

Основные российские достижения в области полупроводниковых источников света

О. И. Рабинович*

*НИТУ Московский институт стали и сплавов. Институт наноматериалов и новых технологий
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 4
(Статья поступила 20.09.2013; Подписана в печать 04.04.2014)*

В работе дан обзор основных пионерских открытий советских и российских учёных в области исследования полупроводниковых материалов и приборов на их основе.

PACS: 85.60.Jb, 71.20.Mq, 73.61.Ey УДК: 538.911
Ключевые слова: светодиод, полупроводники, GaN.

ВВЕДЕНИЕ

В мае 2013 года научный мир отметил 90-летний юбилей опубликования первых работ уникального российского учёного Олег Владимировича Лосева о полупроводниковых источниках света.

Работы О. В. Лосева были сделаны задолго до открытия светодиодов видимого света на основе полупроводников типа АПВВ Ником Холоньяком в США, 50-летие которого также отмечается в этом году. Внимание к этим юбилейным датам обусловлено тем, что светодиоды в наши годы становятся основой освещения будущего [1, 2].

В 1921 году эксперименты О. В. Лосева в радиотехническом научно-исследовательском и производственном институте — Нижегородской радиолaborатории Наркомата почт и телеграфа — увенчались первым успехом: он использовал цинкит и угольный волосок от старой лампы накаливания, начал испытывать детектор и добился чёткого приёма сигнала. Это стало первым гетеродинным приёмом сигнала на основе полупроводникового прибора. Полученный эффект, по существу, являлся прообразом транзисторного эффекта. Приёмник О. В. Лосева получил название «Кристадин», что означало «кристаллический гетеродин» — «детектор-усилитель» [1].

При изучении различных типов детекторов Лосев установил новое явление — появление свечения в точке контакта острья с металлом. Оно наблюдалось не у всех образцов и было относительно слабым, хотя некоторые типы кристаллов карборунда (SiC) резко выделялись — они светились. Светилась и поверхность и даже вся толщина образца, прилегавшая к острью. Свечение было «холодное» и «безынерционное» [2, 3].

Олег Владимирович после своих экспериментов выделил два вида эффекта: Свечение I (будущая электролюминесценция) и Свечение II. Свечение I отличалось большой сосредоточенностью около точки контакта и зеленовато-голубым цветом свечения, а Свечение II проявлялось и в других точках детектора расплывчато по очертаниям. Отличительной чертой



Рис. 1: Олег Владимирович Лосев



Рис. 2: Изобретение О. В. Лосева «Кристадин»

*E-mail: rabinwork@mail.ru

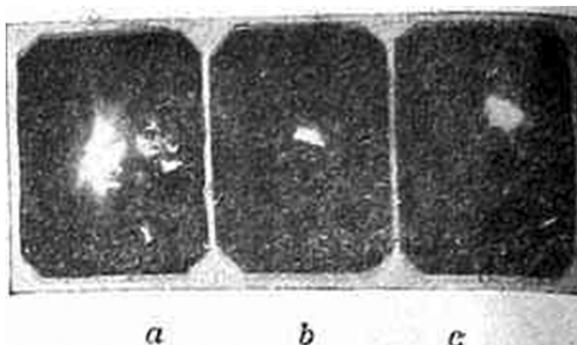
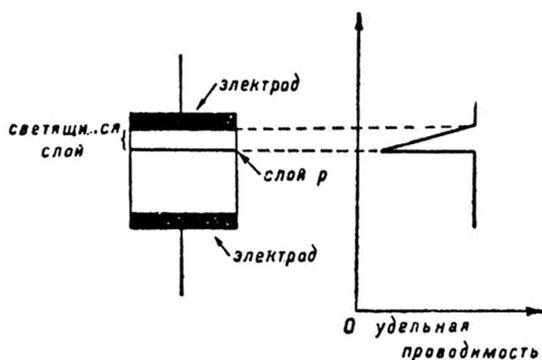


Рис. 3: Фото свечения карборунда при разном напряжении и типах свечения по О. В. Лосеву

исследований Лосева по отношению к заметке Хенри Раунда [4], в которой тот просто упомянул данный эффект, является то, что он исследовал физическую природу явления и дал своё объяснение: «Вероятнее всего, что кристалл светится от электронной бомбардировки...». В дальнейшем при углублённых исследованиях О. В. Лосев обнаруживает активные слои двух типов (р- и п-типов проводимости) [5].

В другой своей публикации О. В. Лосев так описывал наблюдения: «Было замечено невооружённым глазом довольно сильное зеленоватое свечение контакта (+) карборунд – (-) стальная проволочка при постоянном токе через него. Свечение карборундового контакта наблюдать легко вследствие прозрачности, но этот контакт почти не генерирует, несмотря на возникающий в нем электронный разряд. Были проведены исследования свечения с цинковым контактом во время генерации. Также было замечено свечение, но при токах в 5 раз больших, чем при карборундовом контакте.» [6, 7].



При { (-) верхний электрод } свечение II
 { (+) карборунд }
 При { (+) верхний электрод } ,аналог свечения I
 { (-) карборунд }

Рис. 4: Чертёж для объяснения эффекта свечения

Сегодня это может быть просто объяснено, потому что мы знаем, что ионизация и инжекция неоснов-

ных носителей заряда приводят к свечению из твердотельного материала. Лосев был первым, кто тщательно изучил этот эффект, названный потом «электролюминесценцией». О. В. Лосев открыл не только инжекционную электролюминесценцию (Свечение II в его терминах), которая в настоящее время лежит в основе современных светодиодов и полупроводниковых лазеров, но и явление предпробойной электролюминесценции (Свечение I), которое также широко применяется при создании новых электролюминесцентных дисплеев. О. В. Лосев назвал возможный прибор «безынертным источником света» и получил патент на «световое реле» «для быстрой телеграфной и телефонной связи, для передачи изображений на расстоянии». Это, по существу, было предтечей современной оптоэлектроники [8–10].



Рис. 5: Патент на изобретение О. В. Лосева к безынерционному световому устройству

Результаты исследований вновь появляются и заинтересовывают учёных примерно через 20 лет — в США эти явления были переткрыты Жоржем Дестрио, но, правда, на основе исследований кристаллофосфорных материалов, причем сам ученый всегда отдавал приоритет открытия Лосеву и назвал этот эффект «свечение Лосева — Losev light», на что указал в своём обзоре Игон Лёбнер [11]. Причем будучи научным атташе посольства США в СССР в 70-е годы И. Лёбнер провел огромную работу по анализу исторических данных, для чего даже делал запросы в МГУ имени М. В. Ломоносова профессорам Виктору Сергеевичу Вавилову и Борису Андреевичу Остороумову из Государственного физико-технического рентгеновского

института (г. Ленинград).

Первую современную интерпретацию излучения света от p - n -перехода предложил Курт Леховек с соавторами из компании Signal Corps Engineering Laboratories в 1951 г. Эти учёные развили научные положения, выдвинутые О. В. Лосевым, но на другом уровне понимания физических процессов и имеющихся данных. Они утверждали, что люминесценция является следствием инжекции неосновных носителей заряда при подаче прямого напряжения.

Следующим знаменательным этапом стало выращивание монокристалла GaAs Хенри Велкером с соавторами и демонстрация его ими в 1952 г. В 1952–1953 гг. Хенрих Велькер опубликовал фундаментальную статью [12, 13], в которой обосновывалась возможность создания целого класса искусственных полупроводников на любой вкус, соединяя парами специально подобранные металлы, образующие интерметаллические соединения. Но в то же время наши соотечественники Нина Александровна Горюнова и Анатолий Робертович Регель уже высказали соображения о полупроводниковой природе некоторых «интерметаллов». Отталкиваясь от химических представлений об изоморфизме, кристаллохимических группах, видах валентной связи, они, пока еще интуитивно, перебрасывали мостик к электрофизическим свойствам синтезируемых веществ. Тогда же на двух составах это было подтверждено экспериментально [14, 15]. Вообще и Нина Александровна и Анатолий Робертович принадлежали к ярчайшим представителям военного поколения, закаленного в трудностях, целеустремленного и волевого.



Рис. 6: Нина Александровна Горюнова

Их энергия, оптимизм, профессионализм, весь облик притягательны, они щедрны в раздаривании идей — «школа Горюновой» в основном распространяется на многие научные центры страны, с ней стремятся познакомиться знаменитая Генриетта Родо из Франции, английский профессор Кирилл Хилсум. В 1968 г. появляется ее итоговая монография, где сделана попытка предложить периодическую систему полупроводниковых соединений [16].



Рис. 7: Анатолий Робертович Регель

Новый этап развития полупроводниковых источников света наступил, когда были открыты полупроводниковые многокомпонентные соединения типа AIII BV.

В 1950 г. на Совещании по свойствам полупроводников в Киеве А. Р. Регель с сотрудниками изложили на примере антимонида индия экспериментальные доказательства, подтверждающие правильность гипотезы Н. А. Горюновой о полупроводниковом характере свойств соединений группы AIII BV. Обобщая результаты исследований широкого круга веществ с различными кристаллохимическими характеристиками, Абрам Федорович Иоффе в 1947 г. высказал гипотезу о том, что параметры вещества, характеризующего полупроводниковые свойства — эффективная масса носителей заряда, ширина запрещенной зоны и т.д. — определяются ближним порядком, а именно природой химической связи атомов вещества, координационным числом, величиной межатомных расстояний.

Дальнейший порядок — основа зонной теории полупроводников — определяет условия движения свободных носителей заряда в твердых и жидких телах. Экспериментальную проверку и подтверждение этой гипотезы А. Р. Регель получил при исследовании электрических свойств расплавов различных полупроводниковых материалов. Развитие этих исследований в последующие годы дало возможность не только сформулировать закономерности для электрических свойств вещества в зависимости от их состава, структуры, типа химической связи при переходе через точку плавления, но и исследовать процессы, разыгравшиеся на границе жидкой и твердой фаз, а также явления аморфных полупроводниковых пленках, более того физиче-



Рис. 8: Абрам Федорович Иоффе



Рис. 9: Жорес Иванович Алфёров

ские представления нашли приложение в полупроводниковом приборостроении.

Сегодня в исторической ретроспективе, очищенной, насколько возможно, от политических наслоений, видно, что работы Г. Велькера и Н. А. Горюновой в их совместном прочтении дали науке совокупность определяющих физических и химических представлений об интерметаллических полупроводниках — в этом суть их общего приоритета.

И нельзя забыть одну из пионерских работ по исследованию кристаллической структуры GaN — работа Германа Степановича Жданова [16].

В 60-х годах Ж. И. Алфёров с коллегами, изучая фазовые диаграммы и кинетику роста многокомпонентных гетероструктур AlGaAs, смогли вырастить первую решеточно-согласованную структуру, но одновременно с ними группы Х. Руппрехта и Дж. Вудолома также опубликовали схожие результаты.

В 1966 г. Ж. И. Алфёровым с коллегами впервые была обнаружена эффективная излучательная рекомбинация в *p-n*-переходах четырёхкомпонентных твёрдых растворов арсенида фосфида галлия индия и показано, что ее квантовый выход, по крайней мере не ниже, чем в арсениде галлия. В 1970 г. Ж. И. Алфёров с соавторами предложил использовать четырёхкомпонентные соединения для получения гетеропереходов. Их преимущество — возможность изменять параметр решетки при постоянной ширине запрещённой зоны, изменять ширину запрещённой зоны при неизменном параметре решетки или оба эти параметра изменять одновременно.

Одновременно с этими достижениями Николаем Голоньяком (Nick Holonyak) был продемонстрирован первый светодиод на основе GaAsP.

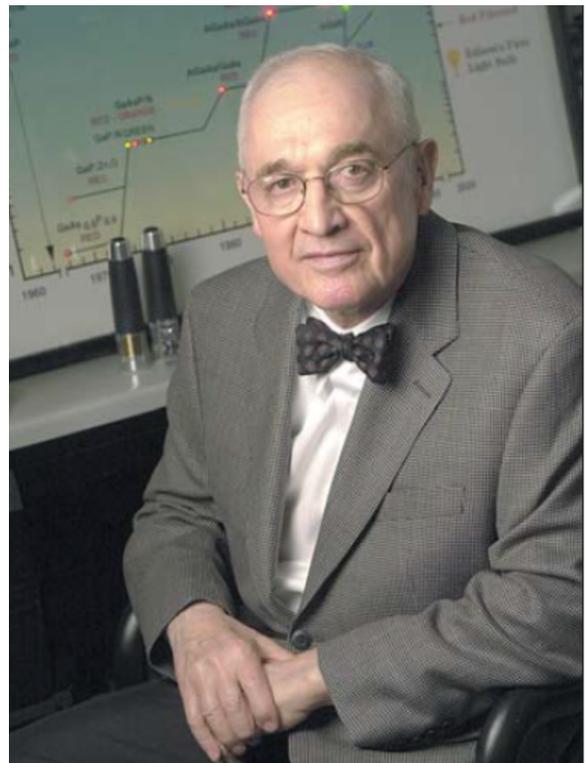


Рис. 10: Николай Голоньяк (Nick Holonyak)

В 1970 году успехом увенчались поиски метода выращивания кристаллов SiC лабораторией Юрия Водакова в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе, а несколькими годами позже еще одну ростовую технологию создала группа ученых Ленинградского электротехнического института (ЛЭТИ),

которой руководил профессор Юрий Таиров. Успехи в создании и опытном производстве синих светодиодов на основе SiC в НИИ «Сапфир» в 60-е гг., в которых принимал участие и Валерий Петрович Сушков, были опубликованы и запатентованы; патенты были куплены в США. Но стало ясно, что SiC — непрямозонный полупроводник, в котором относительно мала вероятность излучательной рекомбинации. Промышленное освоение метода началось в 1982 г. — ленинградскую технологию внедрили на Подольском химико-металлургическом заводе. На эксперимент с новым материалом директором завода Анатолий Дроздов пошел на свой страх и риск, интуитивно чувствуя, что у карбида кремния большое будущее. Отработка технологии успешно велась в течение пяти лет. Фактически уже в середине 1980-х, значительно раньше западных конкурентов, СССР мог начать серийный выпуск этого материала. Однако в 1987 г. промышленное развитие технологии неожиданно оборвалось [17].

В конце 70-х Валерий Петрович Сушков (НИИ «Сапфир»), Владимир Семенович Абрамов и Олег Николаевич Ермаков получили патент на способ создания белого свечения светодиодов из GaN с покрытием их люминофором. Целью изобретения было создание многоцветного источника света с перекрестной коммутацией и увеличение числа излучающих элементов. Поставленная цель была достигнута таким образом: после операции нанесения металлических контактов в одном из направлений проводили разделение *np*-переходов, например, путем вытравливания полосок в GaN до Al_2O_3 , а в перпендикулярном направлении соединение *np*-переходов осуществляли после нанесения с обратной стороны подложки против отдельных *np*-переходов стоксовского люминофора для преобразования синего и ультрафиолетового излучения в более длинноволновое видимое излучение, в частности, белого свечения [18].

А за десятилетие до этого момента по предложению Виктора Сергеевича Вавилова аспирантке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Л.А. Ангеловой были поручены исследования фосфида галлия, первые образцы которого были переданы на кафедру из лаборатории Н.А. Горюновой в ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Этот полупроводник привлек внимание многих лабораторий мира в связи с его интенсивной видимой люминесценцией и возможными применениями в источниках излучения. Металлургия GaP разрабатывалась в ГИРЕДМЕТ в лаборатории Александра Яковлевича Нашельского, с которой были установлены научные контакты. В первых опытах по фотолюминесценции GaP при гелиевых температурах наблюдались серии ярких зеленых линий, которые были ранее обнаружены в работах Евгения Фёдоровича Гросса в Ленинграде. Подробный цикл исследований примеси азота в GaP и твердых растворах продолжался на кафедре много лет как в связи с разнообразием спектров этой примеси — модельной для изоэлектронных ловушек-активаторов люминесценции, так и с раз-



Рис. 11: Валерий Петрович Сушков



Рис. 12: Виктор Сергеевич Вавилов

работкой и применением GaP в зеленых светодиодах. Весьма интересными для понимания процессов рекомбинации были исследования спектров излучения донорно-акцепторных пар. Фосфид галлия стал модельным непрямозонным полупроводником. Обзор оптических свойств и люминесценции GaP, написан-

ный Александром Эммануиловичем Юновичем, вошел в книгу по излучательной рекомбинации в полупроводниках, был переведен на немецкий и польский языки.

Одновременно проводились исследования излучательной рекомбинации в других полупроводниках группы АІІІВV. Был сделан цикл работ по туннельной излучательной рекомбинации в прямозонных полупроводниках — арсениде и антимониде галлия, фосфиде индия. Этот эффект — излучательный аналог эффекта Франца–Келдыша — оказался важным для понимания характеристик сильно легированных р-п-переходов.

Справедливости ради здесь следует упомянуть о работах Геннадия Васильевича Сапарина и Михаила Васильевича Чукичева, выполненных в 1981–1982 гг. Эти учёные обнаружили люминесценцию плёнок GaN под действием электронного пучка, но тогда они не смогли объяснить причину появления яркого свечения.



Рис. 13: Геннадий Васильевич Сапарин

Исследования люминесценции GaN в МГУ им. М. В. Ломоносова Г. В. Сапарина и М. В. Чукичева показали возможность активации акцепторов (Zn) облучением сфокусированным электронным пучком. Было замечено, что при облучении локально увеличивается температура до 400 °С, и это способствует активации акцепторов [19].

Сейчас мы с уверенностью можем констатировать, что как в развитии исторических процессов, так и в развитии научных исследований прослеживается

«принцип спирали». Как многие важные открытия, эффекты свечения, описанные Олегом Владимировичем, значительно опередили научные задачи и потребности того исторического периода развития промышленности. Но серьёзный научный потенциал оказался столь значительным и существенным, что через 30 лет на новом витке развития электроники он стал базисом для новой научной парадигмы.

Славное двадцатилетие 1950–1970 гг. стало решающим периодом в истории оптоэлектроники и ее основы — лазеров и светодиодов. Ученые двух великих стран — США и СССР — фактически общими усилиями совершили колоссальный прорыв, который привел (совместно с транзисторной микроэлектроникой) к рождению новой электроники, кардинально изменившей нашу жизнь к концу XX века. И по большому счету ни идеологическое противостояние наших стран, ни железный занавес, ни режим секретности препятствием не стали — решающими факторами оказались лишь желание и воля.

Но и сейчас, на современном этапе исследований в России, есть множество научных школ, продолжающих славные традиции прошлых лет. Школа Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе проводит огромный объём исследований структур при росте и после при влиянии различных факторов. Многие физические явления стали более понятны в результате этих исследований. Научная школа физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова также идёт в ногу со временем и представляет интересные исследования электрических и оптических свойств многокомпонентных наногетероструктур. Ещё одной из московских научных школ, которые вносят свой вклад в исследование полупроводниковых соединений типа АІІІВV — школа Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали сплавов». В нем на рубеже 20-го и 21-го веков были проведены теоретические исследования по определению оптимальных параметров строения многокомпонентных наногетероструктур и причин деградации характеристик светодиодов.

Накопленный опыт и материал результатов проведённых исследований внес серьёзный вклад в более детальное понимание процессов, происходящих в полупроводниковых многокомпонентных наногетероструктурах.

Автор выражает благодарность профессору А. Э. Юновичу.

- [1] Лосев О. Телеграфия и телефония без проводов. № 14. С. 374. (1922).
 [2] Лосев О. Телеграфия и телефония без проводов. № 18. С. 45. (1923).
 [3] Лосев О. Телеграфия и телефония без проводов. № 20.

- С 326. (1923).
 [4] Round H. J. Electrical World. **49**. P. 309 (1907).
 [5] Лосев О. В. ЖТФ. № 1. С. 718. (1931).
 [6] Лосев О. Телеграфия и телефония без проводов. № 18. С. 42. (1922).

- [7] Лосев О. Телеграфия и телефония без проводов. № 26. С. 404. (1924).
- [8] Losev O. V. Phil. Mag. № 6. P. 1024. (1928).
- [9] Лосев О. Вестник электротехники. № 8. С. 247. (1931).
- [10] Лосев О. В. Патент на изобретение № 12 191, заявлен 27.02.1927.
- [11] Loebner E. E. IEEE Trans. on Elect. Dev. **ED-23**. P. 675. (1976).
- [12] Welker H. Z. Naturforschg. **7a**. P. 744. (1952); **8a**. P. 248. (1953).
- [13] Welker H. J. IEEE Trans. on Elect. Dev. **ED-23**. P. 664. (1976).
- [14] Носов Ю. П. Вопросы истории естествознания и техники. № 4. С. 56 (2006).
- [15] Горюнова Н.А., Обухов А.П., Мокровский Н.П., Регель А.Р., Блум А. ЖТФ. **XXI**, Вып. 2. С. 231. (1951).
- [16] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. (М.: Сов. Радио, 1968).
- [17] Лирман Г.В., Жданов Г.С. ЖЭТФ. **6**, вып. 10. С. 1201. (1936).
- [18] Рубан О. Эксперт. № 45. С. 56. (2012).
- [19] Сушков В.П., Абрамов В.С., Ермаков О.Н. Авторское свидетельство. № 635813. Москва. (1978).
- [20] Сапарин Г.В., Чукичев М.В. Бюлл. МГУ. Сер. 3 «Физика и Астрономия». **24**. № 3 (1983); **25**. № 3. (1984).

Some russian scientific achievements in optoelectronics

O. I. Rabinovich

*NIST Moscow Institute of Steel and Alloys. Department of Nanotechnology and new materials
Leninskiy pr. 4, Moscow, 119991, Russia
E-mail: rabinwork@mail.ru*

Review of Russian scientific achievements in developing optoelectronic devices over more than 100 years is presented.

PACS: 85.60.Jb, 71.20.Mq, 73.61.Ey.

Keywords: LED, Semiconductors, GaN.

Received 20.09.2013.

Сведения об авторах

Рабинович Олег Игоревич — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры технологии материалов электроники; тел.: (499) 236-03-04, e-mail: rabinwork@mail.ru.