

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

УДК 621.382.017

ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ, ЩО ПРИВЕЛИ ДО ВІДКРИТТЯ p-n ПЕРЕХОДУ УКРАЇНСЬКИМИ УЧЕНИМИ

В. Г. Литовченко

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
e-mail: lvg@isp.kiev.ua*

ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ, ЩО ПРИВЕЛИ ДО ВІДКРИТТЯ p-n ПЕРЕХОДУ УКРАЇНСЬКИМИ УЧЕНИМИ

В. Г. Литовченко

Анотація. В.Є. Лашкарьов (1903-1973 р.р.) – видатний учений України ХХ століття в галузі фізики напівпровідників та їх прикладних проблем. Основні результати отримані в галузі досліджень поверхні методом дифракції повільних електронів, фотоелектричних властивостей об'єму та поверхні напівпровідників, з вивченням в них термоелектричних ефектів. Використовуючи явище термоелектрорушійної сили на точковому контакті метал-напівпровідник (CuO) відкрив бар'єрну структуру p-n перехід і дав фізично правильне пояснення її унікальних випрямляючих властивостей (публікація в Известиях АН СРСР, с.Физ.5, № 4-5, с. 442-446, 1941 г.). Згодом (1947 р.) саме така структура з двох суміжних точкових контактів- зондів з напівпровідником (Ge) була використана для відкриття транзисторного ефекта (1947 р., Бардин, Бреттен, Шріфер, нагороджені за це Нобелівською премією).

Структури з p-n переходом є до цього часу базовими для електронного приладобудування.

Ключові слова: напівпровідники, p-n перехід, германій, легування

SEMICONDUCTOR INVESTIGATIONS, LED TO THE p-n JUNCTION DISCOVERY BY UKRAINIAN SCIENTISTS

V. G. Lytovchenko

Abstract. V.E. Lashkarev (1903-1973) – famous scientist of Ukraine in semiconductor physics and application of it. The main achievements were obtained on the first researches of the surface by LEED (low-energy electron diffraction), the photoelectric properties of the bulk and surface of semiconductors, study of the semiconductor surface thermoelectric effects. Last, in particular, lead to discovery of the world level result: observation of the p-n junction on base of hetero structure Cu-Cu₂O-CuO (published in Izv. Acad. Sci. USSR, s.5, #4-5, pp.442-446, 1941). Structure with p-n junction till now is the base for electron device industry.

Keywords: semiconductors, p-n junction, germanium, doping

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ, КОТОРЫЕ ПРИВЕЛИ К ОТКРЫТИЮ p-n ПЕРЕХОДА УКРАИНСКИМИ УЧЕНЫМИ

В. Г. Литовченко

Аннотация. В.Е. Лашкарев (1903 - 1973 г.г.) – выдающийся ученый Украины XX века в области физики полупроводников и их прикладных проблем. Основные результаты получены в области исследований поверхности методом дифракции медленных электронов, фотоэлектрических свойств объема и поверхности полупроводников, с изучением в них термоэлектрических эффектов. Используя явление термоэлектродвижущей силы на точечном контакте металл-полупроводник (CuO) открыл барьерную структуру p-n переход и дал физически правильное объяснение ее уникальных выпрямляющих свойств (публикация в Известиях АН СССР, с.Физ.5, № 4-5, стр. 442 -446, 1941 г.). Впоследствии (1947 г.) именно такая структура из двух смежных точечных контактов-зондов с полупроводником (Ge) была использована для открытия транзисторного эффекта (1947 г., Бардин, Бреттэн, Шриффер, награждены за это Нобелевской премией).

Структуры с p-n переходом является до сих пор базовыми для электронного приборостроения.

Ключевые слова: полупроводники, p-n переход, германий, легирование

Вступ

На початку 1941 року в центральних наукових журналах СРСР (Известия АН СРСР та ЖЭТФ). В.Є. Лашкарьовим були опубліковані його оригінальні роботи з дослідження потужного запираючого шару просторового заряду, який виникав на границі між дірковою та електронною ділянками напівпровідника. Це означало відкриття *p-n* переходу, який забезпечує основний механізм роботи напівпровідникових приладів, зокрема пояснює вентильний фотоэффект (так звану вентильну фото-ерс).

Отже, *p-n* перехід було відкрито у лабораторії Київського університету, в CuO_x шарі, з використанням оригінального біелектродного термозонду.

Згодом (1947 р.) *p-n* перехід був перевідкритий на Ge (Бардином, Шоклі, Бреттенном). Він є основною структурною частиною приладів напівпровідникової електроніки й до сьогодні.

Дослідження напівпровідників під керівництвом В. Є. Лашкарьова

Ретельні дослідження напівпровідників В. Є. Лашкарьов розпочав зразу після повернення в м. Київ після заслання (1938 р., тобто, ще до війни). Тоді найбільш розповсюдженими промисловими напівпровідниковими приладами були потужні селенові випростовачі та fotocутливі мідь-оксидні та сірчаносрібні фотоелементи. Механізму випростовування однак не було остаточно встановлено, хоч було ясно, що справа йде про наявність випрямляючого бар'єру, вбудованого, в напівпровідник. Вже тоді В.Є. Лашкарьов запропонував дослідження бар'єрного шару оригінальним методом термоелектричного зонда рис. 1, 2.

Розгорнута стаття В. Є. Лашкарьова на цю тему з'явилась якраз перед самим початком війни в Известиях АН СССР, ser. Fiz., 5, № 4-5, 442-478 (1941), [1]. Йшлося про розробку методу подвійного термозонду (thermo probe), запропонованого автором та застосованого для дослідження бар'єрних шарів міднооксидних (CuOx), сірчаносрібних фотоелементів та селенових випростувачів. Ці експерименти дозволили автору довести, що бар'єрний шар існує по обидва боки поверхневого шару напівпровідника, а носії струму в них мають протилежний знак, тобто *n* (електрони) або *p* (дірки). Запропоновано

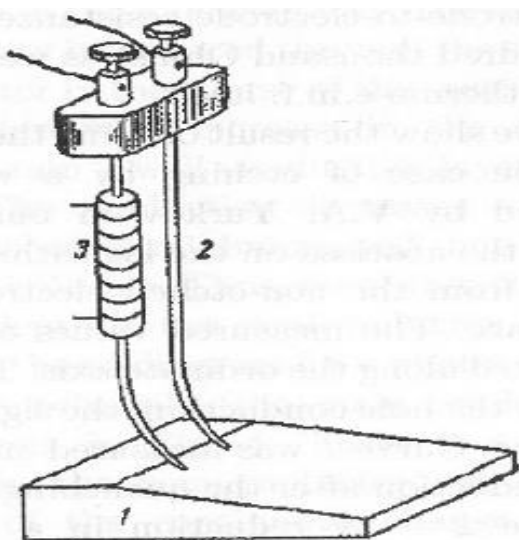


Рис. 1. Експериментальний зразок міднооксидного фотоелементу (1) з термозондом (2) та нагрівником (3).

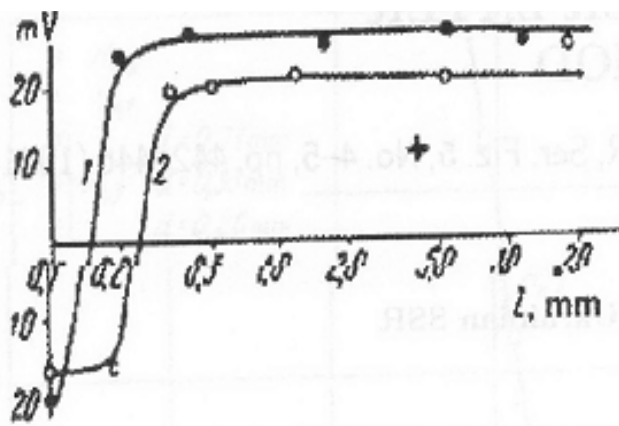


Рис. 2. Зміна величини термо-ЕРС зонду в залежності від відстані на поверхні зразка (1), отриманого після травлення в водному розчині гліцероля; (2) – в розчині $ZnSO_4$ в гліцерилі [1].

оригінальний механізм формування бар'єрного шару, а саме, наявність просторово розділених центрів з різним знаком захопленого заряду. Ці висновки демонструвались експериментами за зміною знаку термо-ЕРС при зондуванні останньої термозондом в структурі з клиноподібним по товщині профілем, Також була запропонована зонна модель з вигином зон від об'єму зразка (*p*-типу) до поверхні (*n*-типу), рис. 3. Це повністю відповідає сучасним уявленням про механізм дії напівпровідникових фотовольтаїчних приладів

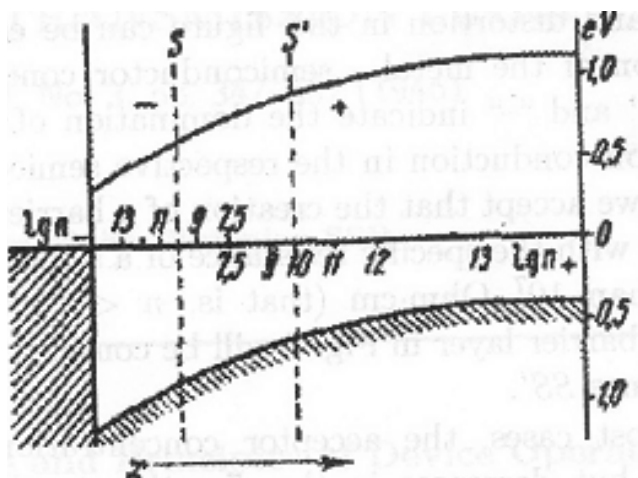


Рис. 3. Енергетична схема фотоелемента (випростувача) [1].

з р-п переходом. Зауважимо, що саме р-п бар'єрні фотоелементи забезпечують максимальні бар'єри (порівняно, наприклад, з

Шотткі контактними). Отже, В. Є. Лашкар'юв принаймні на 10-15 років випередив своїм відкриттям генеральний напрям розвитку напівпровідникової електроніки, як радіоелектроніки, так і фотоелектроніки.

Інший висновок мав принципове значення про явища термоелектрорушійних сил що виникають у напівпровідникових матеріалах. Цей ефект є набагато більшим, ніж в металах (зокрема, в силу слабкої теплопровідності та зміни електропровідності напівпровідників в широких межах). Як видно з рис.2, саме висока координатна роздільна здатність (менш 0,05 мм) дозволила В. Є. Лашкар'юву отримати координатну залежність термо-ЕРС та встановити геометричне положення і оцінити товщину р-п-переходу, що повністю узгоджувалось з його теоретичними розрахунками, виконаними на основі співвідношень рівняння Пуассона.

Згодом В. Є. Лашкар'юв створив в Університеті престижну НВЧ спецлабораторію, до якої були зараховані В. Г. Литовченко та В. І. Стріха.

Довгий час цю унікальну лабораторію очолював Віталій Ілларіонович Стріха, який сформував для неї оригінальний та перспективний напрям – фізика реальних контактів «метал – напівпровідник». Звичайно, в лабораторії були також і інші високофахові співробітники – інженери І. Самбур, І. Радзієвський, Г. Зарубін та ін. Литовченку В. Г. доручили ділянку по дослідженню електричних властивостей германієвого та кремнієвого матеріалу, з якого виготовлялись точкові НВЧ детектори. Віталію Стрісі – ділянку по вимірюванню та дослідженню параметрів цих діодів, випро-стувачів для радіолокаторів. Револьт Миколаєвич Бондаренко відповідав за технологію. Тобто НВЧ лабораторія працювала на повну потужність вже майже з самого початку її заснування передусім завдяки великому впливу В.Є. Лашкар'юва, одного з найдосвідченіших напівпровідниковців світового масштабу. Близько за півтора року, співробітниками НВЧ лабораторії Литовченком В. Г., В. І. Стріхою та В. М. Добровольським, було виконано два цикла робіт: 1) з фізики поверхні в точкових

контактах напівпровідників з металічним електродом, тобто, в НВЧ точкових діодах; та 2) з фізики легування «промислових» напівпровідників – германію та кремнію. Це були одні з перших (а деякі й перші) результати з фізики промислово важливих напівпровідників. Зокрема це стосується досліджень реальної поверхні напівпровідників – напрямку фізики твердого тіла, що тільки починав розвиватись.

На рис. 4 подана світлина засідання наукового семінару В. Є. Лашкар'юва на початку 60-х років, в якому брала участь велика кількість молодих науковців, яких активно залучав В. Є. Лашкар'юв.



Рис. 4. На засіданні наукового семінару в кабінеті В. Є.Лашкар'юва (1960 р.) (зліва направо: В. І. Ляшенко, Г. В. Лашкар'юв, І. М. Дикман, В. Г. Литовченко, М. К. Шейнкман, Г. А. Федорус, К. Д. Глінчук, Н. Б. Лук'янчикова, В. Є. Лашкар'юв).

Як уже зазначалось, дослідження В. Є. Лашкар'юва в галузі напівпровідників (термоелектричних, фотоелектричних, рентгенівських властивостей) розпочались ще в 1939-1941 роках в Інституті фізики АН України та Київському державному Університеті. Досліджувались широкозонні напівпровідники, переважно з прямозонною структурою з великим внеском йонного зв'язку (оксидні CuO , Cu_2O , ZnO , Fe_2O_3 , SeO_x , Ag_2S_3 та ін.).

Дослідження властивостей поверхні спочатку проводились переважно на плоскому контакті метал-напівпровідник В. Є. Лашкар'ювим разом з досвідченими фізиками В. І. Ляшенком, Г. А. Федорусом, а результати

були опубліковані у відомих фізичних журналах – ЖТФ; Изв. АН та ін. (1938-1941 р.р.). Вже тоді В.Є. Лашкар'єв, виконав прекрасний цикл досліджень із конденсаторної фото – ЕРС та по термо-ЕРС точкового контакту. Саме останні дослідження і привели до видатного відкриття В.Є. Лашкар'євим у 1940-му році - відкриття бар'єрної структури р-п переходу, яка складає основу сучасної напівпровідникової електроніки

Нажаль, це глобальне відкриття в зв'язку початком світової війни та з тотальною ізоляцією наших вчених, не стало гідним здобутком людства. Тому з певним запізненням зараз маємо донести до міжнародної спільноти велич досягнень української науки, інформуючи про такого рівня досягнення (як приклад – про І. Пулюя, О. Смакулу, М. Боголюбова), у міжнародних журналах (див. цитоване джерело [2]), на конференціях, семінарах тощо.

Дослідження В. Є. Лашкар'єва в післявоєнні роки було також пов'язано з прямозонними напівпровідниками, переважно – фоточутливими III-V (CdS, CdSe, CaTe, InSb та ін.), хоч за його увагою не залишилися матеріали прикладної електроніки – германій та кремній, тобто напівпровідники з валентним зв'язком та з алмазоподібною кристалічною структурою. Поштовхом до активних досліджень Ge було відкриття в США «поверхневого транзистора» (1947 р.), виготовленого на напівпровідникових структурах з плоскою, хімічно травленою поверхнею з суміжними точковими контактами. Масштабні дослідження більш хімічно стійкого напівпровідника кремнію, дали розробки планарної технології, а також створення польового транзистора на основі SiO₂-Si структури. Кремнієві транзистори вперше були запропоновані в 1957 році фірмою BELL. На цей період також припадає розгортання досліджень Ge та Si під керівництвом В. Є. Лашкар'єва в названій НВЧ спецлабораторії в Києві. Нижче наведемо декілька знакових результатів, отриманих вказаними співробітниками НВЧ лабораторії під керівництвом В. Є. Лашкар'єва [3-8]. Це стосується перших публікацій, де були досліджені властивості поверхні германію та кремнію в точко-

вому контакті, описана повільна зарядка – розрядка поверхневих станів широко вживаного точкового НВЧ діода конструкції: «бронзова голка – хімічно оброблена реальна поверхня германію». Виявлено визначальний вплив поверхневих станів на величину бар'єру та на поверхневі фотоэффекти: конденсаторну фото-ЕРС, а також на провідність тонких пластин (так званий ефект поля). Ці досліди стали базовими при формуванні загальної тематики названої спецлабораторії на всі наступні роки.

Наступний етап досліджень та цикл публікацій з співавторством В. Є. Лашкар'єва були викладені в центральних академічних фізичних журналах: ЖТФ, 1957, ФТТ, 1959, УФЖ, 1959). Отримано нові результати з легування германію мілкою донорною домішкою групи V антимоніду (Sb), та акцепторною домішкою – берилію (Be), групи II. Було показано, що досліджені добре розчинні домішки вводять мілкі рівні (центри), що першу чергу зсуває об'ємний рівень Фермі. Причому сурма не вводить додаткових рекомбінаційних центрів, а лише впливає на зростання рекомбінації через зміну заповнення зарядами вже існуючого «власного» центра, ймовірно, пов'язаного з комплексами структурних дефектів, що виникають при рості кристалу. Тоді як інша картина реалізується для берилію, додатково до цього механізму, берилій також вводить нові рекомбінаційні рівні, тому не є бажаною легуючою домішкою.

Робота, опублікована разом з В. Є. Лашкар'євим у центральному журналі в 1957 році (ЖТФ, 1957, т. 27, в.11, с.2437), мала назву: «Зависимость времени жизни сторонних носителей тока от концентрации примеси сурьмы в германии» (В. Е. Лашкар'єв, В. Г. Литовченко, И. М. Омеляновская, Р.Н. Бондаренко и В. И. Стриха). Її значення полягало в тому, що для роботи біполярних напівпровідникових приладів важливу роль відіграє така характеристика матеріалу, як час життя збуджених носіїв струму. Було відомо, що введення домішок до германію (наприклад нікелю, заліза, сурми та деяких інших), різко зменшує величину часу життя, але не була з'ясована природа цих змін. У даній роботі матеріал

вперше досліджувався в широкому діапазоні концентрацій Sb методом фото-ерс. Була ідентифікована природа зміни часу життя нерівноважних носіїв струму, а саме – зміна заповнення рекомбінаційних рівнів вихідного матеріалу.

У роботах, що були виконані невдовзі під керівництвом В. Є. Лашкарьова (УФЖ, 1959, т. 4, № 3, с. 372-375. «Властивості германію з домішкою берилію» автори В. Є. Лашкарьов, Р. М. Бондаренко, В. М. Добровольський, Г. П. Зубрін, В. Г. Литовченко, В. І. Стриха) досліджувався германій, легований елементом другої групи Періодичної таблиці Менделєєва – берилієм, який, як з'ясувалось, дає два рекомбінаційних рівня. Вирощування кристалів германію провадилося методом Чохральського. Одержані монокристали германію мали передбачений розрахунками питомий опір від 10^{-1} до 20 Ом см і провідність р-типу. З'ясувалась також аномально висока розчинність берилію, а саме, максимальна розчинність берилію при температурі затвердіння розплаву досягала 10^{19} см⁻³. Детальне дослідження германію, легovanого берилієм, було описано в роботі, опублікованій в новому на той час центральному академічному журналі Фізика Твердого Тіла (ФТТ), 1959, (збірник. ст.№ 2, с. 39-46): «Электрические и рекомбинационные свойства германия с примесью бериллия» (В. Е. Лашкарёв, Р. Н. Бондаренко, В. Н. Добровольский, Г. П. Зубрин, В. Г. Литовченко и В. И. Стриха).

Згодом, в Інституті фізики Академії наук України (1956 рік), проводилися дослідження поверхні германію та кремнію вже під безпосереднім керівництвом професора Василя Івановича Ляшенка, видатного українського фізика, заступника В. Є. Лашкарьова по відділу, але при активному і частому спілкуванні та обговоренні з В. Є. Лашкарьовим.

Згадується активна участь В. Є. Лашкарьова у обговоренні дискусійних питань, ініційованих новосибірськими фізиками (очолюваними А. В. Ржановим) про природу поверхневих фотоефектів, про вплив поверхневої області просторового заряду, про прилипання фото носіїв на поверхні напівпровідників, про особливості кінетики фотопровідності та про

природу фотovoltaїчних ефектів в умовах сильного впливу поверхні, рекомбінації на ній та про дискретний чи неперервний характер енергетичного спектру поверхневих станів і т. ін. Дискусія (що розпочалась у 1965 році на школі з фізики поверхні (Ужгородський Університет, база «Скалка»), продовжувалась декілька років, і кінець їй поклав лист В. Є. Лашкарьова до А. В. Ржанова, теж директора (Новосибірського Інституту напівпровідників) де, після детального з ним обговорення, Вадим Євгенович чітко виклав фізичну суть позиції киян на природу та відмінності поверхневих фотоефектів від об'ємних. Суть відмінності полягала у локалізації поверхневого захопленого заряду та формуванні ізольованих поверхневих бар'єрів, що відсутнє у випадку об'єму.

В листі-відповіді В. Є. Лашкарьов дипломатично написав: ми прийшли до висновку, що наші фізики правильно інтерпретують механізми досліджуваних явищ, а розходження з вами, на нашу думку, носять скоріше термінологічний характер.

Висновки

Підсумуємо описані вище матеріали з дослідження напівпровідників виконані під безпосереднім керівництвом В. Є. Лашкарьова:

1. Уперше встановлено важливий вплив поверхневих ефектів (зарядження поверхневих рівнів, наявність проміжного діелектричного шару, зміна потенціального бар'єру) на роботу точкових НВЧ діодів.

2. Отримано оригінальний результат з легування германію мілкою донорною домішкою групи V – антимонід (Sb).

Показано, що ця широко вживана домішка не є рекомбінаційною, а формує мілкі легуючі донори. Рекомбінацію забезпечує інший центр, з глибоким рівнем 0.22 eV, який в основі має структурний дефект, що завжди присутній для прийнятої технології виготовлення германію (метод Чохральського).

3. Вперше досліджено рекомбінацію сильно розчинного в германії акцепторного елемента групи II берилію (Be). Встановлено, що Be є

двозарядною домішкою, тому формує 2 рівні: мілкий $E_v = 0,07$ eV (легуючий) та глибокий $E_{VR} \sim 0,17$ eV, який є рекомбінаційним.

4. Показана надвисока ефективність легування берилієм завдяки значній його розчинності (10^{19} см⁻³). Встановлено механізм цього ефекту – малий розмір атомів Be ($r \sim 1$ Å), завдяки чому він легко вбудовується у вузли ґратки без її істотної деформації. Фізичні ефекти та об'єкти досліджень, які запропонував В. Є. Лашкар'ов, залишаються актуальними і зараз і повністю відповідають світовому рівню напівпровідникової науки.

Список використаної літератури

- [1] V.E.Lashkaryov, Investigations of a barrier layer by the thermoprobe method, *Izv.Akad.Nauk SSSR Ser. Fiz.5. No.4-5*, hh.442-446 (1941). (angles frangl. In *Ukr.J.Phys.*, 2008, v.53, p.53-56, Special issue).
- [2] V.Litovchenko, M.Strikha, *European Phys.News*, No.45/1, 2014 “100 Years of Semiconductor Science, The – Ukrainian Contributions”.
- [3] N.M. Omel'janovs'ka, V.G. Litovchenko, V.I. Striha, R.M. Bondarenko, *Dovgochasovi inercijni javishha na tochkovomu germanievomu kontakti. Naukovij shhorichnik za 1956 rik*, Vidavnictvo Kiïvs'kogo universitetu, 1957.
- [4] V.I. Striha, R.M. Bondarenko, N.M. Omel'janovs'ka, V.G. Litovchenko, «Vpliv pitomogo oporu i ob'emnogo chasu zhittja nosiïv strumu materialu na strumovu chutlivist' detektoriv santimetrovogo diapazonu», *Visnik Kiïvs'kogo Universitetu № 1*, 1958, Serija Fizika ta himija, vip.1.
- [5] V.Є. Lashkar'ov, V.G. Litovchenko, N. M. Omel'janovs'ka, R.M. Bondarenko, V.I. Striha, *Zalezhnist' chasuzhittja storonnih nosiïv strumu vid koncentracii domishki surmi v germanii*. *Visnik Kiïvs'kogo Universitetu № 1*, 1958, Serija Fizika ta himija, vip.1.
- [6] V.E. Lashkarjov, V.G. Litovchenko, N. M. Omel'janovskaja, R.N. Bondarenko, V. I. Striha, *Zavisimost' vremeni zhizni storonnih nositelej toka ot koncentracii primesi sur'mi v germanii*. *ZhTF*, 1957, t. 27, v.11. s.
- [7] V.Є. Lashkar'ov, R.M. Bondarenko, V.M. Dobrovol's'kij, G.P. Zubrin, V. G. Litovchenko, V.I. Striha, *Vlastivosti germaniju z domishkoju beriliju*. *UFZh*, 1959, t. 4, № 3, s. 372-375.
- [8] V.E. Lashkarjov, R.N. Bondarenko, V.N. Dobrovol'skij, G.P. Zubrin, V.G. Litovchenko, V.I. Striha. *Jelektricheskie i rekombinacionnye svojstva germanija s primes'ju berillija*. *FTT*, 1959, sb. statej 2, s. 39-46.

Стаття надійшла до редакції
18.08.2015 р.