

Лекция 3. Структура твердых тел

В твердых телах атомы преимущественно располагаются упорядоченно. Такие конфигурации обладают более низкой энергией и поэтому более устойчивы, чем при хаотическом расположении атомов. Внешне упорядочение проявляется в виде кристаллической формы, отражающей регулярность внутреннего расположения атомов в твердом теле.

Итак, кристаллы – это твердые тела, обладающие упорядоченной трехмерной периодической атомной структурой. Выросшие в равновесных условиях кристаллы имеют естественную форму правильных симметричных многогранников. Множество природных и синтетических твердых веществ (металлы, сплавы, минералы) состоит из мелких, произвольно ориентированных кристалликов. Такие вещества называют поликристаллами. Если кристаллики преимущественно ориентированы, то такие тела называют текстурами. Крупные одиночные кристаллы называют монокристаллами.

Физические, химические и другие свойства кристаллов определяются особенностями образующих кристаллическую решетку атомов и молекул, силами связей и их взаимным расположением в решетке.

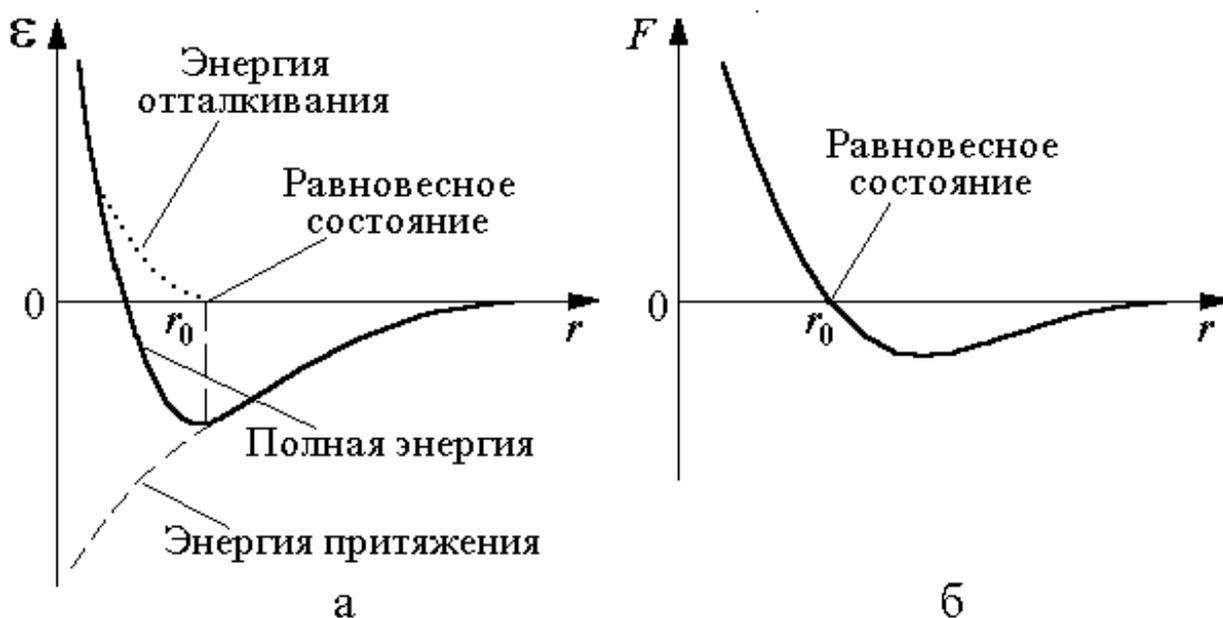


Рис. 6. Энергия (а) твердеющего тела как функции расстояния между атомами. Минимум кривой соответствует равновесному расположению атомов ($r = r_0$). Сила (б) взаимодействия атомов твердого тела как функция расстояния между атомами. На равновесном расстоянии силы отталкивания и притяжения уравниваются.

Взаимодействие между атомами, в результате которого образуются молекулы и твердые тела, называют химической связью. Химическая связь осуществляется посредством электронов, находящихся на внешних, не полностью занятых электронных оболочках. Эти электроны называют

валентными. Независимо от природы сил, возникающих при сближении частиц, характер взаимодействия между атомами остается одинаковым (рис. б): на относительно больших расстояниях появляются силы притяжения между электронами одного атома и ядром другого атома, быстро увеличивающиеся с уменьшением расстояния между частицами; на небольших расстояниях возникают силы отталкивания между ядрами соседних атомов, которые с уменьшением расстояния увеличиваются гораздо быстрее. На расстоянии r_0 силы отталкивания уравновешивают силы притяжения, и возникает равновесное состояние частиц.

Виды химической связи

Существуют несколько видов химической связи.

1. Ионная связь или электровалентная связь обусловлена переносом валентных электронов с одного атома на другой с образованием положительных и отрицательных ионов. Между этими ионами возникает электростатическое взаимодействие. Устойчивое состояние ионов в узлах достигается при равенстве сил притяжения и отталкивания.

Ионная связь характерна для соединений металлов с неметаллами, например NaCl. Частично ионная связь проявляется в полупроводниках типа InSb, GaAs.

2. Ковалентная связь – гомеополлярная связь, возникающая между двумя атомами одного сорта, при обобществлении принадлежащих им электронов. В этом случае уже нельзя говорить о принадлежности электрона одному из атомов: электроны принадлежат одновременно нескольким атомам, образующим молекулу или твердое тело. В зависимости от того, симметричную или асимметричную структуру имеют молекулы, они могут быть неполярными и полярными. В полярных молекулах центры положительных и отрицательных зарядов находятся на некотором расстоянии друг от друга, в результате чего образуется диполь.

3. Металлическая связь – разновидность гомеополлярной связи, реализующаяся в металлах. При сближении атомов и образовании кристаллов металлов волновые функции валентных электронов перекрываются, т.е. образуется “газ” свободных электронов. При этом атомы, отдавшие свои электроны, превращаются в положительные ионы, силы отталкивания между которыми уравновешиваются силами притяжения между ионами и электронами. В результате такой связи образуется кристаллическая структура, в которой атомы металла находятся на строго определенном расстоянии друг от друга в среде коллективизированных электронов. С одной стороны свободные электроны будут обладать большей кинетической энергией при сжатии электронного газа, а с другой стороны потенциальная энергия при этом будет уменьшаться. Равновесная плотность электронов, а следовательно, и минимум полной энергии будут определять структуру кристалла металла.

4. Молекулярная связь обусловлена взаимодействием между молекулами, образующими молекулярный кристалл. Это взаимодействие

поддерживается ван-дер-ваальсовскими силами, удерживающими атомы соседних молекул в определенном пространственном положении, когда в любой момент времени электроны соседних молекул максимально удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам ядер соседних молекул. Атомы внутри молекулы объединены ковалентными связями.

По характеру химических связей кристаллы делятся на четыре основные группы:

- 1) ионные кристаллы (например, NaCl);
- 2) ковалентные (например, алмаз, кремний);
- 3) металлические (металлы и полиметаллы);
- 4) молекулярные кристаллы (например, нафталин).

Во многих кристаллах химическая связь имеет промежуточный характер. Например, у полупроводников (Si, Ge) связь в основном ковалентная, но с примесью ионной и металлической связей.

Кристаллы

Основным свойством кристаллической решетки является трехмерная периодичность в расположении атомов или молекул. Геометрические места их расположения называются узлами кристаллической решетки. Для описания кристаллической решетки достаточно знать размещение частиц в элементарной ячейке, которая имеет форму параллелепипеда, построенного на векторах a , b , c (рис. 7) вектором T :

$$T = A a + B b + C c, \quad (1.2)$$

где A , B , C - произвольные целые числа.

Существование кристаллической решетки объясняется тем, что равновесие сил притяжения и отталкивания между атомами, соответствующее минимуму потенциальной энергии, достигается при условии трехмерной периодичности. Минимальная часть кристалла, образованная тремя векторами a , b , c , называется элементарной ячейкой, причем эти векторы направлены вдоль ребер кристалла. Повторение решетки путем параллельных переносов (трансляций) создает всю кристаллическую решетку. Элементарные ячейки имеют вид параллелепипедов. В элементарной ячейке могут располагаться от одного до двухсот атомов. Длина ребра элементарной ячейки называется периодом или постоянной кристаллической решетки.

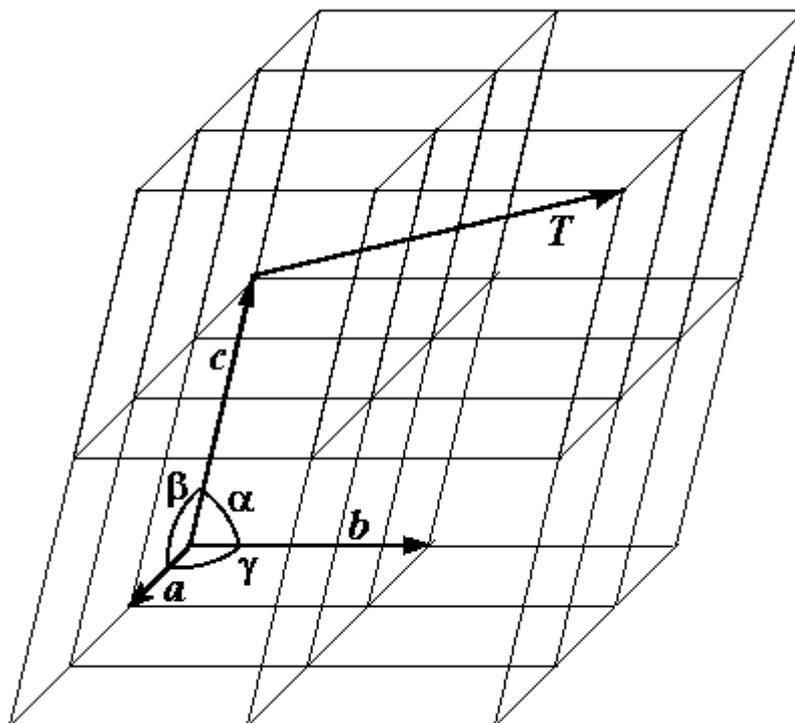


Рис. 7. Пространственная решетка. Векторы a , b и c образуют правостороннюю систему координатных осей. В общем случае у пространственных решеток $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Показан пример вектора T . Здесь $T = 3a + 2b + c$

Кристаллографические решетки классифицируются по наличию в них различных элементов симметрии. Симметрия кристалла состоит в возможности его совмещения с собой при поворотах, отражениях или параллельных переносах. Симметрия внешней формы (огранка) монокристалла определяется симметрией его кристаллической решетки. Кристаллу могут быть присущи несколько операций симметрии: поворот вокруг оси симметрии, зеркальное отражение, инверсионный поворот. Поворот кристалла на угол $\alpha = 2\pi/N$, который переводит любой элемент кристаллической решетки в эквивалентное состояние, определяет наличие оси симметрии. Поворотные оси характеризуются числом N , значение которого определяет порядок оси. В кристаллах возможны поворотные оси 1, 2, 3, 4, 6 порядков. Например, порядок 1 соответствует повороту на 2π . Все решетки допускают существование центра симметрии. При наличии такого элемента симметрии любая точка с радиус-вектором r будет иметь эквивалентную точку $-r$. Это инвертированная симметрия.

Операции по зеркальному отражению обозначаются буквой m или символом i , так как эта операция представляет собой инверсный поворот второго порядка. Инверсно-поворотные оси обозначаются цифрами, с чертой сверху, соответствующими порядку поворота (1, 2, 3, 4, 6). Кристалл может иметь плоскости симметрии, если одна из его половин зеркально отразится

на другой. Кристаллические решетки по наличию в них различных элементов симметрии классифицируются на семь типов или сингоний, определяющим моментом является повторяемость положений параллелепипедов элементарной ячейки. Сингонии по мере уменьшения элементов симметрии таковы: кубическая, гексагональная, тетрагональная, тригональная, ромбическая, моноклинная, триклинная. Например, кубическая сингония имеет четыре оси третьего порядка, расположенные параллельно объемной диагонали куба, а триклинная сингония имеет только оси первого порядка (поворотные или инверсионные).

По способу расположения узлов кристаллических решеток, обладающих трансляционной симметрией, различают 14 структур, которые называются решетками Браве. Количество ближайших атомов в решетке называется координационным числом. Для Si 4 ближайших атома образуют кубическую решетку, с ортогональной системой координат для векторов a , b , c .

Для обозначения узлов пространственной решетки, кристаллографических направлений и плоскостей используются так называемые “индексы Миллера”. Процедура их введения заключается в следующем. Вначале выбираются в качестве осей векторы элементарной ячейки (рис. 8) a , b , c с началом координат в каком-либо узле, затем определяются три отрезка, отсекаемые на осях и кратные периоду повторяемости вдоль каждой оси. Величины, обратные трем полученным числам, преобразуются в три целых числа той же пропорции. Полученные три числа (h , k , l) берутся в круглые скобки. В результате получают индексы Миллера для группы параллельных плоскостей. Направления, перпендикулярные соответствующим плоскостям, обозначаются тремя цифрами в квадратных скобках. Если какое либо из чисел оказывается отрицательным, то над этим числом ставится черта сверху.

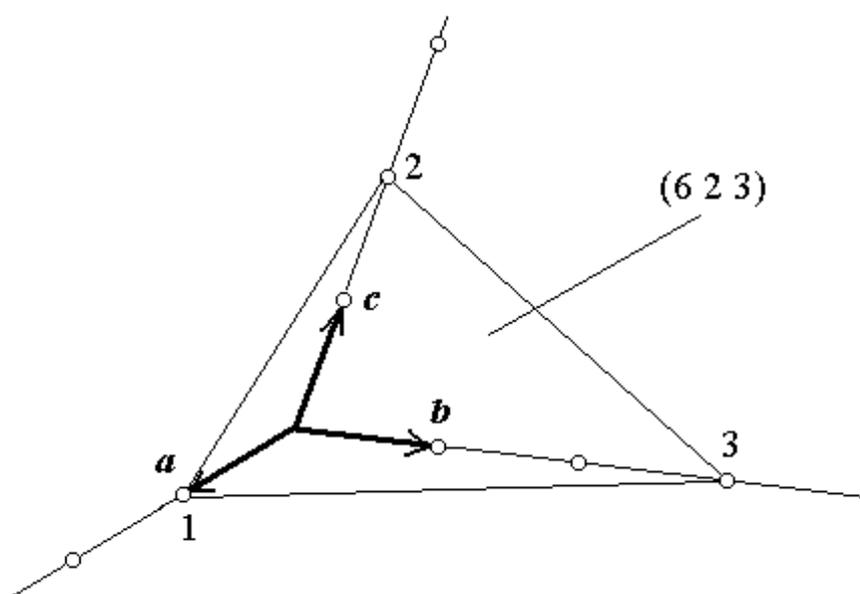


Рис. 8. Пояснение понятия индексов Миллера. $(a, b, c) \rightarrow (1/1, 1/3, 1/2) \times 6$ (минимальный общий знаменатель) \rightarrow воображаемая кристаллографическая плоскость $(6\ 2\ 3)$.