

## ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Особенности физики широкозонных полупроводников и их практических применений

В.С. Вавилов

*Широкозонными принято считать полупроводники, у которых энергия межзонных электронных переходов превосходит значение, близкое к 2 эВ. Эти вещества имеют различную природу химических связей и структуры кристаллических решеток. Однако электронные и оптические процессы в них проявляют много общего. Среди широкозонных полупроводников особое место занимают алмаз, карбид кремния SiC, фосфид галлия GaP, сульфид кадмия CdS и некоторые родственные ему соединения типа A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>. С развитием оптоэлектроники и других областей практических применений, в частности высокотемпературных приборов и методики детектирования фотонов и заряженных частиц, интерес к широкозонным полупроводникам растет. На примере нескольких наиболее изученных веществ из обширного семейства широкозонных полупроводников обсуждаются типичные особенности происходящих в них процессов, в первую очередь обусловленных интенсивным возбуждением их электронной подсистемы, а также явлениями, зависящими от неизбежно существующих центров локализации носителей заряда.*

PACS numbers: 72.80.Ey, 78.20, 85.60.G

### Содержание

1. Введение (287).
  2. Широкозонные полупроводники (ШП) как объекты физических экспериментов и материалы для технических применений (288).
  3. Генерация неравновесных носителей заряда. Горячие электроны и дырки и их термализация. Явление переноса носителей заряда (289).
  4. Явление переноса и рекомбинация неравновесных носителей заряда (291).
  5. Процессы безызлучательной рекомбинации (291).
  6. Фотохромные реакции (291).
  7. Фотопластический эффект (291).
  8. Управление свойствами ШП методами радиационного воздействия (292).
  9. Влияние точечных и протяженных дефектов на энергетический спектр локальных состояний и неравновесные процессы в ШП (292).
  10. Методика экспериментального изучения дефектов в ШП (292).
  11. Радиационные дефекты (293).
  12. Люминесценция "пористого" кремния (293).
  13. О практических применениях широкозонных полупроводников (294).
  14. Заключение (295).
- Список литературы (295).

### 1. Введение

Широкозонными полупроводниками (ШП) называют вещества, в которых при отсутствии в них электрически активных примесей с небольшой энергией ионизации, электропроводность при комнатной температуре должна быть ничтожно малой. Термин ШП давно вошел в обращение, хотя, строго говоря, имеется в виду большая ширина полосы запрещенных энергий, превышающая примерно 2 эВ, а не ширина зон разрешенных значений энергии носителей. В отличие от щелочно-галлоидных кристаллов, у которых ширина запрещенной полосы соответствует 7—10 эВ, в ШП удается вводить химические примеси или дефекты с не очень большой энергией ионизации (0,05—0,5 эВ). Другая их типичная особенность обусловлена тем, что при создании в них достаточно большой концентрации неравновесных носителей заряда имеет место интенсивная люминесценция в видимой области спектра. Такие важные для практики материалы, как арсенид галлия и теллурид кадмия, технологии и изучению которых в течение многих лет уделяют большое внимание, имеют ширину запрещенной полосы  $E_g$ , близкую к 1,5 эВ, и их к числу ШП не относят. Согласно представлениям, высказанным в 50-х годах А.Ф. Иоффе, полупроводниками следует считать любые конденсированные среды, в которых имеют место явления, обусловленные существованием свободных носителей заряда — электронов и дырок.

В наши дни, используя интенсивное излучение лазеров с энергией  $h\nu > E_g$ , многофотонное возбуждение или импульсные пучки быстрых электронов, можно на короткое время превращать в полупровод-

В.С. Вавилов. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 117924, Москва, Ленинский просп., 53  
Тел. (095) 135-05-51

Статья поступила 10 декабря 1993 г.

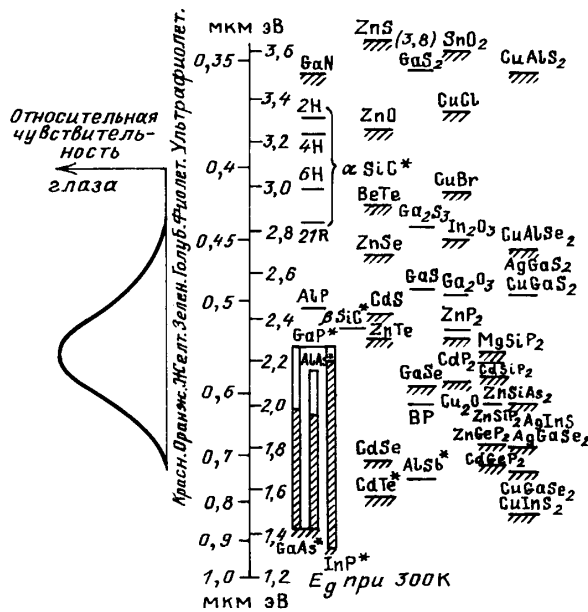


Рис. 1. Полупроводники, представляющие интерес для изготовления источников видимого света [9]

ник вещество с любым значением  $E_g$  за счет радиационной ионизации [1]. Однако, как известно, при возбуждении неравновесных носителей быстрыми электронами или квантами высокой энергии ( $h\nu \gg E_g$  "цена электронно-дырочной пары" составляет приблизительно  $(2,5-3)E_g$ , т.е. две трети энергии при каждом акте ионизации за время порядка  $10^{-10}$  с переходит в тепловое возбуждение колебаний атомов твердого тела, и при длительном воздействии интенсивной радиации неизбежен нагрев, что может приводить к необратимым изменениям свойств полупроводника [3]. Таким образом, если речь идет о более длительных или стационарных процессах, приходится применять легирование ШП электрически активными примесями, инжекцию носителей заряда сквозь р-п-переходы, гетеропереходы или барьеры Шоттки, что далеко не всегда осуществимо.

## 2. Широкозонные полупроводники (ШП) как объекты физических исследований и материалы для технических применений

Из очень большого числа веществ со значительной шириной запрещенной полосы  $E_g$ , которые следует относить к ШП, целесообразно выделить для обсуждения сравнительно узкий набор, исходя из современных сведений об их электрофизических параметрах и достигнутом уровне технологии их получения. В табл. I и на рис. 1 представлены приближенные данные о ширине запрещенной полосы, подвижности носителей заряда и наиболее интенсивной люминесценции.

Автора обзора, в течение многих лет имевшего отношение к развитию физики и технологии ШП, можно упрекнуть в пристрастном отборе столь ограниченного числа веществ. Многотомный справочник Ландольт-Бёрнштейна [4] содержит подробные сведения

о многих десятках кристаллических веществ, которые представляют собой ШП. Некоторые из современных книг, в частности [5], посвящены отдельным семействам веществ, объединенных их химической природой в соответствии с таблицей Менделеева (в случае [5] — это физика соединений семейства  $A_2B_6$ ). Однако в такие химические семейства входят полупроводники, характеризующиеся сильнейшим образом различающимися свойствами, в то время как наша цель состоит в анализе явлений, типичных именно для ШП.

Довольно давно сложились два сначала независимых подхода к изучению ШП: один из них — "люминесцентный", где их именуют кристаллофосфорами [6], и второй — "полупроводниковый". В настоящее время почти всегда имеет место согласие в терминологии и понятиях об основных явлениях в ШП, что было достигнуто не сразу, а постепенно.

Одной из главных характеристик кристаллических полупроводников представляется, в идеале, беспрепятственный перенос носителей заряда по зонам разрешенных энергий. В реальных кристаллах всегда имеет место рассеяние носителей заряда — электронов и дырок, значительно уменьшающее их подвижность.

Из табл. I видно, что по значениям подвижности алмаз превосходит все отобранные ШП (и, судя по данным, оставшиеся не включенными в нее, но имеющиеся в [4] остальные ШП).

В связи с решением отобрать для дальнейшего обсуждения небольшую группу веществ уместно напомнить о следующих поучительных тенденциях в развитии физики полупроводников, отображенных, в частности, Х. Квайссером в его книге "Kristallene Krisen" [7], существующей ныне помимо немецкого оригинала в английском и китайском (но не в русском) переводах. Все согласны с мнением о сильнейшем влиянии на развитие твердотельной электроники изобретения транзистора Баридном, Брэтеном и Шокли, удостоенных Нобелевской премии. Однако р-п-переходы в кристаллах карбида кремния SiC, электролюминесценция и эффект генерации электрических колебаний в них были открыты в 20-х годах О.В. Лосевым в Петрограде (Ленинграде) [8]. Цель моего напоминания об этих работах обусловлена тем, сколь важно существование объектов изучения — кристаллов достаточной степени совершенства с воспроизводимыми свойствами. Приоритет Лосева признан и отражен в книгах, посвященных электролюминесценции и светодиодам [9] (рис. 1). Однако Лосев работал с отобранными индивидуально кристалликами карборунда SiC, и его результаты долго казались интересной диковинкой.

Таблица I. Некоторые параметры ШП (300 К) (см. [4, 5, 9, 47])

Валентность компонент	ШП	$E_g$ , эВ	$\mu_n$ , $\text{cm}^2 (\text{В}\cdot\text{с})^{-1}$	$\mu_p$ , $\text{cm}^2 (\text{В}\cdot\text{с})^{-1}$
IV	Si	1,12	1300	470
IV	Алмаз	5,5	2500	1800
IV—IV	SiC (6H)	2,9	$\cong 1000$	$\cong 100$
IV—IV	SiC (4H)	3,26		
III—V	GaP	2,25	110	75
II—VI	ZnS	3,58	120	
II—VI	ZnSe	2,67	530	16
II—VI	ZnTe	2,26	530	30
II—VI	CdS	2,59	340	18

<sup>1</sup> Это определение было сформулировано в 1959 г. В.Л. Гинзбургом.

В отличие от упомянутых работ Лосева уже в первых транзисторах были использованы совершенные монокристаллы германия, технология которого, как автор обзора знает из собственного опыта, могла быть освоена небольшой группой экспериментаторов. Значительно более трудная технология выращивания кристаллов кремния также сравнительно быстро достигла высокого уровня в первую очередь потому, что большая, чем у германия ширина запрещенной полосы позволяла ожидать от кремниевых приборов рабочего диапазона температур в пределах, требуемых военной техникой. К кремнию обратились лучшие экспериментаторы тех лет (50-е годы), получившие должную поддержку и достигшие успехов. В наши дни американские экономисты считают, что каждый доллар, вложенный в кремниевую электронику, дал стократный "урожай", и доход от нее в конце века сравнится с доходом от производства автомобилей.

"Судьбы" широкозонных полупроводников, начиная с упомянутого выше карбида кремния, оказались гораздо более трудными, хотя задолго до изобретения транзистора ШП стали привлекательным объектом исследований и практических применений (табл. II).

Выше было сказано, что к числу ШП относятся и аморфные модификации значительно более подробно изученных веществ, имеющих кристаллическую структуру. Достоверно известно, что аморфный углерод (не графит!) удается получать в виде тонких пленок большой площади. Существует возможность выращивать аморфные пленки GaP и, вероятно, и других соединений группы  $A_3B_5$ . Однако их изучение лишь начинается, и мы воздержимся от преждевременных оценок.

В заключение уместно упомянуть о значительном интересе практиков к видимой люминесценции так называемого пористого кремния, по-видимому, обусловленной сильными изменениями зонной структуры за счет квантово-размерных эффектов (см. ниже).

### 3. Генерация неравновесных носителей заряда. Горячие электроны и дырки и их термализация. Явление переноса носителей заряда

Явления, о которых пойдет речь далее, относятся к коренным проблемам физики и техники полупроводников [2]. Как уже было сказано выше, для того, чтобы создать значительные отклонения от равновесия в электронной подсистеме полупроводника, возбуждив эту систему, необходимо передать ей избыточную энергию. По-видимому, исторически первым из осуществленных воздействий было возбуждение ускоренными электронами, которые вначале называли катодными лучами — отсюда термин "катодолуминесценция", используемый и ныне. Энергия внутренней ионизации, т.е. образования пар неравновесных носителей заряда (ННЗ) в неметаллических веществах связана с шириной запрещенной полосы и превосходит ее в 2,5—3 раза, что обусловлено в первую очередь передачей энергии фононам при термализации первичных электронов. На рис. 2 приведены экспериментальные данные о средней энергии ионизации в некоторых полупроводниках [10]. Модели ударной ионизации при этом процессе были развиты Ю.М. Поповым, В. Шокли, а также Э. Антончиком [12] и впоследствии

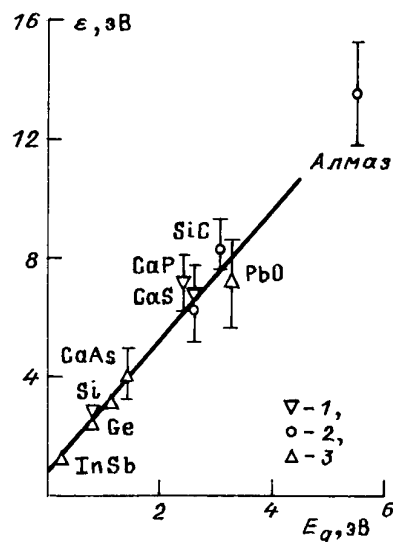


Рис. 2. Средняя энергия ионизации и ее связь с шириной запрещенной полосы различных полупроводников. 1 —  $\alpha$ -частицы, 2 — электроны, 3 — фотоны [10]

были уточнены другими авторами. По-видимому, такие явления, как "прямая" генерация экситонов и ударная ионизация примесных центров, концентрация которых в ШП почти всегда велика, не оказывают существенного влияния на генерацию ННЗ пучками быстрых электронов.

Потери энергии электроном за счет всех видов неупругих взаимодействий описывают уравнением Бете

$$\frac{dE}{ds} = \frac{N_A e^4 Z \rho}{2\pi \epsilon_0^2 A E} \ln \frac{1,66E}{J} = -7,85 \cdot 10^4 \frac{\rho Z}{AE} \ln \frac{1,66E}{J} \text{ кэВ см}^{-1}, \quad (1)$$

где  $dE$  — изменение энергии электрона с энергией  $E$  (кэВ) при прохождении пути  $ds$  (см),  $Z$  — атомный номер,  $A$  — атомный вес,  $\rho$  — плотность,  $J$  — средний потенциал ионизации,  $\epsilon_0 \cong 8,85 \cdot 10^{12}$ . Потенциал  $J$  монотонно возрастает с атомным номером и может быть аппроксимирован как

$$J = 1,15 \cdot 10^{-2} Z \text{ кэВ}. \quad (2)$$

Таким образом, потери энергии  $dE/ds$  возрастают с увеличением  $Z$ . Они возрастают также в области малых энергий, поскольку знаменатель в уравнении (1) доминирует над  $\ln E$  в числителе.

Наряду с неупругими потерями энергии имеет место интенсивное рассеяние пучка быстрых электронов по направлению за счет упругих взаимодействий с электронами и атомами вещества. В результате этого изменяется распределение плотности ионизации (дозы) сфокусированным пучком электронов по глубине их проникновения. На рис. 3 показаны кривые распределения дозы на глубине для электронов с энергией 60 кэВ в мишени из золота и углерода.

В принципе, этот метод возбуждения ННЗ вполне универсален, и его применение ограничивается лишь пределами допустимого нагрева ШП. Таким образом, применяя кратковременные импульсы с достаточно большой скважностью, можно достигать высоких уров-

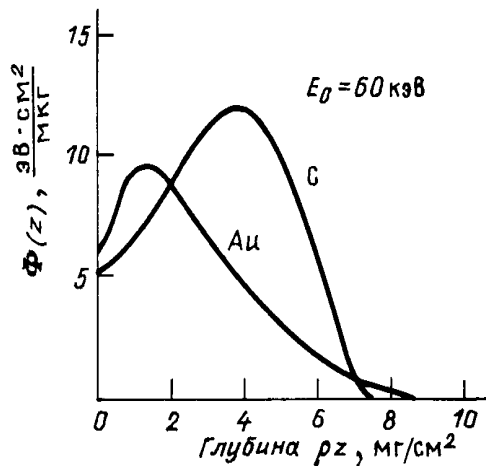


Рис. 3. Распределение дозы по глубине  $\Phi(z)$  для электронов с энергией 60 кэВ в мишенях из золота и углерода [13]

ней возбуждения, необходимых даже для условий инверсной заселенности уровней и генерации когерентного излучения, что было предложено Н.Г. Басовым и др. [11] и осуществлено экспериментально в CdS, а затем и в других полупроводниках. С уровнем возбуждения электронной подсистемы кристалла резко возрастает вероятность процессов перестройки комплексов точечных дефектов и химических примесей, что приводит к изменению энергетического спектра локальных электронных состояний. Применительно к ШП семейства  $A_2B_6$ , в частности, к CdS, это явление было подробно изучено Шейнкманом и др. и проанализировано в [24]. Аналогичные процессы, которые часто называют фотохимическими реакциями, разумеется, проходят и при интенсивной генерации ННЗ светом при междузонном или многофотонном поглощении. В настоящее время арсенал лазеров, которым оснащены многие лаборатории, позволяет возбуждать практически все ШП, осуществляя весьма высокие скорости генерации ННЗ.

Однако в оптоэлектронных и других приборах на основе ШП в настоящее время и позже будут чаще всего применяться процессы, в ходе которых неравновесные носители заряда возникают в результате электрической инжекции сквозь р–п-переходы, гетеропереходы или барьеры металл–полупроводник (барьеры Шоттки). Структуры, в которых происходит явление электрической инжекции в случае свойств, близких к идеальным, подробно проанализированы многими авторами. К сожалению, в настоящее время во всех отобранных нами для обсуждения ШП, за исключением фосфида галлия GaP и SiC, инжекционные структуры неизменно содержат вблизи границ раздела большое количество локальных центров, стимулирующих рекомбинацию неравновесных носителей. Дополнительная особенность, результатом которой является сравнительно невысокая равновесная проводимость большинства ШП, обусловлена отсутствием или компенсацией донорных и акцепторных примесей с малыми энергиями ионизации. В результате этого при комнатной температуре большая часть таких центров с мелкими уровнями не поставляет равновесные носители в зоне разрешенных энергий. Так, в полупроводниковом алмазе основная "мелкая" акцепторная примесь — бор

имеет энергию ионизации 0,37 эВ, а у донорных примесей по теоретическим оценкам эта величина составляет для Li  $\cong 0,15$  эВ, для Na  $\cong 0,2$  эВ и для P  $\cong 0,1$  эВ. Экспериментальные данные для Li соответствуют примерно 0,1 эВ.

Проблема введения в ШП электрически активных примесей с достаточно мелкими для термической ионизации уровнями еще далека от решения, хотя в этом направлении идет интенсивная работа. Традиционные методы введения примесей при выращивании монокристаллов или эпитаксиальных пленок, а также использование термической диффузии примесей с поверхности дали хорошие результаты применительно к фосфиду галлия и, в определенной мере, карбиду кремния. Однако термодиффузия таких примесей, как В и Al в SiC требует температуры около 2000 °С. Широкозонные полупроводники типа  $A_2B_6$  обладают замечательными фотолюминесцентными свойствами, и некоторые из них легко выращивать в виде пластинчатых кристаллов из газовой фазы. В последнее время достигнуты успехи в создании р–п-переходов в ZnS и даже созданы лабораторные инжекционные лазеры на основе этого соединения. Подробных данных о стабильности р–п-переходов и лазеров такого типа мы пока не имеем.

#### 4. Явление переноса и рекомбинация неравновесных носителей заряда

Как видно из табл. I, во всех ШП за исключением алмаза подвижности неравновесных носителей невелики. В ряде случаев надежные данные отсутствуют. Хорошо известно, что с развитием технологии германия и кремния, особенно на ранних стадиях, по мере увеличения совершенства кристаллов и снижения концентрации неконтролируемых примесей подвижность носителей возрастала и в наши дни ограничена для Ge, Si и GaAs лишь рассеянием на флуктуациях, обусловленных колебаниями решетки на свободных поверхностях или границах раздела. Не вызывает сомнения то, что в ШП по мере совершенствования методики выращивания вклад типичных для них механизмов рассеяния на заряженных центрах и дислокациях удастся существенно понизить.

Процессы излучательной и безызлучательной рекомбинации ННЗ были подвергнуты подробному анализу, начиная с классической работы Шокли и Рузбрека (см. [18]), в которой, исходя из принципа детального равновесия актов поглощения и испускания фотонов была вычислена вероятность прямой излучательной рекомбинации. Скорость (temp) излучательной рекомбинации сильно зависит от характера зонной структуры при энергиях вблизи края основной полосы поглощения и в полупроводниках, у которых наиболее вероятны непрямые переходы с участием фононов, "времена жизни" ННЗ относительно прямой излучательной рекомбинации очень велики. Среди веществ, которые мы рассматриваем, лишь у сульфида кадмия, сульфида цинка и других веществ типа  $A_2B_6$  имеет место "прямоzonная" структура (см. рис. 1). Значительно более вероятны излучательные переходы, сопровождающие образование экситонов и особенно возникновение экситонов, локализованных на примесных центрах или дефектах кристаллической решетки [9]. Исследования процессов,

связанных с экситонами, экситонными молекулами и электронно-дырочной "жидкостью", существование которой было предсказано Л.В. Келдышем, в наши дни представляют собою обширную область в оптике твердого тела [19]. Они выходят за рамки данного обзора.

## 5. Процессы безызлучательной рекомбинации

Практически во всех сколько-нибудь изученных случаях при переходе электронной подсистемы полупроводника из возбужденного состояния в исходное имеет место несколько конкурирующих процессов (каналов), о характере которых судят по косвенным данным, в первую очередь, по кинетике, характеризующей временами жизни ННЗ. Такие явления, как эффект Оже, поверхностная рекомбинация и захват носителей центрами с глубокими уровнями с передачей энергии фононам, подробно рассмотрены в [2, 9, 10], но при экспериментальном изучении необходим анализ данных для каждого конкретного случая. Эффект Оже часто называют также ударной рекомбинацией: в этом случае энергия, высвобождаемая рекомбинирующим электроном, поглощается еще одним электроном, который далее теряет ее, испуская фононы. В таком трехчастичном процессе излучение фотона не происходит. Возможны многочисленные варианты подобных процессов (Ж. Панков приводит 12 типов в зависимости от преобладающего механизма переноса носителей в собственных и примесных полупроводниках [20]). Экспериментальные данные относительно эффекта Оже для Ge, Si, InAs и GaAs при высоких уровнях возбуждения были получены и проанализированы Г.Н. Галкиным [21] и в [22]. Согласно [9] эффект Оже играет доминирующую роль в процессе рекомбинации экситона, локализованного у атома в фосфиде галлия при температурах выше 100 К: вероятность такого безызлучательного процесса примерно в 500 раз выше, чем для излучательного перехода. Эффект Оже должен играть значительную роль и в сильно возбужденных ШП. Возможно, что это связано с относительной неустойчивостью системы точечных дефектов и комплексов к интенсивному возбуждению электронной подсистемы, имеющему место в особенности в ШП семейства  $A_2B_6$  [5]. Другие виды безызлучательной рекомбинации с участием центров локализации носителей заряда с глубокими уровнями часто оказывают доминирующее воздействие на суммарную скорость рекомбинации ННЗ, в первую очередь в силу того, что концентрация таких центров, в значительной доле неконтролируемых, достаточно велика [3, 5]. Так, в серии кристаллов безазотного алмаза при возбуждении короткими импульсами быстрых электронов времена жизни пар ННЗ не превышали  $10^{-9}$  с [23]. Поверхностная рекомбинация на ШП сравнительно мало изучена; в ближайшее время, в связи с успехами в выращивании тонкопленочных структур этих веществ, надо ожидать успехов в этой области.

## 6. Фотохромные реакции

Так называют один из типов процессов образования и перестроек комплексов (ассоциатов), в которые входят ТД и химические примеси, часто инициируемых возбуждением электронной подсистемы, как было показано

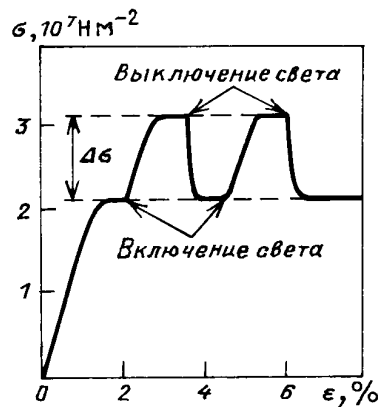


Рис. 4. Фотопластический эффект в CdS  $\sigma$  — деформирующее напряжение,  $\varepsilon$  — деформация образца,  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $v_g = 10$  мкм·мин $^{-1}$ ,  $\lambda = 550$  нм [5]

Шейнкманом и его коллегами [5, 24]. Их работы основаны на экспериментальных исследованиях соединений типа  $A_2B_6$ . Термин "ФХР" был предложен еще в 1953 г. Бёром и Борхардтом [25], наблюдавшими "фотоупрочняемость" кристаллов CdS, и довольно часто используется в настоящее время. Далее было показано, что вызываемые освещением изменения свойств полупроводников представляют собою результат создания или исчезновения центров рекомбинации; при этом важно не само поглощение кристаллами энергии фотонов, а действие освобождаемых светом неравновесных носителей заряда. Таким образом, явление типа ФХР есть разновидность инициируемых ионизирующими излучениями процессов генерации, перестроек или аннигиляции дефектов и комплексов, происходящих также под действием, например, быстрых электронов. Более того, если для осуществления процессов ФХР необходимо и достаточно присутствие значительного числа неравновесных носителей заряда, то он должен иметь место и в отсутствие внешнего ионизирующего воздействия в условиях электрической инжекции или лавинного пробоя; это обстоятельство очень важно в связи с хорошо известными явлениями старения и деградации полупроводниковых устройств.

## 7. Фотопластический эффект (ФПЭ)

Это явление, связанное с движением дислокаций в соединениях  $A_2B_6$ , было обнаружено в 1968 г. Осипьяном и Савченко [26]. Оказалось, что освещение монокристаллов CdS и др. светом определенной длины волны вызывает их сильное упрочнение, т.е. увеличение сопротивляемости пластической деформации. На рис. 4 изображена типичная диаграмма деформации образца с ФПЭ. Освещение образца на участке легкого пластического течения ( $\sigma = \text{const}$ ) вызывает его сильное механическое упрочнение, в результате чего образец далее деформируется упруго, и вновь пластическое течение возникает лишь при напряжении  $\sigma_{TC}$ , значительно превышающем напряжение течения в темноте  $\sigma_{TT}$ . Значение относительного упрочнения  $(\sigma_{TC} - \sigma_{TT})/\sigma_{TT}$  может достигать 100 % и более, а скорость пластической деформации  $\varepsilon_n$  при освещении уменьшается на несколько порядков при неизменном значении  $\sigma$ . При выключении освещения пластические свойства образца восстанавливаются, как

это видно из рисунка. Обычно ФПЭ наблюдают при деформировании образцов одноосным сжатием; однако упрочнение при освещении наблюдается и при других способах деформирования: кручении, изгибе и т.д., если при них имеет место пластическая деформация. В настоящее время ФПЭ наблюдается практически во всех широкозонных соединениях типа  $A_2B_6$ , включая и полукристаллические образцы. Наиболее эффективно возбуждение ФПЭ светом, вызывающем межзонные переходы. ФПЭ, несомненно, близок по своей природе к фотохимическим реакциям в ШП. Его проявления связаны с характером электрических полей вблизи дислокаций различного типа. В отдельных случаях, в узком спектральном интервале возбуждения наблюдали отрицательный ФПЭ (разупрочнение). Предложены первые микроскопические модели ФПЭ, связанные с "собиранием" электронов с уровней их прилипания движущейся дислокацией: чем больше таких электронов, тем больше заряд дислокации и тем меньше ее подвижность. Насколько мне известно, ФПЭ в других широкозонных полупроводниках, а также в SiC и алмазе не изучали. По личному сообщению автору Р. Холла он пытался обнаружить ФПЭ в монокристаллах Ge, но результат оказался отрицательным.

## 8. Управление свойствами ШП методами радиационного воздействия

Особенности свойств ШП, обусловленные существованием в них центров локализации электронов с глубокими уровнями, не всегда управляемыми традиционными методами выращивания кристаллов, побудили к обращению к способам легирования ШП в сильно неравновесных условиях. Эти методы состоят во введении необходимых примесей в процессе роста кристаллов из газовой плазмы и в имплантации ионов в условиях, когда внедрение примеси, неизбежно приводящее к образованию нарушений исходной структуры, должно сопровождаться восстановлением, обычно осуществляемом в процессе отжига, т.е. более или менее длительного нагрева полупроводника. Методика имплантации ионов большой энергии (50—1000 кэВ) за последние годы стала неотъемлемой частью технологии твердотельной электроники [13]. В настоящее время в развитых странах используются тысячи имплантационных ускорителей, большая часть которых применяется при производстве планарных структур на основе кристаллов кремния. Как известно, данные о пробегах ионов различных масс в твердых телах сведены в достаточно надежные таблицы, используемые экспериментаторами и технологами. Однако вопрос о природе неизбежно возникающих радиационных нарушений и возможностях их устранения требует индивидуального исследования. Особенно вниманию в последние годы подвергалась проблема ионной имплантации примесей в алмаз [14, 17]. В последнее время все чаще в работах, посвященных созданию светодиодов и других устройств на основе ШП, авторы обращаются к ионной имплантации и другим методам радиационного воздействия для управления энергетическим спектром центров с глубокими уровнями, в частности облучение SiC быстрыми электронами [37]. Весьма вероятно, что в будущем при управлении свойствами таких ШП, как CdS, сможет быть применено трансмутационное леги-

рование, подобно тому, как это осуществляют для кремния [10].

## 9. Влияние точечных и протяженных дефектов на энергетический спектр локальных состояний и неравновесные процессы в ШП

Анализ влияния точечных (ТД) и протяженных дефектов на свойства полупроводников и вопрос о сознательном управлении их концентрацией представляет собою одну из важнейших проблем физики твердого тела и технологии. Этой теме посвящено большое число монографий и обзоров, а также проводимые каждые два года Международные конференции [27]. Как уже было указано выше, роль дефектов особенно важна в случае всего обширного класса ШП, что в первую очередь обусловлено большими энергиями связи локализованных носителей заряда, а также до настоящего времени — неизменно большими концентрациями ( $\cong 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) ТД и неконтролируемых примесей. Вопрос о тепловой генерации ТД в полупроводниковых соединениях подробно рассмотрен Сакаласом и Янушкявичусом в их монографии [28], а также в [5] — применительно к соединениям типа  $A_2B_6$ . Подробные сведения о ТД в алмазе содержатся в изданной Филдом в 1992 г. монографии, известной специалистам как "Библия алмаза" [14]. Однако следует заметить, что вопрос о дефектах в алмазных пленках, осаждаемых из газовой плазмы, технология которых быстро развивается, далек от выяснения. Это же следует сказать и о карбиде кремния, в котором проявления политипизма структуры кристаллов в течение многих лет сильно затрудняли интерпретацию имевшихся данных.

## 10. Методика экспериментального изучения дефектов в ШП

Хорошо известно и естественно, что именно больша́я ширина запрещенной полосы была причиной обращения большинства исследователей ШП (а ранее — щелочно-галогенидных кристаллов) к оптической методике, т.е. анализу спектров поглощения, люминесценции и фотопроводимости [29], а также спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Напомним, что большинство ТД и комплексов их с химическими примесями в кристаллическом Si было однозначно идентифицировано методом ЭПР в работах Уоткинса, Корбетта и их коллег, что имеет непреходящее значение не только в физике, но и в технологии этого материала [31, 32]. В случае кремния чрезвычайно благоприятным обстоятельством оказалось сочетание упомянутых выше методик с электрофизическими измерениями благодаря возможности управлять положением уровня Ферми и почти всегда с легкостью получать данные об энергетическом положении уровней энергии примесей и дефектов.

В случае ШП такая возможность комплексных исследований скорее исключение, чем правило, что видно из содержания современных монографий [5, 28] и оригинальных публикаций. С другой стороны, оптическая методика и особенно анализ спектров люминесценции [33] и ЭПР часто позволяют судить о симметрии дефектов, использовать тонкую структуру, вызываемую изотопическим сдвигом линий, или использовать введенные разными методами, в частности, путем ионной имплан-

тации примеси редких земель, для которых характерны внутрицентровые излучательные переходы в качестве зондов, реагирующих на такие факторы, как напряжения решетки, вызываемые присутствием дефектов вблизи излучателя [30].

## 11. Радиационные дефекты

Помимо "врожденных" точечных дефектов, возникающих при росте кристаллов [31], как давно известно, важную роль в процессах их накопления и стабилизации играет воздействие проникающей радиации и фотонов достаточной большой энергии. После известной работы Ф. Зейтца [34], оценившего энергию, необходимую для ударного (атермического) перевода одного из регулярно расположенных атомов из узла в одно из ближайших междоузлий, как близкую к 25 эВ, для многих полупроводников были получены экспериментально данные для пороговых энергий, составляющие примерно от 5 до 80 эВ. Этими экспериментальными значениями часто пользуются для вычисления максимального количества ударно смещенных атомов [10]. В [35] обсуждены серьезные поправки, которые впоследствии удалось внести в подобные оценки. Главные обоснования таких поправок состоят как в том, что резкого порога нет, а существует область (полоса) пороговых энергий, так и в том, что, по крайней мере в классических полупроводниках — Ge и Si, компоненты пар Френкеля весьма подвижны, и близкие пары неустойчивы.

Однако — и это особенно важно применительно к ШП — помимо процессов ударного смещения атомов из узлов в этих веществах важную роль играют результаты процессов взаимодействия возбужденной электронной подсистемы с точечными дефектами и примесными центрами [36]. Такие явления, которые было особенно удобно наблюдать в щелочно-галогидных кристаллах по изменениям оптического поглощения и спектров люминесценции в видимой области, были обнаружены и в полупроводниках, где их часто называли "процессами допорогового дефектообразования". Эти процессы по своей природе родственны фотохромным реакциям (см. раздел 6).

## 12. Люминесценция "пористого" кремния

Сравнительно недавно (в 1991 г.) А. Куллис и Л. Канхэм опубликовали данные о довольно интенсивной люминесценции кремния в видимой области спектра [38]. Их сообщение, подтвержденное вскоре многими авторами, вызвало чрезвычайно большой интерес в связи с тем, что принципиальная возможность создания электролюминесцентных приборов на основе столь хорошо освоенного технологами кристаллического кремния представлялась "несбыточно" привлекательной. Довольно давно было установлено, что определенные методы химической обработки (травления) монокристаллов кремния приводят к возникновению губчатой или часто трубчатой структуры на глубине, достигающей несколько мкм от обработанной поверхности кристалла [39, 40]. Согласно многочисленным данным, полученным методами электронной микроскопии, можно говорить также о структуре, напоминающей строение ветвистого коралла с нерегулярно соприкасающимися мостиками между отдельными ветвями. О

методиках создания пористого кремния специалисты, занимавшиеся технологией "кремниевой электроники", знали уже довольно давно. Отличающиеся друг от друга в деталях способы получения этого материала описаны исследователями, работающими в Англии [39], в институте IBM в США [41], в Германии (Технический университет, Мюнхен) [42] и многих других центрах. Несомненно, что открытие видимой люминесценции пористого кремния в конечном счете приведет к важным для техники последствиям, но, с нашей точки зрения, время для серьезных обобщений еще впереди. Большая часть авторов, получивших данные о фотолюминесценции и электролюминесценции этого материала, вернее, широкого семейства гетерогенных материалов, неизменно включающих множество низкоразмерных элементов, в основе которых находится кристаллический Si, склоняется к выводам о том, что имеет место квантово-размерный эффект (quantum confinement), приводящий к возникновению излучательных переходов в пределах сильнейшим образом видоизмененной системы энергетических уровней [43]. Имеются теоретические исследования, поставленные с целью количественного описания наблюдаемых спектров излучения. Возникает вопрос, абсолютно ли необходима пористая структура для возможности испускания видимого излучения кремнием? Автору известно о том, что В.Д. Ткачев в Минске предполагал, что введение примесей редкоземельных элементов и оптимизация методов возбуждения "внутрицентровых" оптических переходов может привести к такому эффекту. Однако экспериментальных данных автор не опубликовал. Из краткого сообщения Дж. Мишеля, Л. Кимерлинга и др. (США) [44] следует, что им удалось наблюдать фотолюминесценцию в инфракрасной области 1,54 мкм в кремнии, легированном ионами Hg путем их имплантации в монокристаллы Si, а также и электролюминесценцию. Теоретическое объяснение эффекта было предложено И.Н. Ясисевич (Санкт-Петербург) на той же конференции [45].

Обращают на себя внимание сообщения Х. Фукса и др. (Германия) [46] о получении свободных (без подложки) люминесцирующих тонких слоев кристаллического кремния путем анодного окисления, по данным оптического поглощения имевших ширину запрещенной полосы около 2 эВ и обнаруживших фотолюминесценцию. В пределах доступных нам данных, обращают на себя внимание следующие факты.

а) Наиболее эффективна фотолюминесценция пористого кремния. В то же время многие из авторов указывают на эффекты "старения", т.е. изменение спектрального состава и снижение эффективности люминесценции со временем и их зависимость от интенсивности возбуждения. Это не удивительно в связи с весьма сложной геометрией и (пока) далеко не полной регулярностью получаемых структур.

б) Наиболее ценные для практических целей методы электрического возбуждения, так же как и возбуждение электронными пучками, изучены сравнительно мало.

в) Если представления о "квантовом сжатии" справедливы, естественными представляются методики "закрепления" пористой структуры путем заполнения самих пор подходящей нейтральной средой. Уже в конце 1991 г. работы в этом направлении были предприняты и следует пожелать скорых успехов их авторам.

Таблица II. Некоторые применения ШП (см. также [47])

Материал	Опто-электроника	Лазеры с электронной накачкой	Инжекционные лазеры	СВЧ генераторы (ЛПД)	Высокотемпературные диоды и транзисторы	Счетчики частиц и дозиметры	Фото-приемники
Алмаз	Перспективы применений			Перспективы применений	Положительные результаты (в лабораторных условиях)	Используется	Перспективы применений
Карбид кремния 6H-SiC, 4H-SiC GaP	Светодиоды (зеленая, синяя область) Светодиоды (осн. материал в видимой области)			Перспективы применений	Используется	Используются	Используются
ZnS	Используется		Первые результаты				
ZnSe ZnTe	Используется Используется	Используются	Первые результаты				
CdS	Используется	Используются					Широко используется
Пористый кремний	Перспективы применений						

### 13. О практических применениях широкозонных полупроводников

Лет через сто наши потомки смогут обоснованно судить о том, что внесли достижения физики в развитие общества. Я далек от того, чтобы осмелиться на сопоставление, скажем, с применениями ядерной физики, но готов отстаивать утверждение о том, что твердотельная электроника, начиная с 50-х годов, и основанная на ней вычислительная техника сыграли первостепенную роль в развитии современной цивилизации.

В пределах темы обзора мне следует ограничиться областью применений ШП. Как уже было указано во введении, их практическое использование должно быть в первую очередь связано с оптоэлектроникой, если включить в нее ставшими привычными для всех цветные телевизоры, индикаторы в бытовых приборах и электролюминесцентные панели. Именно в связи с этим я позволю себе привести пример, знакомый жителям Санкт-Петербурга (тогда — лет 15 назад — Ленинграда). По всему городу были установлены замечательно красивые электролюминесцентные осветители номеров домов. К сожалению, в течение 2—4 лет интенсивность их свечения резко упала вследствие физических явлений типа фотохимических реакций, о которых выше были приведены краткие сведения. Специалистам, работающим в области "кремниевой" электроники и гелиоэнергетикам, хорошо известно, в какой степени развитие той или иной области практических применений полупроводников зависит от их надежности и срока службы. Обращаясь к конкретным примерам, уместно упомянуть о том, что от солнечных батарей потребители ожидают срока службы не менее 10 лет; те же критерии предъявляют при установке элементов волоконной связи, основанной на люминесцентных источниках и приемниках. В силу обсуждавшихся выше фактов и соображений в заключительной части обзора следует кратко обсудить перспективы развития технологии и использование физических явлений, типичных для ШП (табл. II).

1) Наиболее широким (и прибыльным) полем использования ШП будет их применение в цветном телевидении в качестве кристаллофосфоров, возбуждаемых быстрыми электронами.

2) Следующим по важности будет использование ШП при инжекционном возбуждении за счет энергии внешнего электрического поля в индикаторах, электролюминесцентных панелях и в ближайшем будущем — безвакуумных телевизионных экранах. Судя по существующим данным, в течение 5—10 лет такие экраны составят серьезную конкуренцию современным устройствам, основанным на сканирующих пучках быстрых электронов.

3) Уже в настоящее время ШП, в первую очередь — сульфид кадмия, повсеместно применяют в качестве фоторезисторов в автоматике и в других, ставших обыденными областях (экспонетры фото- и киноаппаратов).

4) Особенности зрительного восприятия человеком уже много десятилетий используют для обеспечения безопасности в светофорах и устройствах, которыми неизменно снабжены пульты управления самолетов, а в последнее время и автомобилей. Электролюминесцентные устройства, вероятно, заменят в течение будущих лет менее надежные традиционные системы на основе ламп накаливания.

5) Наиболее широко используемые в настоящее время полупроводники — кремний и арсенид галлия, не могут применяться при температурах выше 100 °С. Однако существуют области техники, требующие применение приборов, действующих при более высоких температурах. Среди ШП, которые могут найти здесь применение, в первую очередь следует назвать алмаз и карбид кремния. Судя по современным данным, в настоящее время эти два материала по многим параметрам конкурируют лишь друг с другом, если не считать кубического карбида бора BN, технология которого находится на начальной стадии. В настоящее время и в обозримом будущем область применения высокотемпературных приборов будет оставаться ограниченной, но необходи-



мой. Отметим, что наряду с рабочим диапазоном, простирающимся в области температур до 300—500 °С, оба конкурирующих материала — алмаз и карбид кремния отличаются высокой стойкостью к воздействию ядерных излучений.

#### 14. Заключение

За последние 50 лет фундаментальные и прикладные исследования в области физики неметаллических твердых тел были отмечены успехами, хорошо известными за пределами круга специалистов. После изобретения транзистора и развития технологии кремниевых приборов в ряде параллельных направлений физики полупроводников возникло множество интересных идей и новых представлений, не приведших, однако, к влиянию на жизнь людей, сопоставимому с главным достижением — современной твердотельной электроникой. Автору представляется, что в области физики широкозонных полупроводников в ближайшем будущем откроются новые, особенно ценные для человечества пути. Это обусловлено, в первую очередь, тем, что именно эти вещества имеют свойства, позволяющие применять их как "мост" между глазом человека, настроенным природой на определенную область спектра, и управляемыми сигналами в твердотельных электронных устройствах.

Автор выражает благодарность А.Н. Георгобиани и Ю.А. Водакову за интересные замечания.

#### Список литературы

- Шокли В. *УФН* **77**, 161 (1962).
- Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. *Физика полупроводников* (М.: Наука, 1977; 2-е изд. 1990).
- Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. *Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников* (М.: Металлургия, 1984).
- Landolt-Börnstein. *Zahlenwerten und Funktionen in Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie*. Madelung O. (Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1982). (Schulz M., Weiss H. Herausgeber), Band 17, Halbleiter.
- Физика соединений  $A_2B_6$*  (Под ред. Георгобиани А.Н., Шейнкмана М.К.) (М.: Наука, 1986), с. 320.
- Антонов-Романовский В.В. *Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров* (М.: Наука, 1966), с. 324.
- Queisser H. *Kristallene Krisen* (München: Piper, 1985), S. 350.
- Лосев О.В. *Телеграфия и телефония* (18), 61 (1923); Lossev O.V. *Phil. Mag.* **7**, 1024 (1928).
- Берг А., Дин П. *Светодиоды* (Пер. под ред. Юновича А.Э.) (М.: Мир, 1979), с. 686.
- Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С. *Действие излучений на полупроводники* (М.: Наука, 1988).
- Басов Н.Г., Крохин О.Н., Попов Ю.М. *УФН* **72**, 161 (1960).
- Antoncik E. *Czech. Čas. Fis.* **7**, 651 (1957).
- Броудай И., Мерей Дж. *Физические основы микротехнологии* (Пер. под ред. Шальнова А.В.) (М.: Мир, 1985), с. 494.
- The Properties of Natural and Synthetic Diamond* (Ed. Field J.) (London, New York: Academic Press, 1992).
- Bernholz J. et al. *Proc. XX Intern. Conference on Semiconductor Physics* (Thessaloniki, Greece, 1990), v. 1, p. 332.
- Prins J. *Mater. Sci. Rep.* **7** (7—8), 271 (1992).
- Вавилов В.С. *УФН* **164** (4) (1994) (в печати).
- Van Roosbroeck W., Shockley W. *Phys. Rev.* **94**, 1558 (1954).
- Modern Problems in Condensed Matter Sciences*. V. 16 (Amsterdam: North-Holland, 1986).
- Панков Ж. *Оптические процессы в полупроводниках* (Пер. под ред. Алферова Ж.И., Вавилова В.С.) (М.: Мир, 1973).
- Галкин Г.Н. *Тр. ФИАН СССР* **127**, 3 (1981) (по материалам докторской диссертации).
- Блинов Л.М., Вавилов В.С., Галкин Г.Н. *ФТТ* **9**, 884 (1967).
- Вавилов В.С., Гиппиус А.А., Конорова Е.А. *Электронные и оптические процессы в алмазе* (М.: Наука, 1985).
- Шейнкман М.К., Корсунская Н.Е. См. [5], гл. 4.
- Beer K., Borchartd W. *Fortschr. Phys.* **7**, 184 (1953).
- Осипьян Ю.А., Савченко. См. [5], гл. 2.
- Defects in Semiconductors — 16. Proc. of the 16th Conference* (Lehighuniv. USA Trans Tech Publications, 1991).
- Сакалас А., Янушкявичус З. *Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях* (Вильнюс: Мокслас, 1988), с. 155.
- Рывкин С.М. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М.: Физматгиз, 1963).
- Гиппиус А.А. *Докторская диссертация в форме доклада* (М.: ФИАН им. П.Н. Лебедева АН СССР, 1985).
- Корбетт Дж., Бургуэн Ж. В кн. *Точечные дефекты в полупроводниках* (Под ред. Болтакса Б.И., Машовец Т.В., Орлова А.Н.) (М.: Мир, 1979).
- Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М.: Наука, 1990).
- Гиппиус А.А., Вавилов В.С. *Труды VII международной конференции "Ионная имплантация в полупроводниках"* (Вильнюс, 1983) (Вильнюс: ВГУ, 1985), с. 59.
- Зейтц Ф. В кн. *Действие излучений на полупроводники* (Под ред. Рывкина С.М.) (М.: ИЛ, 1954), с. 9.
- Емцев В.В., Машовец Т. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М.: Радио и связь, 1982).
- Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. *Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках* (М.: Наука, 1981).
- Водаков Ю.А. и др. *ФТП* **26** (11), 1857 (1992).
- Cullis A., Canham L. *Nature* **353**, 335 (1991).
- Cullis A., Canham L., Dosser O. *MRS Fall Meeting. Abstracts of Symposium AA* (Boston), p. 4.
- Качалов М.А. и др. *I Российская конференция по физике полупроводников. Тезисы докладов* (Н. Новгород, 1993), т. 2, с. 257.
- Bassons E. См. [39], с. 4.
- Petrova-Koch V. и др. См. [39], с. 6.
- Аснин В.М., Степанов В.И. См. [40], с. 253.
- Michel J., Kimmerling L. et al. См. [39], с. 7.
- Yassievich J.N. См. [40], с. 9.
- Fuchs H. См. [40], с. 12.
- Викулин И.М., Стафеев В.И. *Физика полупроводниковых приборов* (М.: Радио и связь, 1990).

**THE PECULIARITIES OF THE PHYSICS OF WIDE BAND-GAP SEMICONDUCTORS AND THE IR APPLICATIONS****V.S. Vavilov***P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 53, Leninskii Prospekt, 117924, Moscow, Russian Federation  
Tel. (095) 135-0551*

One usually regards the semiconductors, for which the bandgap exceeds  $\sim 2$  eV, as the "wide bandgap" family. These materials have different nature of chemical bonds and crystal structure. However, electronic and optical phenomena inside the family exhibit several similar qualities. Among the wide bandgap semiconductor family: diamond, silicon carbide SiC, gallium phosphide GaP, cadmium sulfide CdS and its relatives in the II—VI group seem to have a special place. With the progress of optoelectronics and other fields of practical applications, in particular high-temperature devices and detectors of high energy photons and charged particles, the interest towards wide bandgap semiconductors increases. In the present review, taking as an example a limited number of the better understood substances from the family of the wide bandgap semiconductors, the author discusses typical features of the electronic processes and structural changes initiated, first of all, by a high level of excitation of their electronic "subsystem", and by the existence of the centers of carriers' localization with deep energy levels.

Bibliography — 47 references

*Received 10 December 1993*