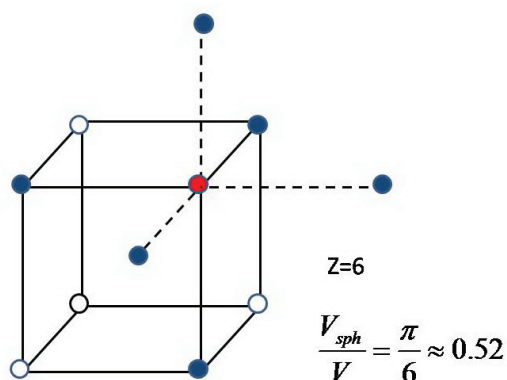


Рис. 3.8: Простая кубическая решетка. $z = 6$.

(б) Объемно центрированная кубическая решетка (ОЦК)

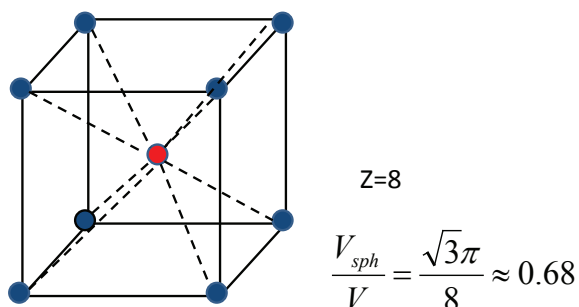


Рис. 3.9: Объемно-центрированная кубическая решетка. $z = 8$.

Число узлов на единицу объема равно $2/a^3$ для ОЦК.

(в) Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК)

Число узлов на единицу объема равно $4/a^3$ для ГЦК.

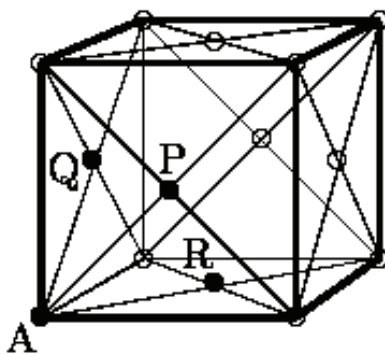


Рис. 3.10: Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК). $z = 12$.

(г) Гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ)

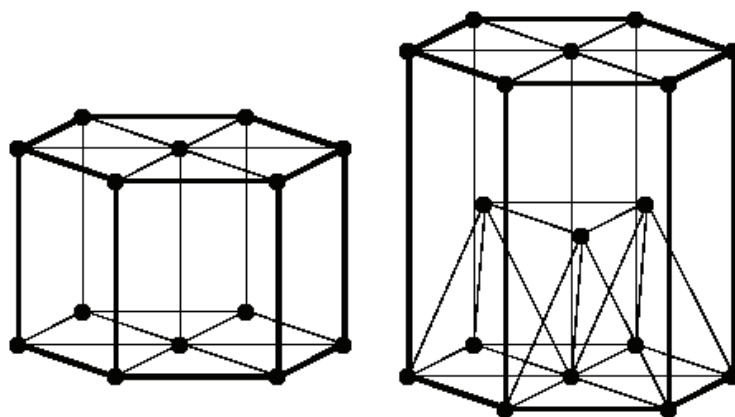


Рис. 3.11: а) Гексагональная решетка, б) Гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ). $z = 12$.

Простая гексагональная решетка состоит из треугольных призм, основанием которых являются правильные треугольники. Решетка имеет ось симметрии 6-го порядка. Такая решетка редко встречается в природе. Гораздо чаще встречается ГПУ (Рис. 3.11б). В ГПУ в центр объема каждой второй треугольной призмы вставлен дополнительный атом. При этом весь кристалл может быть составлен из правильных тетраэдров. Это условие накладывает строгое требование на соотношение между высотой призмы c и длиной ее основания a : $c/a = \sqrt{8}/3 \approx 1.623$. Число узлов решетки на единицу объема равно $2/a^3$ для ГПУ.

ГПУ и ГЦК идеальны для образования металлической связи. При высоких температурах, однако, тепловые колебания атомов могут сделать ее неустойчивой и возникают полиморфные превращения в ОЦК решетку; Li, Na, K приобретают этот тип решетки уже при комнатной температуре.

Плотноупакованными называют решетки, в которых при

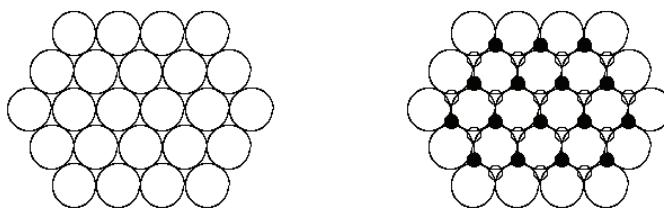


Рис. 3.12: а) одиночный слой плотноупакованных шаров, б) две возможности упаковки второго слоя поверх первого

минимальном заданном расстоянии между узлами достигается максимальная концентрация узлов в единице объема. В ГПУ решетке каждый узел имеет 12 ближайших соседей. Эта упаковка соответствует упаковке твердых шаров. На рисунке 3.12 показан плотноупакованный одиночный слой шаров. Узлы одного слоя образуют множество правильных треугольников, каждый из которых мог бы быть основанием правильного тетраэдра. Но только половина из них может быть использована для узлов второго слоя. Если два слоя, прилегающие с двух сторон к данному слою используют в качестве основания тетраэдров один и тот же набор треугольников, то возникает ГПУ. Если всегда разные, то получается ГЦК. Более сложный закон чередования приводит к более сложным решеткам.

Из периодической таблицы Менделеева видно, что металлические свойства становятся (в среднем) все менее выраженными при продвижении слева направо и снизу вверх. Вследствие этого, металлы располагаются преимущественно в левой нижней части таблицы. Это можно объяснить тем, что потенциал ионизации атомов данного в одном ряду растет слева направо и поэтому отрыв металлического электрона требует большей энергии. С другой стороны, возможность образования метал-

лической связи возрастает с ростом главного квантового числа. В грубом приближении, сила связи валентного электрона с атомным остовом (для свободного атома) равна $F = Ze^2/r^2$, где Z - номер группы, а r - атомный радиус. Этим объясняется тот факт, что потенциал ионизации падает при продвижении по периодической таблице справа налево и сверху вниз.

Все щелочные металлы имеют ОЦК решетку (в норм. усл.), благородные металлы (Cu, Ag, Au) - гцк. Металлы II группы с достроенными внутренними электронными оболочками (Be, Mg, Zn, Cd) имеют ГПУ решетку. У Hg, наиболее тяжелого элемента II-й группы с заполненными внутренними оболочками, простая ромбоэдрическая решетка с $z = 6$. Два из металлов 2-й группы, у которых внутренняя оболочка не заполнена, - Ca и Sr - имеют ГЦК решетку, но Ca при $T = 450\text{C}$ превращается в бета-модификацию с ГПУ решеткой, а в присутствии некоторых примесей имеет ОЦК решетку.

Области образования определенных структур расположены в таблице Менделеева практически вертикально, т.е. определенная кристаллическая структура соответствует примерно одинаковому числу $s+d$ -электронов/атом. В конце первой переходной группы (Mn, Fe, Co) это правило нарушается, в связи с тем, что внешними оказываются d и f оболочки).

3.4 Типы связей в твердых телах

Рассмотрим подробнее роль валентных электронов и проведем классификацию, которая, конечно, является нестрогой, основанной на качественном рассмотрении физических явлений. Строгое рассмотрение надо проводить в импульсном (обратном) пространстве. Под термином “валентные электроны” бу-

дем понимать электроны, размазанные в пространстве на расстояние много больше межатомного.

• Ковалентные кристаллы - диэлектрики

Электроны не локализованы вблизи одного иона, но и не размазаны по решетке как в металлах. У составляющих кристалл атомов нет заполненных оболочек. Электроны сосредоточены между атомами вдоль некоторых направлений, обеспечивая химическую связь. Электроны обобществляются у ближайших атомов, химические связи замыкаются. Возникают заполненные зоны энергии. Расстояние по энергии до следующих зон велико и вещество является диэлектриком. Откуда это известно?
STM, AFM.

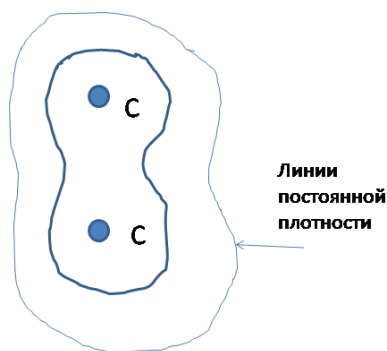
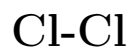
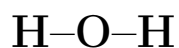
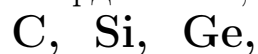


Рис. 3.13: Схематическое изображение образования ковалентной связи двух атомов углерода

Другие известные примеры ковалентных связей в природе
де
H – H



Твердые тела, чаще всего из группы IV



а также комбинации элементов из соседних групп с группой IV:

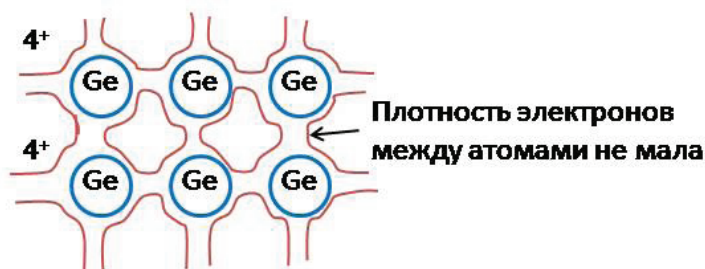


Рис. 3.14: Схематическое изображение кристалла Ge с ковалентными связями

Из приведенных качественных рассмотрений ясно, что ковалентная связь дает заполненные оболочки и результирующие соединения являются полупроводниками или диэлектриками.

Важное исключение - графит

В базисной плоскости связи ковалентные, а между плоскостями, по оси c - связи Ван-дер Ваальсовы, слабые.

- Молекулярные кристаллы с Ван-дер-Ваальсовой

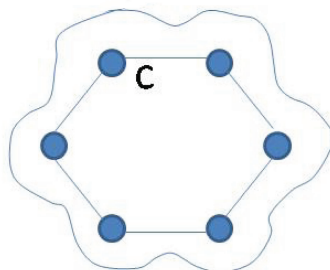


Рис. 3.15: Схематическое изображение упаковки атомов углерода в графите в базисной плоскости

СВЯЗЬЮ

Идем вправо от IV группы:

He, Ne, Kr, Ar, Xe, H₂, N₂ - все это

молекулярные кристаллы. Каждый атом имеет целиком заполненную и поэтому очень жесткую оболочку. При соединении в кристалл оболочки почти не трансформируются. Это примеры предельно сильной связи электронов в атоме. Плотность электронов между атомами мала, связи между атомами слабые - Ван-дер Ваальсовы, т.е. обязаны флуктуациям дипольных моментов.

При образовании кристаллов в последовательности A4-A4, A3B5, A2B6, A1B7 происходит постепенная трансформация ковалентных связей в ионные. Пример промежуточной ситуации для GaAs (A3B5) изображен на рисунке.



Рис. 3.16: Схематическое изображение упаковки атомов в кристалле Ar с Ван-дер-Ваальсовым типом связи

• Ионные кристаллы

(Щелочно-галогидные соединения) NaCl, CsBr, CsI. Они образованы из пар элементов I и VII групп, которые при образовании кристалла почти ионизируются и в них электроны заметно смещаются от своего родного ядра. Возникают эффективные ионы Na^+ , Rb^+ , Cs^+ и Cl^- , Br^- , I^- . В наиболее наглядном примере NaCl 1 электрон от атома Na^+ переходит к Cl^- . При обобществлении образуется полностью заполненная 8ю электронами p-оболочка. В результате, вместо известного нам диполь-дипольного взаимодействия возникает более сильное кулоновское взаимодействие. Для простоты можно считать, что основу решетки составляют не атомы, а ионы.

Это разделение, конечно, условно, так как есть непрерывный переход от ковалентных к ионным связям.

Например, Ge-Ge - это ковалентная связь (A4-A4), а GaAs (A3-B5) - промежуточная ковалентно-ионная связь, а Al_2O_3

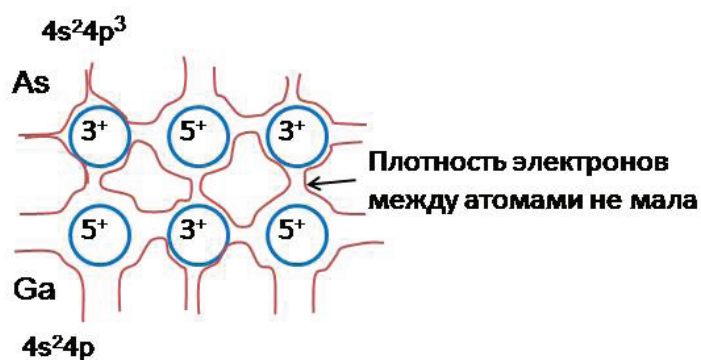


Рис. 3.17: Схематическое изображение ковалентной связи трансформирующейся в ионную для кристалла GaAs

- диэлектрики с ионной связью.

Важно, что в ионном кристалле на потенциал Ленарда-Джонса 6-12 накладывается еще и сильный кулон $\propto 1/r^2$.

Рассмотрим в качестве численного примера образование кристалла RbBr:

В газе:

$$\begin{aligned} \text{атом } Br + e &= Br^- (\text{анион с энергией связи } - 3.4\text{eV}) \\ \text{атом } Rb - e &= Rb^+ (\text{на его образование надо затратить } \\ &+ 4.2\text{eV}) \end{aligned} \tag{3.3}$$

В целом в газе образование такой молекулы требует затраты энергии $+0.8\text{eV}$ и поэтому невыгодно.

В твердом теле добавляется сильный кулоновский потенциал $1/r^2$, который компенсирует эту избыточную энергию.

Помимо соединений типа A_1B_7 , ионные кристаллы образуются из дважды ионизованных элементов:

A_2B_6 (MgTe, MgO, MgSe). Все они имеют структуру типа NaCl и все эти соединения трудно ионизовать:

- **Металлическая связь** Идем теперь влево от IV группы к Na, K. Ковалентная связь усиливается и перекрытие оболочек растет. Плотность электронов в промежутке между узлами достигает величины порядка 1. Атомные уровни энергии следовательно размываются в зону.

Остаточные черты ковалентной связи есть в благородных металлах Au, Pd.

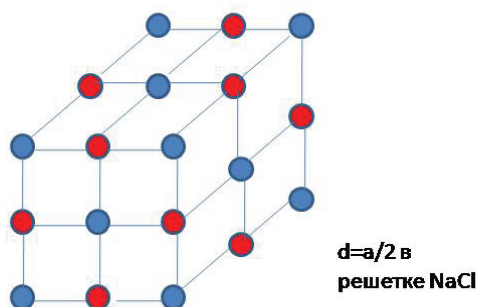


Рис. 3.18: Схематическое изображение упаковки атомов в решетке NaCl

3.5 Роль квантовых эффектов: нулевые колебания атомов

- **Тепловые (классические) колебания атомов**

Плавление кристалла определяется температурой, при которой амплитуда колебаний становится соизмеримой с периодом кристалла. Согласно эмпирическому критерию Линдемана при температуре плавления квадрат амплитуды тепловых колебаний должен составлять $\sim 2\%$ от квадрата периода решетки - этому критерию удовлетворяет большинство веществ.

- **нулевые колебания и квантовые кристаллы**

нулевые колебания атомов являются следствием принципа неопределенности Гейзенберга. Когда мы помещаем квантовую частицу (атом) в удерживающий потенциал, т.е. ограничиваем в пространстве Δx , то ее импульс возрастает, как $2p_0 \sim \Delta p = h/\Delta x \sim h/2x_0$ (двойка из-за того, что в колебаниях участвуют два атома). У атомов

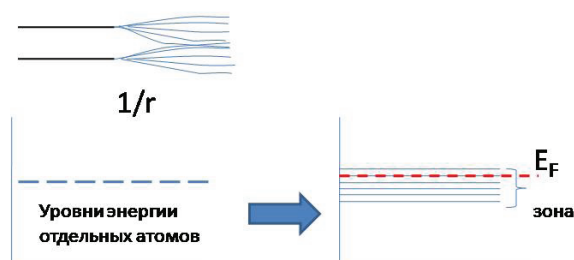


Рис. 3.19: Пояснение образования зоны при сближении отдельных атомов и увеличении перекрытия оболочек

спектр колебаний допускает одну частоту $\omega = (2\kappa/M)^{1/2}$ (двойка опять из-за относительного движения атомов). Амплитуда колебаний тем больше, чем меньше масса атомов и “мягче” (слабее) потенциал их притяжения. Малый потенциал притяжения осуществляется для атомов, неспособных вступать в химическую связь. Наиболее подходят с этой точки зрения атомы инертных газов. А из них самые легкие - атомы гелия. Легче них только молекулы водорода, но они связываются друг с другом водородными связями - относительно слабыми, но намного более сильными, чем Ван-дер-Ваальсовы силы.

Вблизи положения равновесия соседние частицы можно рассматривать, как осциллятор с потенциальной энергией $U = \kappa x^2/2$, где x - смещение расстояния между атомами относительно положения равновесия, κ - “жесткость” атомной “пружины”. Колебания атомов происходят с частотой $\omega = (2\kappa/M)^{1/2}$, где M - масса атомов. Двойка происходит из-за относительного движения атомов.

Пусть Δx - амплитуда нулевых колебаний атомов в твердом теле.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta x \neq 0 \quad \Delta x_0(0) - \text{нулевые колебания} \quad (3.4)$$

$$\Delta x_0 \sim \frac{\hbar}{\sqrt{2\kappa M_0}} \quad \text{надо сопоставить с межатомным расстоянием } a$$

$$\gamma = \frac{\Delta x_0}{a} \propto \frac{\hbar}{a\sqrt{2\kappa M_0}} \quad (3.5)$$

$\gamma = 0.6$ (твердый Ne)

$\gamma = 2.7$ (твердый ^4He)- квантовый кристалл

$\gamma = 3.1$ (твердый ^3He)- квантовый кристалл

• Масштаб нулевых колебаний

$T \ll \theta_D$ - колебания коллективны и атомы увлекают друг друга

$T_{melt} > T > \theta_D$ - колебания хаотичны.

Эмпирическая формула Дебая $\theta_D \sim VT_{melt}^{1/2} F^{-5/6} D_0^{1/3}$. Здесь \tilde{A} - средний атомный вес [г], $B \approx 120$ - константа, D_0 - плотность [г/см³].

Q: При какой температуре надо производить отжиг?

$T_{anneal} \sim T_{melt}$ - плохо, в решетке появляются вакансии,

$T_{anneal} \ll \theta_D$ - неэффективно, т.к. kT гораздо меньше

энергии связей и тепловые колебания слишком малы.

$T_{anneal} \gtrsim \theta_D$ - правильный выбор. Для Cu $\theta_D = 315\text{K}$, а $T_{melt} = 1083\text{K}$. Отжиг хорошо делается при 500K (выдерживается несколько дней).