

элементы будут не четырехвалентными, а двухвалентными. В действительности, однако, эти атомы вступают в химические соединения, находясь не в основном, а в возбужденном состоянии, в котором один из s -электронов переходит в группу p . Так, например, для углерода это соответствует конфигурации $(\text{He})^2 (2s)^1 (2p)^3$ и аналогичным конфигурациям для других элементов этой подгруппы. Поэтому указанные четыре s - и p -электрона оказываются принадлежащими к незаполненным группам и являются валентными электронами, способными образовывать так называемую «гибридную $s - p$ -связь».

§ 3. Типы химической связи

Остановимся теперь кратко на основных типах взаимодействия между атомами (подробнее см. например, [1]). Для этого рассмотрим сначала простейший случай двух атомов.

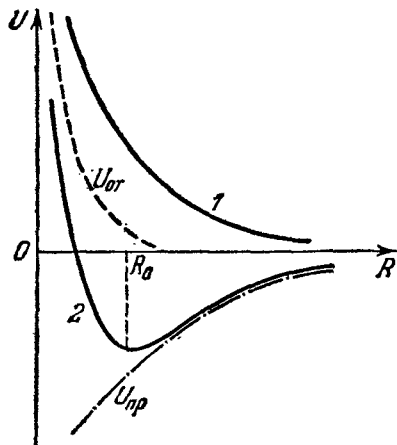


Рис. 2.4. Зависимость потенциальной энергии U двух атомов от расстояния R между их ядрами. Кривая 2 разложена на части, соответствующие силам притяжения (—) и отталкивания (---).

На рис. 2.4 схематически показана зависимость потенциальной энергии U двух атомов от расстояния R между их ядрами для двух важных типичных случаев. При этом энергия атомов в отсутствие взаимодействия ($R = \infty$) принята за начало отсчета. В случае 1 энергия везде положительна и увеличивается при уменьшении расстояния. Это означает, что между атомами действует сила отталкивания при любом значении R , а значит, образование молекулы невозможно. В случае 2 потенциальная энергия имеет минимум при некотором расстоянии R_0 . Здесь возможно образование устойчивой двухатомной молекулы.

Кривую потенциальной энергии типа 2 можно истолковать как результат существования двух сил: притяжения и отталкивания. Полная потенциальная энергия состоит из суммы двух слагаемых: положительного $U_{от}$ (отталкивание), быстро убывающего при увеличении расстояния, и отрицательного $U_{пр}$ (притяжение), уменьшающегося с расстоянием более медленно (рис. 2.4).

Различают следующие основные типы химической связи: а) ионную, или гетерополярную, б) ковалентную, или гомеополярную,

в) ван-дер-ваальсовскую и г) металлическую. В типичных полупроводниках существенную роль играют только два первых типа связи.

а. Ионная связь. В случае ионной связи силы притяжения — кулоновские электростатические силы. Такой тип связи мы имеем в двухатомных молекулах щелочно-галогидных соединений, например в молекуле NaCl. При образовании такой молекулы единственный валентный электрон натрия $3s$ переходит на атом хлора (у которого не хватает как раз одного электрона для завершения группы $3p$), вследствие чего образуются два иона Na^+ и Cl^- , притягивающиеся друг к другу. Отметим, что такой переход электрона происходит потому, что он энергетически выгоден, ибо вследствие притяжения между возникающими ионами Na^+ и Cl^- общая энергия этой системы оказывается меньше, нежели в случае нейтральных атомов Na и Cl.

На больших расстояниях взаимодействие ионов можно рассматривать приближенно как взаимодействие точечных зарядов и считать, что часть энергии взаимодействия, связанная с силами притяжения, равна $-e^2/R$. С другой стороны, при малых R должны проявляться силы отталкивания. Они обусловлены взаимным проникновением друг в друга электронных оболочек атомов, а также отталкиванием одноименно заряженных ядер. Во многих случаях с достаточным приближением можно положить, что величина силы отталкивания обратно пропорциональна некоторой степени расстояния между ядрами. Поэтому полную энергию взаимодействия можно представить в виде интерполяционной формулы:

$$U = \frac{a}{R^m} - \frac{e^2}{R}, \quad (3.1)$$

где a и m — некоторые постоянные, характеризующие силы отталкивания. При $m > 1$ зависимость $U(R)$ изображается кривой типа 2 на рис. 2.4 и имеет минимум при некотором равновесном расстоянии R_0 между ионами.

б. Гомеополлярная связь. Такая связь в наиболее чистом виде осуществляется в случае одинаковых, незаряженных (в целом) атомов. Классическим примером является молекула водорода.

Возникновение гомеополлярной связи можно пояснить следующим образом. Рассмотрим два атома водорода в основном состоянии и предположим, что сначала оба атома удалены на большое расстояние, так что никакого взаимодействия между ними нет. Из решения задачи об атоме водорода известно, что в этом случае распределение плотности объемного заряда в каждом из атомов обладает сферической симметрией. Оно схематически изображено на рис. 2.5, где прочерчены линии постоянной плотности заряда, густота которых приблизительно пропорциональна плотности заряда. Каждый атом имеет в этом состоянии некоторую энергию E_0 , так что полная энергия системы есть $2E_0$.

Представим себе теперь, что расстояние R между ядрами атомов уменьшается. Вследствие взаимодействия между электронами и ядрами, входящими в состав каждого из атомов, изменится и распределение электронной плотности, и полная энергия системы, которая теперь будет $E = 2E_0 + u(R)$. Величина $u(R)$ есть средняя энергия кулоновского взаимодействия зарядов. При классическом рассмотрении задачи она оказывается всегда положительной и увеличивается при уменьшении R , так что мы имеем всегда отталкивание двух атомов водорода. Поэтому факт существования молекулы H_2 в классической теории не находит никакого объяснения. Принципно другой результат получается в квантовой механике (см., например, [M1]). Благодаря специфическим особенностям поведения тождественных частиц — в данном случае электронов — средняя энергия кулоновского взаимодействия может оказаться и отрицательной. Ее можно представить в виде суммы двух членов, один из которых имеет чисто классический вид (и всегда положителен), второй же имеет различные знаки (и различную величину) в зависимости от относительной ориентации спинов электронов. Этот второй член

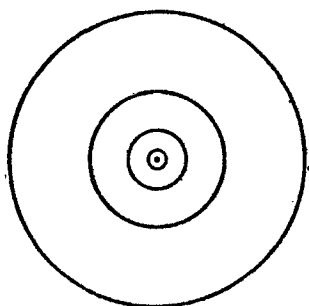


Рис. 2.5. Распределение электронной плотности в основном состоянии атома водорода.

Ее можно представить в виде суммы двух членов, один из которых имеет чисто классический вид (и всегда положителен), второй же имеет различные знаки (и различную величину) в зависимости от относительной ориентации спинов электронов. Этот второй член

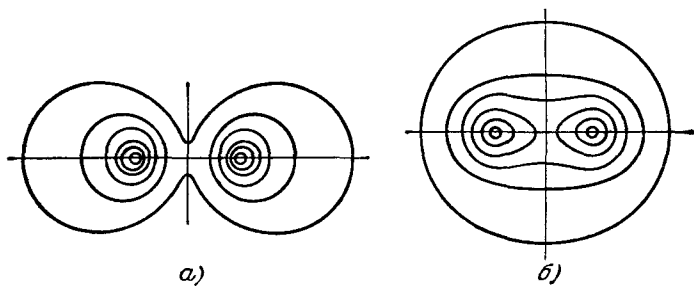


Рис. 2.6. Распределение электронной плотности у двух взаимодействующих атомов водорода: а) электронные спины параллельны (отталкивание); б) электронные спины антипараллельны (молекула H_2).

называется обменной энергией. Как показывает расчет, если спины электронов параллельны друг другу, то для полной энергии взаимодействия $U(R)$ получается кривая типа 1 на рис. 2.4. Кривые равной плотности заряда в электронном облаке такой системы схематически изображены на рис. 2.6, а. В этом случае плотность заряда между атомами имеет минимум и отрицательный заряд локализован возле

каждого из ядер. Энергия взаимодействия всегда положительна, а следовательно, два атома Н в таком состоянии отталкиваются.

Если оба спина антипараллельны, то зависимость $U(R)$ изображается кривой типа 2 на рис. 2.4; $U(R)$ имеет минимум, объясняющий возможность образования устойчивой молекулы H_2 при $R = R_0$. Кривые равной плотности заряда для этого случая показаны на рис. 2.6,б. Здесь электронные облака обоих атомов как бы сливаются вместе и образуют единое облако объемного заряда, охватывающее оба ядра.

Важным свойством гомеоплярной связи является ее насыщенность. При сближении с молекулой H_2 третьего атома Н энергия взаимодействия изменяется только за счет классического взаимодействия, обменная же энергия при этом не возникает. Поэтому третий атом Н будет отталкиваться от молекулы H_2 .

Другая важная особенность гомеоплярных связей заключается в их пространственной направленности. Она возникает потому, что результирующее электронное облако, образуемое валентными атомными электронами, вообще говоря, не сферично, а вытянуто вдоль определенных направлений. С другой стороны, для образования гомеоплярной связи необходимо перекрытие электронных облаков взаимодействующих атомов. Поэтому связываемые атомы ориентированы определенным образом друг относительно друга, что изображается в химии направленными черточками — валентностями.

Сказанное схематически поясняет рис. 2.7, где в двумерном представлении показано электронное облако атома углерода (а). Оно характеризует некоторое результирующее электронное состояние, образованное суперпозицией одного состояния $2s$ и трех состояний $2p$. Там же изображены соответствующие ему четыре направленные валентности (б). В действительности эти четыре валентности лежат не в одной плоскости, а образуют тетраэдрическое расположение, составляя друг с другом углы $109,5^\circ$.

Отметим еще, что четкое разграничение между гомеоплярной и ионной связями не всегда возможно. Гомеоплярную связь в чистом виде мы имеем в молекулах из двух одинаковых атомов, например в молекуле водорода, где распределение электронной плотности симметрично относительно обоих ядер. Если оба атома различны, то и результирующее электронное облако в молекуле будет асимметрично и оба атома нельзя уже считать незаряженными. Ионную

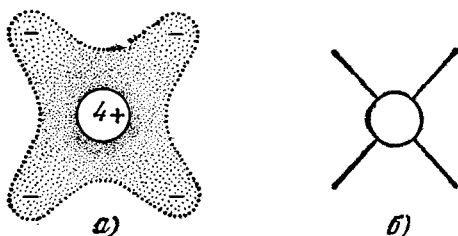


Рис. 2.7. Электронное облако $2s$ - и $2p$ -электронов атома углерода (схематически) и четыре его направленные валентности.

связь можно рассматривать как предельный случай гомеоплярной связи, когда электронное облако валентных электронов сосредоточивается вокруг одного из ядер.

в. *Ван-дер-ваальсовская связь.* Изучение поведения реальных газов показывает, что между нейтральными атомами даже в случае, когда гомеоплярные (валентные) силы полностью отсутствуют, возникают силы притяжения, быстро убывающие с расстоянием. Происхождение этих так называемых ван-дер-ваальсовских или, иначе, дисперсионных сил тоже в основном квантовомеханическое.

Ван-дер-ваальсовские силы играют существенную роль в кристаллах благородных газов, а также в так называемых молекулярных кристаллах. Однако в типичных полупроводниковых материалах влияние этих сил ничтожно по сравнению с другими типами химической связи, и поэтому мы на них не будем останавливаться.

§ 4. Строение некоторых полупроводниковых кристаллов

Анализируя различные полупроводниковые материалы, можно установить, что их полупроводниковые свойства тесно связаны с типом химической связи.

Рассмотрим с этой точки зрения некоторые типичные примеры.

а. *Ионные кристаллы.* В наиболее чистом виде ионная связь имеется в кристаллах щелочно-галогидных соединений. На рис. 2.8 показана кубическая элементарная ячейка решетки NaCl. Ее можно рассматривать как две кубические решетки с центрированными гранями, состоящие из положительных ионов натрия и, соответственно, из отрицательных ионов хлора, вдвинутые друг в друга. Так как каждый ион в вершинах куба принадлежит одновременно восьми соседним ячейкам, а каждый ион в центре грани относится одновременно к двум ячейкам, то каждая элементарная ячейка содержит

$$\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4 \text{ иона } \text{Na}^+ \text{ и } 4 \text{ иона } \text{Cl}^-.$$

Каждый положительный ион имеет 6 ближайших отрицательных ионов, и наоборот. Следовательно, в данном случае координационные числа для ионов обоих типов одинаковы: $k_{\text{Na}} = k_{\text{Cl}} = 6$.

Другим примером кристаллической решетки щелочно-галогидных соединений является решетка CsI. Ее элементарная ячейка есть центрированный куб, в вершинах которого расположены ионы одного типа, а в центре — другого. Число ионов в ячейке равно 2, а координационные числа опять равны друг другу: $k_{\text{Cs}} = k_{\text{I}} = 8$.

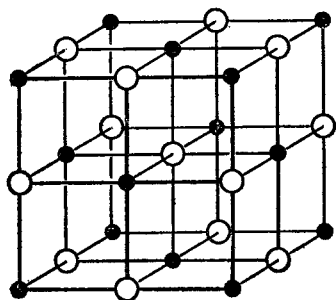


Рис. 2.8. Элементарная ячейка кристалла NaCl.