

## Лекція 4

# ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО НАПІВПРОВІДНИКИ

- 1.1. Хімія напівпровідників як наука, її завдання.
- 1.2. Властивості напівпровідникових матеріалів.
- 1.3. Власна провідність напівпровідників.
- 1.4. Вплив домішок на провідність напівпровідників.

### 1.1. ХІМІЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ ЯК НАУКА, ЇЇ ЗАВДАННЯ

Напівпровідниками називаються речовини, які за своєю електричною провідністю займають проміжне місце між металами та ізоляторами. На відміну від металів напівпровідники можуть складатися з атомів зв'язаних ковалентним зв'язком (Ge, Si, SiC і т. д.), тобто мати атомну кристалічну ґратку. Велика кількість органічних та неорганічних напівпровідникових сполук є також кристалами з іонною та молекулярною ґраткою (галогеніди, лужні оксиди металів та ін). У металів електропровідність дорівнює  $10^7 \div 10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , а в хороших діелектриках –  $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Напівпровідники займають проміжне положення і їх питомий опір може складати від  $10^{-3}$  до  $10^{-17} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . При цьому ширина забороненої зони не більше 3eV (290 кДж/моль). Зрозуміло, що причиною таких великих значень електропровідності є наявність вільних носіїв зарядів, тобто вільних електронів. Але це ще не достатня умова високих провідних властивостей. З точки зору зонної теорії, це можливо при наявності в їх енергетичному спектрі енергетичних рівнів, укомплектованих електронами частково. Тому, не зважаючи на те, що в діелектриках також є електрони, що вільно переміщуються, відсутність у них таких зон робить їх непровідниками (ізоляторами).

Тобто за величиною забороненої зони всі тіла ділять на метали, напівпровідники і діелектрики. До діелектриків відносять тіла з порівняно широкою забороненою зоною. У типових з них, як було вказано вище,  $E_g > 3\text{eV}$ . Так, у  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 7 eV і т.д. При абсолютному нулі валентна зона у них укомплектована повністю, а зона провідності – пуста. Тому при  $T=0 \text{ K}$ , власне, напівпровідники, як і діелектрики, мають нульову провідність.

При підвищенні  $T$  в результаті термічного збудження електронів валентної зони частина з них набуває енергію достатню для переходу у зону провідності. При цьому на їх місці в валентній зоні з'являються вільні рівні, на які, в свою чергу, можуть переходити електрони, що

лежать нижче валентної зони. При прикладенні зовнішнього поля до кристала напівпровідника в ньому виникає направлений рух електронів зони провідності і валентної зони. Кристал стає провідником.

З цього випливають такі висновки.

1. Провідність напівпровідника являє собою провідність збудження, тобто вона з'являється тільки під дією зовнішнього фактора ( $T$ ,  $h\nu$  та ін.);

2. Розподіл на напівпровідники та діелектрики умовний: алмаз при кімнатній температурі – діелектрик, а при  $T > 1000$  °C є напівпровідником. MgO – діелектрик в видимому діапазоні довжин хвиль, а в ультрафіолетовому – вже напівпровідник і т. д.;

3. Сумарний потік всіх електронів валентної зони, яка має один або кілька станів, еквівалентні потоку однієї (або кількох) частинок з позитивним зарядом;

4. В металах струм переносить електронний газ, а в напівпровідниках – це електрони, які вириваються з атомів чи молекул кристалічної ґратки в результаті збудження.

**Хімія напівпровідників (ХНП)** — розділ неорганічної хімії, який вивчає питання синтезу нових напівпровідників, досліджує їх структуру та властивості, займається проблемами контролю домішок в кристалах і викликаної ними зміни характеристик матеріалу.

В хімії напівпровідників сконцентровані досягнення сучасної неорганічної хімії, аналітичної хімії, фізичної хімії, кристалохімії. В той же час хімія напівпровідників є частиною хімії твердого тіла. Вона перетинається з фізикою, кристалофізикою, статистичною фізикою і т.ін.

ХНП має велику кількість окремих розділів, які органічно пов'язані між собою. Тут можна виділити, як головніші, такі *напрямки*:

- *дослідження природи хімічного зв'язку* на основі термодинамічних властивостей, електронної густини та її флуктуації в кристалі, електричних, оптичних, магнітних, теплових та інших властивостей як в твердому, так і в розтопленому стані.
- *визначення кристалічної структури напівпровідникових сполук*, встановлення зв'язку між її хімічним складом, кристалічною будовою та властивостями.
- *пошук та синтез нових напівпровідникових сполук* за допомогою фундаментальних досліджень діаграм стану потрібних і складніших сполук в широкому інтервалі концентрацій, температур, тисків, вивчення діаграм Р-Т-х-властивість.
- *хімія твердого тіла*: власні дефекти (точкові і складніші), закономірності їх утворення, взаємодії з домішками, вплив на опто-

електронні характеристики матеріалу.

- *дослідження поведінки домішок*, вивчення мікродіаграм стану напівпровідник-домішка, виявлення закономірностей сумісної дії домішок. Під словом «поведінка» слід розуміти цілий комплекс особливостей домішки, як-то: зміна розчинності та коефіцієнта дифузії в основному матеріалі як функція температури та відхилення від стехіометрії; залежність коефіцієнта сегрегації від вмісту домішки в розплаві; величини енергії активації дифузії за різних умов; електрична поведінка домішки та здатність її атомів (іонів) утворювати з іншими (переважно, власними) точковими дефектами кристалу різні комплекси та асоціати; вплив домішки на оптичні властивості матеріалу тощо.
- *хімічні процеси, які проходять на поверхні напівпровідникових кристалів*, взаємодія поверхні з оточуючим середовищем, вплив ефекту поверхні на фізичні властивості приладу.

## **1.2. ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

Напівпровідники це речовини у яких електропровідність різко змінюється по величині і характеру ( $\rho$ ,  $n$ ) в залежності від умов. Застосування таких речовин в сучасні техніці зумовлено тим, що їх властивості дають можливість перетворювати зовнішню інформацію (зміна температури, поглинення променевої енергії і т.д.) в електричні сигнали, які легко обробляти і фіксувати. Напівпровідники дозволяють створювати складні радіотехнічні схеми в мініатюрному виконанні. Малогабаритність приладів, стабільність їхньої роботи зробили напівпровідники незамінними в приладах управління, зв'язку та контролю в різних областях сучасної техніки.

Потужність електричної енергії, яку можуть передавати напівпровідники коливається від зникаюче малих імпульсів в системах радіозв'язку до декількох кіловат у випрямлячів струму.

Механізм провідності напівпровідників можна пояснити зміною зв'язків між окремими атомами в кристалах під дією збудження: термічного, поглинання квантів променевої енергії, дії електричного поля і т.д.

Напівпровідникові властивості мають кремній, германій, селен і ряд інших простих речовин, а також хімічні сполуки і інтерметаліди: PbS, GaAs, JnSb і т.д. Такі речовини називаються власними напівпровідниками на розділ від речовин в яких ефект напівпровідності залежить від домішок – домішкові напівпровідники.

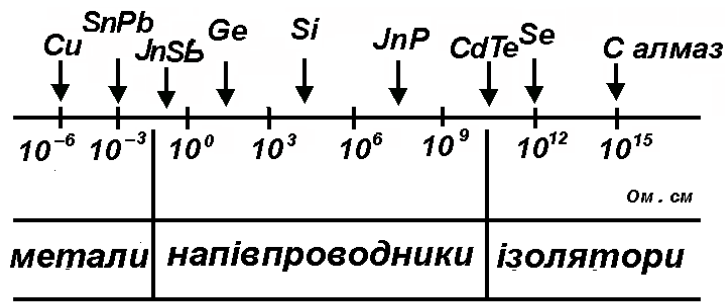


Рис.1.1. Шкала питомих опорів.

Розглянемо явище напівпровідності для найпростішого випадку елементних власних напівпровідників, якими є перших чотири р-елементи IV А-групи: Карбон (алмаз), Силіцій, Германій, сіре олово, яке кристалізується за типом алмазу (табл. 1).

Таблиця 1.1

Деякі властивості алмазоподібних кристалів Карбону, Силіцію, Германію і Стануму

Елемент	Радіус атома, Å	Енергія σ-зв'язку, еВ	Довжина ребра куба, Å
C	0.77	6.20	1.78
Si	1.17	3.23	2.71
Ge	1.22	2.80	2.82
α-Sn	1.40	2.00	—

### 1.3. ВЛАСНА ПРОВІДНІСТЬ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Як впливає з рис.1.2 всі атоми об'єднані σ-зв'язками із гібридизованих орбіталей, тому ідеальний кристал напівпровідника не проводить електричний струм і є ізолятором.

Ідеальним кристал може бути тільки при 0 К, тому що тільки при цій температурі відсутній тепловий рух, який порушує кристалічну структуру. При вищих температурах можливий розрив або збудження σ-зв'язків між атомами.

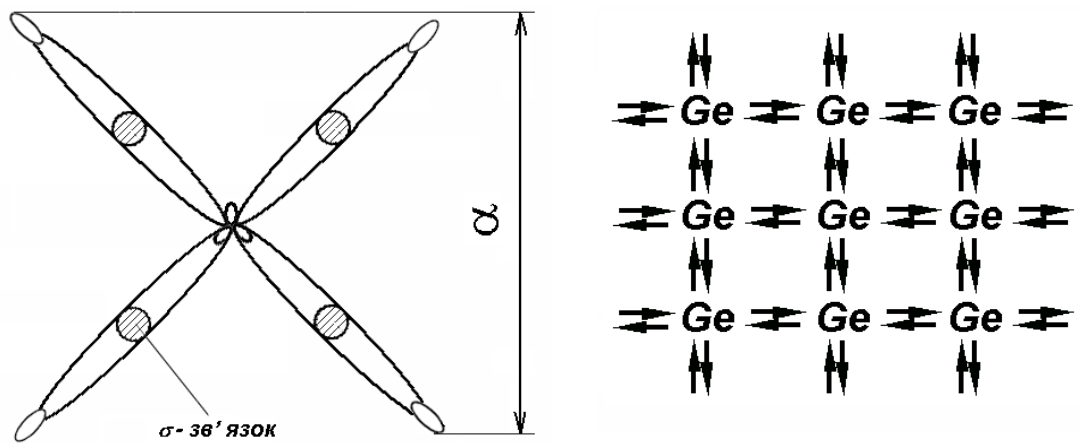


Рис.1.2. Механізм утворення  $\sigma$ -зв'язку.

Енергії розриву зв'язків (табл.1.1) для Карбону, Силіцію, Германію і навіть Стануму великі, і ймовірність розриву зв'язку мала, але збудження  $\sigma$ -зв'язку потребує значно меншої енергії, і вірогідність збудження в багато разів більша. Збудження  $\sigma$ - зв'язку звільнює один електрон із пари, яка утворює  $\sigma$ -зв'язок. З'являється електрон, що має велику рухливість і може переміщуватися в електричному полі, і електронна "вакансія" або "дірка", в яку можуть бути захоплені електрони із близько розташованих зв'язків, це викликає як би переміщення цієї "дірки" в напрямку протилежному руху електрона. Схематично це показано на рис.1.3.

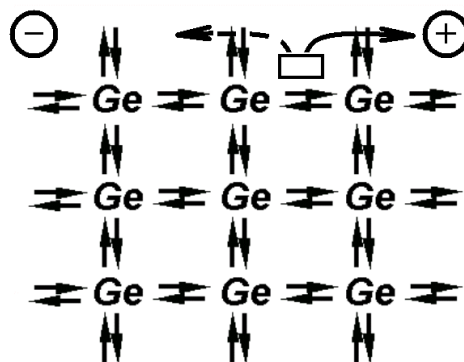


Рис.1.3. Виникнення провідності за рахунок збудження  $\sigma$ -зв'язків в кристалах.

Кожній температурі в даному напівпровіднику буде відповідати певна кількість електронів, "дірок",  $\sigma$ -зв'язків, які збереглися. Це співвідношення концентрацій можна передати рівнянням константи рівноваги:

$$K = \frac{[e] \cdot [p]}{[\sigma]} = f(T) \quad (1)$$

Залежність константи рівноваги від температури:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (2)$$

де  $H$  - енергетичний ефект реакції, рівний енергії збудження ( $H > 0$ )  
 $S$  - зміна ентропії за рахунок порушення порядку в системі (кристалічній ґратці),

$T$  - абсолютна температура.

Енергія збудження може бути знайдена експериментально дуже точно.

Беремо концентрацію незруйнованих  $\sigma$ -зв'язків  $\approx 1$ , а  $[e] = [\square]$ , то матимемо:

$$\ln[\bar{e}] \cdot [\square] = -\frac{\Delta E}{k \cdot T} + \frac{\Delta S}{k}, \quad (3)$$

де  $E$  - енергія збудження, ерг/атом,

$K$  - постійна Больцмана. Можна знайти кількість носіїв електрики електронів, або "дірок":

$$\ln[\bar{e}] = -\frac{\Delta E}{2k \cdot T} + \frac{\Delta S}{2k}, \quad (4)$$

Загальна власна провідність напівпровідника:

$$\sigma_0 = n_{\bar{e}} \cdot q_{\bar{e}} \cdot \omega_{\bar{e}} + n_{\square} + q_{\square} + \square_{\square}, \quad (5)$$

де  $q_{\bar{e}}$ ,  $q_{\square}$  - заряди електрона і "дірки", які вважаємо однаковими по величині і протилежними по знаку;

$\omega_{\bar{e}}$ ,  $\square_{\square}$  - рухомість електронів і "дірок",  $n_e, n_0$  - число носіїв електрики в  $1 \text{ см}^3$  або концентрація електронів і "дірок",  $\sigma_0$  - загальна електропровідність.

$\sigma_0$  складається із "електронної" провідності за рахунок переміщення негативних зарядів  $\sigma_n$  і за допомогою "дірок", яка еквівалентна переміщенню позитивних зарядів  $\sigma_p$ :

$$\sigma_0 = \sigma_n + \sigma_p \quad (6)$$

Рухомість електронів завжди більша ніж рухомість "дірок" тому

$$\sigma_n > \sigma_p$$

Залежність питомої електропровідності напівпровідника від температури виражається формулою:

$$\ln \sigma_0 = A - \frac{\Delta E}{2k \cdot T}, \quad (7)$$

$$\text{де } A = \ln q + \ln(\omega_{\bar{e}} + \square_{\square})$$

Рівняння (7) показує лінійний зв'язок між  $\ln \sigma_0$  і оберненою температурою  $1/T$ , експеримент це підтверджує.

Величина  $\Delta E$  – енергія збудження зв'язку — показує можливість використання даного кристалу в якості напівпровідника.

Згідно теорії Бриллюена електрони розподілені по енергетичним зонам в залежності від значення їх енергії, але між зонами в стабільному стані вони не можуть знаходитися (заборона). Різниця між енергіями електронів в різних зонах і визначає “ширину заборони”. Так, для кристалів металу, які завжди мають електрони провідності, зони електронів провідності і електронів, які знаходяться біля основи атомів і складають ґратку кристала, накладаються одна на одну і заборони для переходу із однієї зони в іншу не існує (рис.1.4). Для ізоляторів і напівпровідників існує “ширина заборони”, тому що енергія валентних електронів, які утворюють зв'язки в кристалі, значно нижча енергії електронів провідності (рис.1.5).

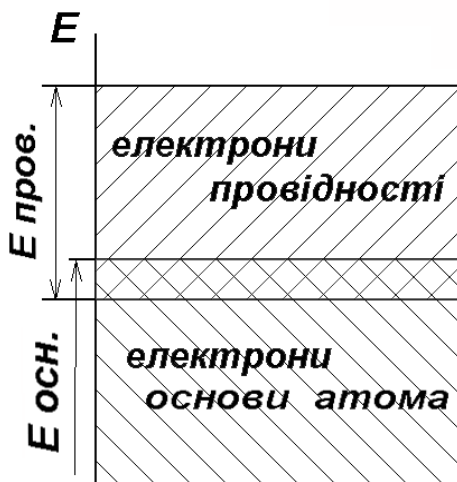


Рис.1.4. Накладання зон для металічних кристалів

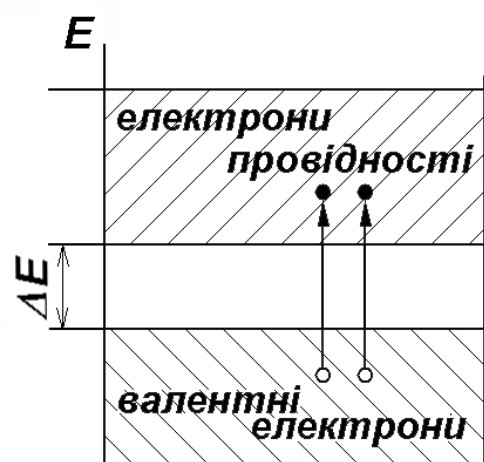


Рис.1.5. Ширина заборони для кристалів напівпровідників і ізоляторів

Перехід “валентного” електрону в зону провідності супроводжується утворенням “дірки” (рис. 1.5).

Поняття “ізолятор” і “напівпровідник” визначаються тільки величиною енергії збудження або “шириною заборони”.

#### 1.4. ВПЛИВ ДОМІШОК НА ПРОВІДНІСТЬ НАПІВПРОВІДНИКІВ.

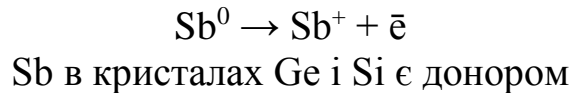
Присутність домішок в кристалі напівпровідника змінює його електричні властивості. Ці зміни викликані порушенням хімічних зв'язків між атомами матриці (Si, Ge) і атомом домішок.

Якщо у атомів домішок число електронів на зовнішньому рівні більше чим у атома матриці, то стан атома домішки в кристалі стабільний в тому випадку, якщо він перетвориться в позитивний іон видаючи лишній електрон в стан електронів провідності - донор. В цьому випадку

електропровідність за рахунок електронів буде домінувати над провідністю “дірками”:

$$\sigma_n > \sigma_p \quad (8)$$

Схематично вплив атома р-елемента V групи (As, Sb) періодичної системи елементів показано на (рис 6). Атом р-елемента У групи може мати 5-гібридних орбіталей, з яких тільки чотири він може затратити на замикання зв'язків з оточуючими його атомами матриці (Si, Ge), а п'ята орбіталь легко збуджується з відділенням електрона:



Якщо у атома домішки число електронів на зовнішньому рівні менше, чим у атомів матриці, то його стан в матриці стабільний в вигляді негативного іона, в який він перетворюється, захоплюючи електрони провідності - акцептор.

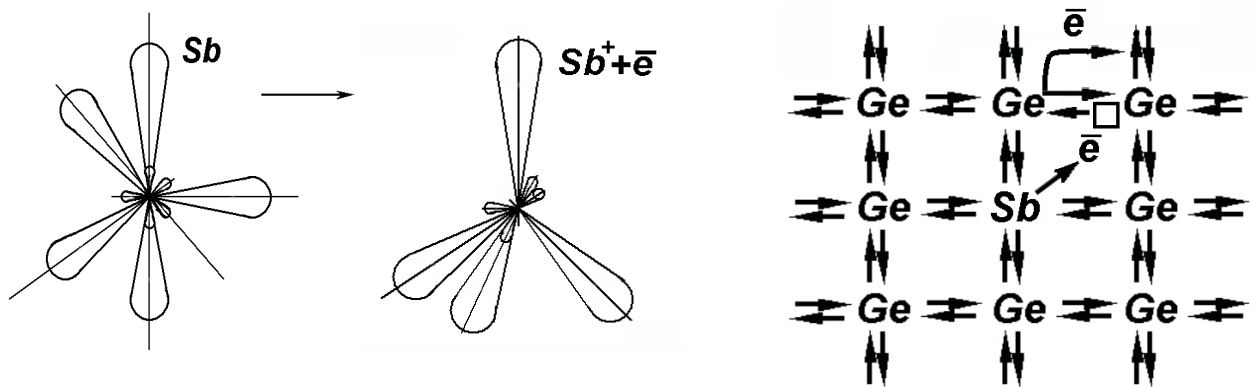


Рис.1.6. Вплив донорних домішок на провідність.

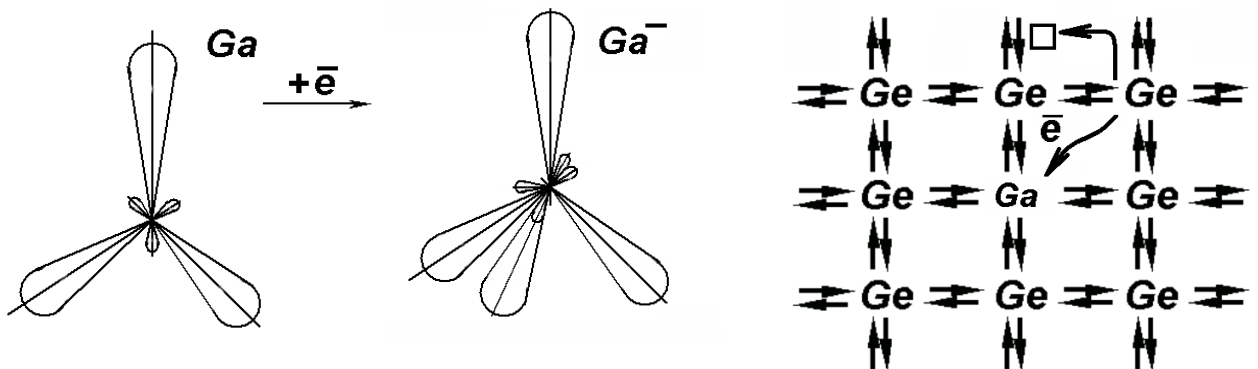


Рис.1.7. Вплив акцепторних домішок на провідність

В цьому випадку електропровідність за допомогою дірок домінує:

$$\sigma_p > \sigma_n$$

Утворення негативного іона можливе і у металів (Ga, In), тому що воно викликане переходом до більш стабільної форми тетраедричного кристалу. Схематично вплив р-металу III групи періодичної системи на провідність напівпровідника (Ge) показано на рис. 1.7. Захоплюючи електрони із  $\sigma$  - зв'язку Ge – Ge, атом Ga перетворюється в негативний іон, утворюючи при цьому електрону “дірку”. Таким чином утворюється домішкова провідність напівпровідників. Вводячи в один і той же кристал домішки різного характеру, можна, змінюючи характер провідності, створювати різні електронні схеми (діоди, тріоди, тетроди і т.д.). Вплив домішок на електричні властивості напівпровідників і пояснює ті високі вимоги до частоти напівпровідникових матеріалів та їх кристалічної структури.

## **ЗОННА ТЕОРІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

- 3.1. Основні положення зонної теорії твердого тіла.**
- 3.2. Утворення енергетичних зон.**
- 3.3. Провідники, ізолятори і напівпровідники**
- 3.4. Механізм власної та домішкової провідності. Дефекти.**

### **2.1. ЗОННА ТЕОРІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

Будь-яке тверде тіло являє собою сукупність великої кількості атомних ядер і електронів. Для визначення стаціонарних станів і енергетичного спектру такої системи частинок потрібно розв'язати рівняння Шредінгера для кристалу.

Число незалежних змінних у цьому рівнянні визначається загальним числом частинок в кристалі (порядку  $10^{23}$  см<sup>-1</sup>). Тому при безпосередньому розв'язанні такого рівняння виникають математичні труднощі. Приблизно розв'язати задачу можливо лише за допомогою ряду послідовних наближень.

Зазвичай використовують наступні наближення:

4. Ядра атомів вважають нерухомими, оскільки їх маса на багато порядків більша маси електронів, а отже, вони рухаються на багато порядків повільніше.
5. Приймається, що всі електрони атома, крім валентних, разом з ядром утворюють нерухомий атомний залишок (йон). Таким чином, рівняння записується тільки для валентних електронів, що рухаються в

потенціальному полі фіксованих ядер.

- б. Взаємодія кожного електрона з усіма іншими замінюється його взаємодією з усередненим полем всіх електронів. Це усереднене поле визначає рух даного електрона, але при цьому від його руху не залежить. Тому воно називається *самоузгодженим* полем. Це наближення називається *одноелектронним*, оскільки зводить розв'язання рівняння Шредінгера для одного електрона.

У такому вигляді спрощене рівняння можна розв'язати і отримати можливі значення енергії електрона в кристалі.

## 2.2. УТВОРЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗОН

Як відомо, ізольований атом є потенціальною ямою, в якій електрон може займати одне з декількох дискретних енергетичних станів. На рис. 2.1, а зображена енергетична схема ізольованого атома. Якщо зблизити два атоми між собою так, що взаємодія між ними ще не проявляється (для цього між ними  $d$  має бути більше, ніж  $10^{-9}$  м), то енергетичні рівні електронів в атомах залишаються без змін.

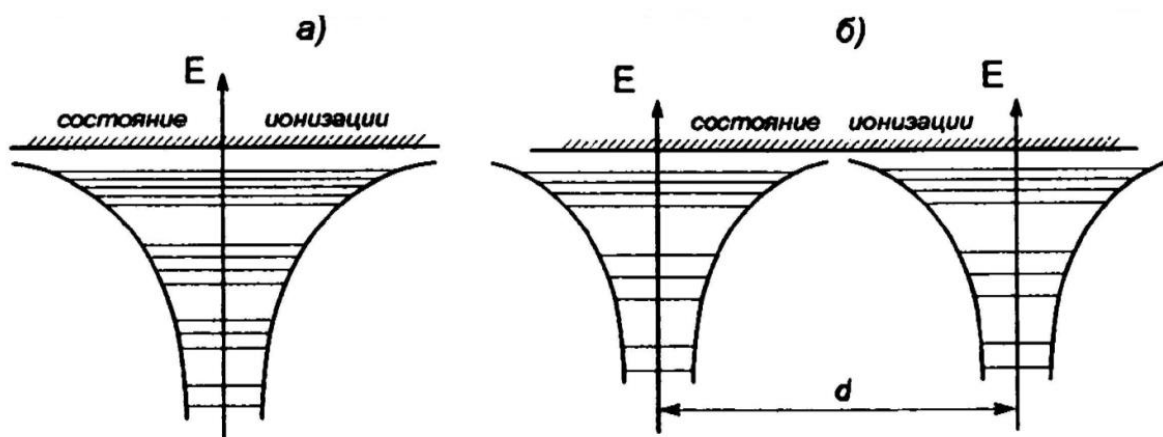


Рис. 2.1. Енергетична схема окремого атома (а) і двох атомів, що знаходяться на відстані  $d > 10^{-9}$  м (б)

Якщо ж відстань між атомами стане менше  $10^{-9}$  м, то в результаті взаємодії, що виникає між ними, зменшиться висота потенціального бар'єру, що розділяє сусідні атоми. Зниження енергетичного бар'єру можна пояснити притягуванням електронів одного атома ядром сусіднього. Оскільки енергія зв'язку електрона з ядром «свого» атома тим більша, чим ближче розташований електрон до ядра, то дія сусіднього атома буде сильніша на зовнішні валентні електрони, ніж на електрони внутрішніх оболонок.

В кристалах атоми розташовані на відстанях  $d < 10^{-9}$  м, і тому між ними існує сильна взаємодія. Ця взаємодія і викликає зниження потенціальних

бар'єрів між атомами.

Відстані між сусідніми атомами в кристалі різні в різних напрямках, але для будь-якого з напрямків відстані між сусідніми атомами строго однакові (періодична структура). Завдяки цьому можна зобразити енергетичну схему кристалу (для визначеного в ньому напрямку) у вигляді періодично розташованих потенціальних ям, розділених потенціальними бар'єрами (рис. 2.2).

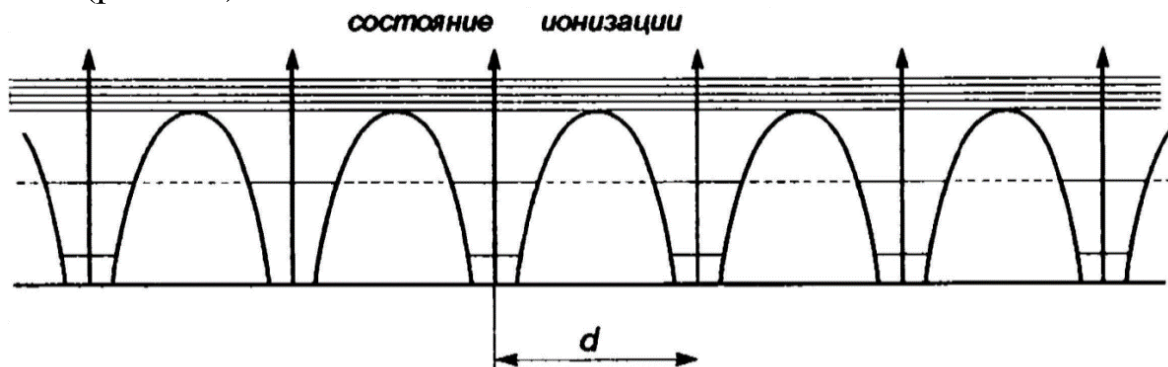


Рис. 2.2. Енергетична схема кристалу у вигляді ряду потенціальних ям

При утворенні кристалу різниця між загальною енергією електрона в атомі і висотою потенціального бар'єру досить мала, а потенціальний бар'єр досить вузький для того, щоб відбувся тунельний перехід електронів від одного атома до іншого. Ймовірність тунельного ефекту велика для валентних електронів, і дуже мала для електронів внутрішніх оболонок атома. Таким чином, валентні електрони в кристалі не локалізовані в конкретному атомі, а переходять від одного атома до іншого, тобто переміщуються від вузла до вузла кристалічної решітки. Швидкість цього руху електронів  $v \approx 10^5$  м/с, і тому валентний електрон знаходиться в даному вузлі кристалічної решітки протягом  $10^{-15}$  с (розмір атома  $\approx 10^{-10}$  м). Слід нагадати, що перехід електрона від атома до атома відбувається без зміни його енергії (він при цьому не отримує і не віддає енергії).

На перший погляд може здатися, що такі переходи електрона призводять до порушення принципу Паулі щодо розподілу електронів кристалу на енергетичних рівнях: в будь-який момент в атомі може виявитися декілька електронів з однаковими енергіями, оскільки до утворення кристалу всі вони належали однаковим атомам і мали в них однакові енергії.

Але при утворенні кристалу відбувається не тільки зменшення висоти потенціального бар'єру між атомами, а й якісна зміна енергетичних рівнів електронів в атомах. Для того, щоб з'ясувати, що відбувається з рівнями в кристалі, скористаємося співвідношенням невизначеностей для енергії

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h, \quad (2.1)$$

де  $\Delta t$  - час знаходження електрона в енергетичному стані з енергією від  $E$  до  $E \pm \Delta E$ .

Величина  $\Delta E$  визначає ширину енергетичного рівня, якщо відомо час перебування на ньому електрона. В ізольованому атомі електрон в нормальному (незбудженому) стані може знаходитися достатньо довго, і тому, очевидно, ширина енергетичного рівня  $\Delta E$  достатньо мала. У збудженому стані електрон в ізольованому атомі знаходиться протягом часу  $\Delta t \approx 10^{-8}$  с, і тому ширина збудженого енергетичного рівня (в порядку величини)

$$\Delta E \geq h/\Delta t \approx 10^{-7} \text{eV}. \quad (2.2)$$

У кристалі ж при  $\Delta t \approx 10^{-15}$  с ширина енергетичного рівня електрона (теж в порядку величини)

$$\Delta E_1 \geq h/\Delta t_1 \approx 1 \text{eV}. \quad (2.3)$$

Звідси випливає, що енергетичний рівень електрона при утворенні кристалу з окремих атомів розщеплюється в енергетичну зону. Схильні до розщеплення в зону і нормальні, і збуджені енергетичні рівні. Таким чином, замість системи дискретних рівнів енергії, якими характеризується окремий атом, в кристалі з'являється система енергетичних зон. Ширина енергетичної зони не залежить від розміру кристалу, а визначається природою атомів, що утворюють кристал, і його будовою (міжатомними відстанями в ньому). Ширина енергетичної зони в одному кристалі різна в різних напрямках, оскільки різні міжатомні відстані.

Енергетична зона це не безперервний ряд значень енергії електрона, а



система дискретних енергетичних рівнів. Число рівнів в енергетичній зоні кристалу визначається добутком числа атомів в кристалі на кратність атомного енергетичного рівня, з якого утворилася зона. Під кратністю атомного енергетичного рівня мається на увазі число електронів, які можуть знаходитися на цьому рівні відповідно до принципу Паулі.

Для зображення енергетичних зон кристалу користуються зазвичай

спрощеною енергетичною схемою (рис. 2.3).

Рис. 3. Спрощена схема утворення енергетичної зони

Оскільки багато процесів в кристалі (електричні, магнітні, оптичні) пояснюються станом валентних електронів, то на схемі зображують тільки дві дозволених енергетичних зони: валентну зону, що відповідає нормальним (незбудженим) станам валентних електронів, і найближчу до неї зону збуджених станів цих електронів – збуджену зону, або зону провідності. Ця зона називається зоною провідності тому, що за відсутності зовнішніх збуджень в ній немає електронів, а коли, отримавши ззовні необхідну енергію, в цю зону перейде електрон, то зможе в ній вільно змінювати свою енергію, рухатися під дією зовнішнього електричного поля, тобто брати участь в провідності.

### **2.3. ПРОВІДНИКИ, ІЗОЛЯТОРИ І НАПІВПРОВІДНИКИ**

Зонна теорія пояснює поділ речовин на провідники, напівпровідники та ізолятори насамперед заповненням валентної зони кристалу електронами. Якщо валентна зона кристалу заповнена не повністю, то кристал є провідником.

Розглянемо, як утворюються енергетичні зони в кристалах деяких хімічних елементів, і як ці зони заповнюються електронами. Почнемо з кристалу літію (елемента I групи Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва). В атомі літію в нормальному стані два електрони знаходяться на 1s рівні і один електрон (валентний) – на 2s рівні. При утворенні кристалу літію відбувається розширення і розщеплення обох рівнів в зони. На рис. 2.4 праворуч зображено енергетичні стани атома літію, в середині показано розщеплення цих рівнів залежно від відстані між атомами  $d$  ( $d_0$  – постійна кристалічної решітки літію, тобто відстань між атомами в звичайному стані) і, нарешті, ліворуч – схема енергетичних зон кристалу літію.

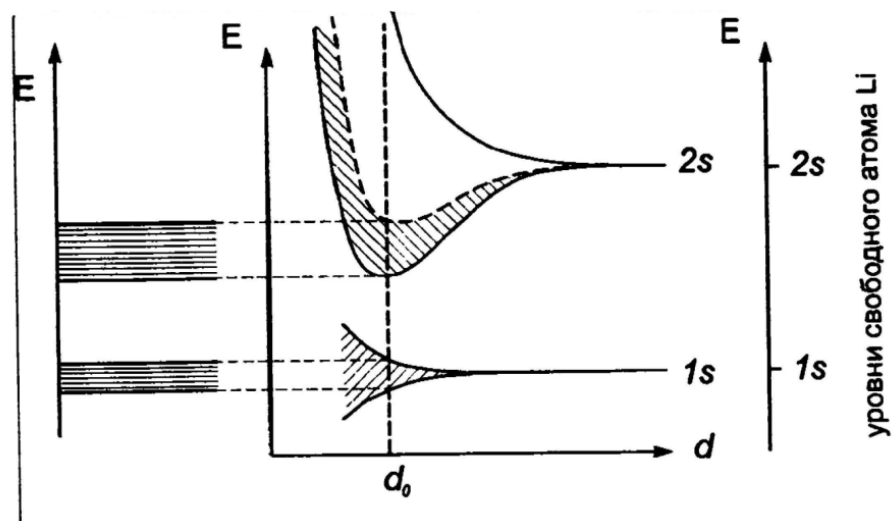


Рис. 2.4. Енергетичні зони в структурі кристалу літію

Які ж електричні властивості кристалу літію? В 1s-зоні є  $N$  енергетичних рівнів і  $2N$  електронів на них, тобто всі рівні цієї зони повністю заповнені електронами. Електрони цієї зони не можуть викликати електричного струму в кристалі. В 2s-зоні з  $N$  енергетичних рівнів заповнена половина ( $N$  електронів по два на кожному рівні), тому зовнішнє поле може змінити стан електронів цієї зони. Електрони 2s-зони беруть участь в електропровідності і тому літій є провідником (металом). Добру електропровідність інших лужних металів (Na, K та ін.) можна пояснити аналогічно.

Розглянемо кристал елемента II групи періодичної системи, наприклад Be. В атомі цього елемента 2s-стани зайняті двома електронами і тому при утворенні з 2s рівня енергетичної зони остання виявляється цілком заповненою. Поряд з цим 2p-стани атомів порожні і тому зона 2p вільна. На рис. 2.5 зображена схема утворення енергетичних зон в кристалі берилію.

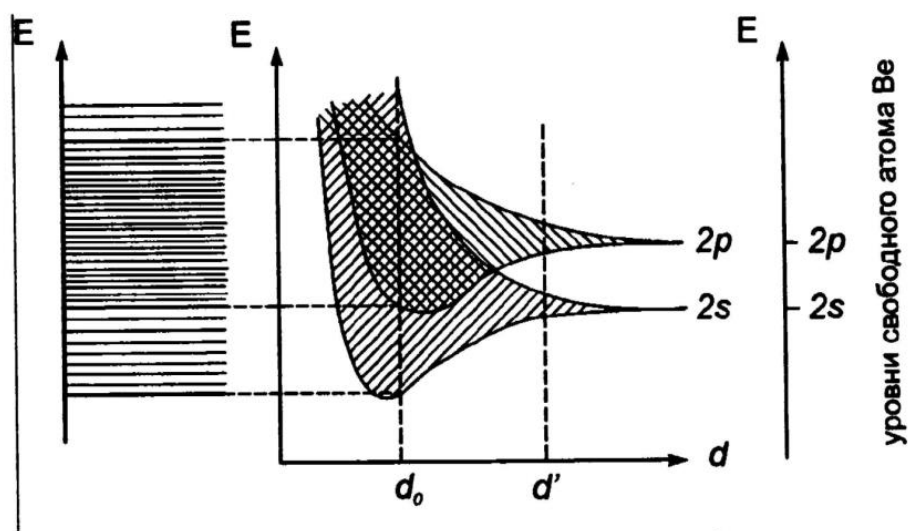


Рис. 2.5. Утворення енергетичних зон у кристалі берилію

На схемі видно, що повністю заповнена зона  $2s$  перекривається з вільною зоною  $2p$ , і при значенні  $d$  рівному  $d_0$ , в ньому утворюється частково заповнена зона. Завдяки цьому кристал берилію проводить електричний струм. На рис. 2.5 видно, що якби постійна решітки берилію була б рівна  $d'$ , то перекриття зон не відбулося б.

Таким чином, незважаючи на те, що валентна зона в даному випадку виявляється повністю заповнена, берилій є провідником. В цьому випадку об'єднана зона виявляється заповненою не повністю, що дає можливість проводити електричний струм.

Якщо в кристалі повністю заповнена валентна зона відділена від зони провідності забороненою зоною, то за відсутності зовнішнього збудження (нагрівання, опромінення та інше) кристал не проводить електричний струм.

На рис. 2.6 зображена схема утворення енергетичних зон в кристалі алмазу, який, як відомо, складається з атомів Карбону. В атомі Карбону чотири валентних електрони розміщені по два на кожному  $2s$  і  $2p$  рівні (на рівні  $2p$  можуть перебувати одночасно шість електронів, стан яких відрізняється величинами магнітних квантових чисел). При зближенні атомів Карбону рівні  $2s$  і  $2p$  спочатку розщеплюються на дві відокремлені зони ( $N$  енергетичних рівнів в  $2s$ -зоні і  $3N$  рівнів в  $2p$ -зоні), але на відстанях між атомами  $d$  ( $d_1 < d < d_2$ ) зони зливаються в єдину зону з  $4N$  рівнями, на яких можуть розміститися  $8N$  електронів. При подальшому зближенні атомів Карбону ( $d < d_1$ ) єдина енергетична зона розщеплюється на дві зони, в яких міститься по  $2N$  рівні.

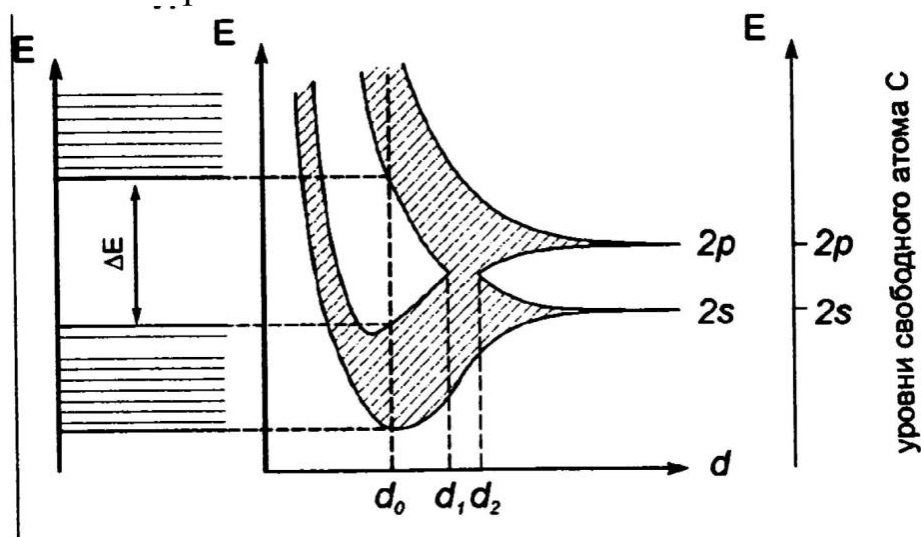


Рис. 2.6. Енергетичні зони в кристалі алмазу

Всі чотири валентних електрони атома Карбону розташовуються при цьому в нижній зоні, повністю заповнюючи її, а верхня зона залишається

вільною. Ці зони розділені забороненою зоною, ширина якої  $\Delta E$  в кристалі алмазу дорівнює 5,6 еВ. Алмаз є добрим ізолятором.

Умовно прийнято вважати напівпровідниками речовини, ширина забороненої зони в яких менше трьох електронвольт. Ізоляторами вважають речовини з шириною забороненої зони більше трьох електронвольт.

Аналогічна картина утворення енергетичних зон спостерігається в кристалах інших елементів IV групи періодичної системи: Силіцію, Германию, Стануму (сірого). Ширина забороненої зони: у Силіцію - 1,1 еВ, у Германию - 0,7 еВ, у сірого Стануму - 0,1 еВ. Ці елементи є типовими напівпровідниками.

Як приклад утворення і заповнення енергетичних зон іонного кристалу розглянемо кристал кухонної солі (NaCl). Енергетичні зони в цьому кристалі утворюються в результаті розширення і розщеплення енергетичних рівнів іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ , які мають заповнені електронні оболонки типу оболонок атомів інертних газів (в іоні  $\text{Na}^+$  подібно атому Ne, в іоні  $\text{Cl}^-$  подібно атому Ar).

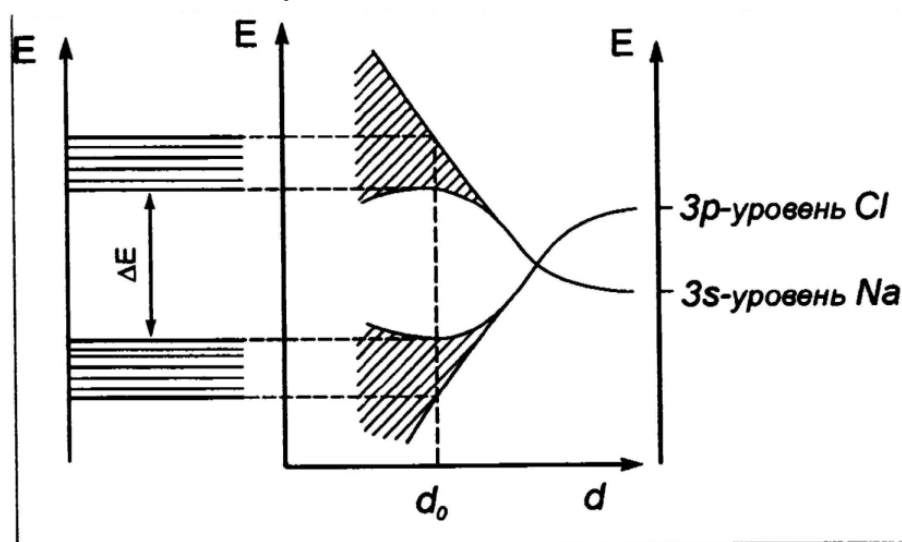


Рис. 2.7. Енергетичні зони в кристалі натрій хлориду

На рис. 2.7 видно, що в розділених атомах 3s-рівень атома Na розташований нижче 3p-рівня атома Cl, а при зближенні цих атомів зона 3p виявляється нижче зони 3s. Пояснюється це тим, що в кристалі NaCl кожен іон  $\text{Cl}^-$  виявляється в оточенні позитивних іонів  $\text{Na}^+$ , внаслідок чого енергія електрона в цьому іоні зменшується, в той час як енергія електрона, що належить іону  $\text{Na}^+$  через взаємодію з оточуючими іонами  $\text{Cl}^-$  збільшується. Валентні 3s-електрони Натрію переходять в зону 3p Хлору і заповнюють в ній всі вакантні енергетичні рівні. Зона 3p Хлору в NaCl повністю заповнена, а зона 3s Натрію – вільна, ці зони розділені широкою забороненою зоною ( $\Delta E=6\text{eV}$ ), і кристал NaCl неелектропровідний.

При встановленні зонної структури твердих тіл необхідно уважно

розглядати характер взаємодії між частинками, що утворюють кристал. Наприклад, на перший погляд може здатися, що кристал водню, подібно кристалам Li, Na, K, повинен бути провідним. Насправді ж водень в твердому стані не проводить електричний струм. Пояснюється це тим, що кристал водню складається з молекул ( $H_2$ ), порівняно слабо зв'язаних між собою, відповідно його енергетичні зони мало відрізняються від відповідних рівнів молекули. А в цій молекулі, як відомо, енергетичні рівні поділяються на дві групи, енергетично віддалені одна від одної. Електрони розміщуються на енергетичних рівнях нижньої групи. Відповідно, в кристалі водню повністю заповненою виявляється нижня зона та вільною верхня, і тому водень в твердому стані є ізолятором.

Зонна теорія твердого тіла добре пояснює специфічні особливості напівпровідників. Разом з тим ця теорія є наслідком застосування квантової механіки до проблеми твердого тіла, хоча зонна модель поширюється і на аперіодичне поле, характерне для некристалічних речовин. Однак відкриття рідких і аморфних напівпровідників впевнено доказує, що напівпровідникові властивості в першу чергу визначаються природою хімічного зв'язку даного атома з його найближчим оточенням.

Фізико-хімічна природа даної речовини, в тому числі і напівпровідника, повністю визначається її хімічною будовою. На даний час під хімічною будовою розуміють сукупність енергетичних, геометричних і квантовохімічних характеристик речовини, наприклад: порядок, довжина і енергія зв'язку, розподіл і просторове напрямлення електронної хмари, ефективні заряди і т.д. Але головним в науці про хімічну будову є природа хімічного зв'язку. Хімічна і кристалохімічна будова в першу чергу визначається характером міжатомних зв'язків всіх атомів, які входять до складу даної речовини.

Зазвичай розрізняють чотири типи хімічного зв'язку: йонний, ковалентний, металічний і Ван-дер-Ваальса. Останній характерний для молекулярних кристалів, у вузлах яких знаходяться самостійні молекули. Крім того, сили Ван-дер-Ваальса, називають інколи залишковим зв'язком, забезпечують міжмолекулярні взаємодії в газах і рідинах. Як показує квантовохімічне вивчення природи залишкового зв'язку, сили Ван-дер-Ваальса складаються з орієнтаційного, поляризаційного і дисперсійного ефектів. Для всіх цих ефектів характерне швидке зменшення сил притягання пропорційне відстані у шостій степені. В залежності від електричних властивостей молекул, які взаємодіють, вирішальну роль відіграє той чи інший ефект. Так, для молекул з постійним диполем переважають орієнтаційні сили, а при взаємодії неполярних молекул - дисперсійні сили. Залишкові зв'язки Ван-дер-Ваальса важливі при

інтерпретації властивостей органічних напівпровідників.

Характерні особливості металічного зв'язку були описані при розгляді природи металічного складу речовини. Металічний зв'язок являє собою єдиний вид хімічного зв'язку з повною де локалізацією валентних електронів. Саме з цієї причини типові метали добре проводять електричний струм, так як для цього не потрібне порушення міжатомного зв'язку, як, наприклад, парно-електронного ковалентного зв'язку.

За ознакою *усуспільнення* валентних електронів металічного зв'язку повністю ідентичний ковалентному. Це підтверджується розподілом електронної густини між атомними стопами. Для металічного і ковалентного зв'язків в просторі між атомними стопами зберігається кінцева електронна густина, утворюючи електронні містки між атомами, які взаємодіють. Різниця полягає в тому, що в ковалентному зв'язку електронні містки мають строго визначені просторові напрямки, а в металічному зв'язку електронна густина рівномірно розподілена у всіх напрямках. Згідно з сучасним найбільш універсальним методом квантової хімії (наприклад, метод молекулярних орбіта лей) ковалентний і металічний зв'язок не розрізняються. Тому металічний зв'язок являє собою такий же різновид ковалентного зв'язку, як донорно-акцепторний і дативний зв'язок.

Найбільш проста природа йонного зв'язку. Для його якісного і кількісного опису не потрібне залучення квантової механіки. Йонний зв'язок добре описує теорія атома Бору. Спочатку Коссель вважав, що при взаємодії різнорідні атоми прагнуть набути конфігурації зовнішньої оболонки інертних газів. Це досягається віддачею і приєднанням електронів. Атоми, які віддають свої електрони, перетворюються в позитивно заряджені йони, а електрони, які приєднуються – у негативні йони. Хімічний зв'язок забезпечується за рахунок електростатичного притягання утворених йонів.

В решітці йонного кристалу відбувається не тільки протягування між різнойменними йонами, але і відштовхування однойменних йонів. В цих умовах стійкість таких кристалів пояснюється тим, що відстань між різнойменними йонами менша, ніж між однойменними. Тому сили протягування переважають над силами відштовхування. За своїми електричними властивостями йонні кристали стехіометричного складу відносяться до діелектриків. В них, очевидно, електронна провідність мізерно мала і переважає йонна провідність. Однак йонні кристали з порушеною стехіометрією володіють електронною або дірковою провідністю в залежності від механізму порушення стехіометрії.

Ідеально йонних сполук в природі не існує. Навіть при хімічній взаємодії найбільш електронегативних елементів утворюються сполуки, в

яких міжатомний зв'язок не на 100% йонний. В молекулах і кристалах йонний зв'язок повинен розглядатися як граничний випадок частково йонного зв'язку. Перш за все про це свідчать експериментальні дані по ефективних зарядах атомів, які входять до складу сполук.

Ефективний заряд атома, який входить до складу сполуки, визначається як алгебраїчна сума його від'ємного і позитивного заряду ядра. На даний час відомо більше десяти методів експериментального визначення значень ефективних зарядів в більшості своїй з точністю 0,1-0,3  $e$ , що порівняно з точністю обчислення зарядів у квантовій хімії і теорії твердого тіла.

В табл. 2.1 наведені дані ефективних зарядів атомів в деяких неорганічних кристалах, які були отримані рентгеноспектральним методом. Знаком "+" позначені ефективні заряди на металічних елементах, а знаком "-" – на електронегативних атомах. Як видно з табл. 2.1, до чисто йонних сполук близькі тільки галогеніди лужних металів, хоча і для них ступінь йонності окладає не 100, а ~ 70-90%. Всі інші сполуки, в тому числі галогеніди, оксиди і сульфід кальцію і магнію, є тільки частково йонними.

Крім цього, ефективні заряди на типових електронегативних атомах (оксиген, сульфур і ін.) не перевищують  $1e$ , в той час як заряди металічних елементів (кальцій, алюміній) можуть бути помітно більше одиниці (див. табл. 2.1). Це пояснюється тим, що енергія приєднання двох електронів до оксигену і сульфур (спорідненість до електрона другого порядку) вже від'ємна. Розрахунки показують, що спорідненість до електрона другого порядку для оксигену дорівнює – 175, а для сульфур складає – 80 ккал. Значить, йони типу  $O^{2-}$  і  $S^{2-}$  не існують, і всі оксиди, сульфід незалежно від активності металів не можуть бути чисто йонними сполуки. Якщо двозарядні аніони дійсно не існують, тим більше не можливі багатозарядні від'ємні йони.

На користь нереальності чисто йонних міжатомних зв'язків можна навести дані для деяких напівпровідникових речовин, які раніше вважалися йонними сполуками. Так, для йонних напівпровідників нижче характеристичної температури повинен спостерігатися експоненціальний ріст рухливості носіїв з підвищенням температури. Однак жодне дослідження речовин ( $PbS$ ,  $Cu_2O$ ,  $ZnO$ ,  $PbSe$  і ін.) цього не підтверджує. Крім того, поперечний термомагнітний ефект Нернста-Етінгсгаузена в напівпровідниках з йонним зв'язком повинен мати від'ємний знак. Вимірювання ж цього ефекту для переокислених речовин показують, що знак позитивний. На кінець, сумісне вимірювання поперечного і поздовжнього ефектів Нернста-Етінгсгаузена дозволяє встановити залежність довжини вільного пробігу від енергії. Довжина вільного пробігу пропорційна кореню квадратному з енергії, що також не відповідає

йонному зв'язку.

Таким чином, всупереч досить поширеній думці, сполук, близьких до ідеально йонних, мізерно мале. Між тим прийнято вважати, що міжатомний зв'язок у переважній більшості неорганічних сполук носить йонний (гетерополярний, електровалентний) характер. Пояснюється це двома історично складеними причинами.

По-перше, багато чисельні хімічні процеси досліджувалися у водному середовищі і являли по суті йонні реакції. В той час поведінка речовини у водних розчинах докорінно відрізняється від її властивостей за відсутності води. Так, хлорид на кислота відноситься до числа сильніших електролітів: розчинний у воді гідроген хлорид майже повністю дисоціює на йони гідрогену і хлору. Ґрунтуючись на цьому факті, можна було б допустити йонний характер міжатомного зв'язку в молекулі HCl. Між тим безводний гідроген хлорид являє собою майже нейонну сполуку, в якій ефективні заряди гідрогену і хлору відповідно ріні +0,17 і -0,17.

Таблиця 2.1

**Ефективні заряди**

Сполуки	Ефективний заряд, <i>e</i>	Сполуки	Ефективний зряд, <i>e</i>
NaCl	+0,92	SiO <sub>2</sub>	+1,97; -0,99
NaBr	+0,83	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+1,77; -1,02
NaI	+0,75	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	+1,26; -1,00
MgCl <sub>2</sub>	+1,50	MgO	-1,01
MgBr <sub>2</sub>	+1,38	ZnS	-0,86
AlN	+1,32	K <sub>2</sub> S	-1,06
AlP	+0,87	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	-1,09
AlSb	+0,57	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-1,15
GaSb	+0,33	MgSO <sub>4</sub>	-0,88
InSb	0	AlPO <sub>4</sub>	-0,94
Na <sub>2</sub> S	+0,75; -0,96		

\* Для потрійних сполук заряд відноситься до атома Оксигену.

По-друге, в світлі вчення про йонний зв'язок (Коссель) в хімії сильно вкоренилися уявлення про позитивну і негативну валентності (електровалентності). Навіть в тому випадку. Коли неможлива віддача і приєднання електронів, нерідко мали на увазі електровалентність. Це поглиблювалось і тим, що в неорганічній хімії винятково важливу роль відіграє електронна теорія окисно-відновних реакцій, яка постулює перехід електронів від відновників до окисників. При цьому окиснювальне число (ступінь окиснення) повністю ототожнювалось з електровалентністю і для зручності підрахунку числа відданих і прийнятих електронів свідомо

нейонні сполуки розглядаються як речовини з йонним зв'язком. Однак поняття окиснювального числа носить тільки умовний характер і не має нічого спільного ні з ефективними зарядами атомів, ні з фактичним числом зв'язків, які утворює даний атом (валентність).

Зі всіх типів хімічного зв'язку для напівпровідникових речовин першочергове значення має ковалентний зв'язок з електронною парою за Льюїсом.

Початок квантової хімії було покладено німецьким вченим Гейтлером і Лондоном, які в 1927 р. опублікували квантовохімічний розрахунок молекули водню. Вперше було дано научне пояснення електронної пари Льюїса, яка відповідає за ковалентний зв'язок. Надалі метод Гейтлера-Лондона розвивався Слетером, Ван Флеком і особливо Полінгом і отримав назву методу валентних зв'язків (ВЗ) або локалізованих електронних пар.

Основні положення методу ВЗ:

1. Ковалентний зв'язок утворюють два електрони з антипаралельними спінами. При цьому відбувається перекривання хвильових функцій електронів і між атомами, які взаємодіють збільшується густина електронної хмари, що зменшує енергію системи.
2. Ковалентний зв'язок напрямлений в сторону максимального перекривання хвильових функцій валентних електронів атомів, які взаємодіють.

Метод ВЗ обґрунтовує стехіометрію приєднання (насиченістю ковалентного зв'язку) і напрямок валентного зв'язку. Пояснення і передбачення геометрії молекули – одне з головних переваг методу ВЗ. Тому метод ВЗ часто називають методом направленої валентності.

В той час метод ВЗ має багато недоліків. По-перше, в рамках методу ВЗ не можна інтерпретувати парамагнетизм деяких молекул, наприклад кисню. Прагнення розв'язати цю проблему молекулу кисню приводить до поняття "триелектронного" зв'язку, чужого суті самого методу ВЗ. По-друге, стаціонарно існує більша кількість молекул і кристалів з невеликим або колосальним дефіцитом валентних електронів проти парно-електронного ковалентного зв'язку (наприклад, молекулярний йон гідрогену, борани, метали). По-третє, в межах методу ВЗ не вкладаються кластери, так звані "нульвалентні" сполуки, карбоніли перехідних металів і т.д. На кінець, математичний апарат, який використовується в методі ВЗ, дуже громіздкий, а тому не зручний для проведення кількісних розрахунків навіть на комп'ютерах.

Більш універсальним квантовохімічним методом є метод молекулярних орбіталей (МО), який, як і метод ВЗ, з'явився в кінці 20-х років завдяки роботам Леннарда-Джонса, Гунда і особливо Маллікена. В

цьому методі стан електронів в молекулярній системі описується молекулярними орбіталями подібно тому, як електрони в атомах характеризуються атомними орбіталями (АО). Різниця полягає в тому, що АО є одно центровими, а МО – багатоцентровими. Тоді АО можна розглядати як частковий випадок МО, коли в системі є тільки одне атомне ядро. З квантовохімічної точки зору метод МО є одноелектронним наближенням, який успішно застосовується для опису АО і зонної теорії твердого тіла. Це пояснюється тим, що для молекул і твердих тіл залишається проблема трудності врахування взаємодії електронів між собою, яка існує при описі багато електронних атомів.

Одно електронне наближення в методі МО зазвичай приймає форму МО ЛКАО (молекулярна орбіталь як лінійна комбінація атомних орбіталей). Розглянемо метод МО ЛКАО на прикладі молекули водню, досліджену раніше з позиції методу ВЗ.  $\psi_a$  і  $\psi_b$  – хвильові функції електронів, які складових атомів  $H_a$  і  $H_b$ . Згідно основної ідеї методу МО ЛКАО молекулярна хвильова функція записується:

$$\psi = \psi_a \pm \psi_b. \quad (1)$$

$$E = \int \psi H \psi dv / \int \psi^2 dv, \quad (2)$$

де  $dv$  – елементарний об'єм, рівний добутку  $dx dy dz$ .

Підставляючи (1) в (2), обчислюють енергію системи  $E$ , яка може бути представлена як алгебраїчна сума  $E = Q + \beta$ , де  $Q$  – кулонівський,  $\beta$  – обмінний інтеграл. Як і в методі ВЗ, обмінний інтеграл має від'ємний знак і  $|Q| \ll |\beta|$ . Якщо  $E = Q + \beta$ , виникає зв'язуюча молекулярна орбіталь (енергія системи зменшується), а  $E = Q - \beta$  відповідає розрихляючій молекулярній орбіталі. В останньому випадку енергія молекулярної системи вища енергетичного стану взаємодіючих атомів. В молекулі водню обидва електрони знаходяться на зв'язуючій МО.

Молекулярна орбіталь є зв'язуючою, якщо поміщення електрона збільшує енергію, а видалення його зменшує енергію системи. Для розрихляючих МО навпаки поміщення електрона зменшує, а видалення збільшує енергію зв'язку.

Виникнення МО в методі МО ЛКАО потребує дотримання відповідних умов:

- 1) енергії  $\psi_a$  і  $\psi_b$  не повинні сильно відрізнятися – вони рівні за величиною;
- 2) максимальне перекриття електронних хмар атомів  $\psi_a^2$  і  $\psi_b^2$ ;
- 3) атомні орбіталі  $\psi_a$  і  $\psi_b$  повинні володіти однаковими властивостями симетрії відносно осі молекули.

Крім того, при зайнятті електронами МО необхідно дотримуватися: а) принцип найменшої енергії; б) принцип Паулі; в) правило Гунда.

Метод МО також пояснює стехіометрію і геометрію молекули.

Постійний хімічний склад зумовлений квантовохімічним характером електронних складів, який проявляється не тільки в дискретності їх енергій, але і в дискретності просторового розподілу електронного заряду. Геометрія ж молекули визначається не гібридизацією АО (як в методі ВЗ), а знаходженням положення мінімуму на енергетичній поверхні при зміні міжатомних відстаней, кутів і т.п. Однак ці уявлення, а також основна ідея про делокалізовані орбіталі незвичні звичайному хімічному мисленню, в якому домінуючу роль відіграє локалізована електронна пара (парно-електронний зв'язок, неподілена електронна пара і т.д.). в цьому, можливо, полягає вдаваний недолік методу МО.

В цілому метод МО, безумовно, більш загальний і прогресивний. Його уявлення про повністю делокалізовані молекулярні орбіталі. Які охоплюють все ядро системи, є найбільш загальними і фізично адекватними. На даний час можна вважати, що ці методи (ВЗ і МО) не виключають один одного, а доповнюють. Ці методи – квантовохімічне обґрунтування і подальший розвиток теорії хімічної будови А.М.Бутлерова.

Метод ВЗ не може інтерпретувати металічний зв'язок. В металах з їх високими координаційними числами спостерігається нестача валентних електронів проти льюїсових двоелектронних доцентрових зв'язків. Метод МО не ґрунтуються на льюїсовій електронній парі, хоча і включає її як частковий випадок (наприклад, метод еквівалентних орбіталей). Тому число валентних електронів, які припадають на два атома, які взаємодіють, не визначає механізм хімічного зв'язку, як в методі ВЗ. З точки зору методу МО різниця між молекулярним йоном гідрогену і молекулою  $H_2$  полягає в заселеності зв'язуючої МО  $[\sigma]$ , на якій відповідно один і два електрони. В системах з нестачею валентних електронів, в тому числі в металах. Згідно методу МО хімічний зв'язок ковалентний. Це підтверджується тим, що в решітці типових металів всі атоми кристалографічно еквівалентні між собою і ефективні заряди атомів дорівнюють нулю.

З точки зору методу МО, на противагу методу ВЗ, нема принципової різниці між ковалентністю і металічним зв'язком. В дійсності метали характеризуються не стільки металічним зв'язком, скільки металічним типом зонної структури, в якій відсутня ширина забороненої зони. Однак на даний час з багатьох міркувань (як фізичного, так і хімічного характеру) ковалентний і металічний зв'язок необхідно якщо не протиставляти, то, принаймні, розрізняти. Перш за все тому, що металічний тип зонної структури твердого тіла виключає напівпровідникові властивості. Звідси до напівпровідників відносять речовини, які не є металами.

Таким чином, нема необхідності вводити поняття "напівпровідникового" хімічного зв'язку і формулювати так звані валентні

і структурні умови напівпровідності. За напівпровідникові властивості речовини відповідає ковалентний хімічний зв'язок зі всіма його характерними особливостями.

## 2.4. МЕХАНІЗМ ВЛАСНОЇ ТА ДОМІШКОВОЇ ПРОВІДНОСТІ. ДЕФЕКТИ.

На основі ковалентної природи хімічних зв'язків в напівпровідниках розглянемо механізм виникнення власної та домішкової провідності.

В чистому бездомішковому ковалентному кристалі типу кремнію (див. рис. 2.9) всі валентні електрони кожного з атомів кремнію беруть участь в утворенні парно-електронних тетраедричних зв'язків, що пронизують весь кристал.

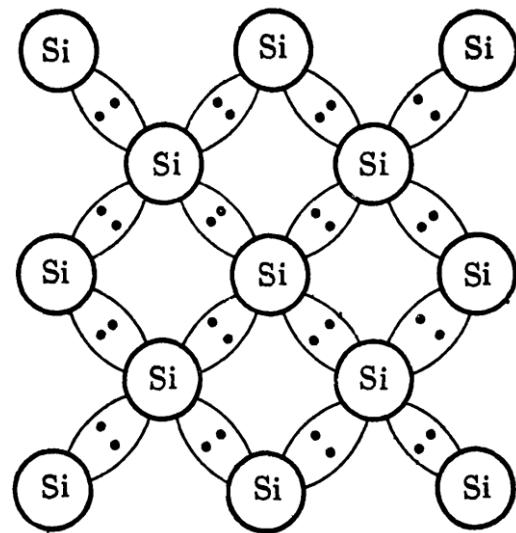
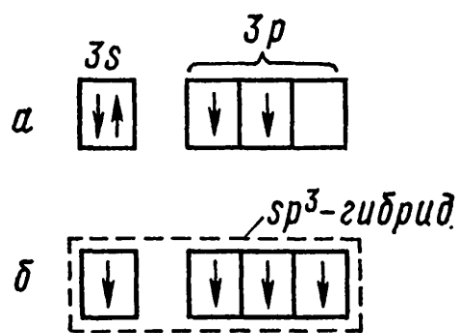


Рис. 2.8. Розподіл валентних електронів по орбіталях у Силіцію: а – нормальний стан; б – збуджений стан.

Рис.2.9. Ковалентні зв'язки у кристалі кремнію.

Тому в такому ковалентному кристалі немає вільних електронів, здатних брати участь у перенесенні електричного струму. При температурах, близьких до абсолютного нуля, кристал кремнію являє собою ізолятор. Однак з підвищеними температурами ковалентні зв'язки порушуються. Якщо один з електронів пари покине своє місце і піде в міжвузля, з'являються носії струму у вигляді електрона і дірки. Чим вища температура, тим більша концентрація носіїв струму. При накладенні електричного поля буде спрямований дрейф цих носіїв і кристал кремнію почне проводити струм. Це буде власна провідність, в якій беруть участь одночасно носії обох знаків. Відповідно, власна провідність ковалентних

кристалів спричинюється порушенням ковалентних зв'язків в них. Зі збільшенням ступеню цього порушення електропровідність зростає. Ковалентний зв'язок можна порушити і іншими шляхами, наприклад жорстким опроміненням.

Домішки в напівпровідниках поділяються на два види: а) неактивні, роблять вплив лише на рухливість носіїв струму і, відповідно, аналогічні легуючим добавкам до металів; б) електроактивні (донорні або акцепторні), що змінюють знак і концентрацію носіїв струму. Крім того, в напівпровідниках роль домішок виконують не тільки чужорідні атоми, але всілякі спотворенні решітки та порушення стехіометрії. Останні також є електроактивними домішками. Надалі будуть розглядатися лише активні домішки.

Практично концентрація домішок настільки мала, що домішковий напівпровідник являє собою сильно розбавлений твердий розчин. Таким розбавленим твердим розчином може бути розчин заміщення, розчин впровадження, розчин віднімання. Останній тип твердого розчину можливий тільки для хімічних з'єднань і розглянуто при описі конкретних напівпровідникових матеріалів.

Якщо в напівпровіднику з переважаючим ковалентним зв'язком домішки заміщають атоми основної решітки (твердий розчин заміщення), то в залежності від природи домішкових атомів буде електрона або діркова провідність. Нехай в бездомішковому кремнію (див. рис. 2.9) частину його атомів заміщається фосфором. При цьому атом фосфору також утворює чотири ковалентні зв'язки з найближчими чотирма атомами кремнію, для чого йому необхідно затратити чотири електрона. П'ятий валентний електрон фосфору може бути відданий кристалу кремнію. Віддача електрона відбувається легко, так як атом фосфору потрапляє в середовище з певним значенням діелектричної постійної. Однак для цього потрібно затратити найбільшу енергію, яка і буде енергією активації донорних атомів фосфору. В результаті з'являються вільні носії струму - електрони, і кремній стає домішковим напівпровідником з п-провідністю. Виникнення провідності п-типу у кремнію, легованого фосфором, показано на рис. 2.10.

Другий результат вийде при заміні атомів кремнію на елемент III групи періодичної системи, наприклад на алюміній. Зважаючи на те, що алюміній на зовнішньому електронному шарі має лише три електрона, утворення чотирьох зв'язків з атомами кремнію супроводжується захопленням одного електрона від сусіднього ковалентного зв'язку (рис. 2.11). Подібний акт захоплення електрона утворить дірку при появі деякої енергії, яка і являє собою енергію активації акцепторів. Дані дірки служать носіями струму, у зв'язку з чим кремній стає дірковим півпровідником.

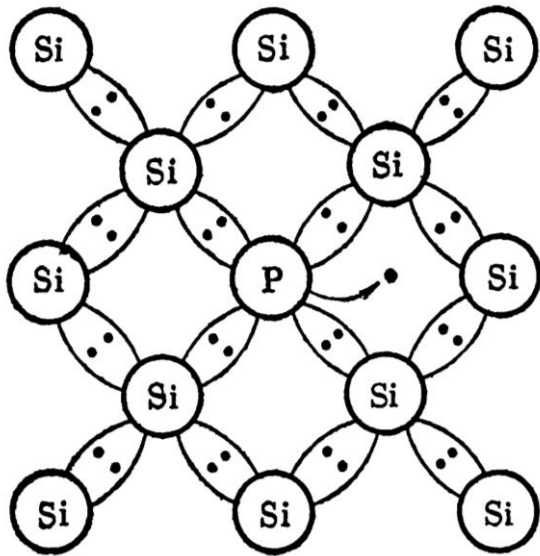


Рис.2.10. Виникнення n-провідності кремнію при легуванні фосфором

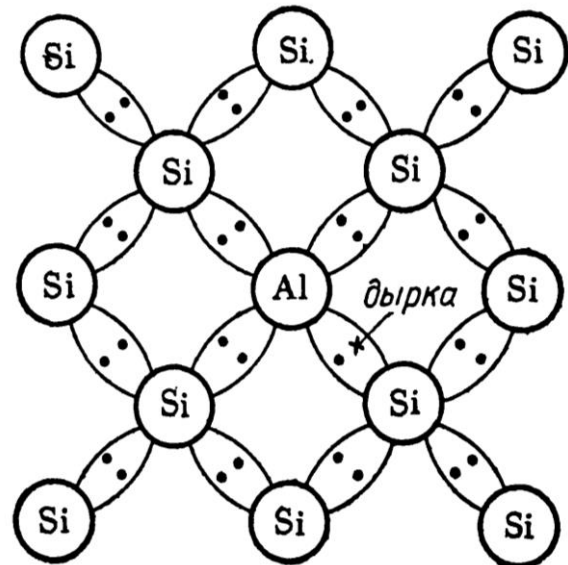


Рис.2.11. Виникнення p-провідності кремнію при легуванні фосфором

Акт захоплення електрона є збудження всього кристалу, при якому електрон з валентної зони перекидається на домішковий рівень акцептора. Механізм домішкової провідності, заснований на природі валентного зв'язку, більш близький до дійсності, ніж схема виникнення домішкової провідності на основі зонної структури енергетичного спектру електронів. Перший механізм - більш зручний і стислий вираз одного і того ж фізико-хімічного процесу. Це зрозуміло, якщо врахувати, що зонна теорія твердого тіла по суті являє собою метод МО для систем багатьох взаємодіючих частинок (порядку  $10^{23}$  атомів).

Узагальнюючи механізм заміщення атомів кремнію фосфором і алюмінієм, можна вважати, що якщо валентність домішкового атома більша валентності атома основної решітки, то домішки виконують роль донорів, а напівпровідник володіє провідністю n-типу. Якщо валентність домішкового атома менша валентності атома основної решітки, напівпровідник набуває діркову провідність, тобто домішки є акцепторами. При цьому мають на увазі максимальну валентність елемента за киснем і утворення твердих розчинів заміщення.

Проте атоми деяких легких металів з невеликими радіусами розташовуються в міжвузлях кристалічної решітки напівпровідника, утворюючи твердий розчин впровадження. Тоді незалежно від валентності впроваджених атомів вони порівняно легко віддають валентні електрони і ведуть себе як донори. Так, кремній з впровадженими атомами літію виявляє провідність n-типу з енергією активації донорів близько 0,03 еВ.

Не дивлячись на переважно ковалентний тип хімічного зв'язку в напівпровідникових з'єднаннях, в них завжди представлена деяка частка йонності. Ступінь йонності залежить від різниці електронегативних

елементів, що входять в дану сполуку. Тому в таких сполуках можна розрізнити електропозитивний і електронегативний компоненти (відповідно катіоно утворювач і аніоно утворювач).

Так, у халькогенідів металів II групи Періодичної системи, наприклад CdTe, в якості катіоноутворювача функціонує кадмій, а аніоноутворювач - телур. Поведінка чужорідних електроактивних домішок в CdTe показує, що виникнення домішкової провідності аналогічна і для кремнію. Для бінарного напівпровідника необхідно тільки розрізнити заміщення катіоно утворювача домішковим атомом від заміщення аніоно утворювача. Метали першої групи Ag, Cu і Au в телуриді кадмію відіграють роль акцепторів так само, як і атоми фосфору і миш'яку. При цьому перші заміщають в решітці CdTe атоми кадмію, а другі - атоми телуру. Домішкові атоми індію, що заміщають кадмій в CdTe, функціонують як донори.

Таким чином, для бінарних напівпровідників заміщення катіоно утворювача атомами домішки більшої валентності, ніж заміщений атом, призводить до виникнення n-провідності. Якщо домішкові атоми володіють меншою валентністю у порівнянні з катіоно утворювачами, то спостерігається p-провідність, тобто домішки виконують роль акцепторів. При заміщенні аніоно утворювача домішкові атоми більш високої валентності створюють донорні рівні і, отже, вони повідомляють напівпровіднику p-провідність. Якщо ж валентність аніоно утворювача більша, ніж валентність домішкового елемента, то атоми останнього виконують функцію акцепторів, надаючи напівпровіднику діркову провідність. Якщо домішкові атоми утворюють тверді розчини впровадження в напівпровідникові з'єднання, то незалежно від їх валентності метали відіграють роль донорів, а неметали - акцепторів.

При легуванні елементарних напівпровідників і з'єднань деякі елементи створюють по декілька рівнів з різною енергією активації, в результаті чого атоми таких елементів при одних температурах відіграють роль донорів, а при інших - акцепторів. Крім того, при сильному простому легуванні (атомами одного сорту) між атомами напівпровідника-розчинника і атомами домішки утворюються асоціати і комплекси типу кластерів. При складному легуванні потрібно враховувати хімічну взаємодію між домішковими атомами. Наприклад, при подвійному легуванні германію та кремнію елементами III і V груп (акцептори і донори) утворюються сполуки типу  $A^{III}, B^V$ .

Згідно вченню про реальні тверді тіла атоми домішків утворюють так звані точкові дефекти. До них же відносяться порожні вузли решітки або вакансії (дефект Шоттки), міжвузлові атоми (дефект Френкеля), а також носії струму електрони і дірки (див. рис. 2.10 і 2.11). Виникнення точкових дефектів в кристалі зв'язано з підвищенням його ентропії, зниженням

вільної енергії системи і, отже, точкові дефекти є термодинамічно стійкими. На противагу їм близько дислокацій (лінійні дефекти) і міжзернових кордонів (поверхневі дефекти) вільна енергія дещо підвищена в порівнянні з іншими частинами кристала. Лінійні та поверхневі дефекти метастабільні і в принципі можна отримувати кристали без цих дефектів, не враховуючи зовнішні поверхні кристала. На відміну від них в реальних кристалах при кінцевих температурах точкові дефекти знаходяться в термодинамічній рівновазі, концентрації яких часто взаємопов'язані співвідношеннями закону дії мас.

В елементарних напівпровідниках основну роль відіграють точкові дефекти типу домішкових атомів. У напівпровідникових з'єднаннях, які в принципі є фазами змінного складу, першочергове значення мають точкові дефекти типу вакансій (порушення стехіометрії). Вони, як правило, визначають структурно-чутливі електрофізичні та фізико-хімічні властивості напівпровідникової речовини. Зокрема, дефекти Шоттки можуть бути не тільки структурною недосконалістю в кристалах напівпровідникового з'єднання, але і функціонувати як електрично активні центри, виконуючи функцію донорів або акцепторів.

Розглянемо донорний або акцепторний характер дефектів Шоттки на прикладі того ж телуриду кадмію, що кристалізується в решітці сфалериту або цинковою обманкою. Сфалерит подібний алмазу, в решітці якого кристалізується кремній. Тому в кристалічній решітці CdTe кожний атом кадмію тетраедрично оточений атомами телуру і, навпаки, кожен атом телуру знаходиться в центрі тетраедра, у вершині якого розташовані атоми кадмію. Решітка телуриду кадмію аналогічна решітці кремнію (див. рис. 2.9), де замість атомів кремнію поперемінно розташовані атоми кадмію і телуру. При виникненні тетраедричних ковалентних зв'язків в CdTe (див. рис. 2.9) атоми кадмію і телуру здійснюють по чотири парно-електронні ковалентні зв'язки. Необхідні вісім електронів від кожної пари взаємодіючих атомів складаються з двох електронів від кадмію і шести електронів від атома телуру. Таким чином, з чотирьох ковалентних зв'язків два зв'язки носять донорно-акцепторний характер.

Нехай з кристала CdTe йде в газову фазу нейтральний атом телуру (порушення стехіометрії), захопивши з собою шість з восьми електронів. Тоді поблизу утворилася вакансія (дефект Шоттки) залишаться два електрони. Ці електрони можуть стати власністю всього кристала (носіями струму), а вакансія зарядиться двічі позитивно, тобто буде грати роль донора. До такого ж результату приведе постулювання ідеального іонного зв'язку в телуриді кадмію, коли він утворений з іонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Te}^{2-}$ . Видалені з кристала нейтрального атома телуру пов'язане з виникненням вакансії, біля якої дислокуються два електрони, які можуть бути переведені в зону

провідності. Тоді вакансія отримує два позитивних заряди і функціонує як донор. Цей приклад ще раз доводить відсутність принципової різниці між льюїсовською ковалентною і косселевською іонною зв'язками.