

§ 4. Твердые тела с локализованными связями: изоляторы и полупроводники

Возвратимся опять к дискуссии § 2. Для локализованных орбитальных связей, в которых электроны, принадлежащие соседним атомам, однозначно объединены в пары, можно различать два предельных случая.

1) Связь является ковалентной. Связь, образованная электронной парой, симметрична.

В решетке, состоящей из элементов *), это случай, когда число валентных электронов атома равно числу ближайших соседей (пример: алмаз).

2) Связь является ионной. Электронная пара захвачена в наружной оболочке одного из двух связанных атомов. В результате оба партнера по связи становятся противоположно заряженными ионами. Связь осуществляется за счет электростатического притяжения. Этот вид связи возможен тогда, когда перегруппировка валентных электронов приводит к ионам с замкнутыми оболочками (пример: NaCl).

Между двумя этими предельными случаями возможны все виды смешанной связи. Мы вернемся к этому позже. Сначала же рассмотрим полную энергию связи (cohesive energy)**) в обоих предельных случаях.

Расчет полной энергии связи в ионных кристаллах можно произвести с помощью следующей классической модели. Вследствие включения связывающей электронной пары в электронную оболочку одного из партнеров теряется однозначность отождествления пары с одной связью. Если рассматривать, например, бинарное кристаллическое соединение АВ, в котором связывающие электронные пары находятся на атомах А, то решетка состоит из отрицательно заряженных ионов А и положительно заряженных ионов В. В энергию связи иона дает вклад кулоновское притяжение ближайших соседей, отталкивание следующих за ними ближайших соседей и т. д. Полная энергия кулоновского взаимодействия может быть записана в виде ряда с членами вида $z_i e e_j / r_{ij}$, где r_{ij} — расстояние i -го иона (с зарядом e_i) до следующего j -го соседа, а z_j — число таких соседей с зарядами e_j . Ограничиться кулоновским взаимодействием только с ближайшими соседями невозможно. Ряд можно, однако, всегда просуммировать в виде $-Ae^2/R$ (R — расстояние между ближайшими соседями). Константа A носит название постоянной Маделунга (E. Madelung, 1909). Для бинарных решеток она лежит преимущественно между 1,5 и 2,0; для трех- и более компо-

*) Имеются в виду элементы периодической системы. (Примеч. пер.)

**) Встречающиеся также термины «энергия когезии», «энергия связи», «энергия сцепления», «когезионная энергия», имеют то же изначальное происхождение. (Примеч. пер.)