

## MATERIJALI ZA ELEKTRONIKU

## Računske vežbe

## 4. ENERGIJA VEZE KRISTALNE REŠETKE

## TEORIJSKI PREGLED

Osnovni tipovi hemijskih veza su: kovalentna veza, jonska veza, molekulska veza i metalna veza. Kod **kovalentne veze**, koja je karakteristična za kristale, atomi se vezuju pomoću zajedničkih parova (jedan ili dva para) elektrona. Ove veze su usmerene duž određenih kristalografskih pravaca. Kovalentne veze se razlikuju od jonskih i metalnih što par spregnutih elektrona (od dva susedna atoma) ne učestvuje u ostvarenju veze sa drugim atomima kristala. Od elemenata sa kovalentnom vezom najveću praktičnu primenu u elektronici našli su poluprovodnici. **Jonska veza** se, takođe, ostvaruje elektronima, ali za razliku od kovalentne, elektroni jednog atoma prelaze ka drugom atomu, tako da prvi postaje pozitivno naelektrisan, a drugi negativno, čineći pozitivan, odnosno negativan jon, respektivno. Ova dva suprotno naelektrisana jona se privlače elektrostatičkim silama, obrazujući, pri tom, molekule. **Molekulske veze** dejstvuju između atoma neutralnih gasova (He, Ne, Ar) i one ih objedinjuju u čvrsto telo pri niskim temperaturama. Isto tako, to je veza koja povezuje molekule organskih jedinjenja u kristale. **Metalna veza** je formirana od pozitivno naelektrisanih metalnih jona koji su "potopljeni" u oblak pokretnih slobodnih elektrona, negativno naelektrisanje nije fiksirano za atomske ljuske, već je pridodato slobodnim elektronima koji su raspoređeni skoro uniformno u kristalu.

**Energija veze kristala**, odnosno potencijalna energija kristalne rešetke, se definiše sa kao energija koja se oslobađa pri stvaranju kristala polazeći od izgrađivača koji su beskonačno udaljeni jedan od drugoga. Ova energija ima znak (-) jer se energija oslobađa. Energija kristalne rešetke se može definisati i kao energija koju treba dovesti kristalu da bi se razgradio na izgrađivače koji su beskonačno udaljeni jedan od drugoga. Ova energija je sa znakom (+), što znači da se energija dovodi sistemu.

Za jonsku kristalnu rešetku energija veze između  $i$ -tog i  $j$ -tog jona u kristalu je:

$$U_{ij} = -\frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n},$$

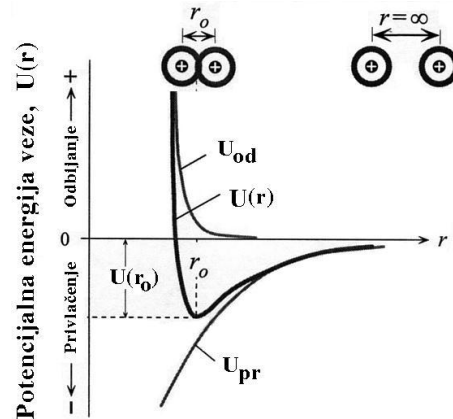
gde su  $b$  i  $n$  empirijske konstante,  $r_{ij}$  rastojanje između  $i$ -tog i  $j$ -tog jona u kristalu, a  $z_1, z_2$  naelektrisanje jona. Za jednostruko naelektrisane jone energija veze  $i$ -tog jona sa svim ostalim jonima u kristalu jednaka je zbiru energije privlačenja i energije odbijanja:

$$U_i = U_{pr} + U_{od} = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

gde su  $A$  – Madelungova konstanta,  $B$ - Bornova konstanta. Zavisnost potencijalne energije privlačenja i potencijalne energije odbijanja u funkciji rastojanja  $r$  između jona prikazana je na slici 1. Kada se dva jona nalaze na beskonačno velikom rastojanju, prilikom njihovog spajanja dolazi do oslobađanja energije, tako da energija privlačenja ima negativni znak. Kada su dva jona spojena, da bi se razdvojili potrebno im je dovesti energiju, tako da energija odbijanja ima pozitivan znak.

## MATERIJALI ZA ELEKTRONIKU

## Računske vežbe



Slika 1. Zavisnost potencijalne energije privlačenja i potencijalne energije odbijanja u funkciji rastojanja  $r$  između jona

Ukupna energija veze kristala, odnosno potencijalna energija kristalne rešetke je:

$$U(r) = NE_i = -N \left( \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \right)$$

gde je  $N$  koncentracija jona po jedinici zapremine. Ravnotežnom rastojanju  $r_0$  između susednih jona odgovara **minimalna vrednost energije veze** koja se izračunava iz uslova:

$$\begin{aligned} \frac{dU(r)}{dr} \Big|_{r=r_0} &= 0 \\ -N \left( -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{nB}{r^{n+1}} \right) \Big|_{r=r_0} &= 0 \\ B &= \frac{Ae^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n} \end{aligned}$$

$$U(r_0) = -N \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right).$$

Tako da se za ravnotežnu energiju kristalne rešetke uzima:

$$U_{kr}(r_0) = N \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right).$$

Jedinica za energiju kristalne rešetke je  $\text{kJ/m}^3$ ; često se vrednost ravnotežne energije kristalne rešetke daje po jednom molu (izražava se u  $\text{kJ/mol}$ ):

$$U_{kr}(r_0) = N_A \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right).$$

**MATERIJALI ZA ELEKTRONIKU****Računske vežbe**

**ZADATAK 1.** Za kristal KCl Madelungova konstanta iznosi  $A=1.75$ , a ravnotežno rastojanje između dva susedna jona  $r_0=3.14 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $n=7.95$ . Izračunati ravnotežnu energiju kristalne rešetke.

*Rešenje:*

Ravnotežna energija kristalne rešetke računa se iz:

$$U_{kr}(r_0) = N_A \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$U_{kr}(r_0) = \frac{6.02 \cdot 10^{23} (\text{mol})^{-1} \cdot 1.75 \cdot (1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}} \cdot 3.14 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \left(1 - \frac{1}{7.95}\right) = 6.75 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

**ZADATAK 2.** Izračunati parametar  $n$  i energiju veze jonskog kristala po molu ako je pri ravnotežnom rastojanju ukupna energija veze za 14% manja od energije privlačenja. Madelungova konstanta je  $A=1.7627$  a  $r_0=0.33 \text{ nm}$ .

*Rešenje:*

Iz uslova zadatka za parametar  $n$  dobija se:

$$U(r_0) = 86\% U_{priv}$$

$$U(r_0) = -N_A \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{N_A Ae^2}{n 4\pi\epsilon_0 r_0} = -\frac{N_A Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$-N_A \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 0.86 \cdot \left(-\frac{N_A Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\right)$$

$$1 - \frac{1}{n} = 0.86$$

$$\frac{1}{n} = 0.14 \Rightarrow n = 7.14$$

tako da je energija veze jonskog kristala po molu jednaka:

$$U(r_0) = -N_A \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = -\frac{6.02 \cdot 10^{26} \cdot 1.7627 \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 0.33 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{7.14}\right)$$

$$U(r_0) = -636.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

**MATERIJALI ZA ELEKTRONIKU****Računske vežbe**

**ZADATAK 3.** Iz izraza za potencijalnu energiju veze između dva jednostruko naelektrisana jona:

$$E_{ij}(r) = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^9}$$

izračunati ravnotežno rastojanje ako je ravnotežna energija veze jednaka  $-4\text{eV}$ . A i B su konstante. Napomena:  $1\text{eV} = 1.6 \cdot 10^{-19}\text{J}$ .

*Rešenje:*

Ravnotežnom rastojanju između jona odgovara minimalna energija. Iz uslova:

$$\left. \frac{dE_{ij}}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$$

dobija se:

$$\left( \frac{A}{r^2} - \frac{9B}{r^{10}} \right) \Big|_{r=r_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad B = \frac{Ar_0^8}{9}$$

Prvi član u izrazu za potencijalnu energiju veze predstavlja energiju privlačenja i jednak je:

$$-\frac{A}{r} = -\frac{z_1 \cdot z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

gde su  $z_1$  i  $z_2=1$ , tako da je:

$$-\frac{A}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Sada su konstante:

$$a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad b = \frac{e^2 r_0^8}{36\pi\epsilon_0},$$

tako da se iz izraza za ravnotežnu energiju dobija:

$$E_{ij}(r_0) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{e^2 r_0^8}{36\pi\epsilon_0 r_0^9} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{9} \right) = -\frac{8e^2}{36\pi\epsilon_0 r_0} = -\frac{2e^2}{9\pi\epsilon_0 r_0}$$

$$r_0 = -\frac{2e^2}{9\pi\epsilon_0 E_{ij}(r_0)} = \frac{2(1.6 \cdot 10^{-19})^2}{9 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 4 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}$$

$$r_0 = 3.2 \cdot 10^{-10} \text{m}.$$

**ZADATAK 4.** Inertni gas Ne je na temperaturi  $T=24.5\text{K}$  u kristalnom čvrstom stanju i ima PCK rešetku. Energija veze između atoma Ne data je izrazom:

$$E(r) = -2a \left[ 14.45 \left( \frac{b}{r} \right)^6 - 12.13 \left( \frac{b}{r} \right)^{12} \right] \quad [\text{eV/atom}]$$

gde su  $a$  i  $b$  konstante,  $a=3.121 \cdot 10^{-3}\text{eV}$ , a  $b=0.274\text{nm}$ .

**MATERIJALI ZA ELEKTRONIKU****Računske vežbe**

- a) Izračunati ravnotežno rastojanje između atoma u Ne kristalu.  
 b) Izračunati energiju veze između atoma u Ne kristalu.  
 c) Izračunati gustinu kristala.  
 d) Izračunati koeficijent popunjenosti kristala.

Atomska masa Ne je  $A_{\text{Ne}}=20.18$ .

Rešenje:

- a) Iz uslova:

$$\frac{dE}{dr} = \left[ -2a \left( 14.45 \left( \frac{b}{r} \right)^6 - 12.13 \left( \frac{b}{r} \right)^{12} \right) \right]' = 0$$

$$= -2a \left( 14.45 (-6) \frac{b^6}{r^7} + 12.13 \cdot 12 \frac{b^{12}}{r^{13}} \right) = 0$$

$$= -86.7 \frac{b^6}{r^7} + 14556 \frac{b^{12}}{r^{13}} = 0 \quad \frac{b^6}{r^7} (-86.7 + 145.56 \frac{b^6}{r^6}) = 0$$

$$145.56 \frac{b^6}{r^6} = 86.7 \text{ dobija se: } r_0 = \sqrt[6]{\frac{145.56 \cdot b^6}{86.7}} = 0.298 \text{ nm} = 2.98 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

- b) Za energiju veze se na osnovu izračunatog ravnotežnog rastojanja dobija:

$$E = -2a(8.606 - 4.303) = -26.85 \cdot 10^{-3} \text{ eV.}$$

- c) Za gustinu kristala se dobija:  $d = \frac{n_i A}{V N_a}$   $n_i = 4$  (PCK);  $V = a^3$

$$2r_0 = a\sqrt{2}; \quad a = \frac{2r_0}{\sqrt{2}} \Rightarrow V = \left( \frac{2r_0}{\sqrt{2}} \right)^3 = 74.85 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$d = \frac{4 \cdot 20.18 \text{ kg/kmol}}{74.85 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{26} \frac{1}{\text{kmol}}} = 1.79 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3.$$

- d) Za koeficijent popunjenosti kristala se dobija:  $4r = a\sqrt{2}; \quad r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1.485 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$q = \frac{n_i \cdot V_i}{V} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} r^3 \pi}{a^3} = 0.732.$$