

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: $k_{\text{Cs}} = k_{\text{I}} = 8$.

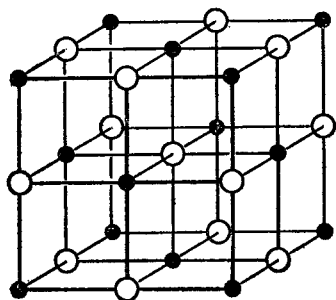


Рис. 2.8. Элементарная ячейка кристалла NaCl.

Силами притяжения, удерживающими ионы в решетке, здесь, как и в молекуле NaCl, являются кулоновские силы. Энергию взаимодействия ионов в кристалле (энергию решетки) можно получить, складывая энергии взаимодействия различных пар ионов. Можно показать, что результат такого суммирования имеет вид

$$U = N \left(\frac{A}{R^m} - \alpha \frac{e^2}{R} \right), \quad (4.1)$$

где R — расстояние между соседними (разноименными) ионами, N — число пар ионов в кристалле, а A — некоторая новая постоянная. Входящий сюда множитель α есть безразмерная величина (постоянная Маделунга), зависящая от типа кристаллической решетки. Число α можно выразить в виде простых рядов. Так, например, для решетки типа NaCl $\alpha = 1,748$, а для CsI $\alpha = 1,763$. И в этом случае при $m > 1$ потенциальная энергия имеет минимум.

До сих пор мы ничего не говорили о постоянных A и m , характеризующих силы отталкивания. Их можно найти следующим образом. В равновесии

$$\left(\frac{dU}{dR} \right)_{R_0} = 0, \quad (4.2)$$

где R_0 — известное из опыта расстояние между ближайшими ионами в данном кристалле. Поэтому, подставляя (4.1) в (4.2), мы получим уравнение, из которого можно выразить постоянную A через показатель m . Значение же m подбирают таким образом, чтобы вычисление различных физических свойств кристалла с помощью выражения (4.1) приводило к согласию с опытными данными. Для этого, например, можно воспользоваться модулем всестороннего сжатия при низких температурах, который можно непосредственно вычислить из (4.1). Такое сравнение показывает, что m выражается большим числом, лежащим для исследованных ионных кристаллов в пределах $\sim 9 \div 11$. Таким образом, силы отталкивания очень быстро уменьшаются при увеличении расстояния между ионами.

Кристаллы щелочно-галогидных соединений при комнатных температурах являются изоляторами. Валентные s -электроны атомов щелочных металлов, переходя на атомы галогенов, оказываются в кристалле очень прочно связанными с последними, и тепловое движение недостаточно для их отщепления. При повышении температуры в таких кристаллах появляется заметная электропроводность. Однако она имеет не электронную природу, а ионную.

б. Гомеополярные кристаллы. Гомеополярная связь в чистом виде существует в кристаллах химических элементов. В частности, сюда относятся полупроводниковые кристаллы элементов подгруппы IVB — алмаз, кремний, германий. Они имеют одинаковую решетку кубического типа. Элементарная ячейка алмаза в прямоугольных основных векторах показана на рис. 2.9. Она представляет собой куб с центрированными гранями, внутри которого имеются еще

четыре атома. Эти внутренние атомы можно получить смещением внешних атомов ячейки в направлении пространственной диагонали куба на расстояние $1/4$ длины диагонали, и поэтому они также образуют гранецентрированную решетку. Иными словами, решетку алмаза можно представить как две гранецентрированные кубические решетки, вдвинутые друг в друга. Так как в одной гранецентрированной ячейке число атомов равно 4, то в кубической элементарной ячейке структуры алмаза содержится 8 атомов.

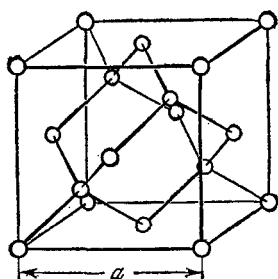


Рис. 2.9. Структура алмаза. Постоянная решетки a равна: алмаз — 3,56 Å, кремний — 5,42 Å, германий — 5,62 Å, серое олово — 6,46 Å.

Напомним, однако, что выбор элементарной ячейки неоднозначен. В § 1 мы видели, что гранецентрированная решетка есть одна из решеток Бравэ и что при выборе ромбоэдрической ячейки в каждой ячейке имеется только один атом. Поэтому наименьшее возможное число атомов в одной ячейке кристаллов со структурой алмаза есть два.

Из сказанного выше ясно, что для образования гомеоплярной связи необходимо, чтобы у взаимодействующих атомов были электроны, которые могли бы образовывать пары с антипараллельными спинами. Легко видеть, что это как раз имеет место в кристаллах подгруппы IVB. Из рис. 2.9 видно, что координационное число структуры алмаза равно 4. Тетраэдрическое расположение четырех ближайших соседей каждого атома можно изобразить двумерной схемой рис. 2.10, которая более удобна для дальнейшего. С другой стороны, каждый атом этой подгруппы имеет четыре валентных электрона: $(2s)^2$ и $(2p)^2$ — у алмаза, $(3s)^2$ и $(3p)^2$ — у кремния и т. д. Поэтому имеется как раз такое количество электронов, которое необходимо для образования парно-электронных (гомеоплярных) связей между двумя любыми ближайшими атомами.

в. Кристаллы со смешанными связями. Между двумя рассмотренными крайними случаями чистой ионной и чистой гомеоплярной связи находятся промежуточные случаи смешанной связи, которые имеют место в кристаллах многих химических соединений. Важным примером являются полупроводниковые кристаллы соединений элементов третьей и пятой групп ($A^{III}B^V$): InSb, GaAs, GaP и др. Расположение атомов в таких кристаллах, которые, как и алмаз, относятся к кубической системе, показано на рис. 2.11. И здесь

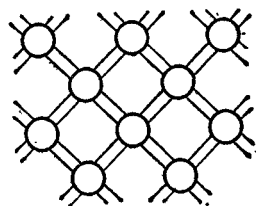


Рис. 2.10. Двумерная схема гомеоплярных связей в решетке типа алмаза.

Рис. 2.11. Расположение атомов в кристаллах типа алмаза.

каждый атом имеет четырех ближайших соседей. С другой стороны, атом In (III группа) имеет 3 валентных электрона, а атом Sb (V группа) — 5 валентных электронов, так что всего на каждую пару атомов имеется 8 электронов, что как раз и нужно для образования всех парно-электронных связей. Однако здесь, вследствие различия атомов обоих компонентов, электронные облака оказываются несимметричными. Поэтому атомы In и Sb приобретают отрицательный и, соответственно, положительный заряды и химическая связь оказывается частично ионной и частично гомеоплярной. Кристаллы соединений $A^{III}B^V$ являются тоже типичными полупроводниками.

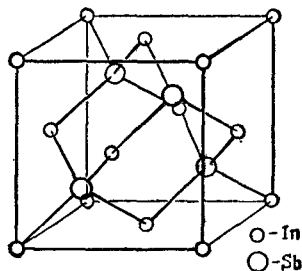


Рис. 2.11. Элементарная ячейка кристалла сурьмянистого индия InSb.

Другим примером полупроводниковых кристаллов со смешанной связью может служить закись меди Cu_2O . Она имеет кубическую решетку, элементарная ячейка которой показана на рис. 2.12. Ячейка содержит 4 атома меди и 2 атома кислорода. Взаимное расположение атомов (число ближайших соседей) в ней можно изобразить плоской схемой рис. 2.13. Каждый атом кислорода непосредственно связан с четырьмя атомами меди, а каждый атом меди — с двумя атомами кислорода. С другой стороны, каждый атом кислорода имеет 6 валентных электронов, а каждый атом меди — 1.

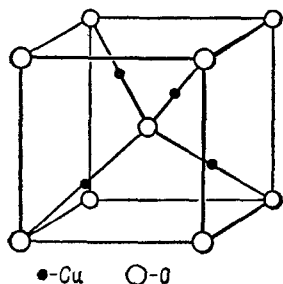


Рис. 2.12. Элементарная ячейка куприта Cu_2O .

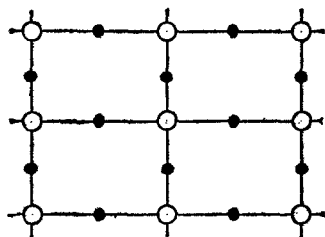


Рис. 2.13. Двумерная схема координации атомов в кристалле Cu_2O : O — кислород, ● — медь.

Поэтому на каждую группу Cu_2O приходится 8 валентных электронов, которые как раз и необходимы для образования четырех гомеоплярных связей между каждым атомом кислорода и непосредственно с ним связанными четырьмя атомами меди (сравнить

рис. 2.12). Однако и здесь, как и в соединениях $A^{III}B^V$, электронные облака несимметричны относительно O и Si, и поэтому связи являются смешанными.

Приведенные выше данные, которые являются типичными, позволяют сделать некоторые общие выводы. Мы уже отмечали, что чисто ионные кристаллы являются изоляторами. Напротив, во всех других рассмотренных кристаллах, являющихся полупроводниками, существенную роль играла гомеоплярная (ковалентная) связь. Это обстоятельство проявляется при анализе и других полупроводниковых кристаллов. Поэтому можно заключить, что полупроводниковые свойства особенно выражены в тех веществах, в которых преобладающим типом связи является ковалентная связь. При этом, как правило, чем сильнее выражена ионная составляющая сил связи, тем ближе данное вещество к изоляторам, и наоборот.

§ 5. Некристаллические полупроводники

Рассмотренные выше примеры полупроводников относились к кристаллам различных веществ. В этих случаях мы имеем, во-первых, правильное расположение ближайших соседей, связанных непосредственно с каждым атомом или ионом в решетке (ближний порядок), и, во-вторых, кристаллическую решетку, т. е. правильное периодическое чередование таких групп в большой области кристалла (дальний порядок). Поэтому возникает вопрос, какое именно из этих обстоятельств существенно для возникновения полупроводниковых свойств. Ответ на этот вопрос дает исследование электрических свойств некристаллических веществ. А именно, опыт показывает, что многие вещества в таком состоянии, когда они заведомо не имеют кристаллической решетки, обладают электронной проводимостью (т. е. доля ионной проводимости в них мала) и притом обнаруживают характерные признаки типичных полупроводников. Эти вещества можно разделить на три группы.

а. Аморфные полупроводники. Примером может служить селен. Он имеет две кристаллические модификации: серый, или гексагональный, селен (который обычно имеют в виду, рассматривая селен как полупроводник) и моноклинный селен, имеющий красный цвет и являющийся изолятором. Однако при быстром охлаждении расплавленного селена можно получить еще аморфную его модификацию, которая только в течение очень длительного времени постепенно переходит в гексагональную модификацию. Исследование электропроводности аморфного селена показывает, что его сопротивление, так же как и у кристаллического селена, уменьшается при повышении температуры, что типично для полупроводников. В аморфном селене наблюдается также изменение сопротивления при освещении (фотопроводимость), что является другим доказательством наличия у него определенной запрещенной зоны энергий.