

INTERATOMIC
INTERACTION
AND ELECTRONIC
STRUCTURE OF SOLIDS

Yu. Kh. VEKILOV

*Interatomic interactions
and electronic structure
of solids are considered.*

Рассматриваются основные представления о межатомном взаимодействии в твердых телах и об их электронной структуре.

**МЕЖАТОМНОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Ю. Х. ВЕКИЛОВ

Московский государственный институт стали и сплавов

Современная наука в состоянии не только объяснить многие свойства твердых тел, но и указать пути их целенаправленного изменения. Это стало возможным благодаря расширению и углублению представлений о природе межатомного взаимодействия и электронного строения вещества. Квантовая теория твердого тела объяснила существование тел различной природы (диэлектриков, полупроводников, металлов) и показала, что физическая картина межатомного взаимодействия непосредственно связана с особенностями электронного строения вещества.

В основе всех типов межатомных связей лежит кулоновское взаимодействие электронов и ионов (или ядер), составляющих вещество, и межатомные связи различаются не природой взаимодействия, а характером движения атомов, валентных электронов, ионов (ядер). Традиционно в твердых телах выделяют ионную, ван-дер-ваальсову, ковалентную или валентную металлическую связи. Ионная связь характерна для диэлектриков или изоляторов, ковалентная — для полупроводников, металлическая — для хороших проводников электрического тока — металлов. Ни одна связь не встречается в чистом виде, и данное вещество относится к тому или другому типу по характеру преобладающей связи. Связь можно менять, изменяя состав объекта и внешние условия.

Представления об электронном строении вещества непрерывно обогащаются и совершенствуются. Теория уже вышла за рамки чистой науки и является необходимой потребностью практики. Ниже рассматриваются основные представления электронной теории, описывающие физическую картину межатомного взаимодействия в твердых телах. Наряду со ставшими уже традиционными излагаются и новые идеи. Теоретические выкладки практически не используются, методы теории не рассматриваются — это предмет отдельного обсуждения. Предполагается, что читатель знаком с такими понятиями, как электронные оболочки атомов, валентные электроны, уравнение Шрёдингера, импульс частицы и т.д.

ТИПЫ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ

Ионная связь

Ионная связь характерна для соединений, у которых один элемент является металлом, а другой близок к последней группе Периодической системы элементов, например для щелочно-галоидных соединений (NaCl , KBr , LiF) ионная связь представляет собой кулоновское взаимодействие разноименно заряженных ионов. Однако электростатические силы не в состоянии удержать систему в равновесии, поэтому ионная связь никогда не бывает “чистой”. При сближении ионов возникают силы отталкивания неэлектростатической природы. Это квантовомеханические силы, обусловленные принципом Паули.

Согласно этому фундаментальному принципу квантовой механики, два электрона с одинаково направленными спинами (спин – внутренняя квантовая степень свободы, собственный момент вращения частицы) не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии, то есть на одном и том же энергетическом уровне. Поэтому электронные оболочки атомов не могут проникать друг в друга, они отталкиваются. Общий характер зависимости энергии связи от межатомного расстояния для ионного типа связи показан на рис. 1. Такой вид энергии означает, что на больших расстояниях между атомами действуют силы притяжения, медленно стремящиеся к нулю при $r \rightarrow \infty$ (кулоновское притяжение разноименных ионов), а на достаточно близких рас-

стояниях превалируют силы отталкивания, быстро стремящиеся к бесконечности при $r \rightarrow 0$ (квантовомеханические силы, определяемые принципом Паули). r_0 определяет положение устойчивого равновесия и является постоянной решетки.

Ван-дер-ваальсова связь

Даже в тех атомах и молекулах, электрический дипольный момент которых равен нулю, будет существовать флюкутирующий дипольный момент, связанный с мгновенным положением электрона в атоме. Мгновенное электрическое поле, связанное с этим моментом, приведет к возникновению индуцированного дипольного момента в соседних атомах. В среднем взаимодействие дипольного момента исходного атома с индуцированными дипольными моментами соседних атомов приведет к притяжению между атомами, что выгодно энергетически, так как понижается энергия системы. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия убывает с расстоянием как $1/r^6$: случайно возникший дипольный момент \mathbf{p}_1 создает электрическое поле $\mathbf{E} \approx \mathbf{p}_1/r^3$. Это поле поляризует соседний атом, создавая диполь $\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E}$ (α – диэлектрическая восприимчивость). Энергия взаимодействия этих диполей равна потенциальной энергии диполя \mathbf{p}_2 в поле \mathbf{E} , $U = -(\mathbf{p}_2 \mathbf{E}) \sim 1/r^6$. Более строгий квантовомеханический расчет приводит к тому же результату.

Величина энергии связи для кристаллов с ван-дер-ваальсовым взаимодействием на один-два порядка меньше, чем у ионных, поэтому соответствующие вещества имеют низкую точку плавления и кипения. Ван-дер-ваальсова связь преобладает в благородных газах, кристаллизующихся при температурах порядка 10–100 К, в молекулярных кристаллах, которые построены не из отдельных атомов, а из молекул. Таковыми являются водород, в узлах решетки которого находятся молекулы H_2 , фуллерены – кристаллы, состоящие из молекул, содержащих шестьдесят атомов углерода (C_{60}), и др.

Ковалентная связь

Классический пример ковалентной связи – молекула водорода H_2 (два электрона и два протона), главную роль в образовании которой играют обменные силы. Это силы квантовомеханической природы. Возникают они из-за того же самого кулоновского взаимодействия электронов и принципа Паули, учитывающего корреляцию в движении электронов, обусловленную наличием спина. Уравнение Шредингера для молекулы водорода имеет два решения: симметричное относительно перестановки координат электронов (замена местами), соответствующее состоянию с антипараллельными спинами электронов и антисимметричное, когда спины параллельны. Энергия взаимодействия, соответствующая каждому из этих решений, показана на рис. 2, а. Устойчивое состояние молекулы получается только

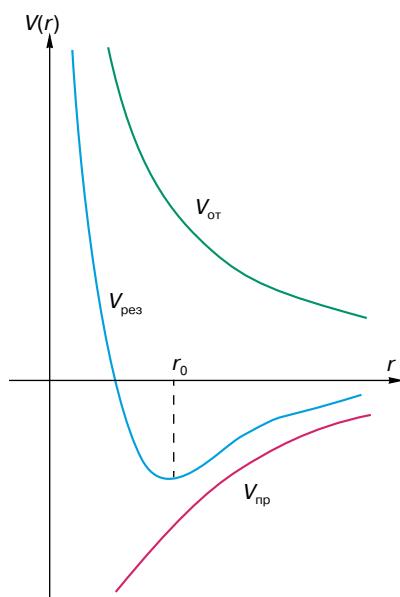


Рис. 1. Энергия связи ионного соединения. $V_{\text{pes}}(r)$ – результатирующая энергия связи, $V_{\text{от}}$ – энергия отталкивания, V_{np} – энергия притяжения, r_0 – равновесное межатомное расстояние, соответствующее минимуму энергии связи.

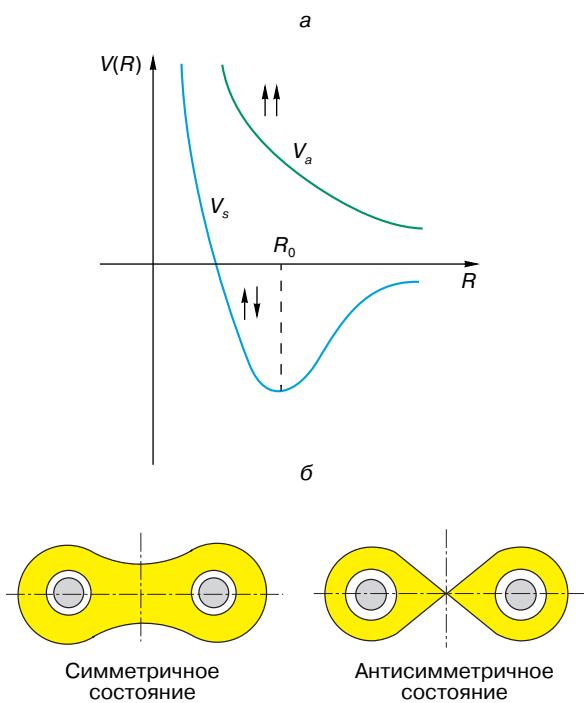


Рис. 2. а – энергия связи молекулы водорода для состояний с параллельными и антипараллельными спинами; б – распределение электронной плотности в молекуле водорода для состояний с антипараллельными и параллельными спинами.

для симметричного решения (связующее состояние). На рис. 2, б показано распределение плотности электронов в молекуле водорода. Плотность электронов в центре линии, соединяющей оба ядра в случае симметричного решения, наибольшая, а в случае антисимметричного обращается в нуль. Симметричное (связующее) состояние энергетически более выгодно, так как электроны одновременно взаимодействуют с обоими ядрами и за счет этого понижается энергия системы.

Для состояния, когда спины антипараллельны, происходит взаимная компенсация спинов внешних валентных электронов. Таким образом, при образовании молекулы электроны во внешних оболочках атомов перестраиваются так, что валентности атомов насыщаются, так как насыщение валентностей состоит во внешней компенсации спинов валентных электронов, поэтому химическую валентность следует определять числом электронов внешней оболочки с нескомпенсированным спином. По этой причине благородные газы не могут образовывать ковалентных кристаллов – обмена электронов с другими атомами нет, так как электронные оболочки заполнены полностью.

Классическим примером ковалентных кристаллов являются полупроводники алмаз, кремний, германий. У углерода есть два электрона в s -состоянии,

два в p -состоянии. При сближении атомов электронные оболочки перестраиваются так, что все четыре электрона становятся неспаренными. Распределение электронной плотности оказывается сильно неоднородным, направленным и обладает тетраэдрической симметрией, характерной для структуры данных кристаллов. В полупроводниковых соединениях элементов III и V групп, а также II и VI групп Периодической системы, таких, как GaAs, ZnS, межатомная связь представляет уже смесь ковалентной и ионной составляющих.

Металлическая связь

В металлах много свободных электронов. Электроны могут перемещаться с одного атома на другой. Связь между атомами кристалла становится коллективизированной. Поэтому в простейшем случае металлическую связь можно рассматривать или как предел ковалентной связи, или как предел ионной (например, металлический натрий можно представить как $\text{Na}^+ + \text{e}^-$). При всей искусственностии такого подхода в этом есть что-то полезное. Рис. 3 демонстрирует распределение плотности

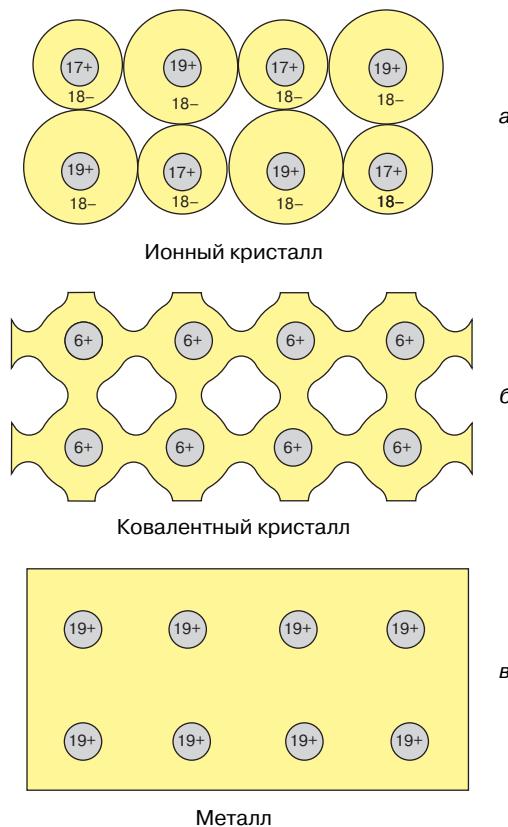


Рис. 3. Схематическое двухмерное изображение распределения электронного заряда в твердых телах: а – ионный кристалл, б – ковалентный кристалл, в – металл.

электронного заряда в кристаллах с различным типом связи и переход от ковалентной связи к металлической.

С самого начала своего развития теория металлов основывалась на простейшей модели, в которой электроны проводимости рассматривались как идеальный газ свободных частиц. Первые работы, в которых электронный газ в металле описывался с помощью классической статистики, не смогли объяснить все свойства металлов. Однако положенная в их основу модель была настолько удачной, что дополнение ее принципом Паули привело к удивительно хорошему объяснению экспериментально наблюдаемых свойств, таких, как электропроводность, теплопроводность металлов и др. Успех модели свободных электронов был парадоксальным, поскольку в металле электроны движутся в поле сильного ионного кристаллического (периодического) потенциала. Учет периодичности действующего на электроны в кристалле ионного потенциала позволил показать, что их энергетический спектр имеет зонную структуру, а энергия электронов является функцией импульса (точнее, квазимпульса — этим подчеркивается, что электрон движется в кристалле). Рассмотрим подробнее эти представления.

СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛЕ

При абсолютном нуле движение электронов не прекращается. В силу принципа Паули электроны заполняют все состояния с импульсом, меньшим граничного \mathbf{p}_F , названного импульсом Ферми. Кинетическая энергия электрона, соответствующая данному импульсу, $E_F = \mathbf{p}_F^2/2m$, называется энергией Ферми. Граничная энергия и импульс, отделяющие занятые состояния от незанятых, в силу принципа Паули растут с числом частиц.

С повышением температуры небольшое число электронов будет переходить из состояний с $\mathbf{p} < \mathbf{p}_F$ в состояния с $\mathbf{p} > \mathbf{p}_F$. Резкая граница в импульсном пространстве, отделяющая занятые состояния от незанятых, будет расплываться. Возбуждение электронного газа будет характеризоваться появлением электронов с $\mathbf{p} > \mathbf{p}_F$ и свободных состояний (дырок) с импульсом $\mathbf{p} < \mathbf{p}_F$ (удаление заряда эквивалентно появлению заряда противоположного знака). На рис. 4 показано распределение электронов по энергии при $T = 0$ (рис. 4, а) и $T \neq 0$ (рис. 4, б). Функция распределения, называемая функцией Ферми, при абсолютном нуле $T = 0$ К представляет собой резкую ступеньку, все электроны находятся внутри сферы в пространстве импульсов радиуса \mathbf{p}_F (рис. 4, в). Поверхность, отделяющая занятые состояния от свободных, называется поверхностью Ферми. В модели свободных (не взаимодействующих с кристаллической решеткой и друг с другом) электронов это сфера (рис. 4, в). Уровень Ферми и поверхность Ферми — реальные физические величины, которые могут быть измерены экспериментально. Это важ-

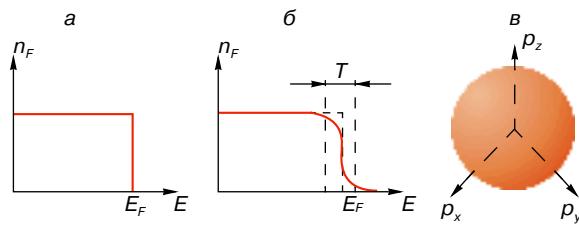


Рис. 4. Функция распределения электронов по энергии (функция Ферми): а — при $T=0$ К ступенька, состояния с $E < E_F$ заняты; б — при $T \neq 0$ К состояния вблизи E_F частично заполнены; в — сфера в пространстве импульсов радиуса \mathbf{p}_F — сфера Ферми.

ные понятия, так как многие свойства металлов определяются поведением электронов вблизи поверхности Ферми.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ

Электроны в атоме имеют определенные дискретные значения (уровни) энергии. При сближении атомов друг с другом и при образовании кристалла у электронов появляется возможность обмениваться местами, проходить через потенциальные барьеры. В результате таких переходов одинаковые уровни энергии расщепляются, причем разность соседних уровней энергии определяется энергией взаимодействия атомов друг с другом. Число атомов в одном кубическом сантиметре кристалла $N \sim 10^{22}$. Каждый атомный уровень расщепляется на N уровней, расстояния между которыми тем меньше, чем больше N . В пределе $N \rightarrow \infty$ они сливаются, образуя зоны разрешенных значений энергии, ширина которых тем больше, чем больше взаимодействие между соседними атомами. На каждый уровень в зоне в соответствии с принципом Паули можно поместить два электрона с противоположными спинами, а всего в зону — $2N$ электронов. Зонное состояние электрона похоже и на состояние свободного электрона в атоме, и на состояние свободного электрона, поскольку он может перемещаться от атома к атому.

Таким образом, состояние электрона в кристалле будет описываться заданием номера зоны, которой он принадлежит, и квазимпульсом, определяющим его энергию в зоне. Выше уже отмечалось, что понятие квазимпульса является важным и подчеркивает его отличие в твердом теле от импульса свободной частицы. Так как квазимпульс — вектор, удобно говорить о пространстве квазимпульсов, или p -пространстве (как для свободных электронов). Если зона заполнена электронами, то это означает, что в p -пространстве данной зоны все места заняты электронами: в каждой точке пространства по два электрона. Если зона заполнена частично, то в p -пространстве есть свободные от электронов области. Поверхность равных энергий, отделяющая

занятые состояния от свободных, и есть поверхность Ферми.

Электроны могут изменять свой квазимпульс, если им есть куда перемещаться в p -пространстве. Если же все p -пространство занято электронами, то подобный процесс невозможен – принцип Паули это запрещает. Поэтому кристаллы, у которых есть частично заполненные зоны, должны проводить электрический ток – это металлы. Металлическое состояние возникает и тогда, когда перекрываются заполненные и пустые зоны.

Кристаллы, у которых есть только полностью заполненные и полностью пустые зоны, являются изоляторами, или диэлектриками. Те из изоляторов, у которых при тепловом возбуждении заметное число электронов попадает в пустую зону, называются полупроводниками и могут проводить ток при конечных температурах. Возможна ситуация, когда при абсолютном нуле зоны незначительно перекрываются. Такого рода объекты называются полуметаллами (например, висмут, олово) и ведут себя при низких температурах как металлы, а при высоких как полупроводники. У полуметаллов объем, охватываемый поверхностью Ферми, мал по сравнению с объемом ячейки p -пространства, доступным для электронов.

У бесщелевых полупроводников, у которых расстояние между заполненной и пустой зонами равно нулю, поверхность Ферми – линия или точка. У изоляторов площадь поверхности Ферми равна нулю – ее просто нет.

Энергия электрона в кристалле уже не квадратичная функция импульса, как для свободных электронов. Вследствие периодических сил, действующих на каждый электрон со стороны ионов, она сложным образом зависит от квазимпульса. Поэтому поверхность Ферми уже не сфера, как для свободного электронного газа. У легкого натрия это деформированная сфера. Для более тяжелых металлов она принимает более причудливую форму. Для переходных металлов, у которых в формировании связи участвуют и внутренние, d -электронные, оболочки атомов (переходные металлы), поверхность Ферми представляет собой монстр, который довольно трудно экспериментально восстановить и изобразить. В качестве примера на рис. 5 показаны поверхности Ферми ряда элементов.

Возбуждение электронной системы кристалла (например, при приложении электрического поля) всегда связано с появлением элементарных возбуждений. В простейшем случае это означает, что один из электронов приобретает энергию и, следовательно, переходит в какую-либо точку p -пространства, свободную от электрона. Для этого в металле электрону необязательно переходить в пустую зону: оставаясь в той же зоне, он может увеличить свою энергию. При этом в ранее занятой точке p -пространства появится свободное место – дырка. Дырка

ведет себя как положительно заряженная частица, то есть как античастица по отношению к электрону. Это естественно, поскольку, когда все электроны под воздействием поля двигаются направо, дырка, оставаясь на том же месте, перемещается относительно электронного фона налево. Частицы и дырки возникают при таком описании как элементарные возбуждения электронной подсистемы и возникают всегда парами. В строгой теории их называют квазичастицами, подчеркивая, таким образом, отличие от свободных частиц.

Слово “дырка” имеет еще один смысл. Из-за особенностей закона дисперсии – зависимости энергии от импульса в кристалле – в энергетической зоне в основном состоянии могут существовать свободные от электронов состояния, имеющие ту же энергию, что и занятые. Электроны, попавшие на свободные места в зоне, ведут себя уже как дырки, то есть как положительно заряженные частицы. Поверхность Ферми для этих состояний будет дырочной. В общем случае поверхность Ферми может иметь и электронные и дырочные участки (карманы).

В физике металлов форма поверхности Ферми играет важную роль. Она определяет кинетические (электропроводность, термо-ЭДС и т.д.), оптические, равновесные термодинамические свойства металлов. Изменение формы поверхности Ферми, нарушение ее связности (так называемые электронные топологические переходы) могут привести к существенному изменению свойств. Поэтому на изучение поверхности Ферми металлов, их сплавов и интерметаллических соединений тратится много экспериментальных и теоретических усилий.

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ И ПЕРЕХОДЫ МЕТАЛЛ-ИЗОЛЯТОР

В рамках зонной картины любой переход металл-изолятор, осуществляющийся при нулевой температуре в кристаллическом веществе, должен быть переходом от состояния, когда энергетические полосы перекрываются, к состояниям, когда перекрытия нет, и соответственно наоборот. Полупроводники алмаз, кремний, германий под давлением переходят в металл, поскольку исчезает энергетический зазор между заполненной валентной и пустой зонами. При этом меняются межатомная связь и кристаллическая структура. Структура алмаза с тетраэдрической координацией межатомных связей (координационное число – это число ближайших соседей атома, и в решетке алмаза оно равно четырем) переходит в структуру металлического олова с большим координационным числом. Ковалентная связь, которую можно представить в виде электронных мостиков, соединяющих атомы в структуре алмаза, становится металлической, ненаправленной.

Однако можно привести примеры, которые не укладываются в рамки зонной теории. Так, окись никеля, являющаяся прозрачным неметаллом, согласно

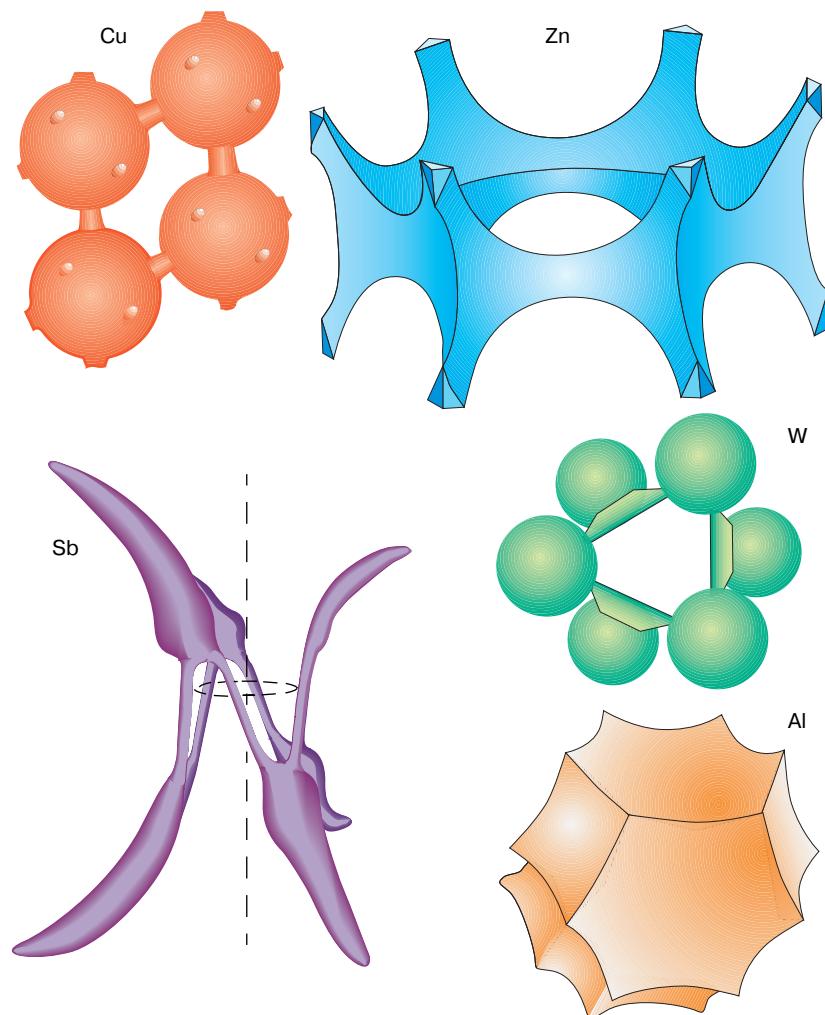


Рис. 5. Примеры поверхностей Ферми некоторых металлов.

зонным расчетам, должна иметь металлическую проводимость. Чтобы объяснить это противоречие, нужно учесть взаимодействие между электронами, то есть выйти за рамки представлений обычной зонной теории, в которой рассматривается движение электрона в поле ионов в кристалле. В качестве примера рассмотрим одномерную кристаллическую цепочку атомов водорода. При большом периоде решетки, то есть при большом расстоянии между атомами, всем электронам выгоднее находиться на узлах решетки, пока потенциальная энергия взаимного электростатического (кулоновского) взаимодействия отталкивания электронов больше их кинетической энергии. При уменьшении межатомного расстояния и соответственно при увеличении плотности электронов будет увеличиваться их кинетическая энергия, а их взаимное кулоновское отталкивание вследствие эффектов экранирова-

ния — ослабляться, и при некотором критическом расстоянии система приобретает свойства металла. Этот переход называется переходом Мотта. Уже в такой упрощенной модели видно, что переход Мотта вероятен в узкозонных системах — так называемых сильно коррелированных системах. Это окислы, соединения редкоземельных элементов, соединения, являющиеся высокотемпературными сверхпроводниками. Теория перехода Мотта сложна и до настоящего времени является предметом научных дискуссий.

Существуют и другие переходы металл—диэлектрик, не описываемые зонной теорией. Например, переход Андерсона, обусловленный нарушением периодичности кристаллической решетки, и другие, рассмотрение которых выходит за рамки данной статьи.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

Электронная теория твердого тела в настоящее время становится необходимой потребностью практики. Ее достижения в области создания новых полупроводниковых материалов, магнитных, сверхпроводящих, конструкционных и жаропрочных соединений и сплавов достаточно впечатляющие. Важными характеристиками для решения этих задач являются такие свойства, как энергия основного состояния, энергия связи, распределение электронной плотности. Последняя характеристика, как уже отмечалось выше, дает наглядную картину межатомной связи, по которой можно судить об особенностях физических свойств (например, металлический сплав с сильно неоднородным распределением плотности заряда и соответственно с большой ковалентной составляющей в связи должен быть более хрупким). Расчет энергии основного состояния, энергии связи и распределения плотности электронного заряда представляет сложную задачу квантовомеханического описания коллектива более чем 10^{22} см^{-3} заряженных взаимодействующих частиц. Пренебрегая движением ядер, поскольку они на три порядка тяжелее электронов, можно свести многоэлектронную задачу к задаче о движении одного электрона в эффективном поле ядер и других электронов. Дальнейшее уже представляет в принципе решаемую квантовомеханическую задачу, но требует трудоемких вычислений с применением современной вычислительной техники. Именно таким путем был теоретически предсказан ряд жаропрочных сплавов и интерметаллических соединений на основе никеля, кобальта, титана, рутения, впоследствии полученных на практике. В настоящее время подобные исследования ведутся с неупорядоченными сплавами — объектами с нарушенным правильным расположением атомов в кристаллической решетке.

Другой интересный пример — фуллерены, объекты с малой энергией связи (ван-дер-ваальсова связь), очень непрочные. Интеркалирование (внедрение) в гранецентрированную решетку этого объекта атомов калия резко меняет связь. Возникает ковалентная и даже металлическая составляющие в межатомной связи: появляется узкая, наполовину заполненная электронами зона. Более того, данный объект является сверхпроводником с температурой сверхпроводящего перехода, которая может достичь 40 К!

Здесь, пожалуй, следует остановиться, поскольку тема применения достижений электронной теории вещества практически неисчерпаема. Надо только помнить о границах и возможностях применимости различных ее приближений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ашкрофт М., Мермин Н. Физика твердого тела: В 2 т. М.: Мир, 1977.
2. Каганов М.И., Лифшиц И.М. Квазичастицы. М.: Наука, 1989.
3. Кир Б.Х. Перспективные металлы // В мире науки. 1986. Т. 12. С. 99.
4. Cohen M.L. Predicting New Solids and Superconductors // Science. 1986. V. 234. P. 549.
5. Paxton T. Alloys by Design // Phys. World. 1982. № 11. P. 35.
6. Cohen M.L. The Fermi Atomic Pseudopotential // Amer. J. Phys. 1984. № 52(8). P. 695. (Amer. Assoc. Phys. Teachers).

* * *

Юрий Хоренович Векилов, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической физики Московского государственного института стали и сплавов. Область научных интересов: теория твердого тела, электронная теория неупорядоченных сплавов, квазикристаллы. Автор более 150 научных статей и научного открытия.