ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ

Связевая проводимость в полупроводниках

Потапов Алексей Алексеевич

Строение полупроводников однозначно определяется строением атомов IV группы таблицы Менделеева, четыре электрона которых образуют внешнюю оболочку в виде тетраэдра, вписанного в вершины воображаемого куба. Согласно диполь-оболочечной модели[1] валентные электроны атомов IV группы находятся на относительно независимых эллиптических орбитах, и в процессе формирования тетраэдрической решетки попарно объединяются на ковалентных связях. Благодаря ковалентным связям электроны оказываются жестко связанными с атомами, что исключает возможность возникновения в объеме вещества свободных зарядов. С другой стороны, даже чистые полупроводники (германий и кремний) имеют конечную собственную проводимость.

Обозначенное противоречие снимается в альтернативной модели электронной проводимости, которая основана на гипотезе переноса электронов по межатомным и межмолекулярным связям[2,3]. Благодаря пространственному перекрыванию электронных оболочек валентные электроны могут перескакивать с одной орбиты на другую, преодолевая разделяющий их энергетический барьер. Высота этого барьера определяется энергией ионизации, которая благодаря кооперативному эффекту снижется с энергии порядка 8 эВ у атомов и молекул до 0,7 эВ у германия и 1,1эВ - у кремния. На этом уровне становится заметной собственная проводимость полупроводников. В соответствии с больцмановским распределением она определяется активационным барьером u_n, численно равным энергии ионизации электронов на ковалентных связях, так что количество электронов, участвующих в переносе заряда, равно

$$n = n_0 \exp(-\frac{u_n}{kT}),$$

где n_0 - число ковалентных связей, κT – тепловая энергия.

Примесные кристаллы также не могут иметь в своем объеме «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 неизменной. Примесные атомы образуют в объеме кристалла радикалы, представляющие в электрическом (и, соответственно, химическом) отношении высокоактивные центры притяжения. Трехвалентные атомы образуют с атомами кристаллической решетки три «обычные» двухэлектронные ковалентные связи. 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[3]. 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 представляет собой одноэлектронный радикал фосфора. В результате его взаимодействия с зарядом остова атома кремния происходит перенос электрона на одну из двухэлектронных связей с образованием трехэлектронной связи[3].

Примесный атом, в силу своей высокой активности, сильно деформирует решетку в месте его локализации и стремится притянуть к себе молекулярные орбиты атомов примеси и решетки кристалла. При этом следует учитывать и то, что молекулярные

орбиты испытывают значительное влияние со стороны зарядов $+4q$ остовов атомов ближайшего молекулярного окружения. Это приводит к тому, что силы связи электронов на молекулярной орбите выделенного атома ослабляются. Вместе с этим следует учесть и то, что радиусы молекулярных 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. Разность потенциалов ионизации одноэлектронной и двухэлектронной связей (в случае акцепторных атомов примеси) и трехэлектронной и двухэлектронной связей (в случае донорных атомов примеси) предопределяет величину наблюдаемой в эксперименте энергии 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 ближайшие двухэлектронные связи $Si=Si$. В результате акта переброса электрона образуются двухэлектронная $S \ddot{+}$ 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 приводит к повышению вероятности переброса электрона с двухэлектронной связи на одноэлектронную. Возникает цепь направленного переноса одноэлектронной связи, который сопровождается одновременным переносом электрона. По сути, заряды на атомах B^- и Si^+ связи $Si-B$ создают внутреннее электрическое поле, по направлению совпадающие с внешним полем E.

Т.о., в относительно слабых полях проводимость 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 определяет акцепторный механизм проводимости, так что

$$n_{пр} = n_n \exp(-\frac{u_{пр}+u_E}{kT}),$$

где u_E - энергия, создаваемая внешним электрическим полем E, $u_E = -eEr$; $u_{пр}$ - энергия связи электрона на связи $Si-B$ в отсутствие поля E, $u_{пр} = -\frac{eq_{пр}}{r}$.

В случае донорных полупроводников (например, решетка кремния 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 образуются 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 трехэлектронных связей, несущих на себе донорные электроны. 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 кратковременными трехэлектронными связями, совпадает с направлением внешнего электрического поля E, тем самым определяя механизм переноса активированных электронов в донорных полупроводниках. Донорная проводимость определяется числом электронов, преодолевших активационный барьер u_{nn}, равный энергии ионизации электронов на трехэлектронных связях,

$$n_{nn} = n_n \exp(-\frac{u_{nn}}{kT})$$

Если трехвалентные атомы создают дефицит электронов в объеме кристалла, то пятивалентные атомы создают избыток электронов. В первом случае проводимость полупроводников осуществляется за счет переноса активированных электронов атомов решетки (кремния), а во втором - за счет активированных электронов примесных (донорных) атомов. В обоих случаях проводимость в полупроводниках имеет электронную природу. Различие лишь в механизмах формирования переноса электронов.

Т.о., природа проводимости полупроводников заключается в переносе электронов по ковалентным связям, которые образуются между атомами кристаллической решетки и атомами примеси. Перенос электронов по связям осуществляется по прыжковому механизму в результате преодоления активационных барьеров (определяемых энергией ионизации электронов на ковалентных связях). Модель переноса заряда по связям позволяет объяснить природу проводимости в полупроводниках, не прибегая к представлениям зонной теории.

Литература

1. 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. – 444с.

2. Петров Э.Г. Физика переноса зарядов в биосистемах. – Киев: Наукова думка, 1984. – 368 с.

3.Потапов А.А. Природа и механизмы связывания атомов – М.: РИОР: ИНФРА-М, 2013. – 295с.