

## ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Полная теория твердого тела должна основываться на квантово-механическом рассмотрении системы из многих электронов и атомных ядер, взаимодействующих между собой. Такой строгий подход связан с необычайными математическими трудностями, и поэтому при практическом решении задачи приходится прибегать к тем или иным радикальным упрощениям. Так поступают, например, в зонной теории твердого тела, которая будет рассмотрена в следующей главе.

Однако, наряду с этим, весьма полезными оказываются также полуперифенологические способы анализа свойств полупроводников, при которых часть микроскопических характеристик вещества не вычисляется, а заимствуется из опыта. При этом наиболее существенные особенности взаимодействия между электронами и ядрами учитываются автоматически. Один из таких способов, который можно назвать кристаллохимическим, заключается в анализе особенностей химических связей в полупроводниках. Он основан на том, что энергия химической связи атомов внутри кристалла значительно меньше энергии ионизации внутренних оболочек атомов. По этой причине оказывается, что сопоставляя между собой: а) расположение атомов в структуре данного вещества, б) электронную конфигурацию атомов, из которых построен полупроводник, и в) тип химической связи, удастся ответить на многие важные вопросы. Таким способом можно объяснить, почему одни вещества оказываются полупроводниками или изоляторами, а другие — металлами, и в известной степени предсказывать наличие полупроводниковых свойств. Можно понять, каким образом изменяются основные полупроводниковые характеристики (ширина запрещенной зоны, подвижность и др.) внутри данного класса аналогичных веществ, а также и ряд других особенностей полупроводников. Такой анализ позволяет также объяснить происхождение полупроводниковых свойств у некоторых некристаллических веществ (аморфные и жидкие полупроводники), что пока гораздо труднее сделать другими способами. Недостаток этого метода заключается в том, что большинство получаемых результатов имеет качественный характер. Однако его достоинством является большая наглядность, и поэтому мы сначала остановимся на этом методе.

## § 1. Кристаллические решетки

В дальнейшем мы будем учитывать, что атомы внутри кристаллов расположены в правильном порядке и поэтому кристаллы обладают свойством *трансляционной симметрии*. Это значит, что для любой кристаллической структуры можно указать три некопланарных вектора  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , обладающих тем свойством, что любое перемещение структуры на вектор

$$\mathbf{a}_n = \mathbf{a}_1 n_1 + \mathbf{a}_2 n_2 + \mathbf{a}_3 n_3, \quad (1.1)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — любые целые числа, оставляет эту структуру неизменной. Наименьшие значения векторов  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ , в соответствии с принятой терминологией, мы будем называть *основными векторами* кристаллической решетки, а вектор  $\mathbf{a}_n$  — *вектором решетки*, обозначая индексом  $n$  совокупность целых чисел  $(n_1, n_2, n_3)$ .

Разумеется, говоря о трансляционной симметрии, мы допускаем известную идеализацию, так как отвлекаемся от теплового движения атомов и не учитываем конечные размеры кристалла. Однако для многих вопросов эта идеализация несущественна.

Если из центра какого-либо атома решетки (узла решетки) отложить основные векторы  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ , мы получим некоторый параллелепипед — *элементарную ячейку* данной решетки. При этом весь кристалл можно представить как последовательное повторение его элементарных ячеек.

Элементарная ячейка может содержать один или несколько атомов. В первом случае мы будем говорить о простой решетке, а во втором — о сложной решетке. Всякую сложную решетку, очевидно, можно рассматривать как несколько простых решеток, смещенных определенным образом друг относительно друга. Совокупность координат  $\Gamma_{10}, \Gamma_{20}, \dots, \Gamma_{l0}$  всех атомов (отсчитанных от какого-либо узла решетки), входящих в состав одной элементарной ячейки, образует *базис* данной сложной решетки.

Геометрические свойства различных возможных кристаллических структур подробно исследуются и классифицируются в кристаллографии. В зависимости от соотношения между углами, составленными основными векторами решетки друг с другом, и их длинами различные структуры подразделяются на семь кристаллических систем, или сингоний. В зависимости же от набора элементов симметрии, которым обладает кристалл в целом и его элементарные ячейки, структуры характеризуются различными кристаллическими классами и пространственными группами (см., например, [M4]).

Для дальнейшего существенно иметь в виду, что выбор основных векторов, а следовательно и элементарной ячейки, в известной степени произволен. Рассмотрим двумерную простую прямоугольную решетку с основными векторами  $\mathbf{a}_x$  и  $\mathbf{a}_y$  (рис. 2.1,а). Ее элементарная ячейка есть прямоугольник, вершины которого можно по-

местить в узлы решетки. Так как каждый из узлов одновременно принадлежит четырем соседним ячейкам, то число атомов в ячейке равно  $\frac{1}{4} \cdot 4 = 1$ . Очевидно, что и любой другой подобный прямоугольник, полученный из первого параллельным его смещением

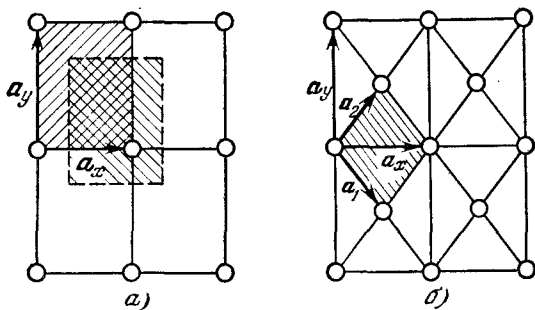


Рис. 2.1. Двумерная прямоугольная решетка: а) простая; б) центрированная.  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  — основные векторы решетки Бравэ.

(рис. 2.1,а), будет также элементарной ячейкой. Однако можно изменять и форму элементарной ячейки. Это иллюстрирует рис. 2.1б, на котором изображена двумерная прямоугольная центрированная решетка. В качестве ее основных векторов мы по-прежнему можем выбрать взаимно перпендикулярные векторы  $\mathbf{a}_x$  и  $\mathbf{a}_y$ . Тогда ее элементарная ячейка будет прямоугольником, содержащим два атома, а ее базис будет  $\mathbf{r}_{10} = 0$  и  $\mathbf{r}_{20} = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y)$ . Однако в качестве основных можно выбрать также векторы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ , проведенные из любого узла к центрам прилежающих прямоугольников. В этом случае мы получим элементарную ячейку в форме ромба, содержащую лишь один атом.

То же самое имеет место и для трехмерных структур. На рис. 2.2 показано расположение атомов в кубической центрированной решетке. Если направить основные векторы  $\mathbf{a}_x$ ,  $\mathbf{a}_y$ ,  $\mathbf{a}_z$  вдоль ребер куба, мы получим кубическую элементарную ячейку. Так как каждый атом в вершинах принадлежит одновременно восьми соседним

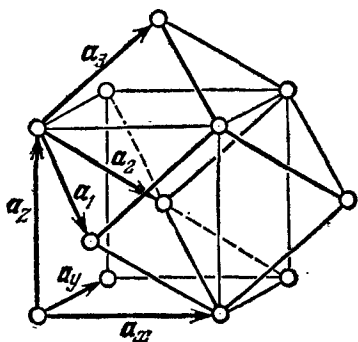


Рис. 2.2. Прямоугольная элементарная ячейка объемноцентрированной кубической решетки (основные векторы  $\mathbf{a}_x$ ,  $\mathbf{a}_y$ ,  $\mathbf{a}_z$ ) и ромбоэдрическая ячейка решетки Бравэ (основные векторы  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ ).

кубам, то число атомов в ячейке равно  $\frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$ . Ее базис есть

$$\mathbf{r}_{10} = 0, \quad \mathbf{r}_{20} = \frac{1}{2}\mathbf{a}_x + \frac{1}{2}\mathbf{a}_y + \frac{1}{2}\mathbf{a}_z,$$

а координаты узлов равны

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{a}_x l_x + \mathbf{a}_y l_y + \mathbf{a}_z l_z, \quad (1.2a)$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{a}_x (l_x + \frac{1}{2}) + \mathbf{a}_y (l_y + \frac{1}{2}) + \mathbf{a}_z (l_z + \frac{1}{2}), \quad (1.2b)$$

где  $l_x$ ,  $l_y$  и  $l_z$  — любые целые числа. Такую решетку можно рассматривать как две простые кубические решетки, вдвинутые друг в друга. Но за основные векторы можно также принять и векторы

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= -\frac{1}{2}\mathbf{a}_x + \frac{1}{2}\mathbf{a}_y + \frac{1}{2}\mathbf{a}_z, \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{2}\mathbf{a}_x - \frac{1}{2}\mathbf{a}_y + \frac{1}{2}\mathbf{a}_z, \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{1}{2}\mathbf{a}_x + \frac{1}{2}\mathbf{a}_y - \frac{1}{2}\mathbf{a}_z, \end{aligned} \quad (1.3)$$

которые получаются, если из любого узла решетки провести отрезки к центрам прилегающих кубов. Тогда получится ромбоэдрическая элементарная ячейка, показанная на рис. 2.2. Так как атомы в таких ячейках расположены только в их вершинах, все

ячейки содержат лишь по одному атому, а решетка, построенная из этих ячеек, оказывается простой. При этом координаты всех узлов будут выражаться формулой

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}_1 l_1 + \mathbf{a}_2 l_2 + \mathbf{a}_3 l_3, \quad (1.4)$$

где  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$  — по-прежнему целые числа. Подставляя в формулу (1.4) вместо  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  их выражения (1.3) и сопоставляя полученное выражение с формулами (1.2), легко видеть, что при  $(l_1 + l_2 + l_3)$  четном мы получаем вершины кубов, а при  $(l_1 + l_2 + l_3)$  нечетном — их центры.

Второй важный пример показан на рис. 2.3, где изображена кубическая решетка с центрированными гранями и ромбоэдрическая ячейка Бравэ.

Рис. 2.3. Прямоугольная элементарная ячейка кубической решетки с центрированными гранями и ромбоэдрическая ячейка Бравэ.

получаем сложную решетку. Так как каждый атом в центрах граней принадлежит двум соседним ячейкам, то число атомов в одной ячейке равно  $\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$  и базис ее есть

$$\mathbf{r}_{10} = 0, \quad \mathbf{r}_{20} = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y), \quad \mathbf{r}_{30} = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z), \quad \mathbf{r}_{40} = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_z + \mathbf{a}_x).$$

Рассматриваемую сложную решетку можно представить как смещенные друг относительно друга четыре простые решетки. Однако

она обращается в простую решетку, если в качестве основных выбрать векторы, направленные из любого узла к центрам прилежающих граней:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_z + \mathbf{a}_x), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y). \quad (1.5)$$

Тогда получается ромбоэдрическая ячейка, показанная на рис. 2.3. Из рисунка видно, что атомы в ячейке расположены только в восьми ее вершинах, так что на одну ячейку приходится один атом. При выборе такой ромбоэдрической ячейки координаты всех узлов гранецентрированной решетки опять выражаются формулой (1.4).

В кристаллографии показывают, что всего существует 14 типов кристаллических решеток, которые могут быть сведены к простым. Они получили название решеток Бравэ.

Из сказанного видно, что число атомов, принадлежащих одной ячейке, зависит от выбора формы (и размеров) ячейки. Отметим уже сейчас, что знание наименьшего количества атомов в одной ячейке существенно для понимания некоторых явлений в твердом теле. В частности, от этого числа зависят возможные типы колебаний решетки, которые будут рассмотрены в гл. XII.

Важной для дальнейшего характеристикой структуры является координационное число  $k$ . Оно указывает, сколько ближайших соседей имеет атом в данной структуре. Так, например, в простой кубической решетке каждый атом имеет шесть ближайших соседей и, соответственно,  $k = 6$ . В объемноцентрированной кубической решетке каждый атом (находящийся, например, в центре кубической элементарной ячейки) имеет восемь ближайших соседей (в вершинах ячейки) и  $k = 8$ . Для кубической гранецентрированной решетки  $k = 6$ .

В кристаллах химических соединений, решетки которых содержат неодинаковые атомы, координационные числа для атомов разного типа могут быть различны. С таким примером мы встретимся ниже.

## § 2. Электронная конфигурация атомов

Как известно из атомной физики, состояние электрона в изолированном атоме определяется четырьмя квантовыми числами: главным квантовым числом  $n$ , азимутальным квантовым числом  $l$ , магнитным квантовым числом  $m$  и спиновым квантовым числом  $s$ . Главное квантовое число может принимать положительные целые значения  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Совокупность электронов, характеризуемых одинаковым главным квантовым числом, образует электронную оболочку атома.

Квантовое число  $l$  (называемое иногда квантовым числом орбитального импульса) определяет величину момента количества движения электрона и может иметь  $n$  различных значений: