

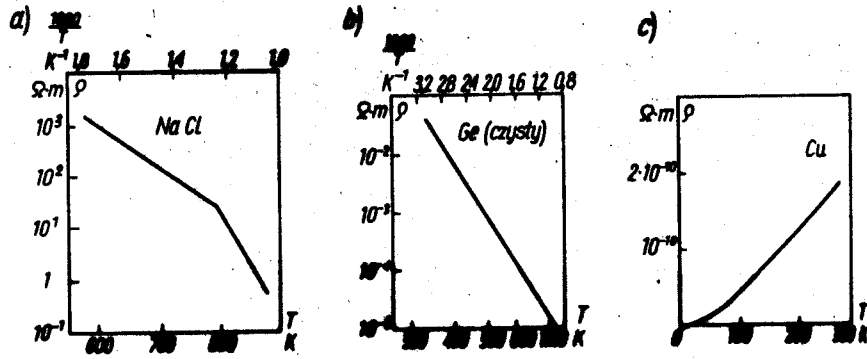
Wykład 6

Ciało stałe.

1. Własności ciał stałych

Jednym z ogólnie przyjętych kryteriów podziału ciał stałych jest wartość ich oporności właściwej. Ciała stałe dla których oporność właściwa jest mniejsza od $10^8 \Omega m$ nazywa się metalami. Te dla których oporność właściwa jest większa od $10^4 \Omega m$ – izolatorami. Ciała stałe dla których oporność właściwa mieści się w zakresie środkowym między wartościami przyjętymi dla metali i izolatorów nazywa się półprzewodnikami.

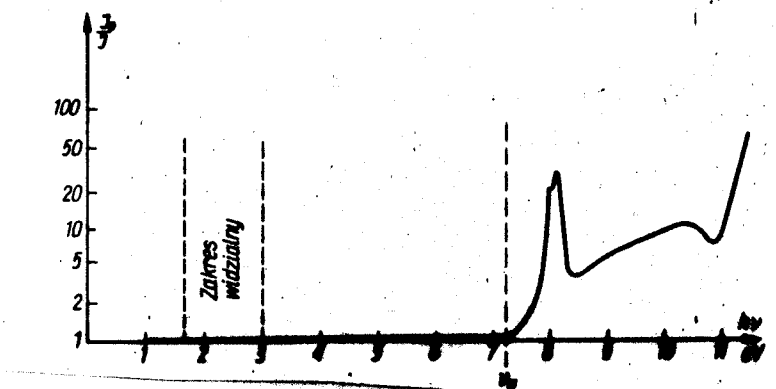
Jeśli zastosować jako kryterium podziału zależność oporności ciał stałych od temperatury, wówczas półprzewodniki i izolatory mogłyby stanowić jedną klasę materiałów a metale drugą. Dla tych pierwszych bowiem oporność maleje ze wzrostem temperatury a dla drugich – rośnie. Ilustrują to rys. 1a, 1b i 1c, na których przedstawiono zależność oporności właściwej od temperatury dla NaCl (izolator), Ge (półprzewodnik) i Cu (metal).



Rys.1. Zależność oporu elektrycznego od temperatury a) dla NaCl, b) dla czystego germanu, c) czystej miedzi.

Również oddziaływanie ze światłem jest podobne dla półprzewodników i izolatorów, różne od oddziaływania z metalem. Oświetlając półprzewodnik lub izolator światłem monochromatycznym o regulowanej częstotliwości, obserwujemy tzw. próg absorpcji. Jest to wartość energii fotonów powyżej której występuje absorpcja światła w materiale. Zależność absorpcji od częstotliwości fotonów dla NaCl została przedstawiona na rys.2. Jak widać, dopiero fotony o energii większej od 7eV (nadfiolet) są absorbowane. Dla metali nie obserwuje się progu absorpcji.

Opisane powyżej różnice we własnościach elektrycznych i optycznych półprzewodników i izolatorów w porównaniu z metalami doskonale tłumaczy teoria pasmowa ciał stałych.



Rys.2. Zależność absorpcji promieniowania w kryształach NaCl od energii fotonów.

2. Symetria kryształu.

Ciała stałe dzielimy na bezpostaciowe i krystaliczne. Ciałami bezpostaciowymi są np. szkło, stwardniała smoła czy żywica. Do ciał krystalicznych zalicza się ogromną większość nieorganicznych ciał stałych. Atomy ciał bezpostaciowych są rozmieszczone w przestrzeni chaotycznie, podobnie jak w cieczach, z tą różnicą, że położenia ich nie zmieniają się. Natomiast atomy kryształu ustawione są w regularny, powtarzający się w przestrzeni, symetryczny sposób. Mówimy, że tworzą one tzw. sieć krystaliczną – sieć w której węzłach znajdują się atomy. Symetria rozmieszczenia atomów prowadzi często do symetrii powierzchni ograniczającej makroskopowe ciała krystaliczne. Symetria ta przejawia się tylko wtedy, gdy przejście ze stanu ciekłego do stanu stałego zachodzi w szczególnie dobrych warunkach. W innych przypadkach obserwuje się struktury polikrystaliczne.

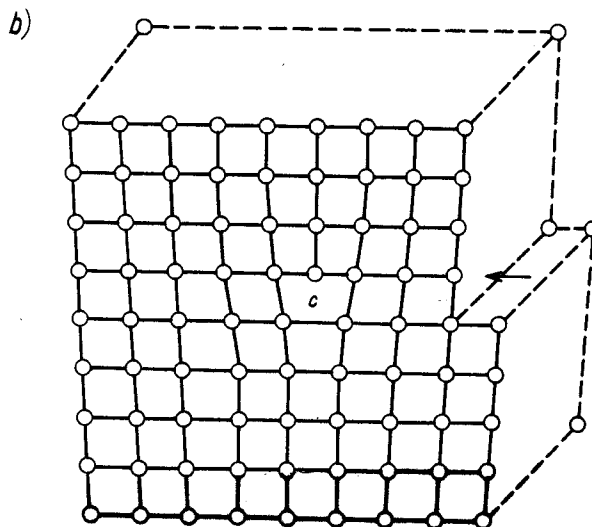
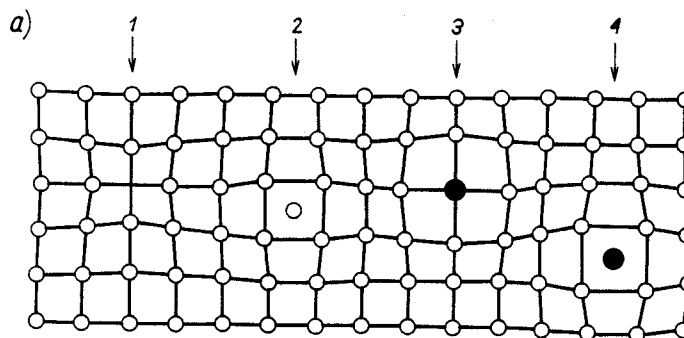
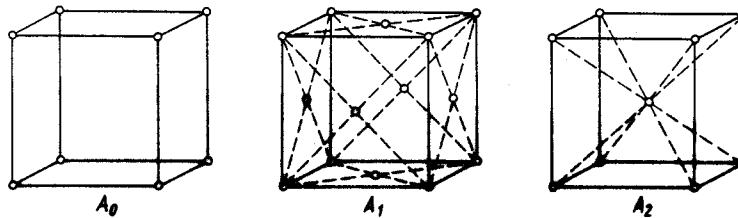
Skupimy się obecnie na ciałach krystalicznych. Ze względu na uporządkowany układ atomów w ciele krystalicznym, wprowadzono pojęcie komórki elementarnej, czyli najmniejszego trójwymiarowego obiektu, który poprzez przesunięcie w przestrzeni trójwymiarowej może odtworzyć całą sieć krystaliczną. Różne typy komórek elementarnych charakteryzują różne układy krystalograficzne. W tabeli I przedstawiono podstawowe typy układów krystalograficznych obserwowanych w ciele stałym oraz poniżej tabeli – komórki elementarne sieci regularnej: A_0 – prostej, A_1 – płasko centrowanej i A_2 – przestrzennie centrowanej.

W układzie regularnym krystalizuje ok. 90% zbadanych substancji, w tym znaczna część metali, tlenków, siarczków i halogenków. Z regularną komórką elementarną jest związana izotropia niektórych własności fizycznych kryształów.

W rzeczywistości nie istnieje idealna struktura krystaliczna. W rzeczywistych kryształach istnieje szereg defektów, takich jak luki węzłowe, atomy międzywęzłowe, obce atomy czy dyslokacje (patrz rys.3.) które zaburzają idealny porządek w kryształach. Ponadto atomy nie pozostają nieruchome w swoich położeniach węzłowych. Jak wiadomo drgają one wokół tych położeni. Te drgania, zwane fononami, są odpowiedzialne m.in. za rozpraszanie elektronów w ciele stałym w wyższych temperaturach.

Tabela I

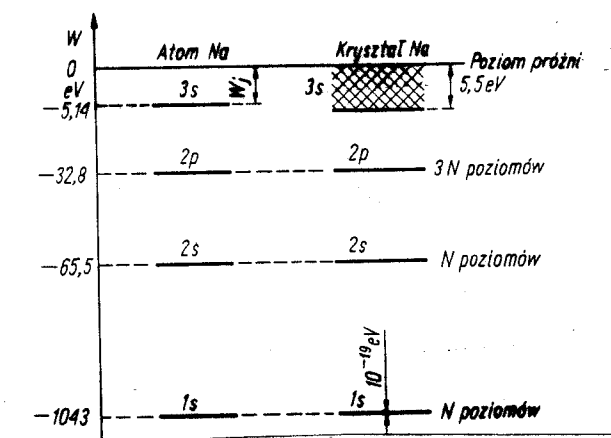
Lp.	Nazwa układu	Elementy symetrii	Kształt komórki elementarnej
1	Trójskośny	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Równoległoscian ukośnokątny
2	Jednoskośny	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$	Graniastosłup o podstawie w kształcie równoległoboku ukośnokątnego
3	Rombowy	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Prostopadłościan
4	Tetragonalny	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Prostopadłościan o podstawie kwadratowej
5	Regularny	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Sześcian
6	Trygonalny	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboedr
7	Heksagonalny	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Graniastosłup o podstawie rombowej



Rys.3. Defekty sieci krystalicznej a) punktowe: 1-luka, 2- atom międzywęzłowy, 3- atom obcy w położeniu węzłowym, 4- atom obcy międzywęzłowy; b) dyslokacja krawędziowa

3. Wiązania w ciele stałym

W przypadku izolowanego atomu wieloelektronowego dozwolone poziomy energetyczne są wypełniane elektronami zgodnie z zakazem Pauliego. Zgodnie z tym zakazem, jeden stan kwantowy opisany czwórką liczb kwantowych n (główna), l (orbitalna), m_l (magnetyczna) i m_s (spinowa) może być obsadzony tylko przez jeden elektron. Na rys.4a przedstawiono przykładowo poziomy energetyczne w atomie Na. Ciało stałe składa się z ogromnej liczby atomów znajdujących się w bliskim sąsiedztwie. Np. w metalu na jeden centymetr sześcienny przypada ok. 10^{23} atomów. W związku z tym poziomy energetyczne elektronów walencyjnych wyglądają inaczej niż w izolowanym atomie. Rozszczepiają się one w pasma dozwolonych energii, tak jak to pokazano dla kryształu Na na rys.4b.



Rys.4 a) Struktura energetyczna w izolowanym atomie sodu i b) – w kryształ sodu

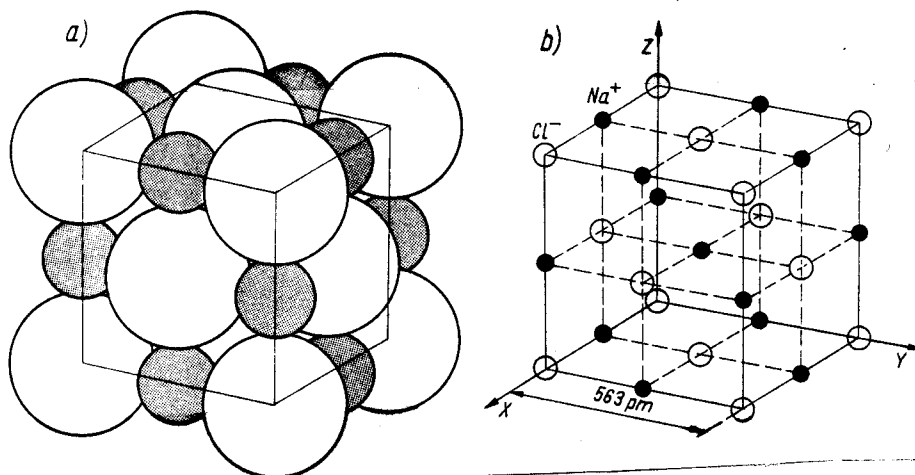
Jak wynika z rys.4. struktura energetyczna elektronów walencyjnych w kryształ jest inna niż w izolowanym atomie. Tymczasem to właśnie oddziaływanie elektrostatyczne elektronów walencyjnych z rdzeniami atomowymi jest odpowiedzialne za właściwości ciała stałego. W zależności od rozkładu elektronów walencyjnych rozróżnia się następujące rodzaje wiązań w ciele stałym:

- jonowe, występujące między atomami różniącymi się znacznie elektroujemnością. Elektroujemność jest to zdolność atomu do przyciągania elektronów. W układzie okresowym pierwiastków przyjmuje się, że elektroujemność rośnie w miarę przesuwania się od I do VII grupy tego układu. Największą elektroujemność wykazują fluor i tlen a najmniejszą – metale alkaliczne. Wiązanie jonowe nazywane jest wiązaniem heteropolarnym
- kowalencyjne, występuje między atomami tego samego pierwiastka; zwane jest również wiązaniem homopolarnym;
- metaliczne, występuje w metalach i ich stopach;
- van der Waalsa, występuje w ciałach stałych które można traktować jak zbudowane z cząsteczek a nie pojedynczych atomów, jak np. stały H_2 .

Ad.a) Zanim omówione zostaną wiązania jonowe w ciele stałym omówione zostanie wiązanie jonowe w cząsteczce na przykładzie cząsteczki soli kuchennej NaCl. Atom sodu ma 11 elektronów. Konfiguracja elektronowa Na jest następująca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Ostatni elektron w stanie $3s^1$ jest słabo związany z rdzeniem atomowym. Atom chloru z 17 elektronami ma konfigurację elektronową $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Ma więc 7 elektronów walencyjnych i do wypełnienia podpowłoki 3p. brakuje mu 1 elektronu. Cząsteczka NaCl powstaje wskutek przeniesienia elektronu walencyjnego z Na do Cl. W ten sposób powstaje jon dodatni Na^+ oraz jon ujemny Cl^- . Między dwoma jonami różnoimiennymi występuje silne oddziaływanie elektrostatyczne przyciągające. W kryształach jonowych występują tak jak w

cząsteczce NaCl jony dodatnie i ujemne. Są one tak ułożone, że siły przyciągania między jonami różnoimiennymi przeważają nad siłami odpychania występującymi między jonami jednoimiennymi. Na rys. 5 przedstawiono model uproszczony kryształu NaCl.

W kryształach jonowych elektrony są mocno związane z macierzystymi jonami, dlatego nie mogą przemieszczać się pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego i są dielektrykami.



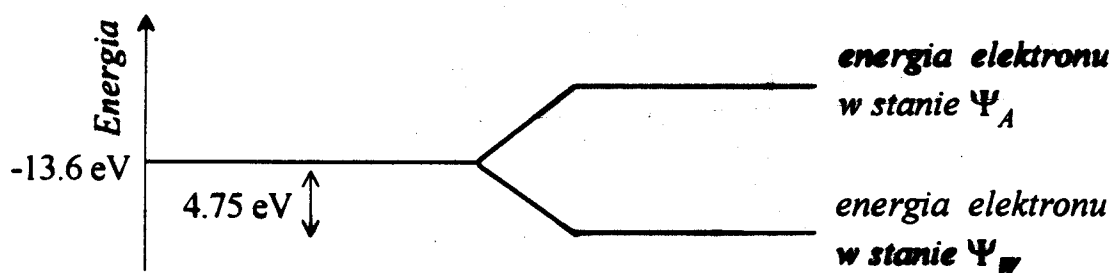
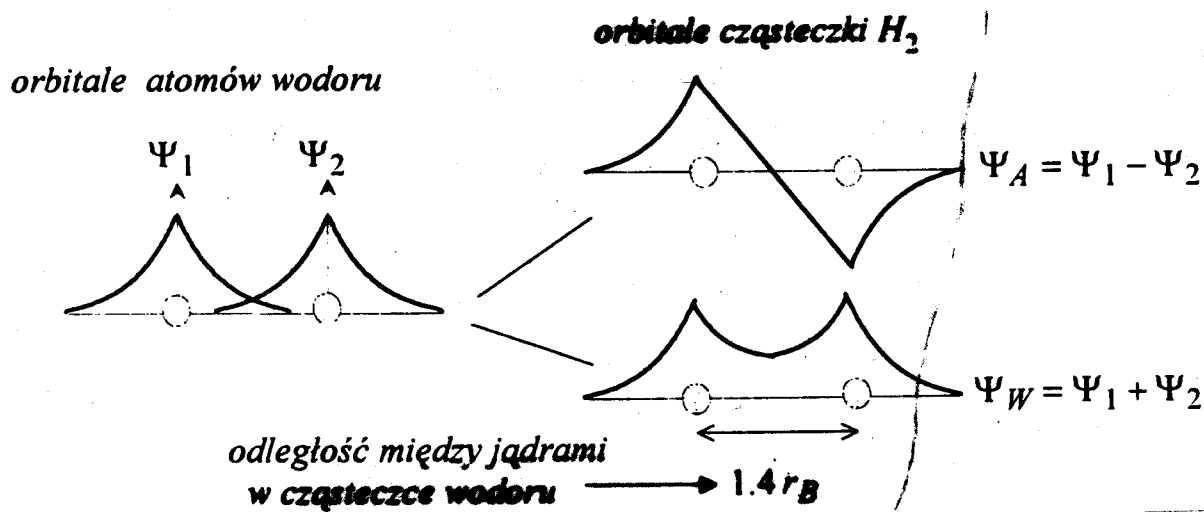
Rys.5 Uproszczony model soli kuchennej

Ad b) Zanim omówimy kryształy kowalencyjne najpierw opiszemy wiązanie kowalencyjne w cząsteczce H_2 . Bliskość dwóch atomów wodoru powoduje, że stan $1s$ izolowanego atomu wodoru rozszczepia się na dwa poziomy: tzw. orbital wiązający i antywiązący, tak jak to przedstawiono na rys.6.

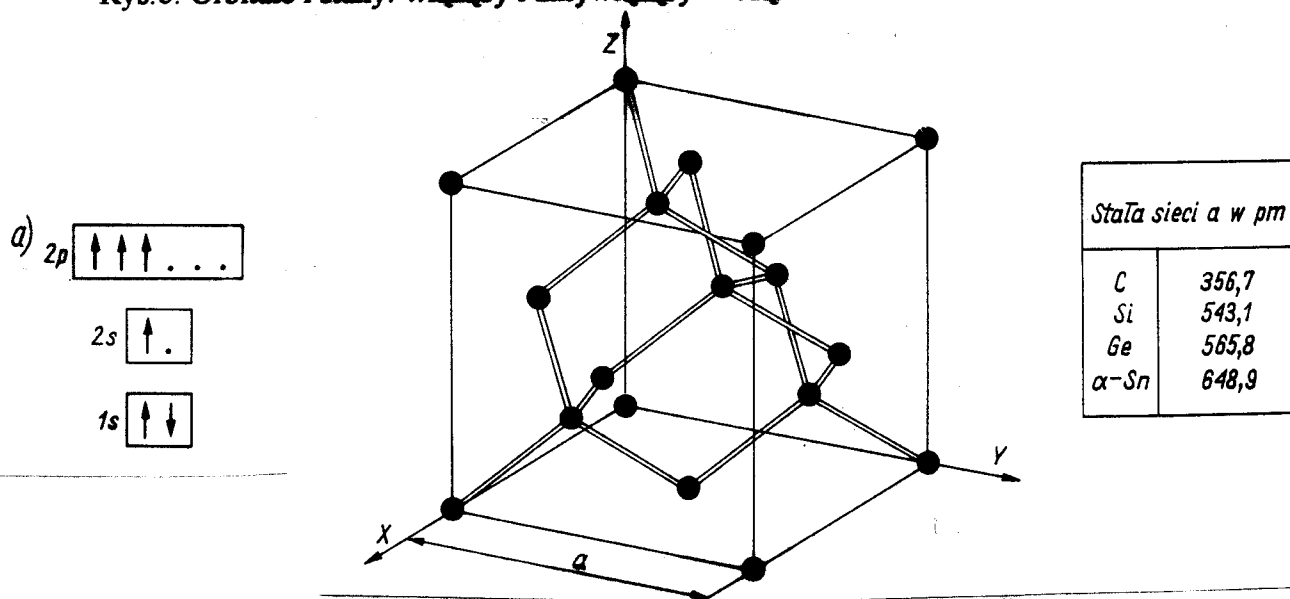
Stan wiązający jest stanem w którym największe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest w obszarze między atomami. Można więc powiedzieć, że elektrony pochodzące od obydwu wyjściowych atomów w cząsteczce H_2 są „uwspólnione” i należą jednocześnie do obydwu atomów.

Typowymi kryształami o wiązaniu kowalencyjnym są węgiel, krzem i german. Są to trzy pierwsze pierwiastki z IV grupy układu okresowego pierwiastków. Wszystkie te pierwiastki krystalizują w strukturze diamentu. Aby zapoznać się z tą strukturą rozważmy najpierw izolowany atom węgla. Konfigurację elektronową atomu węgla przedstawia rys.7a. Stan $2p$ zapełnia się mimo że stan $2s$ nie jest jeszcze całkowicie zapełniony. W związku z tym atom węgla ma 4 elektrony walencyjne, $2s^1$ i $2p^3$, zamiast 2 elektronów w stanie $2p^2$. Dlatego też węgiel zwykle zachowuje się jak pierwiastek 4-wartościowy. Diament* – kryształ złożony z atomów węgla jest więc zbudowany w ten sposób, że każdy atom węgla ma cztery elektrony walencyjne wspólne ze swoim sąsiadem – tworzy wiązanie kowalencyjne. Na rys. 7b przedstawiono komórkę elementarną diamentu. Struktura diamentu wykazuje symetrię tetraedryczną. Przedstawioną na rys.7b strukturę można traktować jako składającą się z 2 sieci regularnych przesuniętych względem siebie wzdłuż przekątnej sześcianu o $\frac{1}{4}$ jej długości.

*Oprócz diamentu istnieje jeszcze jak wiadomo odmiana alotropowa węgla – grafit. Struktura grafitu różni się od struktury diamentu sposobem ułożenia atomów. Kryształy grafitu zbudowane są z płaskich warstw, w których wiązania mają charakter częściowo kowalencyjny a częściowo metaliczny.



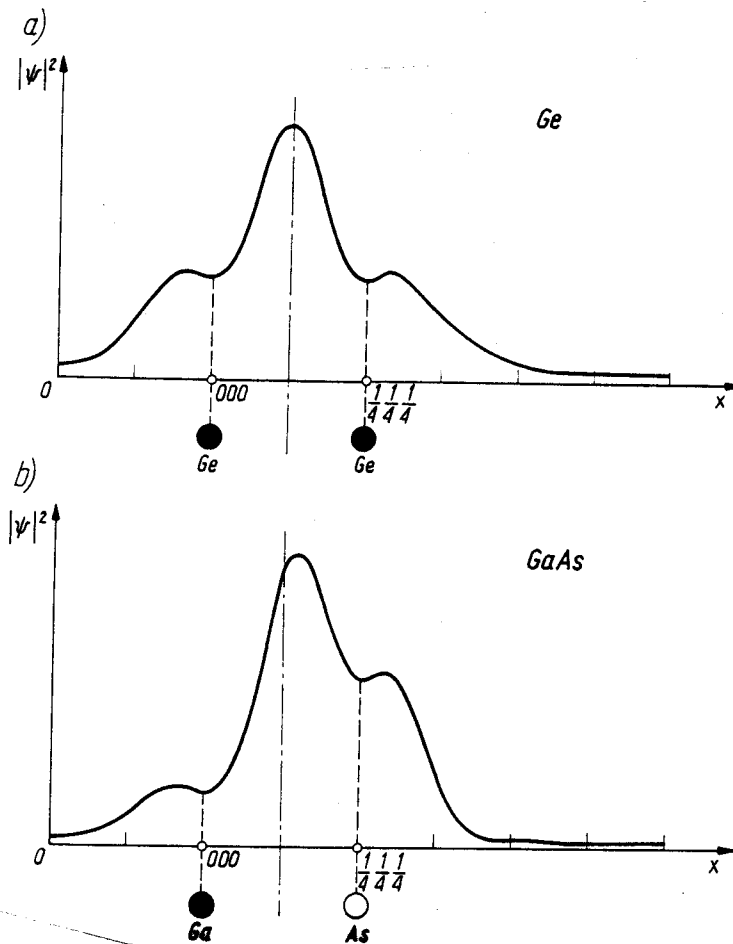
Rys.6. Orbitale i stany: wiążący i antywiązący w cząsteczce wodoru.



Rys.7. a) konfiguracja elektronów walencyjnych w C b) komórka elementarna diamentu

W związku z tym, że największe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w kryształach kowalencyjnych jest w obszarze między atomami, wiązania te mają charakter kierunkowy. Ponadto ze względu na brak swobodnych elektronów kryształy te w niskich temperaturach są izolatorami. Wzrost ich przewodnictwa można wywołać podnosząc ich temperaturę lub oświetlając je światłem o odpowiedniej energii fotonów.

W rzeczywistych kryształach mamy do czynienia z wiązaniami mieszanymi: jednocześnie jonowymi i kowalencyjnymi. Wiązanie takie nazywa się spolaryzowanym. Dla porównania na rys. 8 przedstawiono prawdopodobieństwo znalezienia elektronów wzdłuż przekątnej sześcianu komórki elementarnej w Ge, który charakteryzuje się wiązaniem czysto kowalencyjnym oraz w GaAs, który charakteryzuje się wiązaniem spolaryzowanym. Arsen ma 5 elektronów walencyjnych zaś gal tylko trzy. Dlatego prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest większe w pobliżu atomów As. Arsenek galu krystalizuje w strukturze blendy cynkowej. Jest to struktura typu diamentu ale w tej strukturze jedna podsieć składa się z atomów Ga a druga – przesunięta o $\frac{1}{4}$ wzdłuż przekątnej – z atomów As. Na rys. 9 przedstawiono komórkę elementarną GaAs oraz w tabeli przedstawiono inne kryształy krystalizujące w strukturze blendy cynkowej.



Rys. 8

Arsenek galu jest przykładem kryształu dwuskładnikowego. Stopień polaryzacji wiązania określa się tzw. współczynnikiem jonowości. Dla kryształów dwuskładnikowych stwierdzono, że związki o współczynniku jonowości większym niż 0.785 krystalizują w strukturze soli kuchennej i są dielektrykami. Związki o współczynniku jonowości mniejszym od tej wartości krystalizują w strukturze blendy cynkowej lub wurcytu (tej struktury nie będziemy tu analizować), charakteryzuje je wiązanie kowalencyjne spolaryzowane i są półprzewodnikami. W tabeli II przedstawiono współczynniki jonowości dla różnych kryształów dwuskładnikowych.

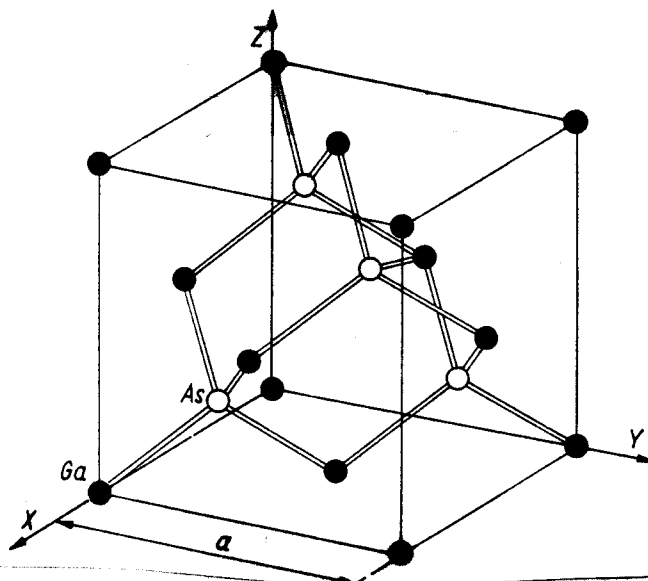
Tabela II.

5/1

Współczynnik jonowości w skali Phillipa niektórych związków dwuskładnikowych

Typ związku	Symbol chemiczny	Struktura krystaliczna	Współczynnik jonowości
IV-IV	SiC	blendy cynkowej lub wurcytu	0,177
III-V	GaSb	blendy cynkowej	0,261
	GaAs	blendy cynkowej	0,310
	InAs	blendy cynkowej	0,357
	GaP	blendy cynkowej	0,374
	InP	blendy cynkowej	0,421
	GaN	wurcytu	0,500
II-VI	BeO	wurcytu	0,602
	ZnS	blendy cynkowej lub wurcytu	0,623
	CdS	blendy cynkowej lub wurcytu	0,685
	CdO	solii kuchennej	0,785
	MgO	solii kuchennej	0,786
I-VII	CuBr	blendy cynkowej lub wurcytu	0,735
	AgJ	blendy cynkowej lub wurcytu	0,770
	AgCl	solii kuchennej	0,856
	NaCl	solii kuchennej	0,935
	RbF	solii kuchennej	0,960

Źródło: A. J. Van Vechten: Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. *Phys. Rev.* **187**, 1007 (1969).



Stała sieci a w pm	
GaAs	565,3
GaP	545,1
GaSb	609,6
InAs	605,8
InP	586,9
InSb	647,9
CdS	581,8
CdSe	605,2
CdTe	648,1
ZnS	541,0
ZnSe	566,8

Rys.9. Komórka elementarna GaAs oraz tabela w której przedstawiono inne kryształy o strukturze blendy cynkowej.