

ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

Рекомендовано

*Учебно-методическим объединением по образованию
в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники
и автоматизации в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки
«Электроника и микроэлектроника»*



Москва
Издательский центр «Академия»
2009

УДК 621.38(075.8)
ББК 32.843я73
Т263

Рецензенты:

зав. кафедрой биомедицинской и полупроводниковой электроники
Рязанского государственного радиотехнического университета,
Заслуженный деятель науки РФ, проф., д-р физ.-мат. наук *С. П. Вихров*;
доц. кафедры микроэлектроники СПб ГЭТУ «ЛЭТИ»,
канд. техн. наук *О. А. Изумрудов*

Т263 **Твердотельная электроника** : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / [Э. Н. Воронков, А. М. Гуляев, И. Н. Мирошникова, Н. А. Чарыков]. — М. : Издательский центр «Академия», 2009. — 320 с.

ISBN 978-5-7695-4618-1

Описаны процессы, используемые для создания электронных потоков и управления ими в твердотельных устройствах, явления переноса в твердых телах, контактные явления в полупроводниках. Рассмотрены принцип действия и характеристики полупроводниковых диодов, биполярных и полевых транзисторов, тиристор, полупроводниковых излучателей и фотоприемников, сенсорных устройств.

Для студентов высших учебных заведений.

УДК 621.38(075.8)
ББК 32.843я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

© Воронков Э.Н., Гуляев А.М., Мирошникова И.Н.,
Чарыков Н.А., 2009

© Образовательно-издательский центр «Академия», 2009

© Оформление. Издательский центр «Академия», 2009

ISBN 978-5-7695-4618-1

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие написано для студентов, изучающих дисциплину «Твердотельная электроника», и полностью соответствует программе подготовки бакалавров по направлению «Электроника и микроэлектроника». Уровень излагаемого материала ориентирован на читателя, знакомого с основами математики, физики и электротехники в объеме средней школы и первого курса технического университета. Одна из задач учебного пособия заключается в демонстрации методов, позволяющих получать числовые результаты, пригодные для оценки функциональных возможностей различных твердотельных устройств. Цель приведения в учебном пособии расчетов не в том, чтобы заставить студента заучить конкретные формулы, а в том, чтобы дать ему возможность ощутить могущество созданных человеком методов, позволяющих проектировать и изготавливать современные технические устройства. Именно воспитание чувства восхищения мощью научной и инженерной мысли является одной из основных задач при формировании специалиста.

Твердотельная электроника — современная физическая наука, поскольку в ее основе лежит квантовая механика. В отличие от классической механики квантовую механику понять на интуитивном уровне невозможно. И дело даже не в использовании ею другого языка описания, а в том, что она отражает иной, непривычный для нас мир. В обыденной жизни мы никогда не наблюдаем волновые свойства предметов, в то же время объяснить электронные и даже электрические свойства твердого тела на основе классической механики невозможно в принципе. В классической механике просто не рассматриваются процессы, которые определяют поведение электронов в твердом теле. Квантовая механика — это не только наука и способ мышления, но и язык общения специалистов. Именно поэтому в начале учебного пособия дается краткий обзор основных положений квантовой механики.

Движущей силой научно-технического прогресса в настоящее время стали информационные технологии. Спрос на них стимулирует развитие не только программного, но и аппаратного обеспечения, фундамент которого составляют твердотельные устройства. К основным направлениям деятельности специалиста в об-

ласти современной электроники можно отнести проектирование твердотельных устройств, их изготовление, внедрение в практику и практическую эксплуатацию. При этом главным рабочим инструментом любого специалиста в области электроники являются компьютерные программы, ориентированные на быстрое и эффективное решение инженерных задач.

Авторы старались дать представление о программных инструментах, знакомство с которыми предусмотрено программой подготовки специалистов в области электронной техники. Применение программных средств, удовлетворяющих единым стандартам, позволило объединить разработку, изготовление и использование твердотельных устройств в единый процесс.

Поскольку компьютерные расчеты твердотельных устройств строятся на основе базовых моделей, рассматриваемых дисциплиной «Твердотельная электроника», в данном учебном пособии определенное внимание уделено методике работы с моделями. При этом авторы стремились способствовать выработке у студентов профессионального стиля, ориентированного на применение программных продуктов.

Предисловие, введение и гл. 1 — 5 написаны Э. Н. Воронковым, гл. 6 — Н. А. Чарыковым, гл. 7 — И. Н. Мирошниковой, гл. 8 — А. М. Гуляевым.

Авторы будут благодарны читателям за критические замечания и пожелания, направленные на совершенствование книги.

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельная электроника — наука об электронных процессах в твердых телах и применении этих процессов в твердотельных устройствах. Твердотельная электроника появилась в результате развития физики — науки о свойствах окружающего нас мира. Согласно современным воззрениям весь мир состоит из элементарных частиц, в том числе электронов и фотонов. Атомы, свойства которых определяют свойства веществ, не являются элементарными частицами. В их состав входят положительно заряженные протоны и не обладающие зарядом нейтроны. Ни протоны, ни нейтроны также не являются элементарными частицами, поскольку состоят из различных комбинаций ядерных частиц — кварков. Нейтроны и протоны взаимодействуют посредством внутриядерных сил, образуя достаточно прочное положительно заряженное ядро атома. Заряд ядра нейтрализуется зарядом электронов, поэтому атом всегда нейтрален. Если он теряет электроны, то становится положительно заряженным ионом. Атом может захватить электрон и превратиться в отрицательно заряженный ион.

Атомы с большим числом электронов имеют соответственно большое число протонов и нейтронов, т. е. ядра этих атомов являются тяжелыми. Большое число протонов и нейтронов удержать вместе трудно, в результате чего тяжелые ядра становятся неустойчивыми. При распаде они излучают высокоэнергетические частицы, которые наносят вред биологическим объектам. Это одна из причин того, что тяжелые атомы, как правило, не используют в твердотельных устройствах, предназначенных для человека.

Взаимодействующие атомы образуют вещества. Если вещество состоит из атомов одного сорта, его называют элементарным веществом, или просто элементом. Количество вещества зависит от числа атомов. Несколько взаимодействующих атомов образуют молекулу — достаточно устойчивую частицу, обладающую определенными химическими свойствами, отличными от свойств составляющих ее атомов. Приведенные сведения известны из школьного курса физики и являются отправной точкой для рассмотрения электронных процессов в твердом теле.

Любой объект, любое устройство состоит из вещества. Однако вещество — слишком общее понятие. Оно может быть газом, жид-

костью или твердым телом. В отличие от газа и жидкости твердое тело способно сохранять свою форму. Это обусловлено тем, что силы, действующие на атомы внутри твердого тела, гораздо больше внешних сил, действующих на данное тело. Высокие величины сил взаимодействия объясняются тем, что атомы находятся на очень малых расстояниях, сравнимых с их размерами. Поэтому все твердые тела содержат очень много атомов и, следовательно, электронов, что чрезвычайно важно для твердотельной электроники. В 1 см^3 твердого тела содержится 10^{22} — 10^{23} атомов, т. е. электронов еще больше.

Твердое тело можно создать на основе любых устойчивых атомов или их соединений. Не все возможные вещества созданы и исследованы, однако современная наука с той или иной точностью может предсказать их свойства, а в отдельных случаях и точно рассчитать. Свойства атомов, образующих твердое тело, и технология, по которой это тело было изготовлено, обуславливают его структуру, т. е. расстояния и углы между атомами. Если указанные параметры остаются постоянными для любой области тела, то такое твердое тело называют кристаллом. Свойства кристаллов достаточно стабильны и хорошо воспроизводятся, поэтому именно кристаллы используют в качестве активных областей большинства твердотельных устройств. Наиболее точные расчеты удается выполнить именно для кристаллов.

Одной из основных задач твердотельной электроники как технической дисциплины является создание и развитие моделей, позволяющих достаточно точно описать электрические свойства твердых тел и происходящих в них электронных процессов. Практическое значение данного предмета заключается в том, что специалист получает инструмент моделирования, который позволяет не только создавать новые твердотельные устройства, но и оценивать, как находящееся в разработке или уже созданное устройство поведет себя в тех или иных условиях. Набор средств управления электронами в твердом теле весьма ограничен. Для управления электронными потоками в конкретном устройстве за счет изменения свойств кристалла в малых областях его объема создаются активные структуры. Именно они выполняют преобразование энергетических и информационных потоков. Первые твердотельные электронные приборы содержали по одной активной структуре. В настоящее время число активных структур в одном кристалле может достигать десятков и даже сотен миллионов. Несмотря на то, что число созданных для различных целей, а следовательно, отличающихся структурой и параметрами твердотельных устройств составляет сотни тысяч и продолжает постоянно увеличиваться, число используемых в них принципиально различных структур невелико. Более того, в большинстве твердотельных устройств используется один и тот же принцип: управление элект-

ронными потоками путем изменения высоты потенциальных барьеров, ограничивающих активную область.

Развитие вычислительной техники как технического инструмента потребовало, чтобы наши знания о тех или иных процессах были формализованы и представлены в виде, удобном для численных расчетов с помощью компьютеров. Формализованный образ реальных объектов и процессов принято называть моделью. Модель является одним из звеньев на пути познания человеком окружающего мира.

Существуют различные способы записи модели. Одним из наиболее точных и лаконичных является способ математического описания. До момента изобретения компьютера работа с математическими моделями требовала сравнительно высокого образовательного уровня и была доступна лишь узкому кругу интеллектуалов. Компьютерные программы позволили человеку со средними способностями и сравнительно невысоким образовательным уровнем выполнять расчеты с использованием самых современных вычислительных методов и моделей, над которыми трудились специалисты самой высокой квалификации. В то же время модель не простой инструмент. Фактически нет универсальных и абсолютно точных моделей, описывающих технические устройства. Каждая модель справедлива для определенного типа устройств и конкретных условий их работы. Точность модели обычно обусловлена требованиями к решаемой задаче. В данном учебном пособии рассмотрены сравнительно простые модели, позволяющие тем не менее правильно описать электронные процессы в кристалле.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Данная глава посвящена базовым понятиям твердотельной электроники. Она начинается с перечня основных положений квантовой механики, на которых строится теория твердого тела. В ней рассматриваются особенности энергетического спектра электронов в кристалле* по сравнению с их спектром в атоме, вводятся такие понятия, как разрешенная и запрещенная энергетические зоны, зона проводимости и валентная зона. Заполнение энергетических зон электронами и расстояние между ними зависят от энергетического спектра электронов в кристалле. При нагревании твердого тела происходит перераспределение электронов между разрешенными энергетическими уровнями. Для расчета распределения электронов по энергии внутри зон используется статистическая функция. При этом вид распределения электронов по энергии в разрешенных зонах зависит от такого параметра статистической функции, как энергия Ферми. Указанные вопросы отражены в данной главе.

1.1. Вероятностный характер описания электронных процессов

Электронные процессы подчиняются законам микромира. Объекты микромира крайне малы и их чрезвычайно много. Какими бы совершенными инструментами ни пользовался человек, изучая микромир, он невольно вносит изменения в состояние объектов и происходящие с их участием процессы. Таким образом, получить представление о микромире возможно только с некоторым приближением. Поэтому расчетный аппарат, предназначенный для моделирования процессов микромира, должен оперировать значениями, реализация которых имеет вероятностный характер. Объекты микромира могут изменять энергию только скачком, испуская или поглощая кванты энергии. Эти объекты обладают волновыми свойствами. Указанные две особенности подтвер-

* Под кристаллом далее везде понимается монокристалл, т.е. кристалл, не имеющий внутренних границ и макродефектов.

ждены экспериментально. Третья, весьма существенная особенность микромира заключается в справедливости для него принципа неопределенности, связывающего между собой точность сведений, которые мы можем получить о статическом параметре объекта (например, о его положении), с точностью сведений о его динамической характеристике (например, скорости). Чем точнее значение одного из этих параметров, тем неопределеннее второй. Перечисленные особенности микромира нашли отражение в базовых положениях квантовой механики.

Квантовая механика — это не просто особая модель мира, но и совершенный математический аппарат. Именно с его помощью удается не только объяснять экспериментальные факты, но и с высокой точностью предсказывать поведение объектов микромира. В отличие от классической механики понимание квантовой механики затруднено тем, что для нее нет примеров в обыденной жизни. Поэтому едва ли найдется много людей, которые смогли понять ее на интуитивном уровне. Те, кто используют квантовую механику, следуют формулам и правилам, установленным ее основателями. Без знакомства с четкими и недвусмысленными вычислительными процедурами квантовой механики невозможно понять не только саму модель, но и язык, применяемый для ее описания.

В квантовой механике все объекты, в том числе и электрон, описывают *волновыми функциями*. Естественно, возникает вопрос, о каких волнах идет речь, что колеблется. Одно из первых предположений, сделанных австрийским физиком Эрвином Шредингером, заключалось в том, что эти волны представляют собой «размазанные» электроны. Однако такой подход встречает возражения. Действительно, когда какое-то тело размазывают, то одна его часть находится в одном месте, другая в другом. Однако никому никогда не приходилось иметь дело с частью электрона.

В 1926 г. немецкий физик Макс Борн уточнил интерпретацию электронной волны, и именно этой интерпретации большинство физиков придерживается в настоящее время. Утверждение Борна касается одного из необычных свойств волновых функций, которое подтверждается огромным числом экспериментальных данных. Согласно Борну описывающая электрон волновая функция должна интерпретироваться с точки зрения вероятности. Например, в тех областях, где амплитуда волны больше, обнаружение электрона более вероятно, а там, где амплитуда мала, мала и вероятность обнаружить электрон (в расчетах используется квадрат амплитуды). Именно поэтому волновые функции иногда называют волнами вероятности. В общем случае характеризующая электрон волновая функция $\Psi(r, t)$ является комплексной величиной. Вероятность нахождения электрона в данном объеме пространства dV в заданный момент времени рассчитывают следующим образом:

$$dW(r, t) = |\Psi(r, t)|^2 dV = \Psi(r, t)\Psi^*(r, t)dV, \quad (1.1)$$

где $\Psi(r, t)$, $\Psi^*(r, t)$ — волновая функция и комплексно сопряженная с ней функция.

Модуль квадрата (норма) волновой функции характеризует распределение плотности вероятности. Если $\int_V \Psi\Psi^* dV = 1$, то можно

считать, что электрон находится в объеме V , и для большой системы с объемом, значительно превышающим V , последний можно рассматривать как точечный. Зная волновую функцию электрона, можно рассчитать его основные характеристики, в том числе энергию, положение, скорость.

Для нахождения волновой функции электрона используют специальное волновое уравнение, которое для стационарного случая имеет вид

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.2)$$

где \widehat{H} — некоторый оператор (функция), характеризующий электронную систему через ее полную энергию; E — энергия, соответствующая значениям Ψ , удовлетворяющим уравнению (1.2).

Уравнение (1.2) — это сокращенная запись стационарного уравнения Шредингера. Оно может быть использовано, например, для расчета энергетического спектра электронов в атомах, молекулах и кристаллах:

$$\widehat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(x, y, z)\Psi,$$

где $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Первый член уравнения характеризует кинетическую энергию системы, второй — потенциальную.

Решение уравнения Шредингера позволяет найти возможные в данной системе (кристалле) функции Ψ и соответствующие им энергии E . Каждому электрону соответствуют строго определенный энергетический уровень и функция Ψ , которые характеризуют его *квантово-механическое состояние*.

Для описания электронной системы (атома, молекулы или кристалла) необходимо знать все ее возможные квантовые состояния, характеризуемые энергетическим спектром данной системы. Если электронная система находится в равновесии и не подвергается никаким внешним воздействиям, то находящиеся в ней электроны должны занимать состояния с минимальной энергией.

1.2. Энергетический спектр электронов в атоме

Движение электрона в атоме описывается волновой функцией, получаемой из решения уравнения Шредингера (1.2). Поскольку атом обладает радиальной симметрией, для его описания используют сферические координаты:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Phi(\theta, \varphi), \quad (1.3)$$

где $R(r)$ — радиальная часть волновой функции; $\Phi(\theta, \varphi)$ — часть волновой функции, зависящая от угловых компонентов.

Если подставить правую часть уравнения (1.3) в уравнение Шредингера (1.2), то последнее распадется на два уравнения (для радиальной и угловой составляющих), что позволит получить два независимых решения. При этом функция $R(r)$ будет характеризовать радиальное распределение Ψ , а функция $\Phi(\theta, \varphi)$ — угловое. Решения уравнения Шредингера существуют только для волновых функций, характеризуемых набором целых чисел n, l, m , которые называют квантовыми, и соответствующих им дискретных значений энергий. Каждому квантово-механическому состоянию соответствует строго определенный набор чисел n, l, m и соответствующая им волновая функция Ψ_{nlm} . Число n принято называть главным, l — орбитальным, m — магнитным. Для атома значение энергии при отсутствии внешнего магнитного поля E_{nl} зависит от главного и орбитального квантовых чисел. Радиальная часть волновой функции $R_{nl}(r)$ зависит от главного и орбитального чисел, угловая часть $\Phi_{lm}(\theta, \varphi)$ — от орбитального и магнитного чисел. Кроме того, существует еще четвертое квантовое число s (спин), которое характеризует собственный момент импульса электрона. С физической точки зрения это число можно интерпретировать как указание на направление вращения электрона. Таким образом, число и положение характеризующих систему энергетических уровней определяется четырьмя квантовыми числами и каждому возможному состоянию электрона соответствует уникальный набор этих чисел. Поскольку набор квантовых чисел n, l, m, s уникален, то им может обладать только один электрон, описываемый функцией Ψ_{nlms} . Если для характеристики квантового состояния использовать только числа n, l, m , то в каждом таком состоянии могут находиться не более двух электронов с разным спином (*принцип Паули*). Пространственное распределение вероятности пребывания электрона в заданной точке определяется волновой функцией $\Psi(r, \theta, \varphi)_{nlm}$. Геометрический образ, соответствующий норме $\Psi(r, \theta, \varphi)_{nlm}$ и представляющий собой область наиболее вероятного пребывания электрона в атоме, называют *атомной орбиталью* данного электронного состояния.

Главное квантовое число n может принимать любые целые положительные значения от 1 до ∞ . Оно определяет величину энер-

гии и влияет на размеры атомной орбитали — пространства, в котором велика вероятность нахождения электрона. Чем больше значение n , тем больше размеры области вероятного пребывания электрона около ядра атома.

Орбитальное квантовое число l определяет форму орбитали. Значение орбитального числа l связано со значением главного квантового числа n . Для данного n величина l принимает значения в интервале $0 \leq l \leq (n - 1)$, т.е. $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Когда $n = 1$, то $l = 0$, при $n = 2$ l принимает значения 0 и 1. Орбитали с соответствующими значениями l принято обозначать буквами s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), g ($l = 4$) и т.д.

Магнитное квантовое число m характеризует магнитный момент электрона, находящегося в определенном орбитальном состоянии. Поэтому значение числа m связано со значением орбитального квантового числа и изменяется от $-l$ до $+l$. Всего число m может принимать $(2l + 1)$ значений включая нулевое. Например, для $l = 2$ число m может принимать пять значений: $-2, -1, 0, 1, 2$.

Спиновое число s характеризует собственный момент электрона: ($s = \pm 1/2$).

Рассмотренные правила определяют систему нумерации квантовых состояний и дают возможность определить распределение электронов по состояниям в атомах с различным числом электронов. Принято считать, что главное квантовое число соответствует номеру боровской оболочки, а орбитальное число характеризует подоболочки. Чем больше n , тем дальше оболочка от ядра и тем больше на ней может находиться электронов.

Результат расчета возможного числа электронов для первых трех оболочек атома приведен в табл. 1.1.

Орбитали, соответствующие состояниям с различными значениями главного квантового числа n , но одним значением орбитального числа l , имеют подобные распределения пространственной плотности $|\Psi|^2$ (формы орбиталей аналогичны). Например, орбитали $1s, 2s, 3s$ и так далее имеют сферическое распределение электронной плотности*. Орбитали $2p, 3p, 4p$ и так далее имеют распределение электронной плотности в виде гантели, причем максимальное число таких гантелей равно 3, поскольку для p -состояния существуют три разных значения квантового числа m . Чем больше значение l , тем сложнее форма орбиталей. Симметрия орбиталей внешних валентных оболочек атомов оказывает влияние на симметрию химических связей и соответственно на симметрию кристаллов.

Схема заполнения атомных оболочек, обозначаемых буквами k, l, m и так далее, отражена в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева: порядковый номер Z элемента соответствует чис-

* Размеры сферы определяются главным квантовым числом n .

Расчет числа электронов для первых трех оболочек атома

Оболочка (n)	Подоболочка ($l = 0, \dots, n - 1$)	Орбитали ($m = -1, \dots, 0, \dots, 1$)	Спин	Максимальное число электронов подоболочки	Максимальное число электронов оболочки	
$k (n = 1)$	$s (l = 0)$	0	$+1/2, -1/2$	2	2	
$l (n = 2)$	$p (l = 1)$	-1	$+1/2, -1/2$	6	8	
		0	$+1/2, -1/2$			
		1	$+1/2, -1/2$			
$m (n = 3)$	$p (l = 1)$	$s (l = 0)$	0	$+1/2, -1/2$	6	18
		-1	$+1/2, -1/2$			
		0	$+1/2, -1/2$			
	$d (l = 2)$	1	$+1/2, -1/2$	10		
		-2	$+1/2, -1/2$			
		-1	$+1/2, -1/2$			
		0	$+1/2, -1/2$			
		1	$+1/2, -1/2$			
2	$+1/2, -1/2$					

лу электронов атома, номер периода — значению главного квантового числа внешней оболочки атома ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$). Номер группы, в которой находится элемент, говорит о числе электронов, расположенных на внешней оболочке, для которой главное квантовое число соответствует номеру периода. Обычно характеристика внешней электронной оболочки атома записывается в следующем виде: $n(\text{цифра}) M(\text{буква})^e$, где n — главное квантовое число, M — буквенное обозначение орбитали, e — число электронов. Например, для атома Si запись $3s^2 3p^2$ означает, что для внешней электронной оболочки Si главное квантовое число $n = 3$, два электрона находятся в состоянии $3s$, два — в $3p$. Всего при $n = 3$ в оболочке могут располагаться 18 электронов (см. табл. 1.1), однако у атома Si на внешней оболочке находятся четыре электрона: два из них в состоянии $3s$ (орбиталь s целиком заполнена), два в состоянии $3p$. Для полного заполнения внешней оболочки атом Si должен присоединить еще четыре электрона.

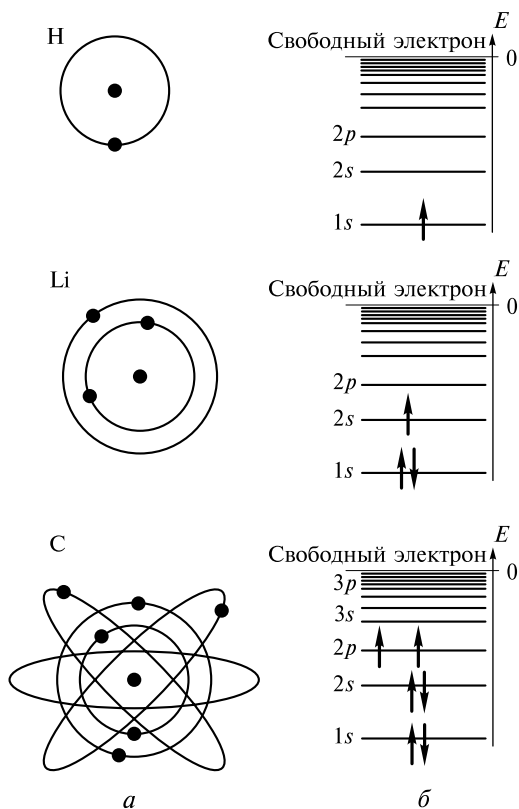


Рис. 1.1. Схематические представления моделей атомов водорода, лития и бора:

a — пространственное представление; *б* — энергетическое представление (схема заполнения энергетических уровней)

Для атома Ge соответствующая запись будет иметь вид $4s^24p^2$, т. е. в Ge, так же как и в Si, на внешней оболочке находятся четыре электрона: два в состоянии $4s$ и два в состоянии $4p$. Как и в случае Si, для полного заполнения внешней валентной оболочки атому Ge нужно присоединить еще четыре электрона.

На рис. 1.1 для элементов с атомными номерами 1, 3 и 6 (водород, литий и углерод) показаны модели Бора и соответствующие этим моделям схемы заполнения энергетических уровней. Электроны, обладающие разным спином, на рис. 1.1, *б* изображены стрелками, направленными в разные стороны.

С увеличением главного квантового числа n расстояние между энергетическими уровнями уменьшается, о чем свидетельствует формула

$$E_n = -\frac{Z^2 E_0}{n^2}, \quad (1.4)$$

где Z — порядковый номер элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева; E_0 — энергия основного состояния атома водорода, $E_0 = 13,6$ эВ.

Формула (1.4) выведена для атома водорода и обобщена для атомов с $Z > 1$. Поскольку энергия отсчитывается от нулевого уровня, соответствующего свободному электрону, в формуле (1.4) стоит знак «минус».

Электрон может перейти на характеризующийся большей энергией свободный уровень, если он получит от внешнего источника квант энергии, величина которого соответствует расстоянию между уровнями. При этом атом запасет энергию кванта $h\nu$ (изменив энергию одного из электронов) и перейдет в возбужденное состояние, например $\text{Si} + h\nu = \text{Si}^*$ (звездочка указывает на возбужденное состояние атома). Возбужденный атом может перейти в основное состояние, выделив энергию кванта: $\text{Si} = \text{Si}^* - h\nu$. Электрону, находящемуся в атоме, можно сообщить энергию, достаточную для того, чтобы он не только перешел на самый высокий возбужденный уровень, но и покинул атом, т.е. стал свободным. Потеряв один электрон, атом превращается в положительный ион. Соответствующую энергию называют энергией ионизации атома. Чем тяжелее атом, тем больше в нем электронов и тем ближе энергия электронов, находящихся на внешней валентной оболочке, к нулевому энергетическому уровню, характеризующему свободный электрон (см. рис. 1.1, б). Следовательно, с увеличением атомного номера энергия ионизации атомов должна уменьшаться, что подтверждается экспериментом.

Рассмотренные процессы характерны не только для изолированных атомов, но и для молекул и кристаллов, однако характер энергетического спектра электронов для них будет другим.

В состоянии, характеризуемом полным набором квантовых чисел (Ψ_{nlms}), должен находиться строго один электрон. Если имеется большое число невзаимодействующих электронов с одинаковыми значениями энергии, как, например, в атомах, находящихся на большом расстоянии друг от друга, то говорят, что система вырождена. Это означает, что все состояния, в которых может находиться электрон, описываются одинаковыми волновыми функциями и имеют один и тот же набор квантовых чисел. Взаимодействие атомов между собой, имеющее место в молекулах и кристаллах, снимает вырождение. Таким образом, химическое взаимодействие атомов приводит к расщеплению их дискретных энергетических уровней на группы уровней в молекулах и на зоны в кристаллах (зоны состоят из большого числа близко расположенных уровней).

1.3. Энергетический спектр электронов в молекуле

Существует правило, согласно которому число орбиталей молекулы равно сумме числа орбиталей атомов. При этом каждой орбитали должен соответствовать свой энергетический уровень.

Рассмотрим на примере двухатомной молекулы с одним электроном в s -состоянии, как изменяется энергетический спектр электронов при возникновении химической связи. При сближении атомов их орбитали перекрываются и между ними возможно возникновение химической связи. Волновые функции и энергетический спектр молекулы находят из решения уравнения Шредингера. Волновые функции образующейся молекулы можно рассматривать как результат интерференции исходных волновых функций атомов. Свойства уравнения Шредингера таковы, что если его решением являются некоторые волновые функции Ψ_A и Ψ_B , то их комбинация также будет решением данного уравнения. Это свойство используют для нахождения энергетических уровней и волновых функций молекул методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО).

Применяя метод ЛКАО (комбинируя волновые функции, находящиеся в фазе и противофазе), можно записать: $\Psi_{AB} = \Psi_A \pm \alpha \Psi_B$, где α — коэффициент взаимодействия. Если $\alpha = 1$, то вклад волновых функций примерно одинаков и электронный заряд распределяется симметрично между атомами, что характерно для ковалентной химической связи. Если $\alpha < 1$, то электронный заряд смещается в сторону одного из атомов, что типично для ионной связи.

На рис. 1.2 показано распределение электронной плотности атомов, взаимодействующих в результате перекрытия орбиталей, для случаев, когда волновые функции находятся в фазе и противофазе.

Из рис. 1.2 видно, что если волновые функции находятся в фазе, то вновь возникающая орбиталь σ имеет повышенную электронную плотность между атомами. Это способствует удержанию атомов вместе, поэтому такую орбиталь называют *связывающей*. Если же волновые функции находятся в противофазе, то плотность электронного заряда между атомами по мере их сближения уменьшаться, перемещаясь на периферию. Такую орбиталь σ^* называют *антисвязывающей*, или *разрыхляющей*, поскольку электроны как бы растягивают ядра.

На рис. 1.3 показаны зависимости потенциальной энергии E двухатомной молекулы от расстояния r между атомами. У нижней кривой, полученной из решения уравнения Шредингера для связывающей орбитали, имеется минимум. Точка минимума соответствует стабильному состоянию молекулы с некоторым расстоянием r_0 между атомами, которое в кристалле равно расстоянию между

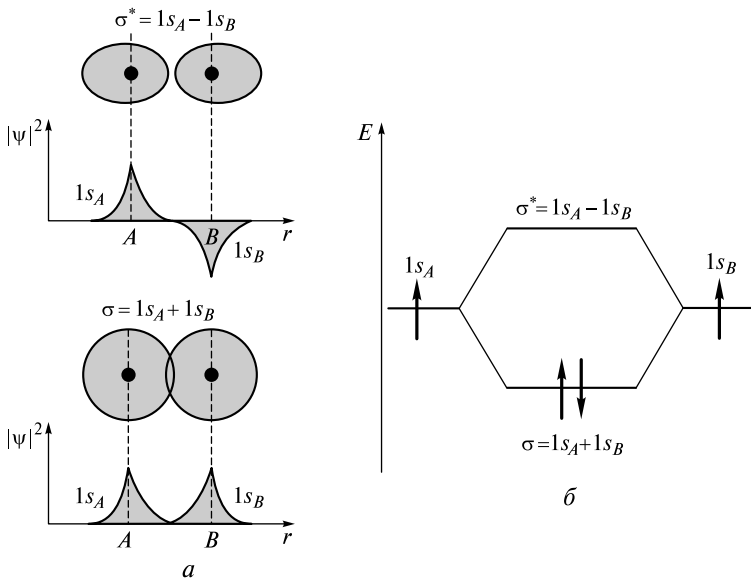


Рис. 1.2. Образование связывающей и разрыхляющей (антисвязывающей) молекулярных орбиталей (а) и соответствующих энергетических уровней (б) при перекрытии атомных орбиталей

атомами кристаллической решетки. Следовательно, заселение электроном связывающей молекулярной орбитали способствует понижению общей энергии молекулы и образованию стабильной атомной комбинации.

Верхняя кривая на рис. 1.3 отражает решение уравнения Шредингера для разрыхляющей орбитали. Электрон, занимающий раз-

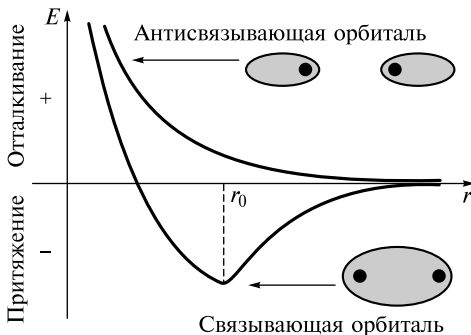


Рис. 1.3. Кривые потенциальной энергии двух взаимодействующих атомов