

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПОЛУПРОВОДНИКАМ
АН СССР

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПОЛУПРОВОДНИКОВ
АН БССР

ХИМИЧЕСКАЯ
СВЯЗЬ
В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА И ТЕХНИКА“
МИНСК 1969

*С. А. Кутолин, Л. М. Остаповский,
И. Г. Самойличенко, Г. К. Храмова*

О ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ СЦИГЕТИ К ВЫЧИСЛЕНИЮ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ НА АТОМАХ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

В теоретической химии способность атома в молекуле притягивать электроны интерпретируется как «степень ионности» или, давая физическую формулировку, как «эффективный заряд» атома. Важнейшие физико-химические свойства гетерополярных соединений зависят от эффективных зарядов составляющих их ионов. Поэтому разработке методов вычисления эффективных зарядов уделяется большое внимание.

В литературе описываются методы определения эффективных зарядов, основанные на измерении констант ядерного квадрупольного взаимодействия [1, 2], рентгеновских спектрах поглощения [3—5], по термохимическим данным [6, 7], полуэмпирическим представлениям концепции электроотрицательности [8, 9], данным по атомной поляризации соединений [10, 14].

В табл. 1 сопоставлены значения эффективных зарядов на атомах в кристаллах различных соединений, вычисленные преимущественно по результатам поляризационных исследований. Поражает большая относительная ошибка в оценках эффективных зарядов.

Для соединений, обладающих значительной долей ковалентной связи, хорошая сходимость получается при оценке эффективных зарядов для галогенидов щелочных металлов, т. е. преимущественно ионных соединений. С другой стороны, для кубического карбида кремния $\beta=0,94$, т. е. больше чем для NaCl. Но SiC не является чисто ионным соединением.

В связи с этим в работах [15] предполагается, что эффективный заряд не характеризует истинного распределения электронной плотности. При общем рассмотрении производимых смещений ионов понятие эффективного заряда практически непригодно и заменяется определением среднего заряда \bar{e} . Это означает, что для не вполне полярных кристаллов эффективный заряд на атомах является величиной не постоянной, а переменной.

Таблица 1

Сопоставление эффективных зарядов ($\beta = e^*/e$) ионов в кристаллах, приводимых в различных работах

Соединение	Эффективные заряды $\beta = e^*/e$			относит. ошибка, %
	[9]	[2,13]	[15]	
CuCl	0,64	—	1,00	53
CuBr	0,60	—	0,36	43
GaSb	0,30	0,30	0,66	50
InSb	0,34	0,34	0,60	43
TlCl	0,76	—	1,10	45
TlBr	0,73	—	1,06	51

Действительно, идея вычисления эффективных зарядов по данным атомной поляризации основана на том, что уравнение Борна о связи диэлектрической проницаемости и характеристических частот кристаллов

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{(n^2 + 2)^2 \cdot 4\pi N (ze)^2}{9M\omega_0^2}, \quad (1)$$

где M — приведенная масса колеблющихся атомов; z — валентность ионов; N — число ионов в 1 см^3 ; $\epsilon_0, \epsilon_\infty$ — низко- и высокочастотная диэлектрические проницаемости, причем $\epsilon_\infty = n^2$; n — показатель преломления; ω_0 — частота колебаний решетки, не удовлетворяет опыту, так как правая часть оказывается всегда больше левой. Поэтому выдвигается альтернатива: или теория Борна неверна или в кристаллах на атомах нет зарядов $+ze$.

Вторая возможность была проверена Сцигети [10, 11]. С целью приведения результатов теории в соответствие с экспериментом им было введено понятие эффективного заряда иона e^* , определяемого из тождества

$$\left(\frac{e^*}{e}\right)^2 \equiv \frac{9M\omega_0^2(\epsilon_0 - n^2)}{4\pi N e^2 (n^2 + 2)}. \quad (2)$$

В дальнейшем работами Дикка и Оверхаузера [12], Пикуса, Бернштейна, Хэнвича и Хаса [13] тождества (2) были уточнены с привлечением тонкого механизма поляризации в кристаллах применительно к галогенидам и интерметаллическим соединениям.

Однако при определении эффективных зарядов используются диэлектрические постоянные, получаемые в области средних частот порядка нескольких килогерц или единиц мегагерц, т. е. не принимается во внимание диэлектрическая проница-

мость на низких (радиотехнических и электротехнических) частотах, изменение которой в этой области, будучи обусловлено значительными смещениями ионов, может давать существенный вклад в определение эффективного заряда по данным атомной поляризации [16]. В этом случае расхождения в оценках эффективных зарядов, получаемых из поляризационных данных, становятся естественными, а введение среднего заряда на атомах — необходимым.

Для проверки приводимых соображений был исследован ряд полупроводниковых соединений. Диэлектрическая проницаемость изучалась в широком диапазоне радиотехнических, электротехнических и средних частот от 20 гц до 150 кгц на комплексной установке, которая позволяет производить измерения диэлектрических постоянных в интервале частот от 0,1 до $0,5 \times 10^9$ гц.

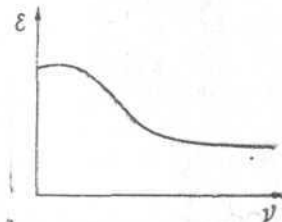
Исследование частотной зависимости диэлектрической постоянной для полупроводниковых материалов типа $A^{III}B^V$ позволило получить типичные кривые $\epsilon_0 = f(\nu)$, изображенные на рисунке. Характерной особенностью полученных результатов является дисперсия диэлектрической проницаемости исследованных соединений, обусловленная смещением ионов в полупроводниковых соединениях в различной области частот.

Из полученных данных по изучению изменения диэлектрической постоянной с частотой для полупроводниковых материалов следует, что величина эффективного заряда при вычислении его по формуле (2) не является постоянной.

При постоянных значениях n, ω_0 , определяемых в ИК области, величина низкочастотной диэлектрической постоянной может принимать максимальное и минимальное значения и носит с частотой нелинейный характер ($\epsilon_0 = f(\nu)$).

Вычисление эффективного заряда по формуле (2) с использованием ϵ_0^{\min} позволяет найти эффективные заряды e_{\min}^* . Значения e_{\min}^* для полупроводниковых соединений близки к тем литературным данным эффективных зарядов, вычисления которых были основаны на значениях диэлектрических постоянных, найденных на средних частотах для полупроводниковых соединений.

На низких частотах вычисленные значения эффективных зарядов e_{\max}^* превосходят эффективные заряды, вычисленные для средних частот e_{\min}^* .



Типичная форма кривой изменения диэлектрической проницаемости полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ с частотой

Таблица 2

Значения эффективных зарядов (с точностью до $\pm 0,05$) на атомах соединений $A^{III}B^V$ (структура ВЗ, орбиты sp^3 , координационное число 4)

Соединение	e^*_{\max}	e^*_{\min}	\bar{e}
AlP	0,90	0,30	0,60
GaP	1,00	0,40	0,70
InP	0,97	0,34	0,73
GaAs	0,90	0,30	0,60
InAs	0,98	0,30	0,64
InSb	1,00	0,28	0,64
GaSb	1,00	0,30	0,63

Область переходных значений эффективных зарядов между e^*_{\max} и e^*_{\min} может принимать значения $e = e^*$, что соответствует приближению Борна. Это означает справедливость теории Борна и предположения Сцигети в различной области частот для исследованных полупроводниковых соединений.

Из табл. 2 следует, что минимальные значения эффективных зарядов близки к определяемым по методу Сцигети, а максимальные соответствуют теории Борна, по которой $e^* = e$. Средние значения эффективных зарядов для полупроводниковых соединений близки тем, которые вычислены по рентгенографическим данным с привлечением F -факторов и карт электронной плотности [17].

Выводы

1. Рассмотрена применимость метода Сцигети для определения эффективных зарядов атомов в полупроводниковых соединениях из поляризационных данных.

2. Экспериментально обнаружена зависимость определяемых величин эффективных зарядов на атомах от частоты, на которой производится измерение.

3. Полученные результаты позволяют считать справедливыми как теорию Борна, так и теорию Сцигети применительно к исследованным соединениям.

Литература

1. В. И. Орвил-Томас. Успехи химии, **28**, 731, 1958.
2. Я. К. Сыркин. Успехи химии, **31**, 397, 1962.
3. Р. Л. Баринский, Е. Г. Наджаков. Изв. АН СССР, сер. физ., **24**, 407, 1960.

4. Р. Л. Баринский, Б. А. Малюков. ЖСХ, **3**, 475, 1962.
5. Э. Е. Вайнштейн, Ю. Ф. Копелев, Б. И. Котляр. ДАН СССР, **137**, 1117, 1961.
6. О. А. Есин. Изв. вузов, Цветная металлургия, **8**, 5, 1960.
7. Ш. М. Рахимбаев. ЖФХ, **39**, 352, 1965; **40**, 3089, 1966.
8. Л. Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат, М., 1947.
9. С. С. Бацанов. Электроотрицательность элементов и химическая связь. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
10. B. Szigeti. Trans. Faraday Soc., **45**, 155, 1949.
11. B. Szigeti. Proc. Roy. Soc., **A204**, 52, 1950.
12. B. Dick, A. Overhauser. Phys. Rev., **112**, 90, 1958.
13. G. Pikus, E. Burnstein, B. Henvis, M. Haas. Phys. Chem. Solids, **8**, 282, 1959.
14. С. С. Бацанов, Е. В. Дулепов. ФТТ, **7**, 1239, 1965.
15. К. Б. Толпыго. В кн.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Изд-во «Наука и техника», Минск, 1965, стр. 152, 162.
16. Г. Н. Сканава. Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью. Госэнергоиздат, М.—Л., 1952.
17. Н. Н. Сирота. В кн.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Изд-во «Наука и техника», Минск, 1965, стр. 12.