



СВЕРХПРОВОДЯЩИЙ ИОННЫЙ КРИСТАЛЛ

В. Иоффе

Возможно ли это?

В статье рассматривается актуальная проблема получения сверхпроводящих ионных кристаллов. Несмотря на явно недостаточную проработку задачи, мы сочли возможным опубликовать данную работу, поскольку достижение ионной высокотемпературной сверхпроводимости будет иметь поистине революционное значение для многих областей электроники и электротехники. Ждем отзывов специалистов, занимающихся данной проблемой.

Кристаллы, образованные из положительных и отрицательных ионов (ионные кристаллы), широко известны. Как правило, это диэлектрики, так как в них нет свободных электронов: все электронные состояния в валентной зоне кристаллов заполнены [1]. Однако можно создать ионные кристаллы с ионной проводимостью, а возможно, и с ионной сверхпроводимостью при достаточно высоких температурах.

Для определенности рассмотрим ионные кристаллы LiF, LiCl, LiBr, LiI со структурой кристаллической решетки типа NaCl. Очевидно, что распределение ионов Li в кристаллической решетке ионных кристаллов подчиняется уравнению Шредингера, которое обладает трансляционной симметрией. Поскольку масса иона лития меньше массы иона галогена, для его волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ в кристалле можно записать:

$$\begin{aligned} H\psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}), \\ H &= \hbar^2/2m \cdot \Delta + U(\mathbf{r}); U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{n}), \end{aligned} \quad (1)$$

где \mathbf{n} — вектор трансляции, $\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, n_1, n_2, n_3 — произвольные целые числа, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — периоды идентичности решетки по трем произвольным направлениям, m — масса иона лития, $U(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия иона в кристалле.

Данное уравнение отличается от известного соотношения для распределения электронов в кристаллах [2] только значением m (масса иона вместо массы электрона). Опираясь на хорошо известный анализ таких уравнений, можно заключить, что энергия ионов в ионных кристаллах является функцией волнового вектора \mathbf{k} . Причем уравнение Шредингера для ионов разрешимо только в определенных диапазонах энергий — возникают ионные зоны энергий. В обычных ионных кристаллах LiF, LiCl, LiBr, LiI ионная проводимость отсутствует. На языке зонной теории (по аналогии с электронными зонами) это означает, что все состояния в нижней (валентной) ионной зоне заняты, а состояния до следующей пустой ионной зоны велико. В соответствии с принципом Паули в такой зоне невозможно перераспределение ионов по энергиям и импульсам, поскольку ион не может перейти в квантовое состояние, занятое другим ионом. Однако принцип Паули применим только к фермионам (частицам с полуполым спином). Если же спин иона — целый, при приложении внешнего электрического поля происходит перераспределение ионов по энергиям и в полностью заполненной валентной зоне — т.е. возможна ионная проводи-

мость. Ион является бозе-частицей (частицей с целым спином) в том случае, когда в его состав входит четное число электронов, протонов и нейтронов. В противном случае он проявляет себя как фермион [3].

Следовательно, ионный кристалл, состоящий из положительных и отрицательных ионов с четным числом электронов, протонов и нейтронов в их составе, обладает ионной проводимостью. Как правило, природные ионные кристаллы образованы фермионами. Однако ион изотопа лития Li_6^+ — бозон (в его состав входит три протона, три нейтрона и два электрона) в отличие от более распространенного в природе иона Li_7^+ — фермиона (три протона, четыре нейтрона и два электрона). Значит, кристаллы, образованные из соединений изотопа лития (Li_6) с галогенами, должны обладать ионной проводимостью.

Приведенные рассуждения дают основание говорить о ионной проводимости в любых других ионных кристаллах, которые содержат ионы с четным числом электронов, протонов и нейтронов. Если массы положительных и отрицательных ионов соизмеримы, масса ионов (положительных или отрицательных) с целым спином заменяется приведенной массой, после чего вид уравнения Шредингера для кристалла совпадает с (1).

Оценим возможные характеристики ионных кристаллов LiF, LiCl, LiBr, LiI на основе Li_6 в приближении сильной связи (анализ совпадает с аналогичным расчетом для электронов [2]). Пусть гамильтониан иона лития в молекуле “литий-галоген” $H_i = \hbar^2/2m\Delta + U_i(\mathbf{r})$. За нулевое приближение примем линейную комбинацию собственных функций этого гамильтониана ($H_i \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r})$), удовлетворяющую теореме Блоха (т.е. амплитуда волновой функции должна обладать периодичностью решетки),

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{l}),$$

где $\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{l})$ — собственная волновая функция оператора H_i для иона лития в кристаллической решетке, у которой в узле \mathbf{l} находится отрицательный ион.

Пусть $U_k(\mathbf{r}) - U_i(\mathbf{r})$ — отличие потенциала в кристалле от молекулярного потенциала. Тогда энергия иона в кристалле в первом приближении:

$$\begin{aligned} E_k &= E_i - \int E(\mathbf{l}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} d\mathbf{l}, \\ E(\mathbf{l}) &= -\int \psi_i^*(\mathbf{r} + \mathbf{l}) \{U_k(\mathbf{r}) - U_i(\mathbf{r})\} \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Интегрирование ведется по объему кристалла.

Для простой кубической решетки типа NaCl, учитывая только взаимодействие соседей, получим:

$$E_k = E_i - E(0) + 2E(100) \cdot (\cos ak_1 + \cos ak_2 + \cos ak_3),$$

$$E(0) = -\int \psi_i^*(r) \{U_k(r) - U_i(r)\} \psi_i(r) dr,$$

$$E(100) = -\int \psi_i^*(r+a) \{U_k(r) - U_i(r)\} \psi_i(r) dr ;$$

где k_1, k_2, k_3 — проекции волнового вектора на различные кристаллографические направления (оси X, Y, Z), a — постоянная решетки.

Для нахождения эффективной массы иона Li^+ в кристалле воспользуемся хорошо известным в приближении сильной связи соотношением для решетки типа NaCl:

$$m^* = \hbar^2 / (2E(100) \cdot a^2). \quad (2)$$

В первом приближении в качестве молекулярного потенциала примем потенциал водородоподобного атома. Потенциал минимален, когда расстояние между ионами равно расстоянию между Li^+ и ионом галагена в кристаллической решетке (рис.1):

$$U_i(r) = -e^2 / (4\pi\epsilon_0 r) + \hbar^2 / 2mL(L+1) / r^2. \quad (3)$$

Здесь ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, e — элементарный заряд, m — масса иона лития, L — целая часть числа L_1 , определяемого из уравнения

$$dU_i/dr = e^2 / (4\pi\epsilon_0 r^2) - 2\hbar^2 / 2mL_1(L_1+1) / r^3 = 0, r = a/2.$$

Воспользовавшись стандартной процедурой разделения переменных при решении уравнения Шредингера с потенциалом в форме (3) [4], получим выражение для волновой функции иона лития в молекуле:

$$\Psi_i(r) = \Psi_i(r, \theta, \varphi) = \Psi_{n,l,m} = R_{n+l,l+l}(r) Y_{m,l}(\theta, \varphi),$$

где r, θ, φ — сферические координаты, n, l, m — главное, орбитальное, магнитное квантовые числа; $R_{n+l,l+l}(r)$ и $Y_{m,l}(\theta, \varphi)$ — радиальная и угловая часть волновой функции.

При $l = n-1$ для радиальной части волновой функции применимо известное аналитическое выражение

$$R_{n+l,l+l}(r) = const \cdot e^{-\rho/2} \cdot \rho^{n+l-1},$$

где $\rho = 2r / ((L+n)a_0)$, $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2$. В основном состоянии $Y_{m,l}(\theta, \varphi) = (4\pi)^{1/2}$, $\Psi_i(r, \theta, \varphi) = const \cdot e^{-\rho/2} \cdot \rho^{L-1}$, ($n=1, l=0, m=0$). $const$ выбирается из условия нормировки $const = 1 / ((2L)!)^{1/2}$.

На рис.2 показан вид квадрата волновой функции на интервале между ионами для молекулы и кристалла LiI (при $k=0$). Поскольку молекулярная волновая функция имеет резкий максимум при $r=a/2$, для $E(0)$ и $E(100)$ можно записать:

$$E(0) \approx -\{U_k(a/2) - U_i(a/2)\} \int \psi_i^*(r) \psi_i(r) dr = U_k(a/2) - U_i(a/2) \quad (4)$$

$$E(100) \approx -\int \psi_i^*(r+a) \{U_k(a/2) - U_i(a/2)\} \psi_i(r) dr \quad (5)$$

$$U_k(a/2) = \sum_i (\pm) (-e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_i) + 6\hbar^2 / 2mL(L+1) / (a/2)^2.$$

$\sum_i (\pm) (-e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_i)$ — кулоновская энергия иона лития в “первом” узле кристаллической решетки. Суммирова-

ние ведется по всем узлам решетки, кроме “первого”; r_l — расстояние от иона лития в первом узле до другого иона в l -м узле, член суммы берется со знаком +, если в узле l находится положительный ион, в противном случае знак —. В свою очередь

$$\sum (\pm) (-e^2 / (4\pi\epsilon_0 r_l)) = -\alpha e^2 / (4\pi\epsilon_0 (a/2)),$$

где α — постоянная Маделунга (для кристаллической решетки типа NaCl $\alpha = 1,747565$). $6\hbar^2 / 2mL(L+1) / (a/2)^2$ — энергия отталкивания иона лития от шести соседних ионов.

Подставляя выражение волновой функции для основного состояния в (5), получим значение обменного интеграла $E(100)$, после чего по (2) вычислим эффективную массу иона лития. Температуру бозе-конденсации ($T_{бозе}$) определим по формуле

$$T_{бозе} = \{2\pi\hbar^2 / (m \cdot k_b)\} (N/V / 2,612)^{2/3} = \{2\pi\hbar^2 / m \cdot k_b\} (0,5 / (a/2)^3 / 2,612)^{2/3} [5],$$

где k_b — постоянная Больцмана, N/V — число бозонов в единице объема. Параметры кристаллической решетки заимствованы из [1]. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Расчет параметров кристаллов в приближении сильной связи (m_e — масса электрона)

Кристалл	Постоянная решетки (А)	Номер орбиты (L)	Эффективная масса иона (m^*/m_e)	Температура бозе-конденсации, °С
LiF	2,014	204	0,88	50517
LiCl	2,57	231	0,67	40534
LiBr	2,75	239	0,64	37205
LiI	3,0	249	0,66	30289

Ранее предполагалось, что молекулярный потенциал задается соотношением (3). Однако это неверно, поскольку численные расчеты по (4) показывают, что разница между средней энергией иона лития в кристалле $E(0)$ и его энергией в молекуле существенно отличается от энергии плавления кристалла, приходящейся на одну молекулу. Для уточнения решения воспользуемся экспериментальными данными по нагреванию и плавлению кристаллов. Запишем молекулярный потенциал в виде:

$$U_i(r) = -e^2 / (4\pi\epsilon_0 r) + A / r^n. \quad (6)$$

$$\text{При } r = a/2 = r_0 \quad dU_i/dr = e^2 / (4\pi\epsilon_0 r^2) - nA / r^{n+1} = 0;$$

$$A = e^2 r_0^{n-1} / n 4\pi\epsilon_0$$

$$U_k(r_0) = \sum_i (\pm) (-e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_i) + 6A / r_0^n,$$

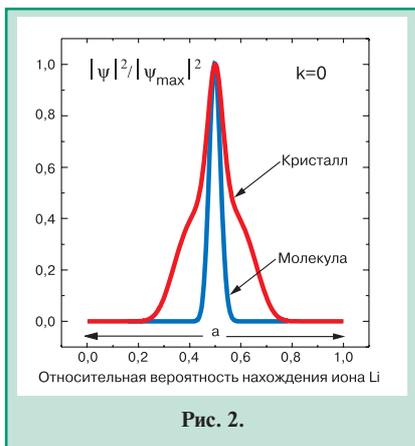
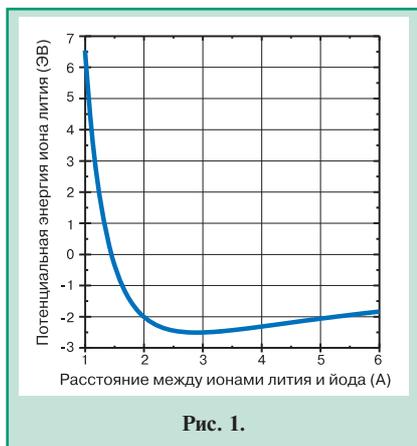
где $6A / r_0^n$ — энергия отталкивания иона лития от шести соседних ионов. $E(0) \approx -\{U_k(r_0) - U_i(r_0)\}$. Исходя из условия, что $E(0)$ должна соответствовать энергии плавления кристалла, приходящейся на одну молекулу:

$$E(0) \approx Q / N_a + c T_{nl} / N_a, \text{ получаем}$$

$$n = 5e^2 / (4\pi\epsilon_0 r_0) / (E(0) - (1-\alpha)e^2 / (4\pi\epsilon_0 r_0)).$$

Здесь Q — скрытая теплота плавления одного моля кристалла, N_a — число Авогадро, c — средняя теплоемкость моля кристалла, T_{nl} — температура плавления кристалла. Численные расчеты представлены в табл. 2. Значения Q, c, T_{nl} взяты из [6].

По-видимому, соотношение (6) достаточно хорошо описывает реальный молекулярный потенциал. Это подтверждается тем, что энергия диссоциации для молекул LiF, LiCl, LiBr (соответственно 6, 4,8, 4,4 эВ [6]) с погрешностью в несколько процентов соответствует минимумам расчетных потенциальных кривых (рис. 3).



Отметим, что рассмотренное приближение неприменимо к ионным кристаллам, состоящим из двухзарядных ионов. Например, у кристаллов MnO рассчитанное по приведенной методике значение энергии диссоциации — 11,2 эВ, тогда как на практике — 3,4 эВ [6]. Данное расхождение можно объяснить тем, что связь в кристаллах

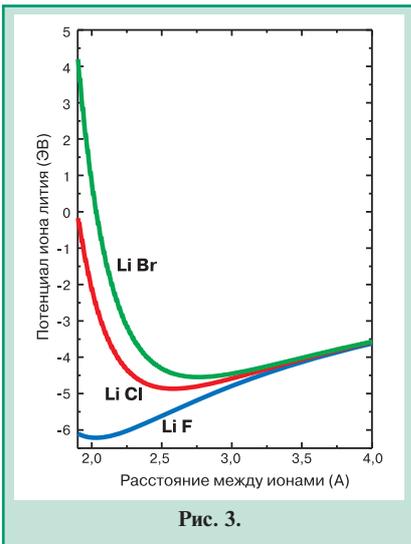


Рис. 3.

из двухзарядных ионов в большой степени ковалентна.

Из табл. 2 видно, что температура бозе-конденсации для всех рассматриваемых кристаллов на порядок больше комнатной. Поскольку температура бозе-конденсации и температура начала перехода вещества в сверхпро-

Таблица 2

Уточненный расчет параметров кристаллов

Кристалл	E(0), эВ	Уточненный показатель степени n	Эффективная масса иона (m*/m _e)	Температура бозе-конденсации, °С
LiF	0,686	7,64	8,48	5257
LiCl	0,512	7,59	6,80	4028
LiBr	0,482	7,60	6,45	3760
LiI	0,388	7,47	7,40	2713

водящее состояние — это одно и то же, следует ожидать что *при высоких температурах (вплоть до температур плавления кристаллов (400–800°С) рассматриваемые кристаллы являются ионными сверхпроводниками*. Заметим, что задача рассмотрена в приближении, при котором отсутствуют электрон-ионное и электрон-электронное взаимодействия. На вопрос о соответствии расчет-

ных результатов действительности может ответить только эксперимент, так как точная аналитическая оценка затруднительна (если вообще возможна).

Ионная проводимость кристаллов существенно отличается от электронной. Так, если к кристаллу с ионной проводимостью подсоединить обычный источник электрического питания (с относительно небольшим номиналом), ток через кристалл не потечет, поскольку нет притока и оттока ионов. Это можно использовать при создании емкостей без диэлектрических слоев — конденсаторов малых размеров с большой емкостью (рис. 4). При приложении напряжения весь заряд сосредотачивается в поверхностном слое (в кристалле поле равно нулю). Ионы из кристалла не могут перейти в металл, а электроны из металла — в ионный кристалл.



Рис. 4.

По материалам статьи подана заявка на патент [7].

**Контактный телефон (3832) 541-329,
тел./факс (3832) 217-506.**

Литература

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978, с. 126—137.
2. Киреев П. С. Физика полупроводников. — М.: Высшая школа, 1975, с. 48—107.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1972, с.160.
4. Матвеев А. Н. Атомная физика. — М.: Высшая школа, 1989, с. 188—193.
5. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1977, с. 235.
6. Таблицы физических величин. — М.: Атомиздат, 1976, с. 144, 152, 175, 425.
7. Иоффе В.М., Максудов А.И. Ионный кристалл. Заявка на патент № 97120215.

Международное полупроводниковое сообщество намерено создать свою программу развития Roadmap

Ассоциация полупроводниковой промышленности США решила помочь зарубежным поставщикам ИС разработать международную программу развития, которая будет представлена шести рабочим группам для выработки окончательной национальной программы Roadmap. Правда, на первых порах вклад зарубежных партнеров будет скорее символическим, поскольку следующий вариант Roadmap должен быть выпущен уже в 1999 году. Скорее всего, они примут серьезное участие в подготовке варианта 2001 года. В этой престижной работе примут участие представители полупроводниковой промышленности Японии, Европы и Южной Кореи. Это позволит подготовить более точный документ, пригодный для определения “подпитки” всех уровней электронной техники. Очень важны данные зарубежных фирм в области литографии и материалов, где достижения американских фирм не столь значительны. Веское слово могут сказать и зарубежные поставщики ИС для телекоммуникационных систем.

<http://pubs.cmpnet.com/ebn/942/daily/041798news2.html>

Дайджест

Совместными усилиями трех ученых — Исаака Чуанга (Лос-Аламосская национальная лаборатория), Нийла Гершенфельда (Массачусетский технологический институт) и Марка Кубиника (Берклийский калифорнийский институт) — продемонстрирована возможность создания квантового электронного компьютера. Хотя демонстрационное устройство, выполненное на основе молекул хлороформа, оперировало всего двумя квантовыми разрядами, была доказана возможность реализации алгоритма Гровера с высоким быстродействием и при комнатной температуре.

<http://pubs.cmpnet.com/eet/news/98/1006news/quantum.html>

Квантовый компьютер — уже реальность

Дайджест

**SGS-Thomson
готова истратить
миллиард
долларов
на исследова-
тельские работы**

SGS-Thomson при поддержке Национального центра телекоммуникационных средств (CNET), LETI и Министерства по атомной энергии намерена возвести в Кролле (Франция) новый исследовательский институт, где будет развернута опытная линия по обработке пластин диаметром 300 мм. Фирма уже имеет совместный с Philips, LETI и CNET научный центр в Кролле (Crolles I), где была освоена 0,18-мкм технология на 200-мм пластинах. В новом центре, Crolles 2, будут проводиться НИОКР по отработке КМОП- и БикМОП-процессов на пластинах диаметром 300 мм. Строительство центра планируется на 1999 год, начало обработки кремниевых пластин – на 2000 год, когда появится оборудование, рассчитанное на пластины такого диаметра. В новом центре будет занято около 600 исследователей. Кроме того, в его работах примут участие ученые расположенных поблизости государственных исследовательских институтов. Последние получают доступ к оборудованию проведения фундаментальных исследований в области материалов и технологических процессов, необходимых для развития микроэлектроники.

Деятельность Crolles 2 рассматривается как платформа для промышленной кооперации и сотрудничества европейских и мировых фирм. SGS-Thomson уже участвует в нескольких совместных европейских проектах и активно взаимодействует с консорциумом Sematech в выработке стандартов на технологию и оборудование для 300-мм пластин.

Помимо нового научного центра во Франции SGS-Thomson строит исследовательский институт в Аграте Брианза (Италия). Здесь будут проводиться работы по созданию перспективных схем энергонезависимой памяти (как отдельных, так и встроенных). Особое внимание планируется уделить схемам флэш-памяти. Компания намерена проводить агрессивную исследовательскую программу, с тем чтобы в последующие пять лет выпустить четыре поколения энергонезависимых ЗУ. Предприятие в Аграте будет иметь чистую комнату класса 0 и оснащено оборудованием для обработки 200-мм пластин по 0,13-мкм технологии.

На ввод в строй каждого из новых центров SGS-Thomson ассигнует по 500 млн. долларов.

По материалам фирмы

Новости

Программа перспективной технологии (ППТ) Национального института стандартов и технологии (НИСТ) США предусматривает совместное с частнопромышленными фирмами финансирование перспективных, но связанных с повышенным техническим риском исследований. В рамках этой программы помощь оказывается тем фирмам, которые разрабатывают важные и перспективные для широкого применения технологии, но не могут своевременно их реализовать без финансовой поддержки со стороны. Из 28 фирм, получивших финансирование по ППТ, 27 подтвердили, что участие в программе позволило в среднем сократить время разработки новой технологии с шести до трех лет, причем каждый сезонный год снижал затраты на разработку от миллиона до нескольких миллиардов долларов. Фирмы назвали несколько причин сокращения длительности разработок, в том числе эффективное взаимодействие участников программы, а также действенное планирование и управление проектами. Кроме того, финансовая поддержка НИСТ помогает сконцентрировать необходимые ресурсы и обеспечить высокую стабильность проектов. Так, при поддержке ППТ фирме Cree Research, получившей в 1992 году заказ на разработку процесса выращивания пластин карбида кремния большого диаметра для изготовления светоизлучающих диодов (СИД), удалось увеличить диаметр выращиваемых пластин в два раза при значительном улучшении параметров материала. Кстати, благодаря финансированию ППТ объем продаж СИД с 1992 года увеличился более чем на 850%.

Чтобы усилить влияние программы на экономику страны, со второй половины 1997 года были внесены изменения, направленные на стимулирование процесса образования совместных предприятий крупными и малыми фирмами, а также университетами и государственными лабораториями. Крупная компания, самостоятельно выполняющая работы по ППТ, теперь должна оплачивать 60% их стоимости, тогда как компания, заключившая соглашение с другими фирмами, может разделить эти затраты с ними. Тем самым устраняется один из основных пунктов, по которым республиканское большинство сената США критикует ППТ: слишком большая помощь крупным корпорациям.

Channel TechWatch, Jan. 1988; Laser Focus World, Dec. 1997

**Программа
НИСТ
способствует
ускорению
разработки
новых
технологий**

Дайджест

**Еще один
простой элемент
сверхбыстро-
действующих ИС
с высокой
плотностью
упаковки
элементов**

Исследователи Сандийской национальной лаборатории предложили архитектуру прибора, которая позволит создать ИС с высокой плотностью упаковки элементов и рекордным быстродействием. Новый прибор, названный туннельным транзистором с двойным электронным слоем (Double Electron Layer Tunneling Transistor — DELTT), представляет собой простой вертикальный кванторазмерный транзистор, работающий в режиме резонансного туннелирования. По оценкам разработчиков, его частота будет лежать в диапазоне 10^9 Гц, хотя подтвердить это пока не удалось из-за малого быстродействия измерительного и тестового оборудования. Одно из достоинств предложенной архитектуры – возможность использования в качестве туннельных барьеров пленок, выращиваемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии одна поверх другой. Сейчас транзисторы работают при температуре жидкого азота. Но ученые лаборатории рассчитывают уже в этом году создать вариант, функционирующий при комнатной температуре. Новый прибор чувствителен к глубокому ИК-излучению, что позволит использовать его в датчиках космических систем.

EDTN Network от 3/10/98

**Бездефектные
кремниевые
слитки**

Кремниевые слитки содержат дефекты, вызванные агломерацией вакансий решетки или появлением междоузельных атомов в процессе роста. С уменьшением топологических норм и ширины линий такие дефекты все чаще вызывают ухудшение рабочих характеристик схем и короткие замыкания. Фирма MEMC Electronic Materials утверждает, что ее специалистам удалось вырастить бездефектный кремний с помощью чрезвычайно чувствительных методов, которые сейчас патентуются. Фирма уже поставляет полированные бездефектные пластины диаметром 150 мм и опытные образцы 200-мм пластин. Разрабатываются методы получения пластин диаметром 300 мм.

<http://web.edtn.com/news/april15/041598tnews.html>

Дайджест