

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

537.311.33

ПРИБОРЫ НА АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ *)**Д. Адлер**

Стеклообразные вещества, служащие электронными переключателями, соперничают во многом с кристаллическими. Природа их электронных свойств понята за последние годы лучше, и это открывает широкие возможности для их применения в самых разнообразных новых областях.

Прошло больше 15 лет со времени создания первых переключающих и запоминающих устройств на аморфных полупроводниках — халькогенидных стеклах, содержащих значительную долю одного или нескольких халькогенидов (серы, селена или теллура). Идея замены кристаллов, требующих тщательного изготовления, на аморфные материалы в полупроводниковых приборах была очень заманчивой, но развитие аморфных полупроводниковых устройств тормозилось из-за отсутствия соответствующей теории. Однако за последние несколько лет большая часть таинственности, окружающей поведение электронов в аморфных твердых телах, рассеялась. Самым важным, пожалуй, стало понимание того, что электронные свойства аморфных полупроводников, так же как и кристаллических, обуславливаются вполне определенными «активными центрами» — областями, занятыми атомами в необычных энергетических состояниях. В это же время был в основном объяснен механизм переключения в халькогенидных стеклах, а также были созданы промышленные приборы, основанные на этом механизме. Столь внушительный прогресс, достигнутый за удивительно короткое время, должен возбудить еще больший интерес к области, которую иногда называют передним краем физики твердого тела.

Основной отличительной чертой кристалла является то, что составляющие его атомы или молекулы образуют упорядоченную трехмерную структуру, обладающую периодичностью с дальним порядком (рис. 1, 2). Из-за математических упрощений, связанных с этой периодичностью, физические явления в кристаллических твердых телах были хорошо поняты сразу после создания квантовой механики 50 лет назад. Это детальное понимание в конечном счете привело к созданию таких твердотельных устройств, как транзисторы, микроволновые генераторы и лазеры. Но, несмотря на большие достижения, кропотливая технология выращивания кристаллов, необходимых для производства устройств на кристаллических

*) Adler David. Amorphous-Semiconductor Devices. — Scientific American, May 1977, v. 26, pp. 36—48. — Перевод С. Г. Тиходеева.

Д. Адлер — профессор электротехники Массачусетского технологического института, США.

© Scientific American, Inc., 1977.

© Перевод на русский язык . . .

Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1978.

веществах, имеет существенные экономические недостатки. В качестве примера можно привести производство солнечных батарей, устройств для

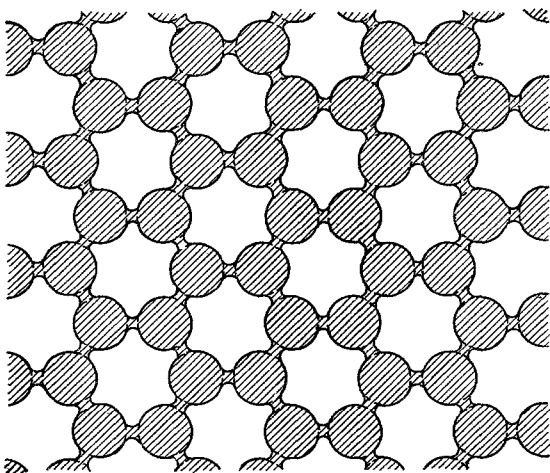


Рис. 1. Кристаллическое твердое тело, схематически показанное двумерным.

В этом гипотетическом веществе каждый атом образует три одинаковых связи со своими ближайшими соседями; поэтому все три связи каждого атома расположены под углом 120° друг к другу. Получившаяся периодическая структура, состоящая из правильных шестиугольников, обладает как говорят, дальним порядком, так как окружение каждого атома одинаково.

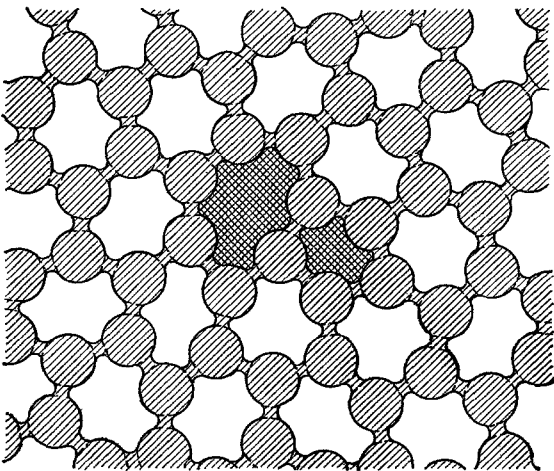


Рис. 2. Аморфное твердое тело, состоящее из таких же атомов, как и на рис. 1, составлено в основном из неправильных шестиугольников. Каждый атом по-прежнему образует три связи, и связи имеют ту же длину, что и в кристалле. Однако углы между связями могут меняться в пределах $\pm 20^\circ$ вокруг среднего значения 120° . Кроме того, среди шестиугольников появляется некоторое количество колец с 5 или 7 атомами и еще меньшее количество с 8 атомами. Хотя аморфное твердое тело и обладает ближним порядком (расстояния между атомами одинаковы), дальний порядок отсутствует.

больший диапазон составов может быть получен в виде тонких пленок путем осаждения паров на холодную подложку.

прямого превращения солнечного излучения в электроэнергию. Надежность солнечных батарей была доказана на множестве космических приборов. Основным материалом, необходимым для современных солнечных батарей, является кремний, второй по распространенности на земной коре элемент. И тем не менее, несмотря на настоятельную потребность в новых источниках энергии, маловероятно, чтобы в ближайшее время солнечные батареи получили широкое распространение. Главным препятствием является высокая стоимость изготовления высококачественных кристаллов кремния. При современной технологии стоимость производства электричества солнечными батареями порядка 1,5 доллара за киловатт-час, что примерно в 100 раз дороже производства электроэнергии на ископаемом топливе.

С точки зрения общих промышленных перспектив идеально кристаллические твердые тела играют хоть и важную, но ограниченную роль. Непериодические, или аморфные твердые тела образуют класс материалов с большим разнообразием физических свойств. Более того, их изготовление обычно не требует тщательно контролируемых методов выращивания, а в большинстве случаев это существенное экономическое преимущество. Обычно аморфные твердые тела приготавливаются в виде стекол путем быстрого охлаждения вещества, находящегося в жидкой фазе. Еще

Сложность математической интерпретации, присущая непериодическим системам, осложняла теоретическое понимание микроскопических свойств аморфных полупроводников. Это в свою очередь сдерживало возможность их применения в качестве электронных устройств. Основным исключением была область электрофотографии, где фотопроводящие свойства некоторых стекол на основе селена были использованы фирмой «Хегох Сограгэтион» для создания многомиллиардной промышленности. Долгое время эти свойства оставались без объяснения. Только через 20 лет, после появления на свет электрофотографии, в 1938 г. Ч. Ф. Карлсон опубликовал первые попытки объяснения процесса электрофотографии. Но и сейчас этот процесс до конца не понят. С еще большими трудностями столкнулся из-за отсутствия теоретического понимания С. Р. Овшинский, начавший в 1958 г. свои пионерские исследования аморфных полупроводников. Большой интерес вызвала его статья 1968 г. с описанием двух открытых им ранее разновидностей эффекта обратимого переключения. Этот интерес, однако, уменьшился, когда оказалось затруднительным дать соответствующие объяснения. В дальнейшем я опишу те новые веяния, которые убедили большинство работающих в области аморфных полупроводников в том, что долгий период загадок подошел к концу.

□

Аморфные твердые тела, подобно кристаллическим, могут быть диэлектриками, полупроводниками и металлами, а в некоторых случаях, при очень низких температурах, и сверхпроводниками. Квантовая теория твердых тел в том виде, в котором она первоначально развивалась (и в котором сейчас изложена в учебниках), полностью основана на существовании дальнего порядка. То, что существуют полупроводники, внутренне вытекает из этой теории. Поэтому долго считалось, что аморфные твердые тела не могут быть полупроводниками. Однако в 1955 г. в СССР Б. Т. Коломиец с сотрудниками обнаружили, что халькогенидные стекла обладают полупроводниковыми свойствами. Чтобы объяснить это неожиданное поведение, советские ученые А. Ф. Иоффе и А. П. Регель в 1960 г. предположили, что электронные свойства халькогенидных стекол объясняются ближним, а не дальним порядком. Тогда не было создано замкнутой теории, хотя над этой проблемой бились многие.

Теперь, спустя много лет, окончательно ясно, что ключом к пониманию свойств твердых тел является не их периодическая структура, а химическая природа составляющих их атомов. Периодичность кристаллических твердых тел сильно упрощает количественные вычисления, но не существенна для объяснения основных особенностей их электрических, оптических и магнитных свойств. Более продуктивный подход — сначала попытаться понять электронную структуру атомов различных групп Периодической таблицы элементов, а уже потом приступать к анализу куда более сложной структуры твердого тела, состоящего примерно из 10^{24} атомов.

Для начала ограничимся элементами главных подгрупп с I по VIII групп Периодической таблицы (редкоземельные и переходные металлы мы рассматривать не будем (см. таблицу)). Основным результатом квантовой механики является то, что возможно только дискретное число состояний электрона в каждом атоме или молекуле, и то, что эти состояния могут группироваться в оболочки с энергией электрона в узких пределах. Разнообразие свойств элементов в нашем мире вытекает из принципа запрета (впервые сформулированного В. Паули), который запрещает любым двум электронам в атоме занимать одно и то же состояние. В результате свойства всех атомов определяются в первую очередь числом принадлежащих

Периодическая таблица элементов, представленная в упрощенном виде, показывает, как электроны, добавленные ко внешней оболочке атомов следующих друг за другом групп элементов, распределяются между восемью возможными состояниями: двумя s -состояниями с меньшей энергией и шестью p -состояниями с большей энергией. (В таблице не приведены переходные металлы — железо, медь, серебро, золото и все редкоземельные элементы.) s -состояния имеют только одно разрешенное значение проекции орбитального углового момента, p -уровни — три. Поэтому s -уровни заполнены тогда, когда они содержат один электрон со спином «вверх» и один — со спином «вниз». Расположение электронных спинов в конфигурации с наименьшей энергией показано во втором ряду таблицы. Конфигурация, соответствующая максимальному числу ковалентных связей между атомами, показана в третьем ряду. У элементов II, III и IV групп один из электронов s -уровня переходит на p -уровень, образуя гибридные состояния (выделено жирным шрифтом), каждое из которых может образовать связь. Так, углерод из IV группы может образовать четыре связи, соответствующих четырем неспаренным состояниям sp^3 . Элементы V группы имеют максимум три связи, все в p -состояниях. В VI группе спаривание двух электронов p -состояния оставляет для образования связей только два p -состояния. В VII группе только одно p -состояние неспарено, а в VIII группе нет неспаренных состояний. Только элементы IV группы образуют жесткую трехмерную структуру. Когда один или несколько элементов образуют аморфную конфигурацию, каждый из них локально вступает во все соответствующие связи

Группы	I	II	III	IV
Название групп	Щелочные металлы	Щелочные Земли		
Элементы	Литий, натрий, калий, рубидий, цезий	Бериллий, магний, кальций, стронций, барий	Бор, алюминий, галлий, индий, таллий	Углерод, кремний, германий, олово, свинец
Число электронов во внешней оболочке	1	2	3	4
Электронная конфигурация с наименьшей энергией	s ↑	s^2 ↑↓	s^2p ↑↓↑	s^2 p^2 ↑↓ ↑↑
Электронная конфигурация при максимальном числе связей	s ↑	sp ↑↑	sp^2 ↑↑↑	sp^3 ↑↑↑↑
Максимальное число связей на атом	1	2	3	4
Оптимальный угол связи	—	180°	120°	109,5°
Геометрическая структура	Двухатомная молекула	Цепочка	Слой	Жесткая структура
Размерность связанного твердого тела	Нуль	Одномерные	Двумерные	Трехмерные
Энергия связи ковалентного твердого тела	Очень мала	Мала	Средняя	Очень велика
Группы	V	VI	VII	VIII
Название групп	Пятикислоты	Халькогениды	Галогены	Благородные газы
Элементы	Азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут	Кислород, сера, селен, теллур, полоний	Фтор, хлор, бром, иод, астат	Неон, аргон, криптон, ксенон, радон
Число электронов во внешней оболочке	5	6	7	4
Электронная конфигурация с наименьшей энергией	s^2 p^3 ↑↓ ↑↑↑	s^2 p^4 ↑↓ ↑↑↑↑	s^2 p^5 ↑↓ ↑↑↑↑↓	s^2 p^6 ↑↓ ↑↑↑↑↑↑
Электронная конфигурация при максимальном числе связей	p^3 ↑↑↑	p^4 ↑↑↑↓	p^5 ↑↑↑↑↓	p^6 ↑↑↑↑↑↓
Максимальное число связей на атом	3	2	1	0
Оптимальный угол связи	90°—100°	100°—105°	—	—
Геометрическая структура	Плотные упакованные слои (или лента)	Плотная упакованная цепочка (или кольцо)	Двухатомная молекула	—
Размерность связанного твердого тела	Двумерные	Одномерные	Нуль	Нуль
Энергия связи ковалентного твердого тела	Велика	Средняя	Мала	Отсутствует

им электронов. Решающим становится число разрешенных состояний в каждой оболочке. У всех тех атомов, о которых идет речь, во внешней оболочке (оболочке с наибольшей энергией) всегда восемь разрешенных состояний. Восемь состояний можно разделить на две группы: два s -состояния с меньшей энергией и шесть p -состояний с большей энергией. Энергетический промежуток между s - и p -состояниями невелик. Свойства каждого атома определяются в основном числом электронов во внешней оболочке. Поэтому в Периодической таблице восемь групп.

Каждое из восьми разрешенных состояний имеет характеристики, отличные от всех остальных. Оно может быть охарактеризовано орбитальным угловым моментом (подобным орбитальному моменту планеты, вращающейся вокруг Солнца) и внутренним угловым моментом, или спином (аналогичным моменту вращения планеты вокруг собственной оси). s -состояния имеют только одно разрешенное значение проекции орбитального углового момента, p -состояния — три. Далее, все электроны имеют только два возможных значения проекции спина, обычно об этом говорят как о спине «вверх» и спине «вниз». Магнитные свойства твердых тел определяются электронным спином, а он в свою очередь определяется химической природой вещества.

Группа атомов образует устойчивую молекулу, если энергия молекулы меньше, чем сумма энергий составляющих ее изолированных атомов. Уменьшение энергии при связывании может быть обусловлено двумя механизмами. В молекулах, связанных так называемыми ионными связями, уменьшение энергии вызвано переходом одного или нескольких электронов одного атома на другой, и получающимся в результате электростатическим притяжением противоположно заряженных атомов. В молекулах, связанных ковалентными связями, понижение энергии вызвано более тонкой причиной: обобществлением внешних электронов двух соседних атомов. Если сблизить два любых атома так, чтобы их внешние электроны взаимодействовали, энергия состояний может под влиянием этого взаимодействия измениться. Обычно энергия одних состояний уменьшается, а энергия такого же количества других состояний увеличивается; первые называются «связывающими состояниями», а вторые — «антисвязывающими состояниями». Когда связывающие состояния заполнены (всегда парой электронов с противоположно направленными спинами), а антисвязывающие состояния свободны, молекула связана наиболее сильно. Состояния, меняющие свою энергию очень слабо, называются несвязывающими состояниями. Их заполнение не влияет существенно на устойчивость молекулы (рис. 3).

p -состояния, в отличие от s -состояний, характеризуются выделенным направлением. (Обычно три p -состояния могут быть представлены как взаимно ортогональные.) Благодаря этой направленности электроны в p -состояниях обычно связаны сильнее, чем в s -состояниях. Очень важным является то, что энергия пары электронов с противоположно направленными спинами не может уменьшиться при образовании ковалентной связи с другой парой. Это должно было бы означать, например, что элементы II группы Периодической таблицы элементов не могут образовывать ковалентные связи. В действительности же, поскольку энергетическая щель между s - и p -состояниями обычно того же порядка, что и энергия связи, часто бывает выгодно «возбудить» один из спаренных s -электронов в p -состояние, а затем образовать две ковалентные связи. Это может быть успешно осуществлено вплоть до элементов IV группы, где конфигурация sp^3 дает максимально возможное число s — p -связей — четыре.

Начиная с элементов V группы, становится энергетически невыгодным возбуждать s -электроны, потому что и без возбуждения уже есть

три неспаренных p -электрона. Поэтому добавочные связи не могут образоваться. s -электроны остаются спаренными (их называют изолированной s -парой), и возможны только три p -связи. Элементы VI группы (халькогениды) обычно имеют, кроме изолированной s -пары, еще и изолированную p -пару, поэтому электронная конфигурация с наименьшей энергией

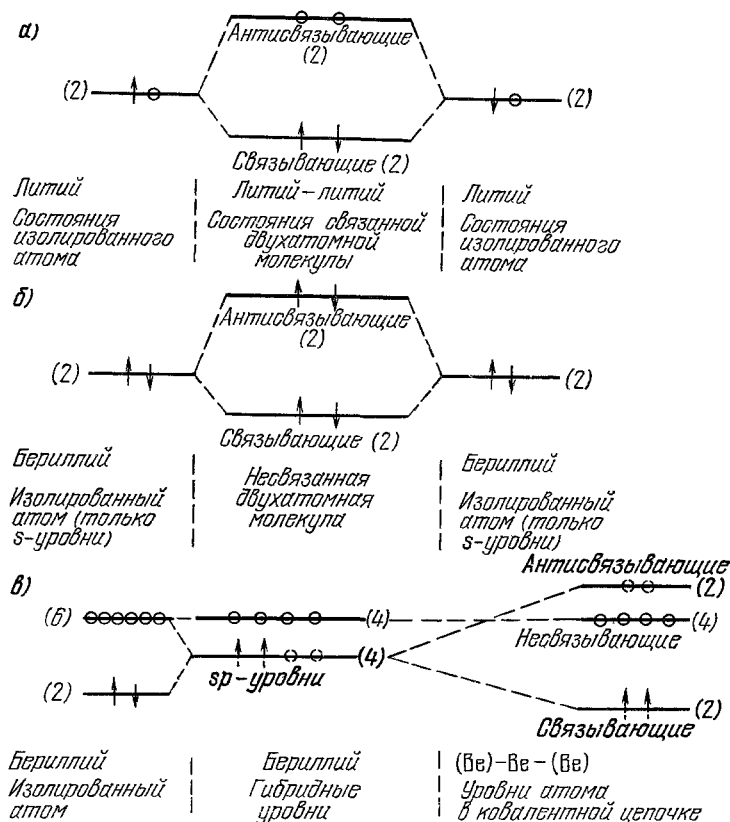


Рис. 3. Электронные состояния, при которых образование связей выгодно (а, в) в сравнении с электронной конфигурацией, когда связи не образуются (б).

Так как атом лития имеет на внешней оболочке только один электрон, электронов двух атомов как раз достаточно, чтобы заполнить связывающие состояния, образуя двухатомную молекулу лития (а). Энергия молекулы много меньше суммы энергий изолированных атомов (на диаграммах горизонтальные линии показывают величину энергии соответствующих состояний). Спины электронов в молекуле лития спарены, поэтому магнитных эффектов не наблюдается. Механизм, связывающий молекулу лития, отсутствует у атома бериллия (б), у которого два электрона на внешней оболочке. Когда два атома бериллия достаточно близки друг к другу, чтобы взаимодействовать, энергии двух s -уровней понижаются, а двух поднимаются, образуя антисвязывающие состояния (показаны только s -уровни). Энергия антисвязывающих состояний всегда увеличивается больше, чем уменьшается энергия связывающих состояний, так что суммарного уменьшения энергии, необходимого для образования молекулы, не происходит. Атомы бериллия, однако, могут образовывать цепочки элементов путем sp -гибридизации (в). Требуется совсем немного энергии, чтобы переместить один из s -электронов на p -уровень. Так как после этого два внешних электрона на p -уровень, образуются сильно связанные ковалентные связи с ближайшими атомами. Если выигрыш энергии при образовании двух ковалентных связей больше проигрыша при перемещении электрона на p -уровень, образуется сильно связанная ковалентная цепочка. Бериллий может полимеризоваться, но обычно более низкоэнергетично его состояние в виде металла. Некоторые халькогениды (сера, селен, теллур), однако, могут таким образом полимеризоваться.

включает только две p -связи. Аналогично у элементов VII группы (галогенов) — две p -пары, что оставляет только один p -электрон для образования связей. И, наконец, элементы VIII группы в обычных условиях не образуют ковалентных связей. Ко всему этому следует добавить, что направленность p -состояний приводит к определенным равновесным углам связей для элементов от II до VI групп.

□

Можно считать, что твердое тело — это гигантская молекула, состоящая примерно из 10^{24} или порядка этого атомов. Как и молекулы, твердые тела существуют только тогда, когда энергия при их образовании уменьшается. Причины этого уменьшения те же, что и в случае с простыми молекулами. Однако эту систему описывать численно гораздо сложнее, так как надо иметь дело с 10^{24} состояниями взамен всего нескольких. Во всяком случае ясно, что дискретные состояния отдельных атомов изменяются вследствие взаимодействия между электронами соседних атомов. Из-за огромного числа состояний в небольшом интервале энергий можно считать их распределенными в данном интервале непрерывно. Вместо того чтобы рассматривать отдельные уровни, как в атоме или в небольшой молекуле, обычно рассматривают число состояний в единичном энергетическом интервале как функцию энергии (эта величина называется плотностью состояний). Так как все состояния получаются из дискретных атомных уровней, во всех твердых телах есть интервалы энергий, называемые разрешенными зонами, в которых состояния существуют, а эти зоны разделены интервалами, в которых нет состояний; последние называются запрещенными зонами или энергетическими щелями. Каждое твердое тело содержит фиксированное число N электронов, которые должны быть распределены между разрешенными состояниями. Благодаря принципу Паули такое состояние твердого тела, когда электроны заполняют N нижних уровней, оставляя все верхние незаполненными, является основным (т. е. состоянием с минимальной энергией). На диаграмме состояний посередине между верхним заполненным и нижним пустым состояниями обычно рисуется линия, называемая Ферми-уровнем (в честь Энрико Ферми) (рис. 4).

Идеальная периодичность кристаллического твердого тела, как легко может быть показано, приводит к двум важным следствиям: во-первых, при определенных значениях энергии, называемых краями зон, плотность электронных состояний резко уменьшается до нуля; и, во-вторых, все электронные состояния не локализованы в пространстве. Последнее свойство исключительно важно, так как прямо приводит к высокой электропроводности, наблюдаемой в металлах. Господствующая теория твердых тел полностью основана на предположении об идеальной или почти идеальной периодичности с дальним порядком. Если уже само существование аморфных твердых тел было затруднением для этого подхода, то открытие того, что они могут обладать теми же электрическими свойствами, что и кристаллические твердые тела, окончательно привело к критической переоценке роли периодичности. В этом отношении изучение аморфных материалов дает много нового для понимания и кристаллических материалов.

Электрическая проводимость возникает в том случае, когда в веществе имеются заряженные частицы, которые легко могут двигаться под воздействием внешнего электрического поля. Величина проводимости пропорциональна числу таких свободных носителей в единице объема (или концентрации свободных носителей) и величине средней скорости, приобретаемой носителями в единичном приложенном поле, так называемой подвижности носителей. Чтобы получить металлическую проводимость, нужна и большая концентрация носителей, и их высокая подвижность. Когда энергетическая зона заполнена частично, электроны этой зоны могут участвовать в проводимости путем перераспределения по незаполненным состояниям в зоне; поэтому кристаллические твердые тела с частично заполненными зонами являются металлами. С другой стороны, из-за принципа Паули электроны в полностью заполненной зоне не могут сколь-либо

существенно перераспределиться, а это приводит к отсутствию проводимости. Следовательно, твердые тела, в которых уровень Ферми лежит в разрешенной зоне, являются металлами, а те, в которых уровень Ферми попадает в запрещенную зону, — диэлектриками.

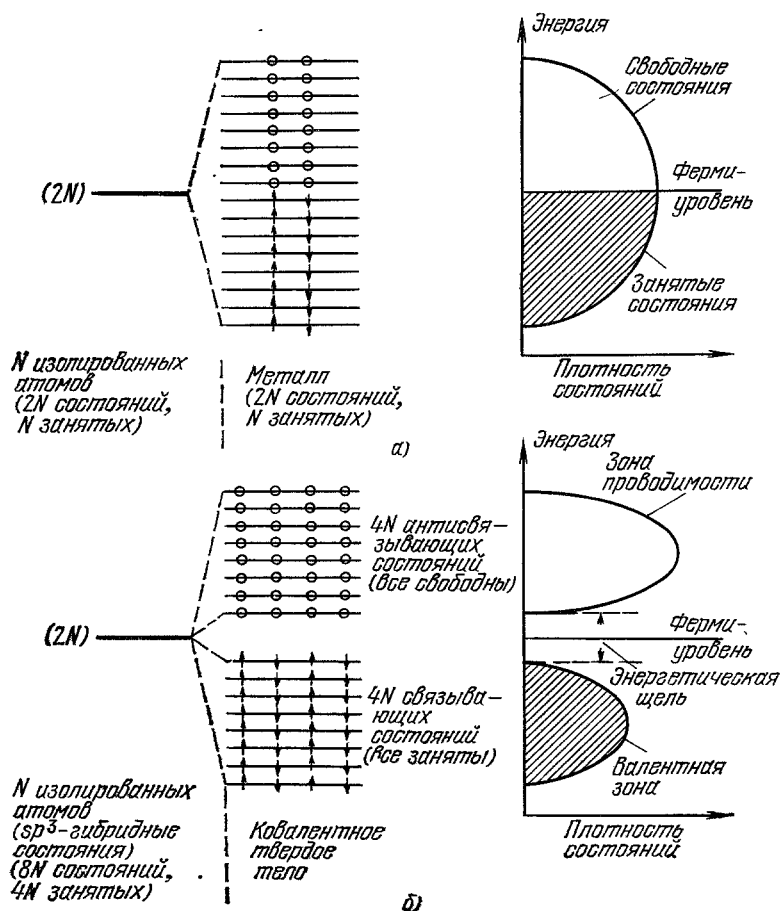


Рис. 4. Проводимость твердого тела зависит от конфигурации энергетических зон, получающихся, когда энергетические состояния атомов из-за взаимодействия между электронами соседних атомов расширяются в серии близко расположенных уровней. В случае металла такого, как литий (а), образуется одна энергетическая зона, у которой заполнена только нижняя половина состояний. Уровень Ферми отделяет занятые состояния от свободных. Когда уровень Ферми попадает внутрь зоны, твердое тело является металлом и проводником. В таком твердом теле с ковалентными связями, как кремний (б), гибридные sp^2 -уровни изолированных атомов расщеплены на связывающие и антисвязывающие состояния, которые в свою очередь расширяются в зоны. Зона, получающаяся из связывающих состояний, полностью заполнена, а получающаяся из антисвязывающих состояний, полностью свободна. Уровень Ферми попадает в энергетическую щель, в которой нет электронных состояний. В этом случае твердое тело является диэлектриком. Если энергетическая щель настолько мала, что тепловой энергии достаточно для перемещения некоторых электронов в зону проводимости, электропроводность твердого тела будет расти с ростом температуры. Такое твердое тело называется полупроводником. На обеих диаграммах заштрихованные состояния заполнены. Незаштрихованные состояния свободны, когда вещество находится в состоянии с наименьшей энергией.

Полупроводники — это диэлектрики с малой шириной запрещенной зоны: менее трех электрон-вольт. В этом случае тепловой энергии достаточно, чтобы перевести часть электронов верхней заполненной (или валентной) зоны в нижнюю пустую (или зону проводимости), где они могут свободно двигаться под воздействием приложенного поля. Если несколько

электронов переведено в зону проводимости, такое же число незанятых состояний остается вверху валентной зоны. Эти незанятые состояния, или «дырки», ведут себя как положительно заряженные свободные носи-

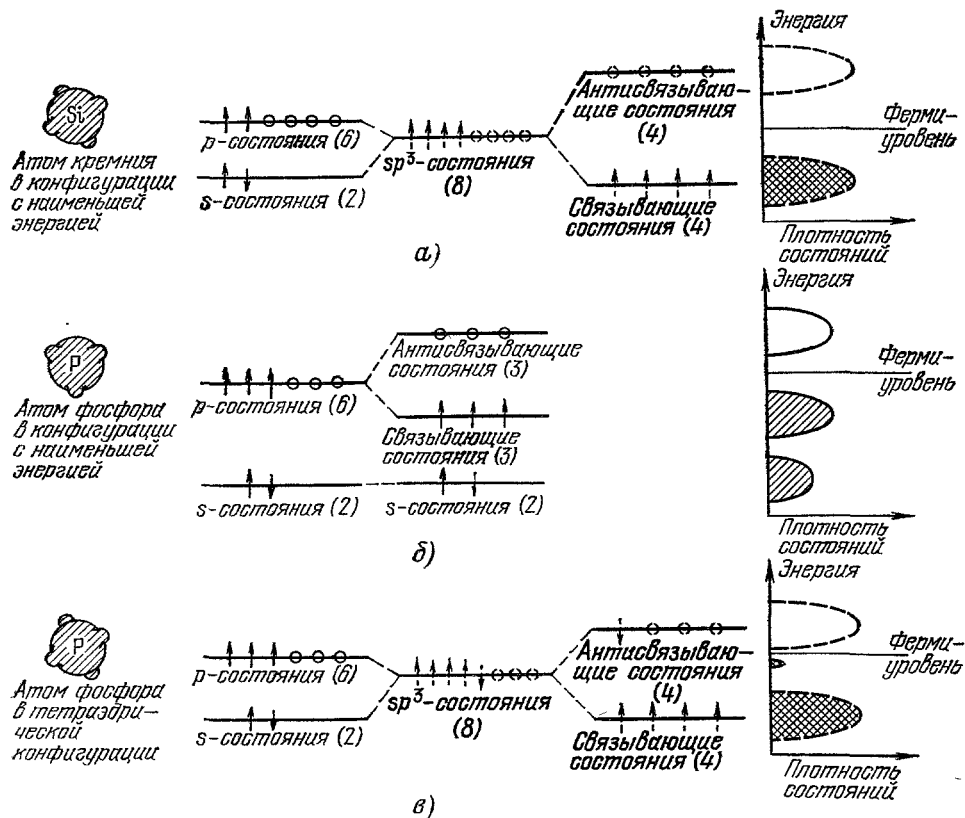


Рис. 5. Электронная структура полупроводников зависит от вида образованных связей.

В случае кремния (а) конфигурация с наименьшей энергией возникает, когда каждый атом окружен правильным тетраэдром других атомов. s - и p -состояния гибридизуются, а затем расщепляются на связывающие и антисвязывающие состояния. В случае фосфора (б) конфигурация с минимальной энергией достигается тогда, когда каждый атом трехвалентен. Поскольку s - и p -состояния не гибридизованы, каждое образует в твердом теле полностью заполненную энергетическую зону (в). Если фосфор вынужден образовывать четыре связи, sp -состояния должны гибридизоваться, чтобы образовать четыре связывающих состояния. При этом пятый электрон попадает в антисвязывающее состояние, поэтому такая конфигурация по сравнению с трехвалентной обладает большей энергией. Следовательно, трехвалентная конфигурация для атома фосфора является более предпочтительной. Однако если в кристаллический кремний попадает лишь малое количество атомов фосфора, геометрия решетки вынуждает атомы фосфора занять место в тетраэдрической структуре. Электрон антисвязывающего состояния может немного уменьшить свою энергию, двигаясь по орбите вокруг ближайших атомов кремния. Поэтому его энергия чуть меньше энергии дна зоны проводимости. Тепловой энергии достаточно, чтобы перевести электроны с антисвязывающих состояний в зону проводимости, поэтому наличие в кремнии малого количества фосфора ведет к резкому увеличению электропроводности.

тели. И электроны, и дырки вносят вклад в электропроводность полупроводника и могут быть возбуждены при высоких температурах за счет тепловой энергии вещества.

Важнейшим применением в электронике кристаллические полупроводники обязаны не термически-возбужденным носителям, а носителям, которые появляются из-за наличия в кристалле атомов примесей. Типичный случай — кремний, в который добавлено небольшое количество фосфора. Фосфор имеет на один электрон больше, чем кремний. Химически это очень важно, поскольку нижним энергетическим состоянием атома

кремния в ковалентном веществе является состояние, в котором каждый атом кремния окружен тетраэдром четырех ближайших соседей, связанных ковалентно с одним из четырех внешних электронов центрального атома (так называемая тетраэдрическая структура). Это приводит к электронной структуре, в которой восемь состояний внешней электронной оболочки расщепляются на связывающие и антисвязывающие состояния (рис. 5). Так как у фосфора есть пятый внешний электрон, наиболее выгодной энергетически структурой для фосфора является тригональная (три ближайших соседа у каждого атома), а не тетрагональная структура.

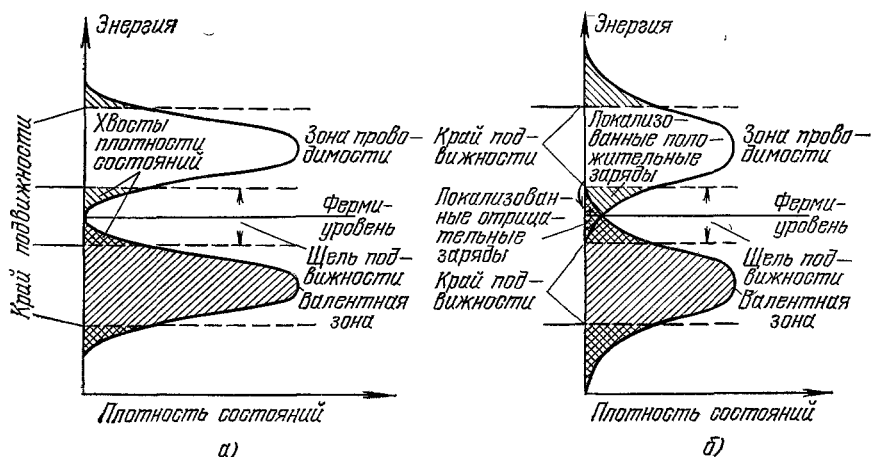


Рис. 6. Аморфные полупроводники со сравнительно небольшой разупорядоченностью (а) имеют валентные зоны и зоны проводимости, подобные соответствующим зонам кристаллических полупроводников.

Особенностью зон аморфных твердых тел является замена резких краев зон, характерных для кристаллов, тем, что принято называть «хвостами» плотности состояний. Это локализованные состояния, расположенные в энергетической щели. Локализованные состояния отделены от нелокализованных в основной части зоны так называемыми «краями подвижности». Интервал между краями подвижности валентной зоны и зоны проводимости называется «щелью подвижности». Ее роль в аморфных полупроводниках сходна с ролью запрещенной зоны в кристаллических полупроводниках. Щель подвижности может резко изменить свой вид из-за наличия в полупроводнике химических примесей или дефектов в расположении локальных связей (не показано). Если разупорядоченность велика, как это бывает в многокомпонентных стеклах (а), происходит перекрытие хвостов плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости в щели подвижности. Это приводит к перераспределению электрического заряда в полупроводнике, так как электроны могут передвигаться от одного локализованного состояния к другому в поисках места с наименьшей энергией. В результате в полупроводнике возникает большая плотность положительно и отрицательно заряженных ловушек, которые уменьшают подвижность носителей и делают вещество менее чувствительным к попыткам изменить его проводимость химическими средствами, т. е. путем легирования.

Если же в кристаллический кремний попадает всего несколько атомов фосфора, геометрия решетки вынуждает их занять в веществе места атомов кремния, т. е. атомы фосфора вынуждены связываться с четырьмя ближайшими соседями. Зона проводимости в кремнии получается из свободных в основном состоянии антисвязывающих состояний. Лишний электрон атома фосфора обычно располагается поблизости от своего атома, а энергия его близка к энергии электрона в зоне проводимости (рис. 5, в). Получившееся состояние поэтому обладает двумя важными свойствами: во-первых, оно локализовано в пространстве; во-вторых, оно может быть ионизовано поглощением очень малой энергии, после чего появляется свободный электрон в зоне проводимости. Можно вводить в кристаллические полупроводники различные типы и концентрации примесей (эта процедура называется легированием полупроводников). Путем легирования могут быть созданы кристаллические полупроводники с самыми разнообразными электрическими свойствами.

□

Первые полуколичественные шаги в обобщении теории кристаллических полупроводников на аморфные вещества были сделаны сэром Невиллем Моттом в Кембриджском университете. Он заметил, что резкие края зон в кристаллических твердых телах — прямое следствие периодичности с дальним порядком. Поэтому они должны исчезнуть в аморфных веществах, будучи замененными зонами с «хвостами» плотности состояний (см. рис. 6). Можно было бы ожидать, что образование хвостов приведет к металлической проводимости, но Мотт постулировал, что состояния в хвостах, в отличие от состояний идеального кристалла, локализованы в пространстве, подобно пятому электрону фосфора в кремнии, легированном фосфором. Далее Мотт предположил, что даже в аморфном веществе есть определенная плотность нелокализованных состояний. Это приводит к существованию в каждой зоне критических энергий, при которых величина подвижности резко изменяется от пренебрежимо малых значений до конечных. Эти критические энергии, или «края подвижности», играют ту же роль в аморфных твердых телах, что и края зон в кристаллических. Энергетический промежуток между краями подвижности валентной зоны и зоны проводимости называется «щелью подвижности». Постулировав наличие щели подвижности вместо запрещенной зоны в кристаллических веществах, теория Мотта легко объясняет, как аморфные материалы могут быть полупроводниками.

Теория Мотта была обобщена М. Х. Коэном и Г. Фришпе из Университета города Чикаго, работающими в сотрудничестве с Овшинским. Их рассмотрение было основано на четырех принципах. Во-первых, аморфные материалы имеют хвосты плотности состояний, явный вид которых определяется величиной отклонения от идеальной периодичности. Во-вторых, в каждой зоне существуют резкие края подвижности, отделяющие локализованные состояния от нелокализованных. В-третьих, хвосты плотности состояний перекрываются в щели подвижности, что вызывает конечность плотности состояний на уровне Ферми. В-четвертых, так как аморфные твердые тела не обладают жесткой кристаллической структурой, каждый атом аморфного вещества локально образует все присущие ему валентные связи (рис. 7), из-за чего и пропадает резкая форма зависимости плотности состояний в щели от энергии.

В последующие несколько лет основные успехи были достигнуты в области эксперимента, а не теории. Стало ясно, что существуют три класса ковалентно связанных аморфных полупроводников с совершенно различными свойствами. Это, с одной стороны, аморфные твердые тела с тетраэдрическими связями, такие, как кремний или германий, и их свойства не отличаются существенно от свойств соответствующих кристаллов. Их свойства можно менять легированием, плотность неспаренных

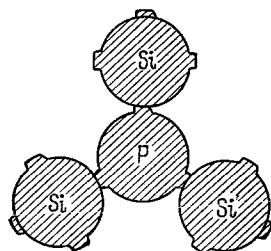


Рис. 7. Введение примесей, или легирование, с целью изменить проводимость затруднено в аморфном твердом теле по сравнению с кристаллическим.

Это происходит потому, что в отсутствие жесткой кристаллической структуры, характерной для кристаллов, каждый атом образует требуемое ему количество ковалентных связей. На рисунке показано, как в кремниевой матрице помещается атом фосфора, связываясь с тремя ближайшими соседями, т. е. образуя конфигурацию с минимальной энергией. Как показано на рис. 5, энергетическая щель трехвалентного атома фосфора велика, а уровень Ферми расположен выше ее середины. Поэтому добавление фосфора к аморфному кремнию не меняет проводимости вещества. Чтобы эффективно изменить проводимость аморфного кремния легированием, надо вынудить атом фосфора образовать четыре валентности, несмотря на связанное с этим увеличение энергии. Недавно удалось это осуществить при помощи значительной концентрации водорода.

спинов в них обычно отлична от нуля, что дает магнитные эффекты, и из них можно делать твердотельные диоды.

В разительном контрасте с этими веществами находятся халькогенидные стекла. Они в основном нечувствительны к примесям, не имеют неспаренных спинов (кроме как в исключительных неравновесных условиях) и обычно обладают симметричными вольт-амперными характеристиками. Кроме того, они могут служить обратимыми переключателями и запоминающими устройствами в сильном электрическом поле, а также претерпевать различные структурные изменения под воздействием света. И, наконец, промежуточными свойствами обладают стекла, основным компонентом которых являются элементы V группы Периодической таблицы. До последнего времени не было удовлетворительного теоретического объяснения различий между этими тремя классами.

Первый важный шаг в объяснении разнообразного поведения различных типов аморфных полупроводников был сделан М. А. Кестнером, одним из моих коллег по Массачусетскому технологическому институту. Он отметил, что электронная структура халькогенидных атомов фундаментально отличается от структуры всех остальных атомов, присутствующих обычно в аморфных полупроводниках: они имеют два внешних электрона, не принимающих участия в химических связях. Овшинский показал, как эти электроны могут объяснять обратимые переключающие свойства аморфных полупроводников: они позволяют носителям переходить в возбужденное свободное состояние без разрыва химических связей, связывающих вещество в целое. Тем не менее остальные уникальные свойства халькогенидных стекол оставались неясными.

Возможно, самым необычным свойством халькогенидных стекол является полное отсутствие у них какой-либо обнаружимой плотности неспаренных спинов. Даже если каждый атом и образует локально все требуемые ему валентные связи, можно было бы ожидать, что при комнатных температурах тепловой энергии достаточно для разрыва некоторых из наиболее высокоэнергетических пар, как это и случается в большинстве других веществ. В 1975 г. Ф. У. Андерсон из «Bell Laboratories» заметил, что если два электрона с противоположными спинами, локализованные вблизи одного атома халькогенидного стекла, эффективно притягиваются друг к другу, то основное состояние будет обладать нулевой плотностью неспаренных спинов. Так как электроны отрицательно заряжены, они взаимно отталкиваются. Однако известно, что при определенных условиях в металлах взаимодействие электронов с колебаниями атомов металла может вызвать эффективное притяжение между электронами и привести к явлению сверхпроводимости. Однако аналогичный эффект в неметаллах ранее никогда не рассматривался.

Мотт и его сотрудники предположили, что локализованные состояния в халькогенидных стеклах появляются не из-за разупорядоченности вещества, что постулировал Андерсон, а из-за вполне определенных дефектов, в основном подобных дефектам в кристаллическом полупроводнике. Они предположили, что таким дефектом является свободная связь атома халькогенида. Они показали также, что можно объяснить широкий диапазон свойств халькогенидных стекол, если предположить существование эффективного притяжения между локализованными электронами. Э. И. Иоффе и я показали далее, как с помощью этого предположения можно объяснить относительную нечувствительность халькогенидных стекол к химическим примесям. И все-таки оставались две важные проблемы: в каком случае возможно эффективное притяжение между локализованными электронами в диэлектрике? И почему это имеет место в халькогенидных стеклах, но не в аморфных полупроводниках с тетраэдрическими связями?

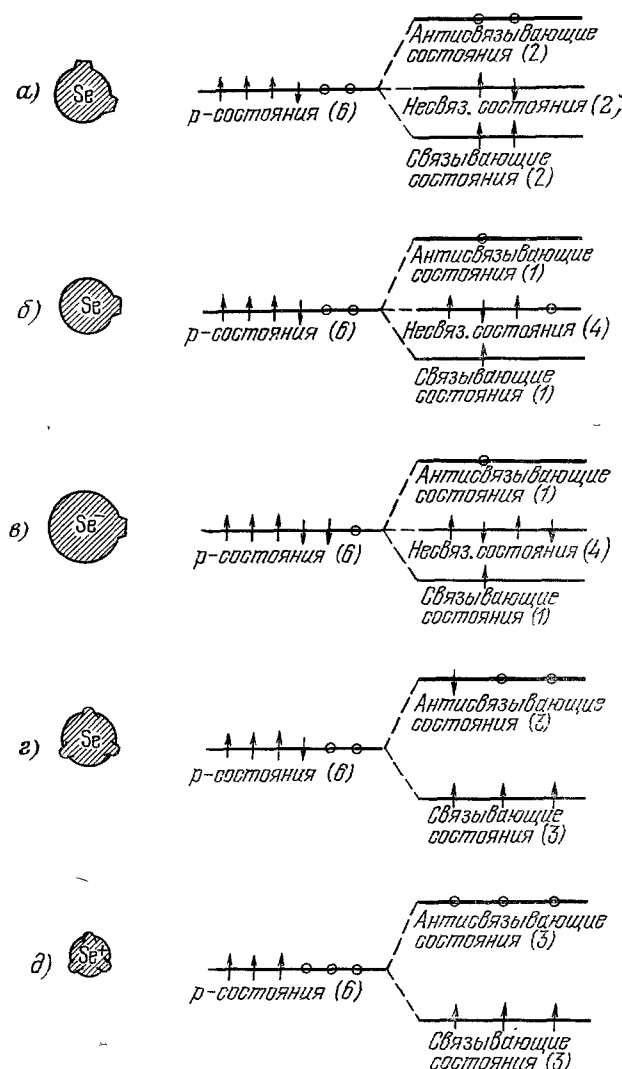


Рис. 8. Атом селена, один из халькогенидов, может образовывать в халькогенидных стеклах различные виды ковалентных связей.

Если атом связан с двумя ближайшими соседями, он находится в состоянии с минимальной энергией (а). Оптимальный угол между связями лежит между 100 и 105°. Если атом селена одновалентен (б), не вступивший в связь электрон остается с неспаренным спином. (Спины электронов, образующих связь, всегда спарены.) Если такой одновалентный атом селена захватывает добавочный электрон (в), он становится подобным атому галогена (VII группа) в состоянии с минимальной энергией. В таком заряженном состоянии без неспаренных спинов находится атом селена, замыкающий цепочку атомов селена. Если нейтральный атом селена образует три связи (г), оставшийся не образовавший связи электрон вынужден занять антисвязывающее состояние. Поэтому в этом состоянии атом селена обладает большей энергией, чем энергия одновалентного атома селена, и меньшей энергией, чем энергия атома селена с неспаренным электроном, показанного на рис. б). Если же забрать электрон у трехвалентного атома селена (д), получается состояние с очень малой энергией. В стеклах такие трехвалентные атомы селена связывают между собой цепочки атомов селена. Суммарная энергия атомов селена в состояниях в — д) почти столь же мала, сколь и энергия двух атомов в состоянии а). В результате такая комбинация атомов в состояниях в — д), называемая парой с чередующейся валентностью, встречается в стеклах весьма часто.

□

Как предположил несколько лет назад Овшинский, появление локализованных уровней в запрещенной зоне халькогенидных стекол может быть обусловлено взаимодействием электронов изолированных пар разных атомов между собой и с локальным окружением. Следуя этой идее, недавно Кестнер, Фрицше и я выяснили, какова природа активных центров в халькогенидных стеклах, а также показали, что присутствие атомов, связанных с меньшим чем четыре числом ближайших соседей, автоматически приводит к эффективному притяжению между локализованными на этих центрах электронами. Чтобы понять свойства халькогенидных стекол, обратим сначала внимание на то, что в таких стеклах единственным электронейтральным дефектом может быть атом халькогена с добавочной связью (трехвалентный), а не со свободной валентностью (одновалентный) (рис. 8). Присутствие последнего типа дефектов приведет к появлению в стеклах неспаренных спинов вследствие того, что удаление электрона от одного такого дефекта и спаривание с электроном другого приводит

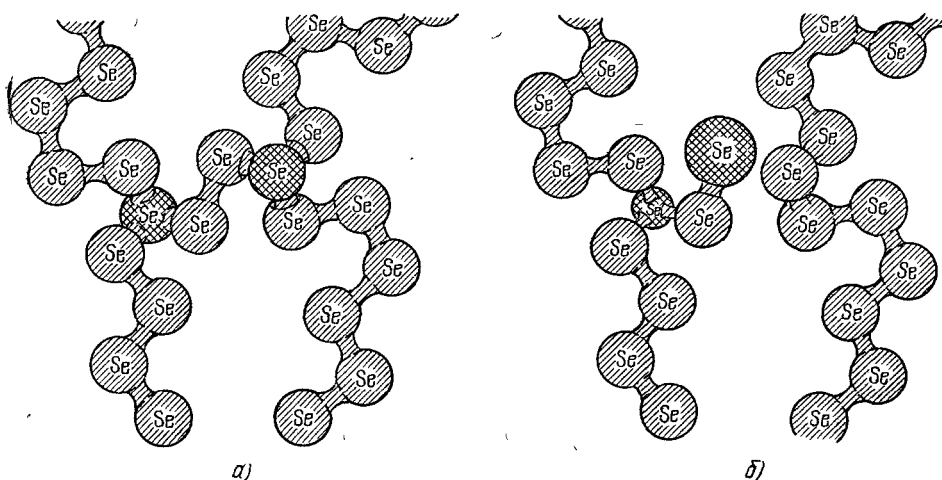


Рис. 9. Пары с чередующейся валентностью могут образовываться в нейтральном халькогенидном стекле без существенного перемещения атомов, и это приводит к резкому уменьшению полной энергии.

На рис. а) два трехвалентных атома селена связывают между собой две цепочки двухвалентных атомов. Пара с чередующейся валентностью образуется посредством спонтанного размыкания поперечной связи между цепочками и одновременного перемещения электрона от одного из трехвалентных атомов селена к одному из атомов, между которыми разорвалась связь. Так как такой электронный переход понижает полную энергию твердого тела, почти все трехвалентные атомы селена станут участниками пар с чередующейся валентностью. У этого процесса важные физические следствия: в халькогенидных стеклах (б) фактически отсутствуют электроны с неспаренными спинами; появляется большое и равное количество положительно и отрицательно заряженных ловушек.

к существенному увеличению энергии за счет возникающего электростатического отталкивания электронов. Удаление же электрона от трехвалентного атома халькогена приводит к состоянию с низкой энергией, так как в этом случае атом халькогена становится структурно подобным атому V группы в присущей ему электронной конфигурации. Однако если удаленный электрон попадает на другой трехвалентный атом халькогена, получается состояние с высокой энергией (два электрона по-соседству) в антисвязывающих состояниях.

Но есть и другая возможность. Такой добавочный электрон может перебраться к одному из ближайших соседей трехвалентного атома, а связь между этим атомом и трехвалентным может просто разорваться (рис. 9).

В результате атом халькогена, получивший электрон, остается связанным только с одним ближайшим соседом. В этом состоянии атом электронно подобен атому галогена (VII группа) с присущими ему связями, и, следовательно, это состояние обладает относительно низкой энергией. Итак, переход электрона от одного тригонально связанного центра к другому, разрывая связи на последнем, понижает энергию вещества. В этом причина предположенного Андерсеном эффективного притяжения между локализованными электронами. Легко видеть также, что каждый из получающихся при этом чередующихся положительно и отрицательно заряженных центров имеет только спаренные спины. Этим объясняется отсутствие какой-либо наблюдаемой плотности неспаренных спинов в этих веществах. И, наконец, становится ясно, почему тетраэдрические аморфные вещества, такие, как кремний или германий, не обладают подобным свойством. Это объясняется тем, что только *s*- и *p*-электронами невозможно образовать пять связей.

Почти одновременно с расширением понимания свойств халькогенидных стекол был достигнут важнейший экспериментальный успех в области аморфных полупроводников с тетраэдрическими связями. У. Э. Спир и П. Ле-Комбэ из Университета города Данди научились легировать некоторую особую форму аморфного кремния, получающуюся при разложении газа силана (SiH_4). Они приступили к изготовлению из этого кремния выпрямляющих диодов, исходя из идеи, что из аморфных материалов могут быть сконструированы обычные электронные устройства. Вскоре Д. Э. Карлсон и К. Р. Вронский, сотрудники фирмы «RCA Laboratories», изготовили из легированного аморфного кремния солнечную батарею с 6%-ным коэффициентом полезного действия. Впервые была реализована замечательная идея устройства целиком на аморфных полупроводниках. Теперь ясно, что не понижение стоимости приборов на идеальных кристаллах, а применение внутренне более дешевой технологии аморфных полупроводников удешевит и, следовательно, сделает возможным производство электроэнергетики солнечными батареями в крупных масштабах.

Результаты экспериментов с тетраэдрическими аморфными полупроводниками можно объяснить в рамках изложенной мною выше модели активных центров. Единственное отличие от предыдущего состоит в том, что теперь взаимодействие между локализованными электронами должно быть отталкивательным, а не притягивательным. Так как такие аморфные полупроводники обычно готовятся в виде пленок, они имеют большое количество свободных связей — дефектов с наименьшей возможной энергией. Свободные связи становятся теми активными центрами, которые не только управляют электронными свойствами вещества, но также создают большую плотность неспаренных спинов и затрудняют легирование. Отжиг пленок при температуре, меньшей температуры кристаллизации, можно удалить большую часть свободных связей. Но никакая тепловая обработка не позволяет достичь столь малой плотности активных центров, чтобы легированием различными примесями можно было сильно менять проводимость вещества. То, что можно легировать пленки, осажденные из силана, означает, что остаточный водород эффективно связывает свободные связи. А это позволяет управлять электропроводностью путем подбора подходящих примесей. Это подтверждено недавно опубликованной работой У. Поля и его сотрудников из Гарвардского университета. Они смогли легировать пленки аморфного вещества с тетраэдрической структурой, подвергая их воздействию газообразного водорода во время процесса формирования.

Как я уже указывал, проводимость халькогенидных стекол до некоторой степени нечувствительна к примесям. Однако недавно Овшинский

с сотрудниками сумели увеличить проводимость таких материалов на много порядков. Это было сделано посредством определенных химических изменений. Следовательно, можно насытить и положительно, и отрицательно заряженные области халькогенидных стекол. Возможность менять проводимость этих устойчивых стекол создает широкие перспективы для промышленного использования — от дешевых солнечных батарей до электронных устройств, целиком выполненных из аморфных материалов.

Запоздалое осознание того, что, как и в кристаллических полупроводниках, электронными свойствами аморфных полупроводников управляют вполне определенные активные центры, должно в конечном счете привести к созданию аморфных аналогов многих электронных устройств, ныне выполнимых только из кристаллов. Более того, отсутствие у халькогенидных стекол жесткой структуры делает их настолько податливыми, что это существенно расширяет диапазон возможных применений. Как отметил много лет назад Овшинский, можно «выкроить» наиболее подходящее устройство в каждом конкретном случае, непрерывно изменяя состав халькогенидных сплавов. Можно, например, по желанию менять и ширину запрещенной зоны, и диэлектрическую проницаемость халькогенидных стекол. Путем изменения состава стекол, различными способами изготовления или соответствующей тепловой обработкой можно независимо менять плотность и природу положительно и отрицательно заряженных активных центров. Это должно сильно расширить диапазон устройств, которые могут быть сделаны из этих легкоготавливаемых материалов.

□

До сих пор важнейшим промышленным применением халькогенидных стекол была электрофотография (или ксерография) — процесс, в котором используются фотопроводящие свойства селенового стекла. Для получения копии сначала заряжают верхнюю поверхность пленки из селенового стекла до потенциала порядка 1000 в распылением по ней положительных ионов. При этом на металлической подложке, на которую нанесено стекло, образуется отрицательный заряд изображения. Затем пленку освещают отраженным от копируемого документа светом. Там, где на оригинале была буква, свет поглощается; где буквы не было, свет отражается от оригинала, после попадания на пленку его энергия поглощается электронно-дырочными парами вблизи верхней поверхности. Сильное электрическое поле внутри стекла разделяет пары. Электроны поднимаются вверх и нейтрализуют положительные ионы на верхней поверхности; дырки движутся сквозь стекло и нейтрализуют отрицательный заряд на металлической подложке. В результате верхняя поверхность стекла становится электронейтральной там, где не было буквы на оригинале, и остается положительно заряженной там, где была буква. Затем к положительно заряженным областям притягиваются отрицательно заряженные черные частицы красителя. Краситель переносится на лист положительно заряженной бумаги и закрепляется на нем нагреванием. На этом процесс копирования заканчивается.

За последний год произошли существенные сдвиги в нашем понимании электрофотографического процесса. Одной давней проблемой было отсутствие определенного времени, за которое возбужденные светом дырки достигают металлической подложки. Как было показано недавно в Технологическом центре им. Дж. К. Вильсона Х. Шером с сотрудниками, это может объясняться любым процессом со случайным распределением характерных времен достижения дырками подложки. М. Сильвер из Университета Северной Каролины предположил, что таким процессом является непрерывное захватывание дырок отрицательно заряженными центрами

в стекле. И совсем недавно некоторые стороны электрофотографии проявились благодаря модели чередующейся валентности для халькогенидных стекол. То, что дырки непрерывно захватываются, объясняется в рамках этой модели большой плотностью положительно и отрицательно заряженных центров-ловушек. Кроме того, заряженные центры обеспечивают простой механизм прилипания и положительных ионов, и частиц красителя к поверхности стекла.

Применение фотопроводящих свойств халькогенидных стекол продолжает расширяться. Фирма «Херох Corporation» разработала аппарат для цветного копирования. Основным элементом в этом аппарате является трехслойная композиция различных халькогенидных стекол. Этот прибор позволяет при помощи цветных фильтров и красителей получить мгновенные копии цветных оригиналов. Совсем недавно фирмы «Hitachi» и «Japan Broadcasting Corporation» разработали миниатюрный высокочувствительный иконоскоп (прибор для превращения изображения в электрические сигналы), активным элементом которого является сплав аморфного селена,

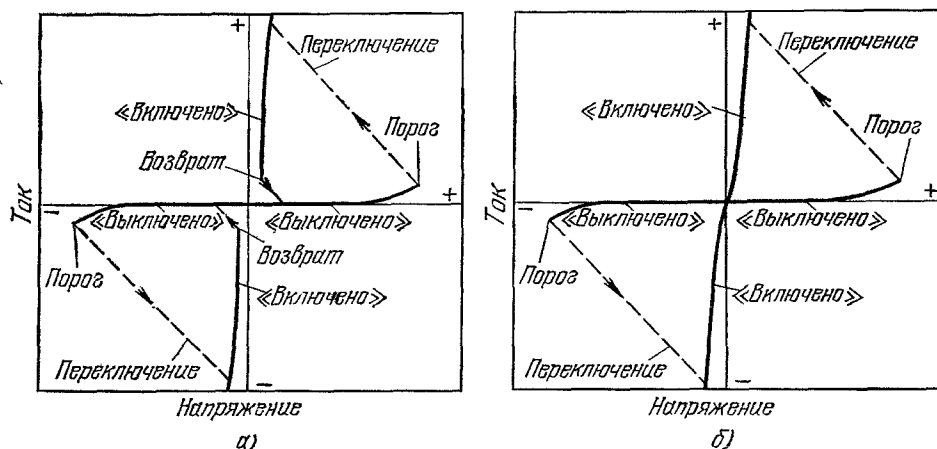


Рис. 10. Два рода переключения были реализованы при помощи халькогенидных стекол.

На диаграммах представлена зависимость тока от напряжения. Наклон линий (толстых) соответствует проводимости вещества. При пороговом переключении (а) приложение напряжения выше порогового увеличивает проводимость стекла примерно в миллион раз. Если напряжение, приложенное к такому переключателю, находящемуся в проводящем состоянии, уменьшается до точки возврата, устройство переключается назад в состояние с малой проводимостью, или в состояние «выключено». Для переключения с запоминанием (б) требуются стекла с другими свойствами. Если стекло находится в состоянии с высокой проводимостью, или в состоянии «включено», определенное время, стекло останется в этом состоянии, даже если приложенное напряжение равно нулю. Это объясняется, как теперь известно, образованием в стекле нити из кристаллического вещества; состояние «выключено» может быть достигнуто после пропускания подходящего импульса тока, который расплавляет нить и восстанавливает однородное стеклообразное состояние.

мышьяка и теллура. Этот иконоскоп, названный «Сатикон», имеет размеры меньше дюйма и уже широко используется в малоформатных цветных телевизионных камерах.

Я не упоминал до сих пор о существовании у халькогенидных стекол необычных свойств переключения *) (рис. 10). Они были открыты и исследованы Овшинским в период с 1958 по 1968 г. Кроме большого интереса к области аморфных полупроводников, это открытие вызвало и порядочную долю недоверия. Сразу были высказаны утверждения, что приборы, основанные на этих свойствах, будут невоспроизводимы, ненадежны

*) «Переключением» называется способность вещества обратимо переходить из одного состояния в другое под влиянием какого-либо внешнего воздействия. Это свойство используется, например, для создания запоминающих устройств в вычислительных машинах. (Примеч. пер.)

в работе, нестабильны, будут обладать коротким сроком службы, и что переключение в халькогенидных стеклах является необратимым. В большинстве случаев «доказательства» этих недостатков извлекались из экспериментов, не имеющих ничего общего с переключением. Всегда можно «переключить» любой неметалл по крайней мере один раз. Действительно, если приложить к любому диэлектрику достаточно сильное электрическое поле, это приведет в конце концов к его пробое, вызывая резкое увеличение проводимости. Обычно такой пробой необратим, и в приложениях стараются явления такого типа исключить, а не использовать. Как сейчас стало ясно, электронная структура халькогенидных стекол такова, что возможность пробоя в них затруднена, а обратимое переключение легко может быть получено. На этом основываются их преимущества в электронике. Кроме того, такие переключатели имеют очень высокое отношение проводимостей в открытом и закрытом состояниях (порядка миллиона), быстрое время переключения (менее миллиардной доли секунды) и большой срок службы (некоторые устройства могут переключаться более 10^{14} раз, не выходя из строя).

Довольно трудно объяснить неразумность, с которой многие ученые и инженеры отвергли выводы первой работы Овшинского. Ведь в результате была отвергнута целая область аморфных полупроводников как поле для создания промышленных полупроводниковых приборов. Это становится еще более удивительным, если вспомнить об успешном применении аморфных полупроводников в ксерографии, где они подвергаются воздействию резко меняющихся электрических полей, света, температуры и влажности, образуя покрытия на больших поверхностях, и тем не менее долговременно сопротивляются разрушению, разложению и кристаллизации.

□

После опубликования работы Овшинского возникли споры по двум основным вопросам. Первый и главный касался природы процесса переключения. А именно, имеет ли переключение электронную или тепловую природу? Если природа переключения электронная, то проводящее состояние связано с неравновесным увеличением числа свободных носителей (и, возможно, также подвижности носителей). Неравновесные электронные состояния были хорошо известны в кристаллических твердых телах, однако в однородных материалах никогда не удавалось длительно поддерживать такие состояния приложением лишь малой доли переключающегося напряжения. С другой стороны, проводящее состояние можно было объяснить и так: внутри вещества образуется нечто вроде горячей центральной нити, нагревающей вещество и повышающей вследствие этого его проводимость (последнее характерно для всех полупроводниковых материалов). Повышение температуры при этом есть просто следствие выделения джоулева тепла, происходящего при пропускании электрического тока через вещество. Такой пробой, называемый «тепловой лавиной», хорошо известен во многих кристаллических полупроводниках и может начаться, если образец вещества достаточно толст и плохо проводит тепло. Нет решающих причин, по которым приборы, работающие на тепловом механизме, были бы хуже электронных. Однако так как миграция атомов увеличивается при высоких температурах, такие приборы обладали бы меньшим сроком службы. (Приборы с электронным механизмом переключения имеют температуру окружающей среды.)

Вплоть до последнего времени этот спор не был окончательно решен, хотя еще в 1971 г. Г. К. Хенишем с сотрудниками в Университете штата Пенсильвания было получено решительное экспериментальное свидетельство в пользу электронного механизма переключения. Сначала М. П. Шоу

из Университета города Уэйн совместно с С. Холмбергом и У. Д. Бакли из «Energy Conversion Devices» показали, что проводящее состояние в переключателях из аморфных полупроводников может быть получено менее чем за миллиардную долю секунды. За такое короткое время вряд ли может произойти какой-либо существенный нагрев. Следовательно, механизм переключения должен быть электронным; при этом, однако, возможность существования центральной горячей нити не исключается. Затем Г. Веццоли с сотрудниками («Picatinny Arsenal») наблюдали излучение, испускаемое проводящей нитью в переключателе. Они обнаружили, что это излучение имеет характеристики излучения холодного электронно-возбужденного вещества, а не горячего. Затем К. Э. Петерсен и я измерили четырем различными способами размер проводящей нити. Размеры оказались такими, что температура работающего при нормальных условиях прибора не может подняться выше 60°C . Итак, переключение в халькогенидных стеклах оказалось целиком электронным явлением, как и утверждал первоначально Овшинский.

Вторая дискуссия касалась явлений, возникающих в первый момент переключения, так называемых эффектов образования или эффектов «запала». В некоторых приборах в первый момент переключения требуется напряжение большее, чем во все последующие моменты времени. Было известно, что не всегда возникают эффекты образования. Во всяком случае, лучшие переключатели имеют совершенно устойчивое напряжение переключения. Однако многие группы предполагали, что эффекты образования существенны в аморфных полупроводниках. Петерсен и я показали недавно, что эффекты образования возникают в лучших переключателях, только когда слишком мало поперечное сечение прибора или слишком велик приложенный ток.

Совокупность свойств халькогенидных стекол, позволяющая создать хорошие электронные устройства, была выявлена в ходе последних экспериментов с переключателями одновременно с расширением понимания электронной структуры аморфных полупроводников. Во-первых, стекла должны содержать весьма большой процент (от 30 до 70%) трехвалентных или четырехвалентных атомов. Соединяя цепочки атомов халькогена, они обеспечивают стабильность структуры, затрудняют кристаллизацию стекла. Во-вторых, проводимость таких составов при комнатной температуре должна быть весьма малой. Если проводимость мала, то джоулев нагрев, который может вызвать тепловую лавину, минимален. И, наконец, концентрация атомов халькогена тоже должна быть достаточно высокой. Это обеспечивает большое количество положительно и отрицательно заряженных ловушек, затрудняющих необратимый электрический пробой вещества.

Благодаря этим ясным экспериментальным данным стало вырисовываться детальное понимание механизма переключения в аморфных полупроводниках. Шоу с сотрудниками создали модель цикла переключения, удовлетворительно объясняющую поведение тока по отношению к напряжению. Количественное рассмотрение состояния с малой проводимостью, наступающего после снятия с переключателя напряжения, проведенное Петерсоном и мною, позволило сделать несколько предсказаний, которые оказались в хорошем согласии с результатами соответствующих измерений. И, наконец, была построена теория самого механизма переключения, основанная на особенностях электронной структуры халькогенидных стекол. Было показано, что проводящее состояние достигается только тогда, когда все присутствующие в стекле положительно и отрицательно заряженные ловушки заполняются возбужденными приложенным электрическим полем носителями. Заполнение ловушек при-

водит к резкому увеличению времени жизни инжектированных носителей. Если раньше оно было много меньше времени, за которое носители успевают пересечь всю толщину пленки, то после заполнения ловушек оно становится большим этого времени. Это вызывает увеличение тока и уменьшение напряжения, т. е. наступление проводящего состояния. Такой подход согласуется с результатами последних экспериментов, показывающих, что подвижность носителей в проводящем состоянии та же, что и в непроводящем в промежутках между попаданием носителей в ловушки. Модель чередующейся валентности для халькогенидных стекол предсказывает также правильные значения времен захвата и освобождения носителей из ловушек. Все это позволяет сказать, что явление переключения понято столь же хорошо, как и большинство неравновесных эффектов в кристаллических полупроводниках.

□

В своей первой статье Овшинский сообщил также и об открытии второго типа явления переключения, когда проводящее состояние сохраняется даже после снятия приложенного напряжения. Непроводящее состояние может быть восстановлено только пропусканием большого импульса тока. Это явление, теперь известное как переключение с запоминанием, наблюдается в халькогенидных стеклах с малым количеством атомов, образующих поперечные связи между цепочками атомов халькогена. Такие стекла сравнительно легко кристаллизуются. Поэтому Овшинский предположил, что переключение с запоминанием есть следствие перехода между аморфным и кристаллическим состояниями, явления, обратимого в этих веществах. И действительно проведенные вскоре А. И. Биненстоком в Стэнфордском университете, С. К. Моссом в «Energy Conversion Devices» и их сотрудниками подробные структурные исследования показали, что вещества, обычно используемые для создания переключателей с запоминанием (основанные на сплавах германия с теллуrom), обладают следующим свойством. Резко неравновесные условия на пороге переключения вызывают в них образование небольших кристаллических областей полуметаллического теллура, которые и делают возможным явление запоминания. Обратимость этого перехода была доказана методом ядерного магнитного резонанса. Вообще же проводящее состояние переключателя весьма похоже на состояние сверхпроводимости металла при низких температурах. Была сформулирована количественная модель процесса переключения, находящаяся в отличном согласии с экспериментальными данными.

Видимо, благодаря быстрому объяснению эффекта переключения с запоминанием, вскоре были созданы приборы, основанные на этом явлении. Уже в 1970 г. фирма «Energy Conversion Devices» выпустила электронно-управляемое запоминающее устройство «Ovonix» с объемом памяти 256 бит, сохраняющее информацию после выключения (рис. 11). Это запоминающее устройство, иногда называемое памятью преимущественно для считывания *), теперь выпускается фирмой «Burroughs Corporation». Запоминающее устройство «Ovonix», обладая промежуточными свойствами между не сохраняющими информацию после выключения запоминающими устройствами с произвольной выборкой и постоянными запоминающими устройствами, заполняет широкую брешь между этими устройствами и оказывается весьма важным звеном в производстве современных вычислительных машин. Кроме того, это запоминающее устрой-

*) Это устройство называется памятью преимущественно для считывания из-за того, что обладает скоростью считывания, много большей скорости записи информации. (Примеч. пер.).

ство прямо совместимо с логикой, используемой в памяти современных вычислительных машин, устойчиво по отношению к ионизирующей радиации и другим внешним воздействиям, имеет время выборки в 50 миллионных долей секунды, а также срок службы для записи/стирания в более

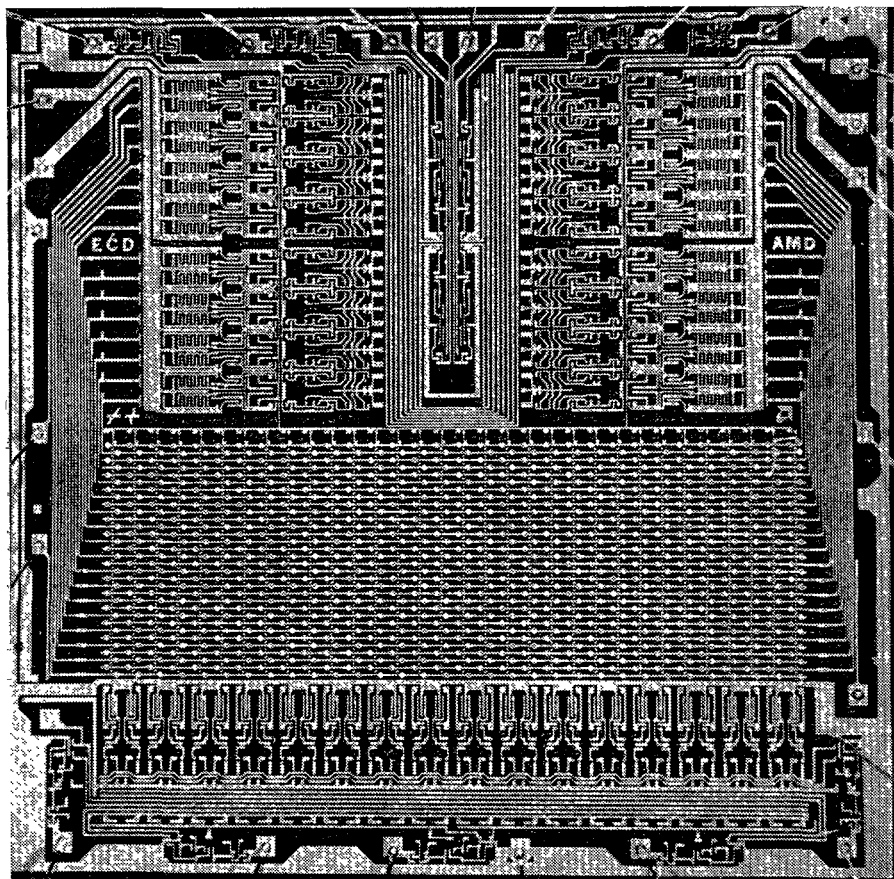


Рис. 11. Запоминающее устройство «Ovonic» с емкостью памяти 1024 бит, имеющее размеры $5,6 \times 5,6$ мм².

Элементы памяти на аморфных полупроводниках образуют регулярный узор в центре платы. Задающие и декодирующие устройства, выполняемые по современной технологии из кристаллического кремния, занимают оставшуюся часть платы. Это устройство, изготавливаемое фирмой «Burrage Corporation», служит управляемой памятью в вычислительных машинах.

100 миллионов раз на ячейку. Последние пять лет устройство «Ovonic» непрерывно улучшалось. Это касалось в особенности срока службы, тока перезаписи, плотности упаковки, широты рабочего диапазона. По «способностям» это устройство достигло или превзошло приборы, созданные в других областях электронной промышленности.

Другая область применения переключения с запоминанием — в сверхбольших запоминающих устройствах, включая устройства для архивных хранилищ. Ф. П. Клоуз, Д. Файнлайб и Овшинский показали, что можно оптически различить два состояния запоминающего устройства — вещество в одном из состояний оказалось более прозрачным для света, чем в другом состоянии. Это означает, что состояние вещества может быть узнано при помощи света. Кроме того, было обнаружено, что записывание и стирание, так же как и считывание, могут быть выполнены оптическими

методами. Так как видимый свет можно сфокусировать в пятно с диаметром порядка микрона, становится возможным изготовить из материалов с запоминаемым переключением сверхбольшие запоминающие устройства с плотностью записи информации в 10^{12} бит на квадратный метр.

Сначала не удавалось объяснить малость времени записи (порядка миллионной доли секунды) и симметричность цикла записи/стирания информации, но вскоре была предложена теория, объясняющая полученные результаты. Оптическое переключение с запоминанием является также примером обратимого перехода из аморфного состояния в кристаллическое; малость времени записи вызвана ускорением кристаллизации под воздействием света, а симметричность процесса записи/стирания следует из большей прозрачности стеклообразных областей по сравнению с кристаллическими. Вскоре был разработан процесс записи информации, не связанный с кристаллизацией. Этот процесс позволяет добиться увеличения разрешения, уменьшения времени записи и требует меньше энергии для записи. Он обусловлен обратимым образованием в стекле пузырьков пара под воздействием света.

□

Другая возможность для создания сверхбольших запоминающих устройств — это использование для записи и считывания электронных лучей. Считывание становится возможным потому, что аморфное и кристаллическое состояния стекол с запоминаемым переключением резко отличаются по вторичной электронной эмиссии при попадании на них электронного пучка. Как ожидают, усовершенствование электронной оптики позволит уменьшить поперечные размеры электронного луча до 10^{-8} м, что в 100 раз меньше, чем размеры тончайшего достижимого луча в области видимого спектра.

Возможность перевода халькогенидных стекол в постоянное проводящее состояние при помощи света позволяет использовать эти стекла в области печати. Как хорошо знают те, кто пользовался электростатическими копировальными устройствами, для получения нескольких копий приходится несколько раз повторять экспонирование. А из стекла с запоминаемым переключением можно изготовить постоянную матрицу и сделать с нее неограниченное количество электрофотографических отпечатков без необходимости добавочного экспонирования. Этот метод кажется перспективным для осуществления быстрого большеформатного печатания.

Вообще, наиболее захватывающей областью применения аморфных полупроводников сейчас является область получения изображения. Как и в переключении с запоминанием, основой множества способов получения изображения является аморфно-кристаллический переход. Так как здесь во многих случаях требуется градация тонов, существенными характеристиками становятся размеры зерен материала и его кристаллизующихся частей. И здесь основополагающие идеи принадлежат Овшинскому. В зависимости от потребности можно получать и высококонтрастные, и непрерывные тона. Дополнительные возможности создаются тем, что изображение может быть получено либо сразу вслед за экспозицией, либо в скрытом виде, а затем проявлено под воздействием тепла или какого-либо излучения. При этом не требуется фиксирования, так как и аморфное, и кристаллическое состояния при обычных температурах полностью стабильны. Более того, этот метод позволяет исправлять или изменять изображение, причем ничего подчищать предварительно не требуется. Дополнительным преимуществом является то, что для получения изображения можно использовать изменение совершенно различных физических свойств. Например, оба состояния стекла отличаются влагопоглощающей

способностью: кристаллическое вещество поглощает воду и отталкивает маслянистые чернила, в то время как аморфное отталкивает воду и поглощает чернила. Таким способом можно получать фотографические отпечатки с негативов. В качестве активного элемента, испытывающего аморфно-кристаллический переход, можно использовать органо-теллуриды. Облучение их светом ведет к образованию особого типа халькогенидного стекла, образующего скрытое изображение. Если пленку нагреть до температуры выше температуры плавления, осаждаются маленькие кристаллические области теллура, образуя тем самым изображение. Появляется на свет совершенно новый способ мгновенной фотографии.

Фотопочернение и фотолегирование — два других индуцируемых светом процесса, характерные для некоторых халькогенидных стекол. При фотопочернении и обратимые и необратимые структурные переходы, вызванные поглощением света, приводят к существенному уменьшению оптической прозрачности материала. Это свойство может быть применено в различных направлениях от модуляции света до хранения голографической информации. При фотолегировании диффузионная способность некоторых металлов в халькогенидных стеклах увеличивается под воздействием света. Обычно халькогенидные стекла легко растворяются в щелочных растворах. Если же в стекле содержится достаточное количество серебра, оно становится практически нерастворимым. Этот эффект, исследованный А. Йошикавой и сотрудниками (фирма «Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation»), может быть с успехом использован в полупроводниковой промышленности, где фотолитография важна для производства интегральных схем.

Существуют и другие структурные эффекты в пленках, которые могут быть использованы для получения изображения. Фирма «Energy Conversion Devices» разработала широкий диапазон материалов, реагирующих на поступление извне энергии самыми различными способами, начиная от таких тонких, как изменение под воздействием света длины цепочек атомов халькогена до измерения свойств текучести. Некоторые из этих структурных эффектов характерны не только для аморфных пленок. Они могут быть осуществлены и в аналогичных кристаллических пленках. Все эти методы получения изображения обладают и широким спектром способов реагирования на внешние воздействия, и сухим процессом проявления, и отличной устойчивостью и долговечностью.

□

Кроме устройств, выполненных целиком из аморфных твердых тел, недавно были разработаны и смешанные электронные системы, содержащие аморфно-кристаллические гетеропереходы. В 1974 г. Д. Рейнхард, Ф. О. Арнтц и я разработали зонную теорию, которая объясняет электронные и фотопроводящие свойства таких гетеропереходов. Петерсен и я позже обнаружили, что эта теория может быть обобщена на случай, когда аморфный полупроводник переключается в проводящее состояние.

Гибридные гетеропереходы могут быть крайне полезными. Они могут служить выпрямителями, и их выпрямляющая способность сохраняется после переключения стекла в другое состояние. Кроме того, так как аморфные твердые тела не имеют жесткой кристаллической структуры, гибридные устройства по сравнению с целиком кристаллическими имеют существенно меньшую плотность состояний вдоль поверхности раздела веществ в гетеропереходе. Так как поверхностные состояния ведут к ухудшению характеристик гетероперехода, резкое уменьшение их плотности в гибридных аморфно-кристаллических устройствах приводит к почти идеальной характеристике. Петерсен и я также обнаружили, что можно использовать

халькогенидные стекла для инжекции высокоэнергетичных электронов прямо в зону проводимости кристаллического полупроводника.

Это последнее открытие означает, что халькогенидные стекла могут служить эмиттером в новом типе транзисторов. Недавно Петерсен, Шоу и я изготовили такой прибор, в котором коллектор и база сделаны из кристаллического кремния. Когда эмиттер этого транзистора находится в непроводящем состоянии, усиление по току порядка 0,05. Когда же стеклянный эмиттер переключается небольшим импульсом, усиление увеличивается примерно в 200 раз, достигая величины порядка 10. В зависимости от отношения напряжений, приложенных к коллектору и базе, транзистор может быть оставлен в своем сильно-усиливающем состоянии или возвращен в слабо-усиливающее состояние. Один и тот же прибор в слабо-усиливающем состоянии действует как пороговый усилитель, а в сильно-усиливающем — как «пороговый затворный» усилитель (система, обычно требующая трех единиц — порогового детектора, запирающего контура и усилителя). Устройство может использоваться для перевода систем из режима генерации в усилитель. Кроме того, так как у устройства есть добавочное состояние (с низким усилением), явно отличающееся от состояний отсечки и насыщения обычного транзистора, стекло-гибридные устройства могут быть использованы как основа для триадной логики. Эта логика трехзначна: минус, нуль, плюс. Она обеспечивает, как известно, наиболее эффективные способы хранения и передачи информации.

Работа над гетеропереходами между халькогенидными стеклами порогового типа и иными, чем германий и кремний, кристаллическими полупроводниками еще только начинается. Но нет сомнения в потенциальных возможностях этих стекол как эффективных электронных инжекторов. Ни один из созданных до сих пор кристаллических материалов не может с ними в этом конкурировать.

Приборы на аморфных полупроводниках переживают ныне критическую стадию развития. Поразительные достижения получены за последний год или около этого. Впервые мы, как кажется, понимаем основные причины уникальных свойств халькогенидных стекол, можем менять электронные свойства как этих стекол, так и аморфных полупроводников с тетраэдрической структурой, можем количественно объяснить природу проводящего состояния и процесс восстановления у переключателей из этих веществ. В прошлом быстрые успехи технологии всегда следовали за теоретическим объяснением до тех пор неясных явлений. Яркий пример этого — кристаллические транзисторы. Первыми были созданы точечные транзисторы, свойства которых оставались необъясненными. Как только появилась теория полупроводников, была создана количественная модель плоскостного транзистора, прибора до тех пор еще не созданного. Из-за того, что физика точечных транзисторов оставалась неясной, в течение двух лет полную победу одержали плоскостные транзисторы. Хотя и нельзя предсказывать будущее с какой-либо долей достоверности, не будет преувеличением сказать, что в течение последующих нескольких лет приборы на аморфных полупроводниках будут быстро развиваться и получат широкое применение.

ЛИТЕРАТУРА

- Ovshinsky S. R. — Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 1450; 1976, v. 36, p. 1469.
 Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. — Oxford: Univ. Press. 1971.
 Ovshinsky S. R., Fritzsche H. — IEEE Trans. Electron. Devices, 1973, v. ED-20, p. 91.
 Petersen K. E., Adler D. — J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 256.
 Kastner M., Adler D., Fritzsche H. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 1504.