

---

## ТИПЫ И СИММЕТРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

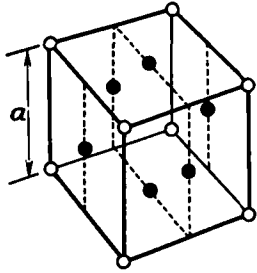
### § 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Обычная и удобная классификация твердых тел — это классификация по их электрическим свойствам. Мы делим все вещества на проводники и изоляторы. Типичными проводниками являются, конечно, металлы, а типичными изоляторами — ионные кристаллы. Обычно через металл будет проходить большой ток, если к нему приложить напряжение, причем при данной разности потенциалов величина протекающего тока уменьшается с увеличением температуры. В противоположность этому через изолятор при таком же напряжении пройдет лишь пренебрежимо малый ток. Между этими двумя крайностями расположены полуметаллы и полупроводники. Подобно металлу, полуметалл проводит ток, величина которого уменьшается при росте температуры, однако в полуметалле количество электронов проводимости значительно меньше, чем в металле (примерно в  $10^4$  раз). Полупроводник при низких температурах ведет себя как изолятор, но если при заданном напряжении увеличивать температуру, протекающий через полупроводник ток *возрастет*.

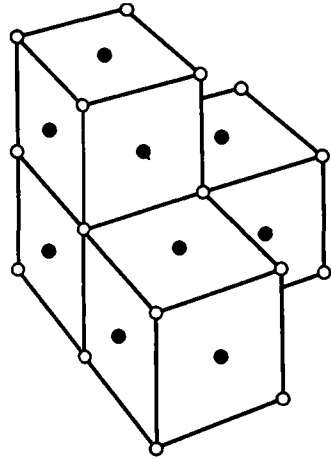
В дальнейшем мы подробно покажем, каким образом эти столь различные электрические свойства связаны с особенностями электронной структуры. Здесь же мы воспользуемся электрическими свойствами просто как средством для классификации твердых тел.

Каждый из указанных четырех типов твердых тел характеризуется определенной кристаллической структурой, т. е. расположением атомов в кристалле. Для определения свойств твердого тела обычно не обязательно точно знать детали этой структуры. В дальнейшем нам, однако, понадобится знакомство с типичными структурами и со свойствами твердых тел, зависящими только от структуры, так что мы посвятим некоторое время их обсуждению.

Для металлов характерна тенденция к плотной упаковке атомов, т. е. атомы располагаются подобно миллиардным шарам в ящике. Наиболее часто встречаются следующие три структуры металлов: *гранецентрированная кубическая, объемноцентрированная кубическая и гексагональная плотная упаковка*. Эти три простые структуры изображены на фиг. 1. В кубических гранецентрированной и объемноцентрированной структурах имеется каркас, образованный атомами металла, расположенными в вершинах куба. При отсутствии

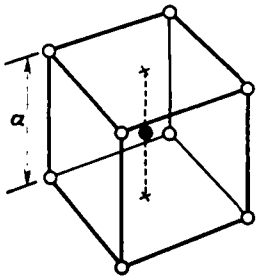


*Один единичный куб*

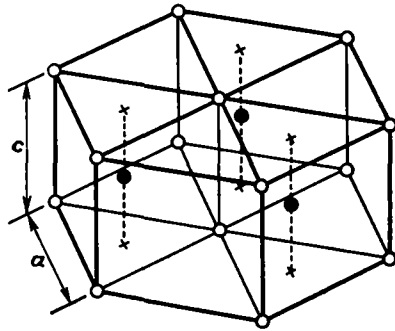


*Четыре единичных куба*

*a*



*б*



*в*

**Ф и г. 1. Три часто встречающиеся структуры металлов.**

Кружками обозначены центры атомов.

*a* — гранецентрированная кубическая структура. Атомы, расположенные в центрах граней, обозначены черными кружками. Разумеется, в периодически повторенной структуре все атомы занимают эквивалентные положения.

*б* — объемноцентрированная кубическая структура. Атом, находящийся в центре куба, обозначен черным кружком, хотя его положение эквивалентно положениям всех остальных атомов.

*в* — гексагональная плотно упакованная структура. В этой структуре окружение атомов, обозначенных черными кружками, совпадает с повернутым на  $60^\circ$  окружением атомов, обозначенных светлыми кружками.

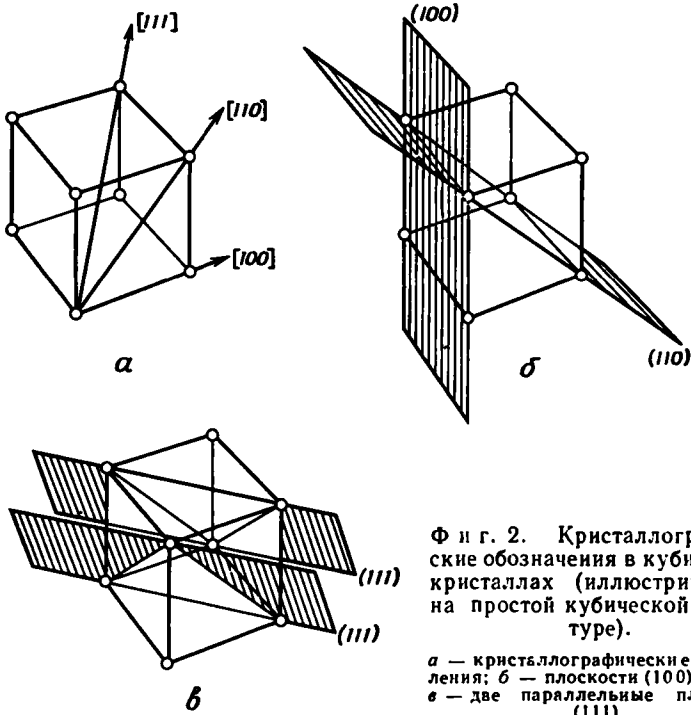
других атомов эти структуры были бы простыми кубическими структурами. В гранецентрированной кубической решетке, однако, атомы металла располагаются еще и в середине каждой грани куба, а в объемноцентрированной кубической решетке имеется дополнительный атом в центре куба, но нет атомов на гранях.

Остановимся на обозначениях, полезных для описания направлений в кубических кристаллах. Представим себе три взаимно ортогональные оси, каждая из которых параллельна одному из ребер куба. Тогда направление любого вектора определяется заданием трех его проекций на эти три оси. Принято задавать направление, записывая эти три числа в квадратных скобках; при этом отрицательное число обычно обозначается цифрой со знаком «минус» сверху. Так, например,  $[100]$  означает направление, параллельное одному из ребер куба, а  $\bar{1}00$  — направление, противоположное  $[100]$ . Символ  $[110]$  означает направление диагонали одной из граней куба, а направление  $[111]$  параллельно диагонали куба. Плоскости в кристалле задаются аналогично с помощью трех чисел, заключенных в круглые скобки. Так, например, символы  $(100)$ ,  $(110)$  и  $(111)$  означают три плоскости, ортогональные соответственно направлениям  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[111]$ . Эти символы в общем смысле задают лишь ориентацию плоскостей, а не их расположение в пространстве, хотя обычно берется плоскость, проходящая через один из атомов кристалла. Упомянутые выше кристаллографические направления и плоскости изображены на фиг. 2. Для некубических кристаллов предлагались аналогичные обозначения, но ни одно из них не стало общепотребительным, и поэтому при использовании подобных обозначений необходимо каждый раз разъяснять их смысл.

В гексагональной плотно упакованной структуре имеются плоскости, в которых атомы плотно уложены, подобно миллиардным шарам на столе. В прилегающей плоскости атомы упорядочены таким же образом, но плоскости сдвинуты относительно друг друга так, что атомы одной из них удобно устраиваются между атомами другой. Третья плоскость устроена точно так же и каждый ее атом расположен непосредственно над одним из атомов первой плоскости. Четвертая плоскость тождественна второй и т. д. Как кубическая гранецентрированная, так и гексагональная плотно упакованная структуры соответствуют наиболее плотным возможным упаковкам твердых шаров, хотя в случае гранецентрированной кубической решетки это не столь очевидно из-за принятого нами способа описания ее структуры. В кубической гранецентрированной решетке плоскостями плотной упаковки являются плоскости  $(111)$ .

Встречаются металлы (например, такие, как марганец и ртуть), структура которых более сложна, но это не правило, а исключение. И в этих случаях атомы металла упакованы весьма плотно. Любопытно отметить, что кристаллическое строение металлов было ясно

осознано лишь в нашем столетии. Долгое время считалось, что металлы аморфны, т. е. не имеют упорядоченной структуры. Это недоразумение сохранилось в нашем языке: мы говорим об увеличении хрупкости металлов при сильном изгибе как о «кристаллизации». Хотя, как теперь всем известно, металлы имеют кристаллическое строение, все же не мешает подчеркнуть, что важнейшей

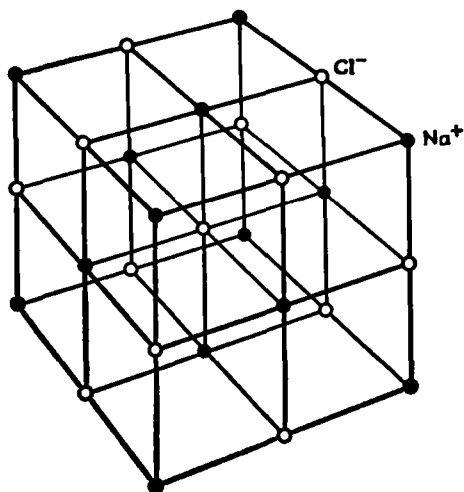


чертой металлической структуры является плотная упаковка атомов, а не детали строения решетки. При плавлении металла расположение его атомов становится совершенно неупорядоченным, хотя они по-прежнему плотно упакованы. Даже при таком полном разрушении кристаллической структуры электрические свойства металла изменяются слабо.

Примером типичного изолятора является кристалл хлористого натрия. В этом случае более правильно представлять себе, что решетка построена из ионов, а не из атомов. Одновалентный натрий отдает один электрон хлору, валентность которого равна 7. Структура хлористого натрия изображена на фиг. 3. И в этом случае основу структуры составляет простая кубическая решетка, в которой чередуются теперь ионы натрия и хлора. Чередование положительных

и отрицательных ионов является важнейшей особенностью изоляторов этого типа. Хлористый натрий имеет, пожалуй, самую простую структуру среди всех изоляторов. Многие ионные соединения образуют очень сложные структуры, но для каждого из них характерно чередование положительных и отрицательных ионов.

При кристаллизации большинство молекулярных соединений и инертные газы образуют изоляторы. Для веществ, подобных льду, сами молекулы можно считать ионными, но в случае таких веществ, как молекулярный водород, это неверно. Важнейшей особенностью



Ф и г. 3. Структура кристалла хлористого натрия.

Изображена одна кубическая ячейка. Следует обратить внимание на то, что ионы натрия сами по себе образуют гранецентрированную кубическую структуру, а ионы хлора, расположенные между ними, также образуют гранецентрированную кубическую структуру.

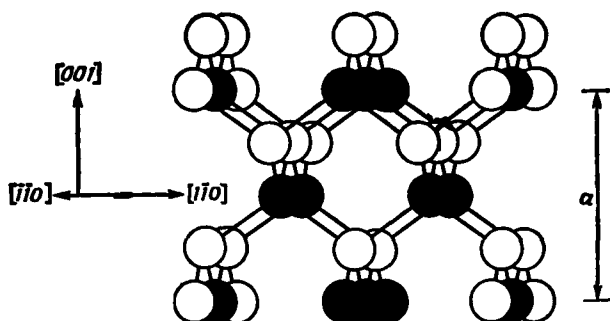
молекулярных кристаллов является тесная связь атомов, образующих молекулы, а пространственное расположение самих молекул менее существенно.

Изоляторы встречаются и в аморфном состоянии, в котором нет структур, повторяющихся на больших расстояниях. Наиболее известный пример такого изолятора — стекло. Таким образом, мы вправе связывать изолирующие свойства ионных соединений с чередованием положительных и отрицательных ионов, а не с деталями структуры кристалла. Аналогично, если расплавить какой-либо молекулярный кристалл, то его молекулы обычно не разрушаются и изолирующие свойства сохраняются.

Электрические свойства полуметаллов и полупроводников более чувствительны к структуре кристаллов. Типичным примером полуметалла является висмут, который имеет весьма сложную некубическую структуру. Однако плотность упаковки атомов висмута (если считать атомы шарами) сравнима с плотностью упаковки атомов в металлах. При плавлении висмута его структура разупорядчивается, приобретая характерные черты структуры жидкого

металла, а его электрические свойства становятся такими же, как у металлов.

В качестве типичных полупроводников рассмотрим кремний и германий, которые имеют структуру алмаза, схематически изображенную на фиг. 4. Структуру алмаза легко получить из кубической гранецентрированной структуры, если вставить в нее вторую гранецентрированную структуру, смещенную по отношению к первой



Фиг. 4. Структура алмаза, если смотреть на нее в направлении, близком к  $[110]$ .

Перекрывающиеся кружки изображают атомы, лежащие на линии  $[110]$ . Отметим, что черные кружки соответствуют атомам, принадлежащим ячейке гранецентрированной кубической решетки.

на одну четверть диагонали куба в направлении  $[111]$ .

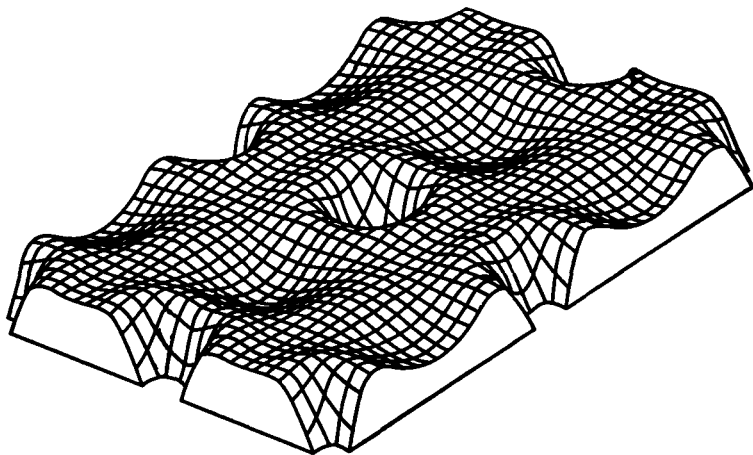
При этом каждый атом оказывается в окружении четырех соседей, размещенных в вершинах правильного тетраэдра с центром в данном атоме. По сравнению с решетками металлов и полуметаллов упаковка в решетке алмаза весьма свободная. Если в узлах такой решетки расположить твердые шары, то в промежутках остается достаточно места, чтобы уложить в них еще столько же шаров. Таким образом, можно сказать, что плотность упаковки в решетке алмаза в 2 раза меньше, чем в плотно упакованной решетке металла. Такие свободно упакованные кристаллы обычно являются полупроводниками. Они проводят электрический ток лишь при достаточно высокой температуре или же если в решетке кристалла имеются дефекты. Можно сказать, что полупроводниковые свойства кристалла связаны со свободной упаковкой его решетки. При плавлении кремния или германия плотность упаковки увеличивается, и они становятся жидкими металлами.

Некоторые соединения, например сурьмянистый индий ( $\text{InSb}$ ), содержащие равное число трехвалентных и пентавалентных атомов, также принадлежат к числу полупроводников. Они имеют структуру типа алмаза, но первая гранецентрированная решетка построена, скажем, из атомов сурьмы, а вторая — из атомов индия. Такая

структура называется структурой типа цинковой обманки и совпадает со структурой сернистого цинка (цинк двухвалентен, а сера шестивалентна). Электрические свойства соединений последнего типа носят промежуточный характер между свойствами изоляторов и более обычных полупроводников.

С описанными выше особенностями в расположении атомов в разных твердых телах связаны также существенные различия в распределении электронов в кристалле. В металлах благодаря плотной упаковке атомов электроны распределены по всему кристаллу равномерно, за исключением небольших областей вблизи ядер, где плотность очень велика из-за наличия электронов атомного остова (число валентных электронов невелико). На фиг. 5 представлено распределение плотности валентных электронов в плоскости (110) кристалла алюминия.

Как было отмечено выше, в случае изоляторов ионного типа



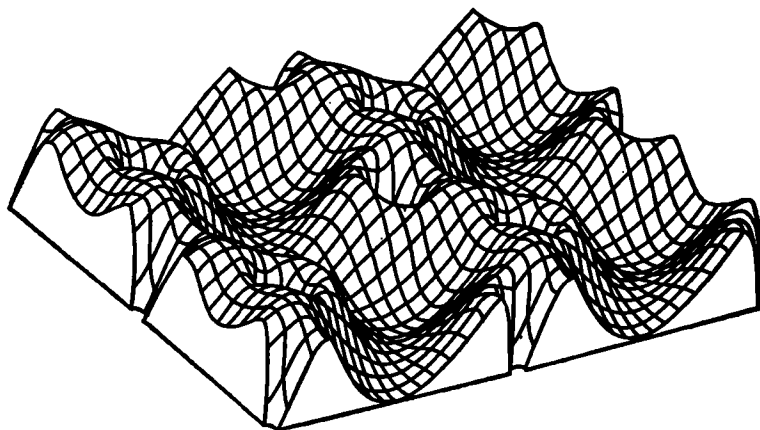
Ф и г. 5. Распределение плотности валентных электронов в алюминии.

Основание диаграммы соответствует плоскости кристалла (110), плотность электронов отложена в направлении [110] над этой плоскостью. Проекция проведенных на поверхности кривых на основание образует квадратную сетку. (Эта диаграмма построена на основе метода, данного в книге [1], в которой можно найти и соответствующие вычисления.)

мы представляем себе, что внешний электрон атома металла переходит на атом неметалла. Однако коль скоро эти атомы упакованы в кристалле, такому переходу в действительности соответствует лишь незначительное изменение распределения плотности электронов.

В полупроводниках большая часть плотности заряда валентных электронов сосредоточена вблизи линий, соединяющих наиболее

близко расположенные атомы. На фиг. 6 представлено распределение плотности валентных электронов в кремнии. Эти локальные максимумы плотности образуют так называемые ковалентные связи в кристаллах подобного типа. В полуметаллах, как и в металлах, электроны распределены по кристаллу довольно равномерно. Значение описанных только что различий в распределении электронной



Ф и г. 6. Распределение плотности валентных электронов в плоскости (110) кристалла кремния.

Диаграмма взята из книги [1].

плотности, равно как и значение структурных отличий, довольно часто переоценивают. Хотя кажется, что распределение зарядов в разных типах твердых тел принципиально отличается, в действительности во всех случаях оно достаточно хорошо аппроксимируется суммарным распределением зарядов электронов свободных атомов.

Зная лишь структуру твердого кристалла, можно уже довольно много сказать и о его свойствах. Поэтому мы начнем изложение некоторых методов описания структуры кристаллов. При этом будут введены часто встречающиеся в физике твердого тела понятия и термины, многие из которых оказываются полезными и при изучении систем с гораздо более сложной структурой.

## § 2. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Характерное свойство всех описанных выше структур — их *инвариантность относительно трансляций* (трансляционная инва-