

Полупроводники в мире материалов

Резюме. В статье предельно сжато представлены концепции физики полупроводниковых материалов и фрагменты их истории. Отмечено начало исследований полупроводников в Республике Беларусь. Перечислены результаты (и ассоциированные с ними рабочие гипотезы) в области физики и техники полупроводниковых систем, полученные на кафедре физики полупроводников и наноэлектроники БГУ, которая отмечает в этом году свое 50-летие. Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция».

Ключевые слова: полупроводники, электрическая проводимость, зонная теория кристаллов, низкоразмерные системы.



Николай Поклонский, профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета БГУ, доктор физико-математических наук

Полупроводники – это вещества в твердом и жидком агрегатных состояниях, электрическая проводимость которых на постоянном токе увеличивается при нагревании или освещении. М. Фарадей в 1833 г. открыл, что электропроводность сернистого серебра (Ag_2S) увеличивается как при внешнем нагревании (теплом от руки или лампы), так и при нагревании возбуждаемым в нем током. Положительную фотопроводимость селена, то есть

повышение его электропроводности при освещении, обнаружил В. Смит в 1873 г. Позднее были выявлены полупроводниковые свойства закиси меди (Cu_2O) и других веществ. Исследования по физике и технологии полупроводниковых материалов привели к созданию микро-, опто- и акустоэлектроники, во многом обусловивших прогресс во всей техносфере [1]. К тому же эти материалы определенно выполняли роль фотокатализаторов в процессах зарождения и эволюции живой природы на Земле [2].

Наибольшее распространение получили полупроводниковые материалы в виде монокристаллов. При нагревании или освещении полупроводника его атомы достаточно легко ионизируются, в результате чего возникают и подвижные электроны, и подвижные дырки (электронные вакансии в химических связях атомов кристаллической матрицы). Вообще, дырка является элементарным возбуждением

электронной подсистемы кристалла, квазичастицей, то есть воображаемой частицей [В. Гейзенберг, 1931]. Электрический заряд дырки равен по величине и противоположен по знаку заряду электрона, а ее спин (собственный дипольный магнитный момент) равен по величине спину электрона. Связанное состояние электрона и дырки в кристалле, осуществляющее перенос энергии, но не электрического заряда, называется экситоном [Я. Френкель, 1931].

Согласно зонной теории, спектр разрешенных и запрещенных значений энергии электронов в трехмерных кристаллах состоит из чередующихся полос – энергетических зон [А. Вильсон, 1931]. Зоны образованы квазинепрерывной совокупностью атомных уровней энергии, «расщепившихся» в результате агрегации свободных атомов в кристаллическую структуру. В кристаллических полупроводниках заполненные электронами состояния валентной зоны

(v -зоны) отделены от вакантных состояний электронов в зоне проводимости (c -зоне) запрещенной зоной (энергетической щелью E_g); см. рис. 1. Электроны заполняют разрешенные зоны энергий в соответствии с принципом Паули: на Q уровнях энергии квантовой системы может находиться не более $2Q$ электронов, так как каждому уровню соответствует два состояния спина электрона. Зонная теория состояний электронов в кристаллах основана на использовании при решении уравнения Шрёдингера адиабатического и одноэлектронного приближений: средняя скорость движений ядер атомов около положений равновесия много меньше средней скорости движений электронов; каждый электрон движется в пространственно-периодическом поле, создаваемом ядрами и остальными электронами.

На рис. 1 проиллюстрирована схема образования энергетических зон из энергетических уровней одиночных атомов на примере типичного полупроводника – кристаллического кремния с постоянной кубической решетки $a_l = 0,357$ нм и расстоянием между ближайшими атомами $0,433a_l$. Число атомов Si в одном кубическом сантиметре равно $5 \cdot 10^{22}$, моль кремния имеет объем $12,1$ см³, ширина запрещенной зоны $E_g = 1,1$ эВ, сродство к электрону $E_A = 4,1$ эВ. На схеме E_c обозначает энергетическое положение дна c -зоны, E_v – потолка v -зоны; $E_g = E_c - E_v$.

Электромагнитные свойства кристалла зависят от степени заполнения энергетических зон электронами, то есть от числа электронов в зоне проводимости и от числа незаполненных ими состояний (электронных вакансий,

дырок) в валентной зоне. Если разрешенная энергетическая зона заполнена электронами частично, то под действием постоянного (стационарного) внешнего электрического поля они перераспределяются в ней по состояниям. При этом появляется наведенная полем анизотропия распределения электронов по скоростям, возникает электрический ток. Поэтому кристалл с частично заполненной электронами c -зоной даже при самых низких температурах остается проводником постоянного электрического тока – металлом. Электроны в целиком заполненной ими v -зоне не могут перераспределяться по состояниям (так как они «заморожены» в силу принципа Паули). Кристалл с заполненной электронами v -зоной при отсутствии электронов в c -зоне является диэлектриком (изолятором, который не проводит постоянный ток, а лишь поляризуется во внешнем электрическом поле). Если же при нагревании или освещении кристалла подводится к нему энергии достаточно для перевода малой части электронов из v - в c -зону, то его электрическая проводимость увеличивается. Такой кристалл представляет собой полупроводник.

В отличие от типичных металлов (Ag, Cu, Al) в типичных полупроводниках (Ge, Si, GaAs) концентрация и подвижных электронов в c -зоне, и подвижных дырок в v -зоне значительно меньше концентрации образующих кристаллическую матрицу атомов. К тому же для металлов характерно увеличение электрического сопротивления при нагревании и нечувствительность к свету. От диэлектриков полупроводники отличаются лишь меньшей энергетической щелью E_g между краями зон разрешенных значений энергии. У широкозонных кристаллических полупроводников величина E_g больше (или примерно равна) энергии сродства к электрону E_A , то есть энергии, необходимой для выхода электрона со дна c -зоны в вакуум (рис. 1). Широкозонные полупроводники – алмаз, BN, AlN. Узкозонными ($E_g < E_A$) являются кристаллы InSb, Ge, Si и др. Бесщелевые полупроводники имеют нулевую ширину запрещенной энергетической зоны (например, серое олово). От типичных полупроводников их отличает отсутствие пороговой энергии ($E_g = 0$), необходимой для появления электронно-дырочной пары, от типичных полуметаллов (Bi, Sb, As) – значительно

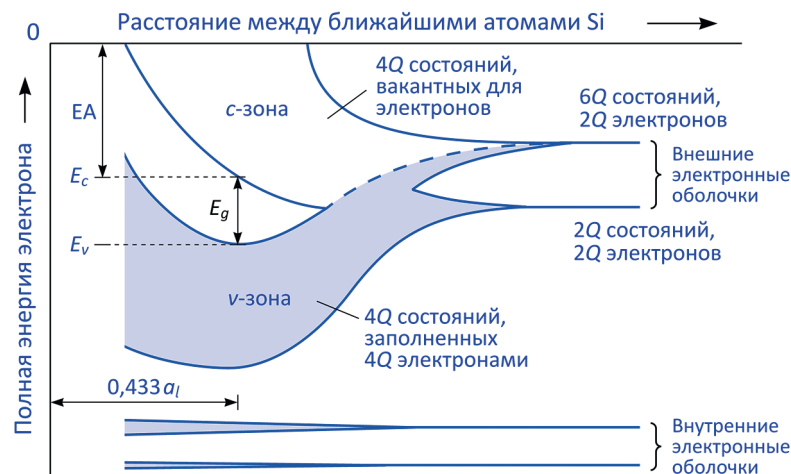


Рис. 1. Схема образования энергетических зон трехмерного кристалла кремния из Q атомов, когда проявляется «тирания» их количества

Таблица.
Параметры
кристаллических
полупроводников
кубической
сингонии

Полупроводник	E_g , эВ	Тип E_g	a_l , нм	ϵ_r	T_D , К
Нитрид бора (BN)	6,2	<i>id</i>	0,36160	6,8	1730
Алмаз (C)	5,5	<i>id</i>	0,35669	5,7	1860
Карбид кремния (3C-SiC)	2,2	<i>id</i>	0,43596	9,7	1270
Арсенид галлия (GaAs)	1,4	<i>di</i>	0,56536	12,8	344
Кремний (Si)	1,1	<i>id</i>	0,54310	11,5	636
Германий (Ge)	0,66	<i>id</i>	0,56579	15,7	374
Антимонид индия (InSb)	0,18	<i>di</i>	0,64794	17,2	203
Серое олово (α -Sn)	0	<i>di</i>	0,64892	23	220

меньшая концентрация и электронов в *c*-зоне, и дырок в *v*-зоне.

К бесщелевым полупроводникам ($E_g = 0$) относится графен – кристаллический плоский слой из углерода толщиной в один атом [А. Гейм, К. Новоселов, 2004]. Атомы углерода (C) расположены в вершинах правильных шестиугольников двухмерной кристаллической решетки, так что каждый атом принадлежит трем шестиугольникам. В графене расстояние между ближайшими атомами углерода – 0,142 нм. Толщина графена принимается равной 0,34 нм, то есть расстоянию между соседними атомными плоскостями в трехмерном кристаллическом графите. Графен площадью 1 см² содержит $3,8 \cdot 10^{15}$ атомов углерода. Каждый атом C имеет четыре валентных электрона: три из них локализованы (участвуют в образовании ковалентных C–C-связей и определяют механические свойства графена), а один делокализован (обуславливает оптическое поглощение и электрическую проводимость). Пропускание света оптического диапазона графеном не зависит от длины электромагнитной волны и составляет примерно 97,7%. Присоединение к каждому атому C одного атома водорода превращает графен в графан – кристаллический диэлектрик в виде квазиплоского слоя.

При термической обработке графан восстанавливается до исходного полупроводникового графена.

Состояние электрона (и дырки) в кристалле характеризуется не только энергией, но и квазиимпульсом. Квазиимпульс – это расширение понятия импульса на случай движения электрона или дырки в кристалле, где их потенциальная энергия периодически зависит от координат [Ф. Блох, Р. Пайерлс, Л. Бриллюэн; 1928–1930]. Если минимуму энергии электрона в *c*-зоне и минимуму энергии дырки в *v*-зоне соответствует одно и то же значение квазиимпульса, то полупроводник называется прямым (*di*). В непрямом (*id*) полупроводнике долинам (эквивалентным минимумам энергии электронов *c*-зоны) и минимуму энергии дырки *v*-зоны соответствуют разные значения квазиимпульса. Акт межзонной электронно-дырочной рекомбинации – это переход электрона из *c*- в *v*-зону, в результате которого происходит исчезновение дырки, то есть электронной вакансии в *v*-зоне. При прочих равных условиях вероятность рекомбинации электрона *c*-зоны и дырки *v*-зоны с излучением фотона больше в прямых полупроводниках, чем в непрямых. Это происходит потому, что в *di*-полупроводниках,

в отличие от *id*-полупроводников, законы сохранения энергии и квазиимпульса электрона, дырки и фотона выполняются и без поглощения или испускания фонона (кванта энергии колебаний кристаллической решетки). Именно это обстоятельство обусловило появление прямозонных полупроводниковых лазеров, работающих при комнатной температуре [3].

Параметром, характеризующим тепловые свойства кристаллической решетки диэлектриков, полупроводников и металлов, является температура Дебая T_D , при которой возбуждаются практически все моды колебаний атомов [П. Дебай, 1912]. При температурах T , больших T_D , теплоемкость трехмерного образца твердого тела не зависит от T (закон Дюлонга – Пти), а при T , меньших T_D , она пропорциональна T^3 . Для материалов, состоящих из легких атомов с прочными химическими связями между ними, значения T_D больше, чем для материалов из тяжелых атомов со слабыми связями.

Значения (при нормальных условиях) энергетической ширины запрещенной зоны E_g (в электронвольтах) и ее тип (прямозонный – *di*, непрямозонный – *id*), постоянной кристаллической решетки a_l (в нанометрах), относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r и температуры Дебая T_D (в кельвинах) для типичных полупроводников кубической сингонии объединены в таблицу.

Собственный полупроводник (то есть *i*-типа) не содержит атомов примесей, и поэтому концентрация электронов *c*-зоны равна концентрации дырок *v*-зоны. В примесном полупроводнике, содержащем

атомы примесей в кристаллической матрице, это равенство может нарушаться, и тогда электропроводность в основном обеспечивается одним типом носителей заряда (электронами или дырками). Атомы примесей вводятся в полупроводниковый кристалл в процессе его выращивания из расплава, а также посредством ионной имплантации (внедрения) или диффузии из внешних источников. Процессы введения примесей называются легированием (или допированием). В полупроводнике *n*-типа концентрация электронов в *c*-зоне больше концентрации дырок в *v*-зоне, а в полупроводнике *p*-типа – наоборот. Наличие в полупроводнике примесей и собственных точечных дефектов структуры, занимающих узлы или междоузлия кристаллической решетки, приводит к появлению локальных энергетических уровней в запрещенной зоне (реже – в зонах разрешенных значений энергии). Вследствие термической или оптической ионизации примеси приобретают электрический заряд на фоне кристаллической матрицы: водородоподобные доноры – положительный, а водородоподобные акцепторы – отрицательный. Ионизация донора сопровождается появлением электрона в *c*-зоне, а ионизация акцептора – дырки в *v*-зоне. Электрическая активность атома примеси обусловлена тем, что он имеет другую валентность по сравнению с атомом кристаллической матрицы (решетки). Когда атом примеси изовалентно замещает один из атомов, формирующих кристаллическую структуру, то чаще всего эта примесь электрически неактивна (то есть не создает локализованного состояния с уровнем энергии

в пределах запрещенной зоны). Изовалентные примеси могут образовывать с атомами матрицы твердые растворы, например $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, где x – доля атомов германия в химическом соединении атомов одинаковой валентности.

Практически все свойства полупроводника зависят от типа и концентрации дефектов кристаллической структуры, а также от температуры, освещения, деформации и других видов воздействия. Как и клетки живых организмов, полупроводники чувствительны к воздействию радиации: ультрафиолетового, рентгеновского и гамма-излучений, быстрых электронов, протонов, нейтронов, ионов. Энергия, передаваемая атому кристаллической матрицы радиацией (ионизирующим излучением), может вызвать смещение его из положения термодинамического равновесия с образованием первичного радиационного дефекта – междоузельного атома и атомной вакансии. Накопление одиночных (уединенных) первичных радиационных дефектов и их ассоциатов друг с другом или с атомами примесей приводит к тому, что кристаллы теряют прозрачность (окрашиваются), увеличивают объем (разбухают) и др. Если под действием радиации происходят ядерные реакции, то изменяется состав нуклидов в веществе. В целом полупроводники оптимально сочетают и восприимчивость к внешним воздействиям, и технологичность операций формирования из них стабильных приборов (сенсоров, диодов, солнечных элементов, лазеров, транзисторов, интегральных схем и др.).

Исследования полупроводниковых материалов и приборов в Беларуси

начаты И. Г. Некрашевичем, Н. Н. Сиротой, В. Д. Ткачевым и В. П. Грибковским в начале 1960-х гг. [4]. Среди достижений в этой области на кафедре физики полупроводников и наноэлектроники БГУ следует отметить:

- развитие радиационной физики ковалентных кристаллов и дискретных полупроводниковых приборов на их основе;
- выявление оптического аналога эффекта Мёссбауэра в спектрах фото-, электро- и катодolumинесценции точечных дефектов кристаллической решетки кремния и алмаза;
- обнаружение излучательной рекомбинации электронов и дырок на дислокациях в пластически деформированных кристаллах кремния;
- наблюдение колебательных «химических» реакций между точечными дефектами атомной структуры в кремниевых диодах с использованием метода емкостной спектроскопии;
- регистрацию инфранизкочастотных автоколебаний электрического тока в легированных бором пленках поликристаллического кремния микронной толщины;
- открытие эффекта поглощения микроволнового электромагнитного излучения электронами, «левитирующими» над поверхностью природного кристалла алмаза при его межзонном фотовозбуждении;
- реализацию технологий изготовления ряда полупроводниковых приборных структур.

Относительно перспектив развития школы физики и техники полупроводников в Беларуси можно отметить следующее. В последнее время практическое значение приобрели одиночные и консолидированные низкоразмерные системы (рис. 2), протяженность которых вдоль хотя бы одного направления в пространстве

координат сравнима по величине с одним из параметров размерности длины, характеризующих состояния и процессы в этих системах. Материалы, состоящие большей частью из таких систем (с характерными размерами примерно от 100 до 1 нм), называются наноструктурированными, или наноматериалами. Изменяя размеры, форму или взаимное расположение низкоразмерных систем как компонентов наноматериала, можно управлять его свойствами (например, температурой плавления, растворимостью, прозрачностью) без изменения химического состава.

Для исследования, создания и применения низкоразмерных систем (при диапазоне их размеров от 0,1 мкм до 1 нм в одном, двух или трех направлениях) необходимо развивать их теорию [5, 6]. Дело в том, что основой для описания электрических, магнитных, оптических, акустических и тепловых явлений в трехмерных (объемных, массивных) кристаллических диэлектриках, полупроводниках и металлах с размерами, большими или примерно равными 0,1 мкм, является зонная теория. Однако для описания низкоразмерных систем она неприменима из-за нарушений точечной и трансляционной симметрий, а также условий применимости адиабатического и одноэлектронного приближений. Не может быть

использована для адекватного описания состояний и процессов в системах размером порядка 0,1 мкм и квантовая теория уединенных (одиночных) атомов, являющаяся базой для описания небольших молекул (0,1–1 нм). Поэтому необходимо развить теорию, рассматривающую состояния и процессы в отдельных молекулах и атомах при учете их агломерации в низкоразмерную систему.

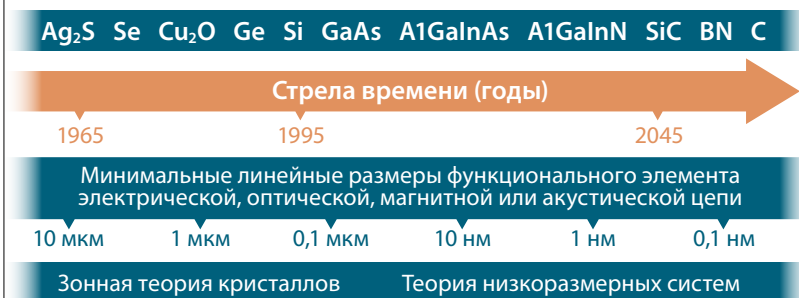
Представляется, что совершенствование методов создания и диагностики, а также расширение областей применения полупроводниковых систем нового поколения в электронике, фотонике, спинтронике и акустике будет происходить традиционно: от идеи к расчетам, экспериментам и далее к практической реализации. Отметим, исходя из [7], некоторые перспективные направления исследований по этой тематике в их физическом, химическом, биологическом и социальном аспектах:

- разработка методов математического моделирования и физико-химических принципов молекулярного зодчества низкоразмерных систем и приборных структур на их основе. В итоге это позволит реализовать «малотоннажные» технологии не методом «коллективного подзахвата» и последующего «прямого стогования», а целенаправленно и экономно;
- развитие квантовой теории ионизационного равновесия и миграции электронов, дырок и ионов

в низкоразмерных полупроводниковых системах для целей водородной и солнечной энергетики. Решение этой задачи позволит создать новые материалы для фотоэлектрических преобразователей и «неотравляемые» электроды для фотолиза воды;

- исследование одиночных и консолидированных воронкообразных макромолекул, криволинейных квантоворазмерных проволок, а также наноструктурированных «мягких» материалов для создания на их основе функциональных элементов устройств фотоники, электромеханики, акустики и бионики;
- разработка физико-технологических способов формирования ассоциатов из атомов примеси или собственных атомных дефектов структуры в кристаллических полупроводниках при создании твердотельных аналогов катушек индуктивности для силовой электроники;
- интегрирование магнетизма в полупроводниковую микро- и нанoeлектронику. Развитие инженерии магнитных низкоразмерных систем в кремниевых пластинах обеспечит возможность распространить их использование в рамках планарной технологии на спинтронику;
- формирование низкоразмерных систем (нитей, рулонов и лент) при взаимодействии компрессионных плазменных потоков и интенсивного лазерного излучения с поверхностью кристаллов (Si, SiC, ZnO и др.) с целью создания на их основе элементов технических устройств;
- установление зависимости механической прочности широкозонных полупроводников (например, алмаза, AlN и BN, содержащих точечные, линейные и плоскостные дефекты кристаллической структуры) от положения в запрещенной энергетической зоне уровня Ферми (химического потенциала электронов). Это позволит предсказывать (и предотвращать)

Рис. 2. Схема становления полупроводниковых материалов для целей электроники, фотоники, спинтроники и акустики



- процессы разрушения этих материалов в устройствах высокотемпературной электроники, оптики и механики;
- изучение прыжковой миграции электронов по многозарядным точечным дефектам кристаллической матрицы частично разупорядоченных полупроводников для разработки выпрямителя прыжкового электрического тока и элемента Пельтье;
 - развитие концепции спиновой микро- и наномеханики диэлектриков, полупроводников и металлов с дефектами структуры (строения), что в перспективе позволит прогнозировать внезапные выбросы каменного угля в шахтах при его добыче;
 - передача знаний, умений и разработок (инноваций) от исследователей к конструкторам, от них к производителям и осуществление коммерциализации наукоемкой продукции.

Ясно, что при научных изысканиях и в приложениях их результатов необходима опора на теорию, эксперимент и практику, благодаря которым физика и техника полупроводниковых материалов возникли и развиваются. ■

See: <http://innosfera.by/2016/08/Semiconductors>

Литература

1. Вавилов В. С. Полупроводники в современном мире // УФН. 1995. Т. 165, №5. С. 591–594.
2. Красновский А. А., Никандров В. В. Могли ли полупроводники участвовать в эволюции? // Природа. 1988, №12. С. 39–41.
3. Алферов Ж. И. Двойные гетероструктуры: концепции и применения в физике, электронике и технологии // УФН. 2002. Т. 172, №9. С. 1068–1086.
4. Поклонский Н. А. Физика полупроводников в Беларуси // Конгресс физиков Беларуси: материалы. г. Минск, 8–10 июня 2005 г.: Ин-т физики им. Б. И. Степанова. – Мн., 2006. С. 49–62.
5. Dresselhaus M. S. What's next for low-dimensional materials? // Mater. Res. Lett. 2014. V. 2, №1. P. 1–9.
6. Gaponenko S. V. Introduction to Nanophotonics. – Cambridge, 2010.
7. Поклонский Н. А. Физика и техника низкоразмерных систем из углерода // Наноструктурные материалы: Беларусь – Россия – Украина. НАНО-2014: сб. пленар. докл. IV Междунар. науч. конф., Минск, 7–10 окт. 2014 г. / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Мн., 2015. С. 121–136.

Культура, инновации и рынок: духовно-нравственные и экономические составляющие

Окончание. Начало в №6–7

К началу XX в. за национальным государством признали право на существование. В обоснование этого указывалось, что оно, как естественный и человеческий организм, лучше всего способно претворять в жизнь идеалы культурного сообщества. Национальное чувство становится под опеку разума, нравственности и культуры. Так национальная идея поднимается до уровня командного идеала. «Когда культура пришла в упадок, все прочие культурные идеалы утратили силу своего воздействия на общество. Национальная же идея сохранилась как фактор культуры и благодаря тому, что из сферы теоретической перешла в сферу реальной действительности» [7, с. 60].

Отсюда, по мнению А. Швейцера, все особенности мышления нашей эпохи, концентрирующего весь энтузиазм на национальной идее в уверенности, что именно в ней заключены все духовные и моральные ценности. Опровергая основной тезис Маркса о том, что материальный мир определяет мир духовный, Швейцер объявляет о фактически неотвратимой тенденции эволюции мирового сознания к общечеловеческим ценностям, которые видятся ему воплощенными в доктрине либерализма. На базе подобного развития «мирового духа» якобы и происходят изменения мира материального, выражающиеся в распространении институтов рынка и «парламентской