

УДК 537.311

ПРИРОДА И МЕХАНИЗМ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А.А. Потапов, доктор химических наук, кандидат физико-математических наук, профессор
(Иркутск), Россия

Аннотация. Предложен новый подход к пониманию природы проводимости и механизму ее образования, исходя из кольцевой модели ковалентной связи. Дано обоснование гипотезе связевой проводимости в полупроводниках, т.е. проводимости, обусловленной переносом электронов по ковалентным связям.

Ключевые слова: проводимость, модель, теория, ковалентная связь, электронное строение полупроводников.

Проблема понимания природы и механизмов проводимости твердых тел возникла в начале 20-го столетия в связи с неоднозначной интерпретацией экспериментальных данных. На сегодняшний день можно выделить два принципиально разных подхода к построению теории проводимости вещества: зонный и атомно-молекулярный. Зонная теория вещества широко используется для объяснения работы большинства современных электронных приборов. Лежащая в основании данной теории модель позволяет в качественном отношении дать описание наблюдаемых явлений и свойств металлов, диэлектриков и полупроводников. Согласно зонной теории происхождение зон в кристаллах связано с проявлением межчастичных взаимодействий и сопутствующим этому эффекту N -кратным расщеплением атомных уровней. Различие свойств твердых тел проявляется в особенностях формирования энергетических зон как совокупности валентной зоны, запрещенной зоны и зоны проводимости [1, 2].

Структурообразующими элементами ковалентных кристаллов выступают атомы IV группы таблицы Менделеева, а также двойные системы [4-7], которые формируют механически устойчивую гексагональную решетку. Все электроны задействованы на ковалентных связях и в свободном (несвязанном) состоянии в объеме кристалла их не может быть по определению. Это в одинаковой мере относится ко всем атомам IV группы, в том числе к германиевым и кремниевым кристаллам, а также к двойным системам $A_{III}B_V$ и $A_{II}B_{VI}$. В этом отношении все они должны быть отнесены к классу диэлектриков.

С другой стороны, образование вещества основано на присущей микрочастицам (атомам и молекулам) способности к взаимному притяжению, раскрывающему механизм самоорганизации природного вещества [4,5]. Направленный характер ковалентных связей приводит к образованию периодически регулярной пространственной кристаллической решетки. Существенным для такого рода структур представляется то, что межатомные связи у них являются насыщенными, исключающими возникновение в их объеме свободных зарядов.

Очевидно явное противоречие между принятым в настоящее время зонным подходом к описанию твердых тел и сложившимися представлениями о структурообразовании вещества. С одной стороны, умозрительная зонная теория, недостатки которой хорошо известны (например, [1,9]), а с другой, – достоверно установленные законы структурообразования и однозначное понимание электронного строения кристаллов. Причина обозначенного противоречия видится в отсутствии корректной атомной теории твердого тела и в неудовлетворительном состоянии науки о веществе в целом [4,5]. Обозначенное выше противоречие снимается в альтернативной модели электронной проводимости, которая основана на гипотезе переноса электронов по межатомным и межмолекулярным связям. Благодаря пространственному перекрытию электронных оболочек валентные электроны могут перескакивать с одной орбиты на другую, преодолевая разделяющий их энергетический барьер [3, 6]. Идея переноса электронов по связям не нова; такой механизм выявлен у большинства биологических молекул [3]; установлено, что подвижность электронов по связям у них в ряде случаев оказывается даже большей, чем у лучших металлов. Электронная проводимость обнаружена и в углеродных структурах [10]. По-видимому, она является универсальной и применимой ко всем классам веществ.

У примесных кристаллов также не может быть «свободных» электронов. Введение в объем вещества примесных атомов приводит к частичному разрыву химических связей в окрестности «чужих» атомов, но характер связывания электронов с решеткой кристалла остается практически неизменным. Примеси с разной валентностью могут выступать либо как доноры радикалов (например, атомы V группы), либо как атомы с дефицитом химических связей (например, атомы III группы).

Образование каждой из четырех химических связей атомов IV группы в принципиальном отношении осуществляется в полном соответствии с механизмом образования двухэлектронной связи [4,5]. На рис. 1 представлена схема формирования ковалентной связи на примере молекулы кремния. В исходном состоянии атомы

Si представляют совокупность четырех локальных дипольных моментов P_d .

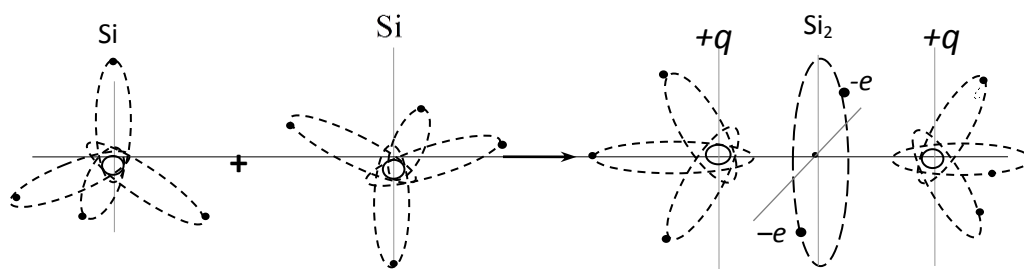


Рис. 1. Модель формирования двухэлектронной ковалентной связи на примере молекулы кремния Si_2 : а – взаимная ориентация атомов кремния с их тетраэдрической конфигурацией валентной оболочки; б – электронная схема молекулы кремния

Тетраэдрическая конфигурация атомов IV группы обеспечивает возможность формирования бесконечных цепочек атомов, связанных друг с другом ковалентными связями во всех трех направлениях. Примером тому служат кристаллы углерода, кремния, германия и серого олова. По признаку наличия ковалентной связи атомов в молекуле такие кристаллы представляют собой гигантскую молекулу, единственной структурной единицей у которой выступают собственно атомы IV группы рис. 2. Сопряжение атомов достигается за счет высокой направленности орбит валентных электронов и благодаря тетраэдрическим валентным углам, которые обеспечивают образование ковалентных связей на линии связи между атомами с максимальной для такой структуры электронной плотностью.

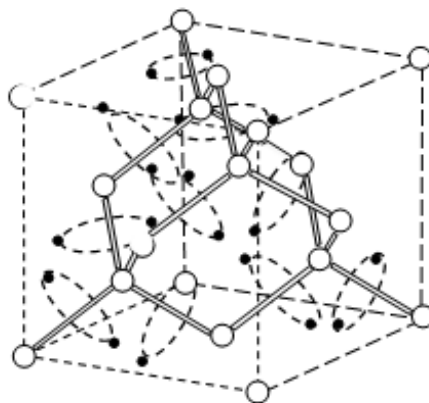


Рис. 2. Кристаллическая структура типа алмаза. Точками показаны электроны на круговых орбитах (пунктир)

В кристаллическом состоянии электроны каждой ковалентной связи испытывают дополнительные силы взаимодействия со стороны зарядов остовов близлежащих атомов. Этим объясняется относительная малость энергии ионизации электронов в кристаллическом состоянии кремния (0,7эВ) и германия (1,1эВ), что в свою очередь объясняет наблюдаемую у них собственную проводимость. В соответствии с Больцмановским распределением она определяется активационным барьером, равным энергии ионизации.

Как было отмечено выше, примесные атомы образуют в объеме кристалла радикалы, представляющие в электрическом (и, соответственно, химическом) отношении высокоактивные центры притяжения. Радикалы выступают в роли акцепторов или доноров электронов по отношению к четырехвалентным атомам своего окружения и в принципе исключают возможность возникновения свободных зарядов в объеме кристалла. Трехвалентные атомы образуют с атомами кристаллической решетки три «обычных» двухэлектронных ковалентных связи. Поэтому четвертый «лишний» электрон атома решетки (например, кремния) оказывается незадействованным, представляя одноэлектронный радикал, имеющий электрический дипольный момент. Благодаря тетраэдрическому строению кремния дипольный момент радикала ориентирован на открытую поверхность остова атома примеси (например, бора). В результате направленного взаимодействия диполя радикала кремния с зарядом остова атома бора создаются благоприятные условия для образования одноэлектронной связи. В случае пятивалентных примесных атомов (например, атомов фосфора) из его пяти валентных электронов четыре электрона идут на формирование четырех двухвалентных ковалентных связей, а пятый незадействованный на связях электрон обуславливает создание одноэлектронного радикала фосфора. В результате его взаимодействия с зарядом остова атома кремния происходит перенос электрона на одну из уже имеющихся двухэлектронных связей и образование трехэлектронной связи. Примесный атом, в силу своей высокой активности, значительно деформирует решетку кристалла в месте его локализации, что приводит к сближению орбит атомов примеси и решетки и соответственно к ослаблению связи электронов на молекулярной орбите (из-за действия на них сил

со стороны зарядов $+4q$ остовов атомов ближнего окружения). Вместе с этим следует учесть и то, что радиусы круговых орбит на связях с примесными атомами больше, чем у связей атомов решетки. Именно этим можно объяснить то, что потенциалы ионизации одно- и трехэлектронных связей по сравнению с двухэлектронной связью оказывается существенно меньшими. Разности потенциалов ионизации одноэлектронной и двухэлектронной связей (в случае акцепторных атомов примеси), с одной стороны, и трехэлектронной и двухэлектронной связей (в случае донорных атомов примеси), – с другой, определяют наблюдаемую в эксперименте энергию ионизации.

Существенным для понимания природы и механизма проводимости представляется то, что примесные атомы создают относительно сильные поля, которые определяют направление переноса активированных электронов. Акцепторные атомы (например, бор) на связи $Si - B$ формируют отрицательный заряд на атоме бора и положительный заряд на атоме кремния Si , так что связь $Si - B$ оказывается центром притяжения активированных электронов. Источником таких электронов выступают ближние к ней двухэлектронные связи $Si = Si$. В результате акта переброса электрона образуются двухэлектронная $Si = B$ и одноэлектронная $Si - Si$ связи. Вновь образованная одноэлектронная связь $Si - Si$ становится центром притяжения активированных электронов и захватывает электрон с ближайшей двухэлектронной связи, образуя двухэлектронную связь $Si = Si$ и т.д. В отсутствие внешнего поля процессы перескоков по связям носят хаотический характер. Внешнее электрическое поле E снижает активационный барьер и повышает вероятность переброса электрона с двухэлектронной связи на одноэлектронную. Возникает цепь направленного переноса одноэлектронной связи вместе с электронами замещения. По сути, заряды на атомах B^- и Si^+ связи $Si - B$ создают внутреннее электрическое поле, по направлению совпадающее с внешним полем E . В этом случае генератором "свободных" электронов выступают четырехвалентные атомы решетки кристалла.

Т.о., в относительно слабых полях механизм проводимости в акцепторных полупроводниках осуществляется путем последовательных перескоков электронов вдоль цепочки двухэлектронных связей решетки кристалла с кажущимся перемещением одноэлектронных связей в направлении против поля E . Такой направленный перенос электронов, причинно обусловленный перемещением одноэлектронных связей, определяет акцепторный механизм проводимости. В зонной теории процессы переноса зарядов в акцепторных полупроводниках объясняются введением умозрительного понятия «дырки», которой присваивают некоторые эффективные массу и положительный заряд. Модель связевой проводимости позволяет объяснить явление акцепторной проводимости, опираясь на классические представления о физических процессах переноса зарядов в электрических полях, не прибегая к абстрактным, не имеющим физического смысла понятиям.

В случае донорных полупроводников (например, кремний плюс атомы фосфора) атомы фосфора P с атомами решетки могут образовывать двух- или трехэлектронные связи $Si = P$ и $Si \equiv P$. В исходном состоянии на трехэлектронной связи создается повышенная электронная плотность по отношению к атомам решетки кристалла. "Избыточный" электрон на трехэлектронной связи испытывает сильное притяжение со стороны атомов решетки и может быть захвачен одной из связей атомов решетки. В результате этого образуется двухэлектронная связь $Si = P$ и трехэлектронная связь $Si \equiv Si$. Вновь образованная связь $Si \equiv Si$ выступает в роли донора электрона для окружающих ее связей $Si = Si$. В процессе образования трехэлектронной связи $Si \equiv Si$ на атоме примеси (фосфора) возникает положительный заряд P^+ , а на атоме кремния – отрицательный заряд Si^- . Эти заряды создают внутреннее электрическое поле, благодаря которому осуществляется перенос трехэлектронной связи и как следствие этого перенос активированных электронов. В отсутствие внешнего поля этот процесс носит хаотический характер. В электрическом поле создается направленный перенос донорных электронов по механизму последовательного перемещения "избыточного" электрона по цепи ковалентных связей $Si = Si$. При этом направление внутреннего поля, создаваемого между двухэлектронными и "динамическими" трехэлектронными связями, совпадает с направлением внешнего электрического поля E , тем самым по существу определяя механизм переноса активированных электронов в донорных полупроводниках. Донорная проводимость определяется числом электронов, преодолевших активационный барьер. В этом случае генератором "свободных электронов" выступают пяти валентные атомы донорной примеси.

Итак, предложена модель связевой проводимости, которая раскрывает природу проводимости полупроводников. В рамках настоящей модели проводимость осуществляется благодаря прыжковому механизму переноса электронов по ковалентным связям. Подвижность электронов на связях определяется активационным барьером, который обусловлен кооперативным характером межатомных взаимодействий и образованием донорно-акцепторных одноэлектронных и трехэлектронных ковалентных связей. Механизм проводимости акцепторных полупроводников обязан переносу одноэлектронных связей в направлении против поля, приводящему к фактическому переносу активированных электронов по полю E . Механизм проводимости донорных полупроводников связан с переносом трехэлектронных связей по полю E , обуславливающему фактический перенос активированных электронов по полю E . Все виды проводимости, – собственная, донорная, акцепторная, – имеют электронную природу и зависят только от кратности ковалентной связи и степени связывания молекулярных орбит. К ним применима статистика Максвелла-Больцмана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ашкрофт, Н., Мермин, Н. Физика твердого тела. – Т.1. – М. : Мир, 1979. – 400 с.
2. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела. – М. : Наука, 1978. – 702 с.
3. Петров, Э.Г. Физика переноса зарядов в биосистемах. – Киев : Наукова думка, 1984. – 368 с.
4. Потапов, А.А. Ренессанс классического атома. – М. : Издат. дом «Наука», 2011. – 444 с.; Ренессанс классического атома. Физические основы электронного строения атомов. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.
5. Потапов, А.А. Природа и механизмы связывания атомов – М. : РИОР : ИНФРА-М, 2013. – 295 с.
6. Потапов, А.А. Электронное строение атомов. – М.-Ижевск : Изд-во РХД, 2009. – 264 с.
7. Потапов, А.А. Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. – Новосибирск : Наука, 2004. – 511 с.
8. Потапов, А.А. Свидетельство на физическую модель "Связевая проводимость в полупроводниках". Регистрационный № А1В048 от 25.02.2014 в каталоге регистрации приоритета авторских прав на общедоступном сайте WWW.apriority.ru.
9. Самсонов, Г.В. и др. Электронная локализация в твердом теле. – М. : Наука, 1976. – 339 с.
10. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. – М. : Техносфера, 2003. – 336 с.

Материал поступил в редакцию 04.03.14.

NATURE AND MECHANISM OF CONDUCTIVITY OF SEMICONDUCTORS

A.A. Potapov, Doctor of Chemistry, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor
(Irkutsk), Russia

***Abstract.** New approach to understanding of the nature of conductivity and the mechanism of its formation, proceeding from ring model of covalent bond is offered. Justification is given to a hypothesis of bond conductivity in semiconductors, i.e. the conductivity caused by transfer of electrons on covalent bonds.*

***Keywords:** conductivity, model, theory, covalent bonds, electronic structure of semiconductors.*