

Лекции № 8-9 Сложные полупроводники

Полупроводники класса $A^{IV} B^{IV}$

Среди немногочисленных соединений между элементами IV группы полупроводниковыми свойствами обладает карбид кремния или карборунд (SiC). При образовании связи в этом веществе образуются 4 ковалентные связи. Степень ионности связи составляет 21 %. Особенностью кристаллической структуры карбида кремния является наличие большого числа политипных модификаций, обладающих отличными физическим и очень близкими химическими свойствами. Для электроники наиболее перспективен карбид кремния политипа 4H (здесь 4 – число слоев Si—C плотнейшей шаровой упаковки в наборе, трансляция которого образует данную структуру, H – символ, указывающий на гексагональную сингонию кристалла). Среди физических свойств SiC можно отметить высокую твердость (вторая после алмаза), высокую теплопроводность (в 3 раз выше, чем у кремния), высокую температуру плавления 2800 °С, высокая радио- и термостойкость, повышенную ширину запрещенной зоны в пределах 2,4÷3,3 эВ, невысокую подвижность носителей заряда (1000 см²/В·с – для электронов и всего лишь 60 см²/В·с – для дырок).

В целом, широкозонность, тугоплавкость и высокая теплопроводность делают карборунд весьма перспективным полупроводником для мощных микро- и оптоэлектронных приборов, работающих в условиях высоких температур, радиоактивного излучения и химически активных сред. Однако в технологическом плане до сих пор представляет проблему, во-первых, выращивание качественных монокристаллических слитков SiC достаточно большого диаметра (освоен диаметр 100 мм с использованием метода сублимации-конденсации) и, во-вторых, травление кристаллов и пленок при формировании структуры приборов, поскольку этот материал обладает высокой химической стойкостью. В производстве приходится использовать либо газофазное травление SiC в восстановительной среде, либо травление в расплавах солей, например, в соответствии с уравнением (2.1). Аналогичные проблемы связаны с формированием диэлектрика в приборах, поскольку SiC начинает окисляться при температуре около 1500 °С с образованием плотной пленки SiO₂.



Развитие микро- и оптоэлектроники на карбиде кремния получило значительный импульс с разработкой эпитаксиальных процессов формирования монокристаллических пленок на подложках. При этом для легирования в качестве доноров чаще используют азот, а в качестве акцептора – алюминий. О наличии примесей в SiC можно судить по цвету материала. Бесприменный SiC – бесцветный кристалл, похожий на кварц. Примеси V группы и Fe придают материалу зеленую окраску (*n*-SiC), примеси II и III групп – от голубой до черно-синей окраски (*p*-SiC).

Возможно регулирование типа материала за счет изменения стехиометрии соединения. SiC с избытком Si является полупроводником *n-типа*, а с избытком C – *p-типа*.

К настоящему времени созданы весьма эффективные опытные образцы большинства микро- и оптоэлектронных приборов на SiC. Однако промышленное их производство сдерживается вышеуказанными технологическими проблемами и высокой стоимостью монокристаллических подложек и эпитаксиальных структур. Достаточно широко на рынке представлены *диоды Шоттки* на основе *n-SiC*. Их достоинствами в сравнении с кремниевыми приборами являются высокая рабочая температура (500-600 °C), высокая радио-, термо- и химическая стойкость, малые обратные токи и токи утечки, высокая электрическая прочность, высокая мощность и стабильность. Кроме того, актуальны *светоизлучающие диоды* голубого цвета на основе *p-SiC*. Для улучшения параметров оптоэлектронных приборов перспективен твердый раствор системы $\text{Si}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{IV}}-\text{Al}^{\text{III}}\text{N}^{\text{V}}$, который обладает более прямой электронной структурой.

Полупроводники класса $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$

Это наиболее многочисленный класс сложных полупроводников, поскольку почти все соединения между элементами главных подгрупп III и V групп обладают полупроводниковыми свойствами. Замечательно то, что большая часть этих соединений изоструктурна, обладая кубической решеткой типа *сфалерит*, что позволяет создавать непрерывный ряд твердых растворов с непрерывно изменяющимися свойствами на основе этих материалов. В этих решетках период меняется от 0,55 до 0,61 нм. Только нитриды образуют структуру типа вюрцит с гексагональной сингонией. Более низкая в сравнении с простыми полупроводниками симметричность структуры обуславливает повышенную анизотропию монокристаллов полупроводников класса $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Для этих соединений характерна валентность 4 при образовании 3 связей по обычному ковалентному механизму и 1 связи – по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары элемента V группы.

Свойства материалов этого класса во многом определяются степенью ионности образующейся ионно-ковалентной связи (рис. 2.5). Эта степень уменьшается с уменьшением электроотрицательности атомов неметалла (рис. 2.4) от 38 % (GaN) до 10 % (InSb). В результате наиболее легкоплавким ($T_{\text{пл}} = 525$ °C) и узкозонным ($E_g = 0,2$ эВ) является антимонид индия InSb. Для него же характерна очень высокая подвижность носителей заряда порядка 80 000 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (для электронов), которая обусловлена также большим размером атомов, а следовательно пониженной амплитудой их тепловых колебаний в решетке и пониженной интенсивностью рассеяния носителей на фононах (квантах тепловых колебаний атомов в решетке).

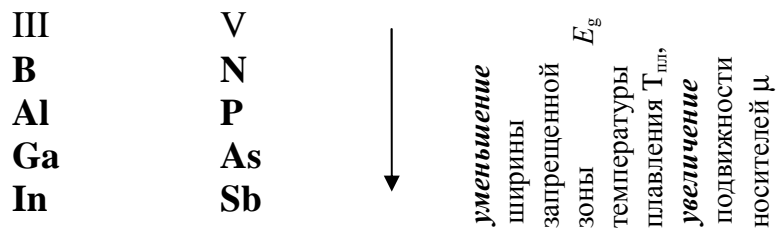
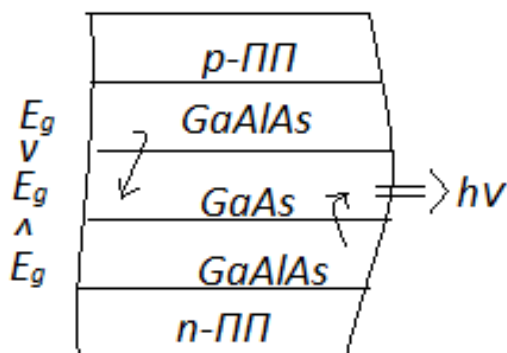


Рис. 2.5. Схема влияния степени ионности связи на свойства полупроводников класса $A^{III}B^V$

Соединения $A^{III}B^V$ характеризуются достаточно узкой областью гомогенности (около 0,001 %), что обеспечивает стехиометричность их состава. По этой причине реальным способом управления типом проводимости в материале является легирование электроактивными примесями. В качестве акцепторов на практике используется чаще всего Zn, а в качестве доноров – Sn или Te.

Среди важных в технологическом плане физико-химических особенностей полупроводников $A^{III}B^V$ следует отметить, что наличие достаточно отличающихся компонентов приводит к сложности процессов получения, окисления и травления таких материалов. Так, фосфиды и арсениды, обладая высокой летучестью паров неметалла, выращиваются при высоких давлениях порядка 5÷60 МПа, а нитриды вообще не выращиваются в виде объемных монокристаллических слитков. При окислении этих полупроводников образуются пленки на основе смешанных оксидов неустойчивого состава, которые не обеспечивают качественной электроизоляции. Для травления соединений $A^{III}B^V$ используются сложные составы на основе кислот, перекиси водорода, а также органических реагентов.

Полупроводники $A^{III}B^V$ находят широкое применение в самых различных устройствах твердотельной электроники (табл.2.4). Не смотря на более высокую стоимость (GaAs дороже Si приблизительно в 5 раз), эти материалы имеет прогрессивную положительную динамику по объемам применения благодаря современным возможностям эпитаксиальных технологий. Применение полупроводников класса $A^{III}B^V$ в СВЧ-приборах обусловлено



высокой подвижностью носителей заряда. Так, широкозонные арсенид галлия и фосфид индия используются для производства СВЧ-интегральных схем, а также в современных дискретных СВЧ-транзисторах на основе гетеропереходов GaAs / $Ga_{1-x}In_x$ As, где возможно образование области двумерного электронного

Рис. 2.6. Схема генерации оптического излучения в структуре ДГС-лазера

газа (ДЭГ) с аномально высокой подвижностью и концентрацией носителей заряда. Кроме того, GaAs в комбинации с эпитаксиальными слоями более широкозонных полупроводников на основе твердых растворов состава $Ga_{1-x}Al_xAs$ служит основой современных полупроводниковых лазеров на двойных гетероструктурах (ДГС-лазеры, рис. 2.6). Благодаря специфическим гетероструктурным эффектам таким, как односторонняя инжекция, сверхинжекция, эффект оптического волновода, ДГС-лазеры характеризуются пониженной энергией накачки и повышенным коэффициентом усиления оптического сигнала. Еще одна приоритетная, активно развивающаяся область использования материалов $A^{III}B^V$ – *светоизлучающие диоды (СИД) и солнечные элементы*. Варьирование состава полупроводникового твердого раствора в случае СИД позволяет получать излучение различного цвета во всем видимом диапазоне от длинноволнового красного ($Ga_{1-x}Al_xAs$) до коротковолнового сине-фиолетового ($Ga_{1-x}In_xN$).

Таблица 2.4.

Некоторые свойства и области применения важнейших полупроводников класса $A^{III}B^V$

InP	GaP	GaAs	InSb
<i>Температура плавления, °C</i>			
1079	1470	1238	525
<i>Ширина запрещенной зоны, эВ</i>			
1,35	2,3	1,45	0,2
<i>Структура энергетических зон</i>			
прямозонный двудолинный	непрямозонный	прямозонный двудолинный	прямозонный
<i>Подвижность носителей заряда, см²/В·с</i>			
<i>электронов</i>			
4 800	300	10 000	80 000
<i>дырок</i>			
650	100	450	750
<i>Наиболее распространенные активные примеси</i>			
<i>доноры</i>			
Te	Te, S	Te, Sn	Te, Sn
<i>акцепторы</i>			
Zn	Zn	Zn	Zn, Ge
Применение			
СВЧ-интегральные схемы, лазеры; светодиоды	светодиоды	СВЧ-интегральные схемы; туннельные диоды; выпрямительные диоды; лазеры; фотоэлементы.	туннельные диоды; фотодиоды ИК-диапазона.

Халькогенидные полупроводники класса $A^{II}B^{VI}$

Полупроводниковыми свойствами обладают халькогениды металлов побочной подгруппы второй группы, а именно цинка, кадмия и ртути. В этих соединениях образуются две связи ковалентные и две донорно-акцепторные связи. Для кристаллов характерны структуры сфалерита и вюрцита. Степень ионности связи в этих материалах в сравнении с широко используемыми полупроводниками $A^{III}B^V$ (например, GaAs) выше и составляет от 27 % (ZnS) до 6 % (HgTe). Полупроводники класса $A^{II}B^{VI}$ обладают повышенной температурой плавления до 1830 °С, шириной запрещенной зоны 3,74 эВ и низкой подвижностью электронов 140 см²/В·с для ZnS. Вместе с тем наименее ионное соединение HgTe по этим показателям превосходит $A^{III}B^V$.

Специфичным свойством полупроводников $A^{II}B^{VI}$ является склонность к характерному дефектообразованию при кристаллизации, что связано с достаточно широкой областью гомогенности этих материалов и определяет тип проводимости, а также концентрацию носителей заряда (рис. 2.7). Так, для селенидов и сульфидов характерны дефекты в виде вакансий неметаллов, что можно отразить формулой $ZnSe_{1-\delta}$. В результате все эти материалы являются полупроводниками *n*-типа, что затрудняет их использование в структурах на основе *p-n*-переходов. Получение *p*-ZnS возможно при легировании металлами первой группы периодической системы.

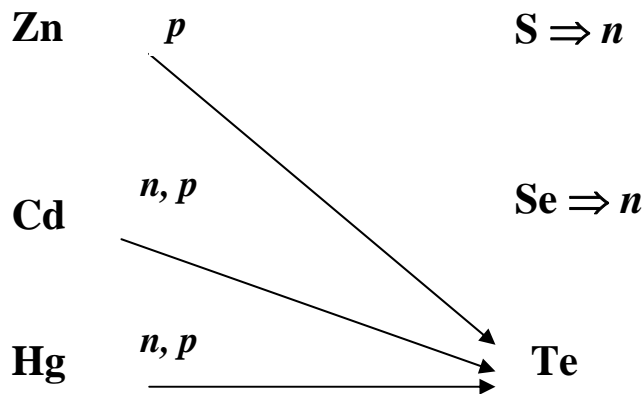


Рис. 2.7. Схема управления типом проводимости в собственных полупроводниках класса $A^{II}B^{VI}$

Среди полупроводников класса $A^{II}B^{VI}$ до недавнего времени наиболее широкое применение в виде поликристаллического порошка или пленок находил ZnS, который составляет основу эффективных люминофоров, излучающих в видимой области оптического спектра. При этом изоморфность сульфидов и селенидов позволяет создавать люминофоры на основе твердых растворов, например, $Zn_{1-x}Cd_xS$, $ZnS_{1-x}Se_x$, которые характеризуются повышенной стабильностью кристаллической решетки и, следовательно, стабильностью свечения. Кроме того, CdS и CdSe используются для изготовления фоторезисторов, то есть фотоприемников, электросопротивление которых зависит от освещенности. В последнее время в связи с динамичным развитием эпитаксиальных

технологий возрос интерес в халькогениду ZnSe, поскольку этот материал, во-первых, изоморфен и почти изопериодичен уже хорошо освоенному в промышленности полупроводнику GaAs, во-вторых, ZnSe оказался наиболее управляемым материалов в плане типа и уровня электросопротивления (возможно введение азота в качестве акцептора, в-третьих, ZnSe образует твердые растворы со многими полупроводниками $A^{II}B^{VI}$. Эти обстоятельства позволили разработать технологии формирования качественных анизотипных гетеропереходов типа $n\text{-GaAs}/P\text{-ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$. В результате были получены инжекционные лазеры и светодиоды, излучающие в зеленой области спектра.

И наконец, завершая характеристику полупроводников класса $A^{II}B^{VI}$, сегодня нельзя не упомянуть еще об одном очень дорогом, но перспективном материале, а именно о твердом растворе $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$, который по названию компонентов упоминается в виде устоявшейся аббревиатуры *KPT*. В этом материале кадмий обеспечивает достаточно широкую запрещенную зону, а ртуть – высокую подвижность носителей заряда. Наиболее актуален состав $\text{Cd}_{0,8}\text{Hg}_{0,2}\text{Te}$, который выращивается в виде слитков диаметром до 75 мм и используется в ИК-диодах для приборов ночного видения в военной технике.

Полупроводники класса $A^{IV}B^{VI}$

Среди соединений между элементами IV и VI групп полупроводниковыми свойствами в большей мере обладают халькогениды олова и свинца. Эти материалы кристаллизуются в кубической структуре галита с октаэдрическим окружением атомов в результате p^3 -гибридизации. Формально степень ионности связи в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ изменяется от достаточно больших значений вплоть до 30 % (PbS) до незначительных около 9 % (SnTe). Однако свойства свинцовых халькогенидов, которые характеризуются повышенной ионностью связи, можно назвать неожиданными. Эти материалы в сравнении с соединениями олова являются узкозонными (ширина запрещенной зоны 0,4-0,2 эВ), характеризуются достаточно высокой подвижностью носителей заряда (и для дырок, и для электронов около 1000-2000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$) и относительно низкой температурой плавления около 1000 °С. Еще аномальное свойство халькогенидов свинца - возрастающая зависимость ширины запрещенной зоны от температуры $E_g = f(T)$. Реальным способом управления проводимостью в свинцовых соединениях является регулирование стехиометрии с использованием отжига в соответствующей атмосфере (парах халькогена или парах свинца).

Из материалов данной группы наиболее широко используются PbS и PbSe – для изготовления фоторезисторов, ИК-диодов, элементов термоэлектрических генераторов. Научный и практический интерес представляет твердый раствор в системе с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Интересно, что при добавлении заместителя в любое из бинарных соединений происходит уменьшение ширины запрещенной зоны, то есть возможно получение материала с нулевой запрещенной зоной. При использовании данного твердого раствора

следует учитывать, что SnTe за счет избытка теллура является проводником *p*-типа. Поэтому инверсия проводимости возможна только в составах, обогащенных свинцом. На основе твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ создают фотодетекторы, а также инжекционные лазеры с максимальной длиной волны излучения до 32 мкм, например на основе двойной гетероструктуры *N-PbTe/n-Pb_{1-x}Sn_xTe/P-PbTe*.

Аморфные полупроводники

К этой группе относятся вещества, проявляющие полупроводниковые свойства и находящиеся в устойчивом аморфном состоянии. Отсутствие дальнего порядка в структуре этих материалов, то есть их разупорядоченность, приводит к характерной особенности их электронной структуры – наличию так называемых «хвостов» энергетических зон, которые образуются ввиду большого числа глубоких локализованных состояний (рис. 2.8). В результате зонный механизм электропроводности, характерный для кристаллических полупроводников, заменяется прыжковым механизмом переноса носителей заряда между «хвостами» зон.

Такие материалы характеризуются пониженной подвижностью носителей

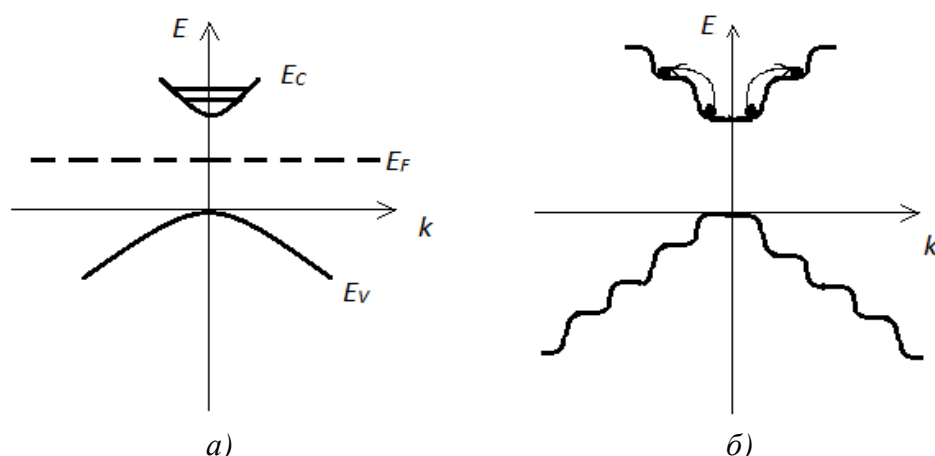


Рис. 2.8. Зонная структура кристаллического (а) и аморфного (б) полупроводника

заряда
около $10^5 - 10^8$
 m^2/V с и
трудноуп
равляемы
м
электросо
противле
нием, что
связано с
наличием
большого
числа

ненасыщенных связей. Проблемой является также склонность этих материалов к кристаллизации при повышении температуры с соответствующим изменением свойств.

Можно выделить 2 основные группы аморфных полупроводников:

1) *ковалентные аморфные полупроводники*: это большая часть традиционных полупроводников в аморфном состоянии. Среди них наиболее широко применяется *гидрогенизированный аморфный кремний a-Si:H*. Его используют в виде пленок, полученных газофазным методом. Пленки содержат до 45 мол. % атомов водорода, необходимого для насыщения связей с целью обеспечения возможности управления проводимостью материала при введении электроактивных примесей. Основное достоинство данного материала – невысокая стоимость в сравнении с кристаллическими

аналогами. Реальная область использования α -Si:H – не дорогие, но и не очень эффективные (КПД до 10 %) солнечные элементы.

2) *халькогенидные стекла* – аморфные материалы, образованные халькогенами, а также элементами V и/или IV групп. Первоначально эти материалы создавались в виде бинарных соединений, например, As_2Se_3 , P_2S_3 . В дальнейшем в целях стабилизации аморфного состояния были предложены более сложные химические соединения, например, $\text{Si}_{0,12}\text{Ge}_{0,1}\text{As}_{0,3}\text{Te}_{0,48}$. Эти материалы используются в оптоэлектронных приборах ИК-диапазона, в передатчиках телевизионного изображения, а также в голографии.

Органические полупроводники

Среди твердотельных органических материалов полупроводниковые

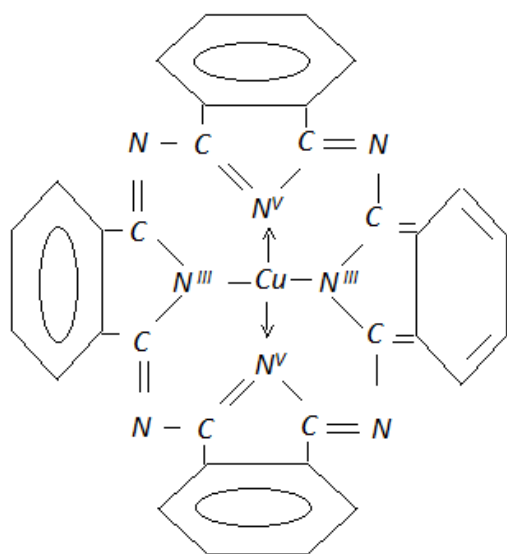


Рис. 2.9. Структурная формула фталлоцианина меди

свойства проявляют вещества, содержащие в своей структуре сопряженные связи (рис. 2.9). Электроперенос в таких материалах осуществляется с участием, вернее при распаде, экситонов (электронейтральная квазичастица в виде связанной пары электрон-дырка) по прыжковому механизму в пределах цепи сопряжения химических связей. Среди свойств этих материалов, интерес к которым постоянно возрастает, можно отметить низкую подвижность носителей заряда (около $1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и, следовательно, высокое электросопротивление. Интерес к этим материалам во многом определяется их технологичностью и

пониженной стоимостью. Среди органических полупроводников можно выделить *молекулярные кристаллы; полимерные материалы; пигменты; комплексные соединения*. Как видно из таблицы 2.5, в некоторых органических полупроводниках электроперенос осуществляется по зонному механизму, что обеспечивает обычно более высокую подвижность носителей заряда. Это характерно, например, для полиацетилена. Достоинствами другой группы материалов, а именно, фталлоцианинов, является возможность получения высокочистого материала, что необходимо для последующего управления типом и уровнем проводимости. Кроме того, варьирование природы металлических атомов во фталлоцианинах позволяет гибко управлять их электрофизическими, химическими и другими свойствами. Органические полупроводники активно изучаются и уже находят применение в солнечных элементах, сенсорах и микроэлектронных приборах на гибких подложках.

Таблица 2.5

Сравнительная характеристика органических полупроводников

<i>Полимеры</i>	<i>Молекулярные кристаллы</i>
<i>1. Особенности электропереноса</i>	
зонный механизм проводимости	прыжковый механизм проводимости
<i>2. Подвижность носителей заряда</i>	
повышенная	пониженная
<i>3. Минимальная концентрация остаточных примесей</i>	
10^{17} ат/см ³	10^{14} ат/см ³
<i>4. Примеры материалов</i>	
полиацетилен	фталоцианины
<i>5. Применение</i>	
микроэлектроника на гибких подложках	солнечные элементы, сенсоры