

значно объединяют весь кристалл в единое целое, в квантовую систему, условно характеризующуюся некой *зонной диаграммой*, т.е. набором энергетических уровней, на которых могут располагаться валентные электроны, строго по два на каждом уровне (рис.2). Изменениям состояния

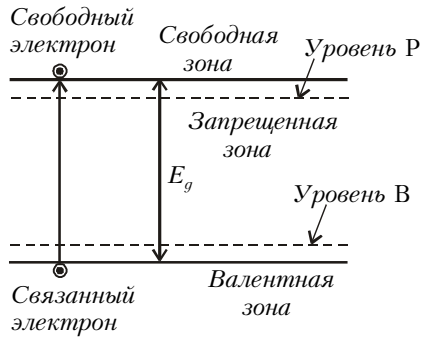


Рис.2

электрона соответствуют его переходы с одного уровня зонной диаграммы на какой-то другой. Квантовый характер процессов проявляется в том, что при этих переходах энергия электрона меняется скачкообразно, и только если «скачки» очень маленькие, кажется, что она изменяется плавно. Электроны, связанные с атомами, на зонной диаграмме заполняют все уровни валентной зоны, поэтому изменение состояния системы, т.е. кристалла, невозможно. Но если приложить значительное усилие, то валентная связь разрывается и пара электронов обретает возможность свободно перемещаться по кристаллу – при приложении электрического поля движение таких свободных электронов образует ток. На языке зонной диаграммы разрыв связи проявляется в том, что при поглощении кристаллом порции энергии $\Delta E \geq E_g$ электрон из валентной зоны переходит в свободную, где имеется множество незанятых близкорасположенных энергетических уровней. (Заметим, что «скачки» электрона в «пространстве энергий» не сопровождаются скольконибудь заметным изменением его положения в реальном пространстве.)

Параметр E_g , называемый *шириной запрещенной зоны*, является важнейшей характеристикой кристалла: когда $E_g \leq 0$, 1 эВ, вещество ведет себя как проводник (металл), а при $E_g \geq 3,5$ эВ – как изолятор. В промежуточных случаях мы имеем дело с полупроводником – таков и кремний с энергией $E_g \approx 1,1$ эВ. Если в

кристалл внедрить немного инородных атомов (это обеспечивается легированием расплава при выращивании слитка), его механические свойства заметно не изменяются, однако зонная диаграмма ревностно отслеживает тончайшие нюансы. Если атом примеси пятивалентный (фосфор Р, например), то одна из его валентных связей не заполняется четырехвалентными соседями и свободный электрон образуется очень легко – на зонной диаграмме это проявляется в появлении энергетического уровня вблизи свободной зоны. Аналогично этому, атом трехвалентной примеси (бор В, например) образует уровень вблизи валентной зоны – легко «впрыгивающие» на него валентные электроны создают иллюзию реального появления свободного положительного заряда, называемого *дыркой*.

Порция энергии ΔE , передаваемая кристаллу для заброса электрона с нижнего уровня на верхний, обычно отбирается от электрического поля. А при обратном переходе электрона точно такая же порция энергии выделяется в виде кванта излучения (фотона), длина волны которого определяется простым соотношением: $\lambda(\text{нм}) = 1240/\Delta E$ (эВ). Так, для испускания «темно-красного» фотона ($\lambda = 700$ нм) необходимо, чтобы электрон совершил переход между уровнями с $\Delta E = 1,8$ эВ, а для генерации «синего»² фотона, на другом краю видимого спектра ($\lambda = 480$ нм), – с $\Delta E = 2,6$ эВ. Как видим, кремний с его наибольшим возможным значением $\Delta E = E_g = 1,1$ эВ ни одному из этих требований не удовлетворяет, потому-то и нет кремниевых светодиодов. Надо еще добавить, что не всякий переход электронов возможен – для каждого полупроводника действует свой набор «правил запрета». Например, в кремнии переход «вниз» через всю запрещенную зону происходит не прямо, а многоступенчато, с выделением нескольких порций энергии, которые лишь в сумме дают E_g .

Рассмотренные понятия – ширина запрещенной зоны, положение уровней примесных атомов, разрешенные и запрещенные электронные переходы – есть некие константы, ко-

² Вообще-то на коротковолновом краю видимого спектра находится фиолетовый свет, но он практически почти не используется.

торые определяются природой вещества, а хочешь что-то изменить – подбирай другой полупроводник. Но физика не была бы физикой, если бы периодически не опрокидывала собственные «незыблемые» представления. Сказанное выше справедливо, пока кристалл безграничен, но атомам, расположенным на поверхности, нечем «насытить» одну из валентных связей (например, нет «соседа» слева, как на рисунке 1). В структуре зонной диаграммы появляются уровни «поверхностных состояний», подобные примесным уровням в объеме.

И это не все. При малых размерах кристалла внутри него возникают значительные механические напряжения – механизм здесь тот же, что и при сжатии капли жидкости силами поверхностного натяжения. Чем меньше кристалл, тем сильнее он сжат, а сжатие, как давно установлено, вызывает изменение величины E_g , а нередко и трансформацию «правил запрета». Таким образом, уменьшая размеры кристалла, можно воздействовать на его «святая святых» – зонную диаграмму. Это – *квантово-размерный эффект*.

А при каких размерах можно считать кристалл «маленьким»? Представим для простоты кремниевый кубик, вдоль ребра которого располагается 100 атомов. Тогда доля поверхностных атомов (60000 шт.) от их количества во всем объеме (1000000 шт.) составит всего 6%, и вряд ли при этом квантово-размерные эффекты могут проявиться в полной мере. Но при 10 атомах на ребро доля поверхностных атомов составит 60%, и ситуация изменится на прямо противоположную. Поперечник этого кубика близок к 5 нм – так родился термин «нанокристалл». Похоже, что нанокристаллы образуются в так называемом пористом кремнии, когда в результате специальной электрохимической обработки пластины создается текстура из тончайших кремниевых волосков, подобная сладкой вате. Во всяком случае, свечение таких структур наблюдалось, так что можно начинать фантазировать о микросхемах, сочетающих электрические и световые связи, надежные и безынерционные. Обретут ли нанокристаллы воспроизводимую технологию, встроится ли этот проект в традиционную микроэлектронику? Очень большой вопрос...