

Discussion on electronic structure and electrical conductivity of materials

Qi Xing

Guangxi Normal University, Nanning

Abstract: The basic mode of metal bonding is that the exchange valence electrons are alternately applied between adjacent atoms. Based on this, the electron structures of the acceptor in metals, semiconductors and insulators are studied, and the relationship between the structures and the conductivity of the above materials is discussed.

Key words: Valence electron; conductance; metal; semiconductor; insulator

Received: 2019-07-01; Accepted: 2019-07-29; Published: 2019-08-09

浅析材料的电子结构及其导电特性探讨

祁 星

广西师范大学, 南宁

邮箱: xq_0117@hotmail.com

摘 要：金属中相邻原子间交替施受互换价电子是金属键合的基本模式。据此研究金属、半导体、绝缘体中的施受交换电子结构，并进而探讨这种结构与上述材料导电特性的关系。

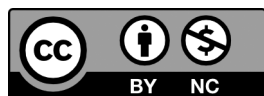
关键词：价电子；电导；金属；半导体；绝缘体

收稿日期：2019-07-01；录用日期：2019-07-29；发表日期：2019-08-09

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

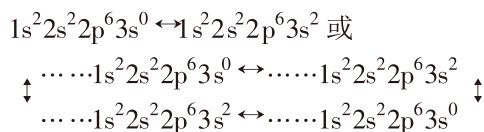
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



1 金属的电导机制

传统的金属理论认为，金属中的电流是由价电子在晶格空间的流动引起的，电子与晶格碰撞产生了电阻。这一说法没有事实依据，也与量子力学原理不相符。Ag、Au、Cu、Al 为 fcc 结构，具有最高密度系数 0.74，晶格空间最小，价电子与晶格碰撞的概率最大，但事实上最高导电率偏偏都存在于 fcc 金属中。晶格密度系数只有 0.34，有很大晶格空间的 Si、Ge、C（金刚石）却是半导体、绝缘体。Si、Ge 在高压下能进入金属状态，即它们的电导率随着晶格空间减少而增加。Na 金属电阻随着其晶格空间的增大反而升高，当晶格常数增大到某一临界值时，原本是良导体的金属 Na 就转变成绝缘体。这按照能带论是说不通的，因为 Na 的 3s 总是半充满。由量子力学可知，一旦原子的某壳层被电子充满，则此壳层内电子的能量就会降至一个很低的数值。为填满壳层降低能量，金属中相邻原子（离子）相互交替施受互换价电子是金属键合的普遍形式。例如在 Na 金属中某一瞬间 A 原子将一个 3s 电子施与其相邻的 B 原子，则 A、B 原子

均可获得封闭的稳定电子组态, 即 $1s^2s^22p^63s^0$ 与 $1s^2s^22p^63s^2$, 使得原子外层电子的能量减少, A、B 原子 (离子) 结合得更紧密。Na 金属中任何一个原子与其等同相邻原子中的任何一个原子相互施受交换价电子的概率相等, 这就导致相邻原子 (离子) 间施受交换电子过程不断发生, 可表示为



……表示无数施受交换过程的省略。外加电压可使无方向性的价电子施受交换过程变成有方向性, 即形成电流。显然这种电流不是价电子在晶格空隙中的游动形成的。原属于 A 原子的价电子, 通过 A、B 原子间的施受交换过程可传递给带 B 原子, 再经过 B、C 原子间的施受交换又可转移给 C 原子, 金属中的价电子是非定域化的。冷加工可使晶格歪扭, 晶界附近出现位错堆积, 产生裂纹, 增加了一些晶界面间的距离, 不利于价电子的施受交换而引起电导率的下降, 这不是由于冷加工增加了传导电子与晶格发生碰撞的概率而产生的。原子对施受交换价电子的束缚力, 晶体的密集系数是决定金属电导率的重要因素。具有最高电导率的金属 Ag、Au、Cu、Al 等有如下特点: 晶体为 fcc 结构; 价电子的施受交换在相邻两个原子的相同支壳层中进行, 如一个 Cu 原子的 4s 和与其相邻的另一个 Cu 原子的 4s 相互施受交换价电子, 即 $\cdots \cdots 3p^63d^{10}4s^0 \cdots \cdots 3p^63d^{10}4s^2$, 3p 左侧的支壳层均呈封闭状态, 不参与施受交换过程, 以……表示省略; 容有电子的次外层, 不参与价电子的键合; 填满的 d 壳层与施受交换支壳层紧邻。因此这些金属的价电子所受的束缚力小, 施受交换时所需的激活能接近零, 这就是 Ag、Au、Cu、Al 等具有高电导率的主要原因。

Ni、Pd、Sr 也是 fcc 结构, Sr 的 2 个施受交换价电子就是 5s 电子, 封闭的 5s 不可能相互施受价电子, 完全空着的 4f、4d 又邻近 5s, 所以 Sr 的电导率一定是相当低的。Pd 原子电子壳层中价电子所受的牵制大, 不利于相邻原子间的交换电子过程发生, Pd 不可能具有高的电导率。Ni 的 4s 与未填满的 3d 紧邻, 也不会有高的电导率。当然 Ag、Au 的 s 支层也与 d 支层靠得较近, 但 4d、5d 都是填满电子的, 与 Ni 等金属情况明显不同。

K、Na 金属原子的最外层支壳层 4s、3s 也都仅有 1 个电子，次外层 3p、2p 也都处于封闭状态，即他们的电子结构与 Ag、Au 等的相似，相邻原子间极易发生施受交换价电子过程，但因 K、Na 金属的密度系数 0.68 0.74，故 K、Na 的电导率比 Ag、Au 等的低。V、Ba 原子的电子组态与 Ni、Sr 的电子组态相似，也因其密度系数 0.68 0.74，它们的电导率必然低于 Ni、Sr 等金属的电导率。

Be、Mg、Zn、Cd 容有电子的支壳层均为封闭状态，这些金属原子中的电子都处在低能量状态。按照传统理论金属原子中的一部分电子都要从低能量封闭状态进入晶格中的高能量状态，即金属中原子的稳定性反而比孤立原子为差。这与量子力学原理和实验事实不符。

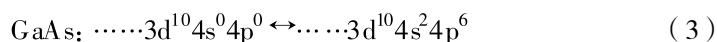
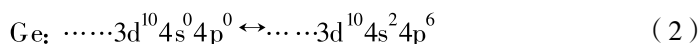
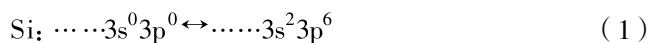
现根据施受交换论来研讨这一类金属中的电子组态。当某金属的原子形成 hcp 晶体时，每 6 个相邻的原子中将有 3 个各施弃 n 个价电子， n 为该金属的原子价，使这 3 个原子核周围形成 3 个相同的 A 类电子壳层结构，所施弃的 $3n$ 个电子供另 3 个原子作公有键合，使另 3 个原子每个原子核周围均形成相同的 B 类电子壳层结构，使得晶胞中的 6 个离子有 3 个较大 3 个较小，导致 $c/a \neq 1$ 。633，对整个晶体来说即形成 ABAB……层序的排列。由于相邻原子间电子的施受交换过程不断地交替发生，则 A、B 类电子壳层结构的排列层序也不断发生交替变化，即 ABAB BABA ……，具有稳定 hcp 结构的任何金属均遵守 $-n + 3n$ 规则。例如，当 Cd 的孤立自由原子聚合成晶体时，各施弃 2 个 5s 电子的原子所形成的 A 类电子壳层结构为…… $4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^0 5p^0$ ，与 Pd 自由原子的电子组态相同，均获得 6 个公有化键合电子的另 3 个原子所形成的 B 类电子壳层结构为…… $4p^6 4d^{10} 4f^0 4s^2 5p^6$ ，与 Xe 自由原子的电子组态相同。Cd 金属中的施受交换电子结构式为…… $4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^0 5p^0$ …… $4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6$ ，此式表明原来在一个原子 5s 中的 2 个价电子升迁入与其相邻的另一个原子的 5p，由于有 3 个原子各施弃 2 个价电子供另 3 个原子作共有化键合，则另 3 个原子每个原子的 5p 都有可能获得 6 个价电子。电子在不同壳层间的升迁涉及到激活能，根据激活能的大小，材料可以是金属、半导体或绝缘体。两壳层间的激活能即为两壳层间的能隙。Be、Mg、Zn、Cd 原子的电子组态类似，它们的施受交换结构式也类似。一方

面 Cd 原子的 5s 与 5p 支壳层间的激活能几乎为零, 另一方面每一对施受交换价电子的原子始终有 2 个电子在相邻原子的 5s 中进行施受交换, 不需要激活能。

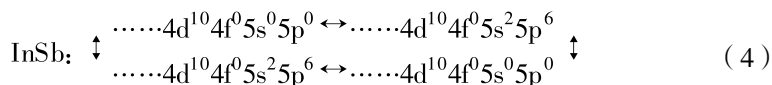
对 Be、Mg、Zn 也可进行类似的分析, 所以这些金属都具有一定的电导率。

2 半导体

晶体中常有不同键型混合同时存在, 没有区分它们的明确界线。施受交换电子的非定域化类似传统金属键概念。它们有时属某一特定离子(原子)所有, 或为相邻离子(原子)所共有, 则分别又类似于离子键、共价键。根据 Si、Ge、Ga 和 As 等的原子价及电子组态, Si、Ge、GaAs 和 InSb 晶体中相邻原子间价电子的施受交换结合式分别为



价电子的施受交换在 Ga 原子(离子)和与其相邻的 As 原子(离子)间进行。



价电子的施受交换在 In 原子(离子)和其相邻的 Sb 原子(离子)间进行。

式(1)(2)(3)也可写成式(4)的形式。式(1)3s 左侧、式(2)(3)3d 左侧, 式(4)4d 左侧均为惰性元素组态, 不可能参与施受交换过程, 在此以……表示省略。

式(1)涉及 Si 原子的 2 个 3s 电子, 2 个 3p 电子进入相邻 Si 原子的 3p。从有关手册可知, 3s 电子进入 3p 约需 1.1 eV 的激活能, 这就是 Si 成为半导体材料的原因之一。具有最高电导率的 Cu、Ag、Au 等都具有最高的密集系数 0.74, Si 是正四面体结构, 密集系数只有 0.34, 总的说来晶体中相邻原子(离子)间的距离较大, 增加了价电子施受交换运动的阻力, 这就是 Si 成为半导体材料的原因之二。式(2)涉及 Ge 2 个 4s 电子进入相邻 Ge 原子的 4p, 式(3)涉及 Ga 2 个 4s 电子进入相邻 As 原子的 4p, 式(4)涉及 In 原子 2 个 5s 电子, 进入相邻 Sb 原子的 5p, 这些过程都与激活能有关, 而且 Ge、GaAs、InSb 晶体的密

集系数也都只有 0.34, 与 Si 一样, 以上两点是 Ge、GaAs、InSb 成为半导体材料的重要原因。

大家知道, 金属 Na 为良导体, 当其晶格常数 a 增大到临界值 a_c 时就转变为绝缘体。这照传统的金属理论是不通的, 因为 Na 的 3s 能带总是半充满的, 而按照施受交换论上述结果是很自然的。

3 绝缘体

曾有报道, 金刚石在 (1.5 MPa) 高压下, 晶格常数减小约 17%, 实现了金属态转变。这时金刚石中相邻碳原子间的价电子施受交换结构式为 $1s^2 2s^0 2p^0 1s^2 2s^2 2p^6$, 式子显示, s、p 价电子已杂化。要完成式子中的施受过程与碳原子 2s 电子升迁入相邻的碳原子的 2p 有关, 这约需 6 eV 的激活能, 另外金刚石的密集系数也是 0.34, 再加上碳的原子价常有 -4 价出现, 即碳也具有负原子价的性质, 对价电子有强的束缚力, 所以碳的电导率一定是很低的。当 (1.5 MPa) 高压被解除后, 晶格常数立刻增大 17%, 更进一步加大了金刚石中施受交换价电子的运动阻力, 迫使价电子在相邻原子间停滞, 以致不能形成有效量值的电导率, 所以将金刚石归入绝缘体类。

4 如何设立施受交换结构式

材料中价电子的施受交换结构式要根据材料构成元素的原子价、电子组态、电负性等设立。现以 NbN 为例 [3] 说明。N 的电负性远大于 Nb 的电负性, N 原子夺取 Nb 原子的 3 个价电子后形成了闭合稳定的惰性电子组态 ($1s^2 2s^2 2p^6$), 不再参与 NbN 的电子施受交换过程。NbN 价电子的施受交换结构式为..... $4p^6 4d^0 4f^0 5s^0 \leftrightarrow \dots\dots 4p^6 4d^4 4f^0 5s^0$ 或..... $4p^6 4d^0 4f^0 5s^0 \leftrightarrow \dots\dots 4p^6 4d^0 4f^2 5s^2$, 价电子的施受交换只在两个相邻的 Nb 离子中进行。

价电子的施受交换结构式决定着材料的许多物理化学性能, 本文所讨论的电导仅为其中的一例。又如固态相变、晶体结构、金属的气化行为、熔点和热膨胀 [2] 等都与其有关。金属 Be、Mg、Zn、Cd 等都具有价电子闭合稳定的施受交换结构式, 所以不易发生固态相变, 这些金属价电子的施受交换过程都

遵守 $-n+3n$ 规则，才形成了 hcp 晶体结构。相反如金属 Ca 等虽具有几种不同的施受交换结构式，但没有一种价电子的施受交换结构式是稳定的，所以有同素异晶相变发生。作者希望有兴趣的科研工作者能向这一基础课题投入些力量。

参考文献

- [1] 田锡芝. 金属中电子的施受交换键合 [J]. 金属科学与工艺, 1989, 8(3): 153–154.
- [2] 田锡芝. 金属中的施受交换电子结构对热膨胀系数的影响 [J]. 机械工程材料, 1994, 18(6): 37–38.
- [3] Tian X Z. The mechanism of accepting, donating and exchanging electrons in superconductor [J]. Acta Metal Sin, 1999, 12(4): 389–390.