**Саратовский государственный технический университет**

**Кафедра Электронного машиностроения**

#### КУРСОВАЯ РАБОТА

# На тему:

###### АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ.

### Получение, свойства, области применения.

Выполнил :

студент II курса гр.

#### ЭПУ-21

Горев Александр

Проверил:

Доцент Котина Н.М.

##### Саратов. 2003 г.

**РЕФЕРАТ**

**Ключевые слова:**

Полупроводник, неорганический полупроводник, органический полупроводник, кристаллический полупроводник, аморфный полупроводник, магнитный и немагнитный полупроводники, твердый раствор, алмазоподобный полупроводник, кристаллическая структура , донорно-акцепторная связь, электронно-дырочный переход, инжекционная электролюминесценция, инжекционный лазер.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:**

Изучить получение, физические и химические свойства, области применения, строение и классификацию полупроводниковых материалов и алмазоподобных полупроводников.

**СОДЕРЖАНИЕ**

1. Реферат

2. Цель работы

3. Содержание

4. Введение

5. Основная часть

а)Классификация полупроводниковых материалов

б)Полупроводниковые соединения типа АIII В V

в)Физико-химические и электрические свойства

г)Применение полупроводниковых соединений типа АIII ВV

д)Строение и химическая связь полупроводниковых соединений типа АII ВVI

е)Применение полупроводниковых соединений типа АII ВVI

ж)Твердые растворы на основе соединений АIII ВV

6. Заключение

7. Список использованной литературы

**Введение.**

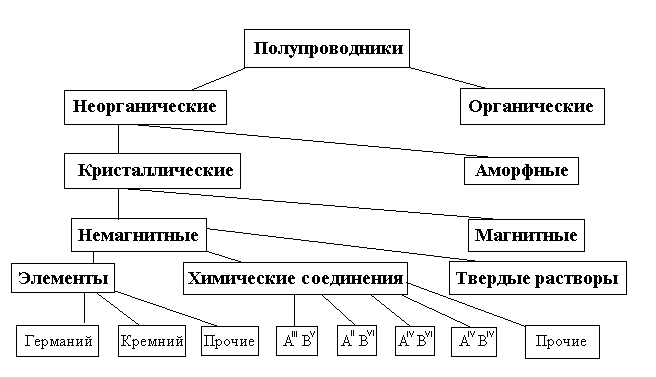
Изобретение радио великим русским учёным А.С. Поповым открыло новую эру в развитии науки и техники. Чтобы обеспечить развитие радиоэлектроники, потребовалось огромное количество радиодеталей и радиокомпонентов. В послевоенное десятилетие резисторы, конденсаторы, индуктивные катушки, электронные лампы и полупроводниковые приборы стали изготовляться в миллионных и миллиардных количествах. Собираемая из разнородных деталей электронная аппаратура во многих случаях была громоздкой, тяжелой и не достаточно надёжной. Так, средний телевизор содержал порядка тысячи радиодеталей и электронных приборов, занимая объем около 20 литров.

В настоящее время, с использованием современных методов обработки и получения материалов, удаётся на подложке в 1 квадратный сантиметр разместить до 600 000 функциональных элементов, но и это теоретически ещё не предел.

**Классификация полупроводниковых материалов.**

Полупроводники представляют собой весьма многочисленный класс материалов. В него входят сотни самых разнообразных веществ – как элементов, так и химических соединений. Полупроводниковыми свойствами могут обладать как неорганические, так и органические вещества, кристаллические и аморфные, твердые и жидкие, немагнитные и магнитные. Несмотря на существенные различия в строении и химическом составе, материалы этого класса роднит одно замечательное качество- способность сильно изменять свои электрические свойства под влиянием небольших внешних энергетических воздействий. Одна из возможных схем классификации полупроводниковых материалов приведена на рис.1

Рис. 1 Классификация полупроводниковых



материалов по составу и свойствам.

Полупроводниковыми свойствами обладают и некоторые модификации олова и углерода.

Последний существуют двух аллотропных формах – алмаз и графит. Графит по электрическим свойствам близок к проводникам (ΔЭ <0,1 эВ), а чистые алмазы являются диэлектриками. Однако искусственные алмазы за счет вводимых примесей приобретают свойства полупроводников.

Весьма обширна группа полупроводниковых неорганических соединений, которые могут состоять из двух, трех и большего числа элементов. В качестве примеров таких соединений можно привести InSb, Bi 2 Te3 , ZnSiAs2 , CuAlS2 , CuGe2P3 . Кристаллическая структура многих соединений характеризуется тетраэдрической координацией атомов, как это имеет место в решетки алмаза. Такие полупроводниковые соединения получили название *алмазоподобных полупроводников.* Среди них наибольший научный и практический интерес представляют бинарные соединения типа AIII ВV и AII BVI , которые в настоящее время являются важнейшими материалами полупроводниковой оптоэлектроники.

Большинство алмазоподобных полупроводников с родственными свойствами образуют между собой изовалентные твердые растворы. В твердых растворах путем изменения состава можно плавно и в достаточно широких пределах управлять важнейшими свойствами полупроводников, в частности, шириной запрещенной зоны и подвижностью носителей заряда. Это открывает дополнительные возможности для оптимизации параметров полупроводниковых приборов, позволяет добиться лучшего согласования физических характеристик различных компонентов электронной аппаратуры.

Для изготовления полупроводниковых приборов используют как монокристаллы, так и поликристаллические материалы. Монокристаллы представляют собой более простые системы, с более совершенным строением, чем поликристаллические материалы. Они наиболее глубоко изучены, физические явления в них лучше поддаются расчетам, и они обеспечивают большую надежность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

В механизме электропроводности аморфных неорганических и кристаллических органических полупроводников выявлен ряд особенностей. Интерес к органическим полупроводникам вызван тем, что в некоторых из них полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, которая позволяет изготавливать рабочие элементы в виде гибких лент и волокон.

**Полупроводниковые соединения типа АIII В V .**

**Кристаллическая структура и химическая связь.** Соединения А III ВV являются ближайшими электронными аналогами кремния и германия. Они образуют в результате взаимодействия элементов III-*б* подгруппы Периодической таблицы (бора, алюминия, галлия, индия) с элементами V-*б* подгруппы (азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой). Висмут и таллий не образуют соединений рассматриваемого ряда. Соединения АIII ВV принято классифицировать по металлоидному элементу. Соответственно, различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды.

За исключением нитридов все соединения АIII ВV кристаллизуются в решетке цинковой обманки кубического типа (сфалерит). Для нитридов характерна структура гексогонального типа (вюрцит). В решетке того и другого типов каждый атом элемента III группы находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов элемента V группы и наоборот. Структура сфалерита в отличие от структуры алмаза не имеет центра симметрии. Эта особенность приводит к различию в свойствах поверхностей (111) и (111), целиком сложенных из разноименных атомов. Различное поведение граней проявляется при травлении, окислении и при выращивании кристаллов.

Для соединений А В характерен особый тип химической связи, называемый донорно- -акцепторной. Из четырех ковалентных связей, которыми каждый атом встраивается в решетку, три образуются обобществлением валентных электронов атомов АIII и ВV , а четвертая связь осуществляется неподеленной парой валентных электронов атомов ВV Образование этой связи соответствует энергетически выгодному переходу электронов от атома ВV в энергетическое состояние, общее для донора (атомов ВV) и акцептора (атома АIII).

В каждой ковалентной связи максимум электронной плотности смещен в сторону атома с более высокой электроотрицательностью,т. е. электронные облака стянуты к узлам решетки, где находятся атомы ВV . Благодаря такой поляризации связей атомы АIII приобретают некоторый эффективный положительный заряд, а атомы ВV –отрицательный. Величина этого эффективного заряда (± g) определяет степень ионности соединения, которая закономерно изменяется при переходе от одного соединения к другому в соответствии с положением химических элементов в Периодической таблице Д. И. Менделеева.

**Физико-химические и электрические свойства.** Полупроводниковые соединения АIII ВV образуют гомологический ряд, в котором наблюдается закономерное изменение многих свойств при изменении атомных номеров компонентов. Эти закономерности можно проследить с помощью табл.1

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | Период  Решетки  ×10, нм | Плот-  ность  Мг/м2 | Темпе-  ратура  плавле-  ния,  0 С | Твер-  дость\*\* | Аl ×106,  К-1\*\* | Шири-  на запр.  зоны.эВ | Подви-  жность  электро-  нов, | Подви-  жность  дырок,  м2/(В×с) | Показа  тель прелом-  ления при  hν = ∆Э | Прони-  цае-  мость  \*\*\* |
| ВN(куб)  АlN  GaN  InN | 3,615  3,110  (а)  4,975  (с)  3,186  (а)  5,176  (с)  3,540  (а)  5,704  (с) | 3,49  3,28  6,11  6,91 | 3000  2400  1700  1100 | 10  7  -  - | -  6,1  5,65  - | 6,0  5,88  3,40  1,95 | -  -  0,03  - | -  -  - | 2,1  2,2  2,4  2,9 | 7,1  9,1  12,2  - |
| AlP  GaP  InP | 5,463  5,451  5,869 | 2,37  4,07  4,78 | 2000  1467  1070 | 5,5  5  - | 4,2  5,9  4,6 | 2,45  2,26  1,35 | 0,008  0,019  0,46 | 0,003  0,012  0,015 | 3,0  3,45  3,45 | 9,8  11,1  12,4 |
| AlAs  GaAs  InAs | 5,661  5,653  6,058 | 3,60  5,32  5,67 | 1770  1237  942 | 5  4,5  4 | 5,2  6,4  5,3 | 2,16  1,43  0,36 | 0,028  0,95  3,3 | -  0,045  0,046 | 3,2  3,65  3,52 | 10,1  13,1  14,6 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| AlAb  GaSb  InSb | 6,136 6,096 6,479 | 4,28 5,65 5,78 | 1060 710  525 | 4,8 4,5 3,8 | 4,2 6,2 4,9 | 1, 58  0, 72 0,18 | 0, 02  0, 4  7,8 | 0,055 0,14 0,075 | 3,4  3,8  4,0 | 14,4 15,7  17,7 |

\* -твердость по минералогической шкале

\*\* -температурный коэффициент линейного расширения

\*\*\*-низкочастотная диэлектрическая проницаемость

Диаграммы состояния систем АIII –ВV имеют однотипный электрический характер. Полиморфизма не наблюдается вплоть до точки плавления. В большинстве случаев эвтектика вырождена в сторону легкоплавкого компонента. Точки плавления лежат выше соответствующих температур плавления элементов, из которых состоит соединение, за исключением антимонида индия, температура которого (5250С) лежит между температурой плавления сурьмы (6300С) и индия (1570С).

За исключением антимонидов, все соединения АIII ВV разлагаются при нагревании, причем разложение происходит по схеме:

АIII ВV → АIII(ж) + ½ ВV2(газ)

Равновесное давление насыщенного пара, состоящего практически из молекул компонента В , растет с повышением температуры и в точке плавления достигает значений 104– 105 Па для арсенидов и 106 – 107 Па – для фосфидов.

Внутри каждой группы соединений-аналогов наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом суммарного атомного номера и атомных масс, входящих в соединение элементов. Это объясняется более сильным размытием «электронных облаков» ковалентных связей по мере движения вниз по Периодической таблице, благодаря чему усиливается металлический характер связи. Одновременно с ослаблением ковалентных химических связей снижаются температура плавления и твердость материала, т.е. полупроводник становится более пластичным, приближается по своим механическим свойствам к металлам.

Подвижность носителей заряда в полупроводниках АIII ВV ограничивается в основном рассеянием электронов и дырок на оптических тепловых колебаниях решетки, под которыми следует понимать противофазное смещение соседних атомов. Поскольку атомы АIIIи ВV обладают некоторым ионным зарядом, то их противофазное смещение приводит к появлению дипольного момента, являющегося эффективным центром рассеяния электронов и дырок. Чем больше разность электроотрицательностей элементов, образующих соединение, тем сильнее выражена ионная составляющая химической связи. Соответственно возрастает рассеяние на оптических колебаниях и уменьшается подвижность носителей заряда.

В ряду ковалентных полупроводников подвижность электронов растет при переходе от алмаза к кремнию и далее к германию, т.е. приближенно можно считать, что подвижность носителей заряда увеличивается с ростом атомной массы. Аналогичная зависимость, более отчетливо выраженная для электронов, чем для дырок, имеет место и в соединениях АIII ВV .Увеличение атомной массы компонентов ведет к уменьшению амплитуды тепловых колебаний атомов, что, в свою очередь приводит к уменьшению рассеяния носителей заряда на этих колебаниях. А так как в том же направлении происходит ослабление ионной составляющей связи, то подвижность носителей заряда резко возрастает. Среди всех полупроводников антимонид индия обладает рекордно высокой подвижностью электронов. Абсолютное значение подвижности электронов для большинства соединений существенно превышает подвижность дырок. Исключение составляет только антимонид алюминия, у которого подвижность дырок почти в три раза превышает подвижность электронов.

Вследствие большого различия в значениях подвижностей электронов и дырок в InSb, InAs, InP и GaAs их собственное удельное сопротивление практически полностью определяется движением электронов. При фиксированной температуре минимальная удельная проводимость в этих материалах наблюдается у образцов

*р*-типа в области смешанной электропроводности.

**Примеси и дефекты структуры.** Большинство соединений АIIIВV характеризуется незначительными отклонениями от стехиометрического состава, поэтому они относительно просты по механизму легирования, в них легко формируются электронно-дырочные переходы. Как правило, введение избытка одного из компонентов в среду кристаллизации не складывается существенно на электрофизических свойствах материала. Исключение составляют нитриды, в которых возникают трудности с инверсией типа электропроводности. В частности, нитрид галлия независимо от условий получения кристаллов всегда проявляет электропроводность *н-*типа.

Примеси замещения в кристаллической решетки соединений АIIIВV распределяются таким образом, чтобы не возникало центров с большим избыточным зарядом. Поэтому примеси элементов II группы-Ве, Mg, Zn и Cd, образующие твердые растворы замещения, всегда занимают в решетке АIIIВV узлы металлического компонента и при этом являются акцепторами, благодаря меньшей валентности по сравнению с валентностью замещаемых атомов. В тоже время примеси элементов VI группы-S, Se, Te- всегда располагаются в узлах ВV и играют роль доноров. Более сложным характером отличается поведение примесей элементов IV группы. Поскольку в этом случае при замещении атомов одной из двух подрешеток имеется избыток или недостаток лишь одного валентного электрона, то атомы примесей IV группы могут занимать как узлы А так и В , проявляя при этом донорные или акцепторные свойства соответственно. Замещение должно сопровождаться наименьшей деформацией кристаллической решетки. Поэтому критерием донорного или акцепторного действия примесей может служить соответствие размеров замещающего и замещаемого атомов.

В большинстве случаев атомы примесей элементов IV группы локализуется в одной из подрешеток. Например, в антимониде индия кремний и германий замещают только атомы сурьмы и являются только донорами. Однако в некоторых соединениях наблюдается амфотерное поведение этих примесей. Так, в арсениде и фосфиде галлия наблюдается парное вхождение атомов кремния и германия в кристаллическую решетку соединения с одновременным замещением узлов АIIIи ВV. В зависимости от степени легирования, температуры роста и состава кристаллической среды имеет место преимущественное вхождение этих примесей в ту или иную подрешетку.

Примеси элементов III-*б* и V-*б*  подгрупп обычно замещают соответственно атомы А III и ВV в решетке соединения, образуя нейтральные центры. Растворимость этих элементов в большинстве случаев столь велика, что удается получать кристаллы твердых растворов во всем диапазоне концентраций.

Примеси элементов переходной группы (Fe, Co, Ni и т.п.) создают в полупроводниках АIII ВV глубоколежащие энергетические уровни акцепторного типа и являются эффективными рекомбинационными ловушками. Легирование арсенида галлия железом или хромом используется для получения кристаллов с высоким удельным сопротивлением (до 102 Ом×м). Такой материал называют полуизолирующим.

В полупроводниках с высокой подвижностью электронов (InSb, InAs, GaAs) энергия ионизации мелких доноров (S, Se, Te, Sn) составляет лишь всего от одной до нескольких тысячных долей электронвольта.

Существенной особенностью процесса диффузии в полупроводниках АIIIВV является его зависимость от давления паров летучего компонента группы ВV , которое определяет концентрацию дефектов в решетке. Для получения воспроизводимых результатов диффузию большей частью проводят в запаянной ампуле, в которую кроме легирующего компонента помещают навеску фосфора и мышьяка. Установлено, что в арсениде галлия с ростом давления паров мышьяка коэффициент диффузии акцепторных примесей уменьшается, а донорных увеличивается. Это связано с тем, что с ростом давления мышьяка уменьшается концентрация вакансий мышьяка в кристаллической решетке и увеличивается концентрация вакансий галлия. Соответственно смещается равновесие между количеством примесных атомов, находящихся в узлах и междуузлиях. Аналогичные закономерности имеют место и в других полупроводниках типа АIII ВV.

Доноры в соединениях типа АIIIВV характеризуются крайне низкими значениями коэффициентов диффузии. Чтобы проникновение доноров достигало измеримых размеров, необходимы высокая температура (в пределах 200-3000С от точки плавления основного вещества) и продолжительное время диффузии. Это приводит к нарушению (эрозии) поверхности из-за переноса летучего элемента V группы под влиянием небольших градиентов температуры внутри ампулы. Кроме того, диффузия таких доноров, как S, Se и Te, осложняется образованием на поверхности полупроводника слоя сложного фазового состава (химических соединений типа Ga2 S3).

На практике при формировании *р-п-*структур используется лишь диффузия цинка, который является акцепторной примесью и обладает достаточно высокой растворимостью в полупроводниках типа АIII ВV . Температурная зависимость коэффициента диффузии (в м2/с) цинка в арсениде галлия определяется выражением

DZn =15exp [ -2,49 эВ/(kT)].

Чтобы снизить поверхностную концентрацию акцепторов, диффузию цинка в GaAs часто проводят через тонкий слой SiO2, наносимый на поверхность пластин. Для диффузии цинка в GaP в качестве источника легирующей примеси с успехом применяют ZnP2, который помещают в ампулу вместе с пластинами фосфида галлия.

Большими коэффициентами диффузии в полупроводниках типа АIIIВVобладают элементы I группы, особенно медь. Малая энергия активизации процесса диффузии этих примесей указывает на междуузельный механизм их миграции в кристаллической решетке соединения.

**Рекомбинация носителей заряда.** Ценным свойством многих полупроводников типа АIII ВV является высокая эффективность излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Для генерации излучения в видимой области спектра ширина запрещенной зоны полупроводника должна превышать 1,7 эВ. Из соединений типа АIIIВV, освоенных в технологическом отношении, этому условию удовлетворяют фосфид галлия GaP и нитрид галлия GaN. Материалы с более узкой запрещенной зоной способны эффективно излучать в инфракрасной области. К их числу относится, в частности, арсенид галлия, имеющий ∆ Э = 1,43 эВ. Излучение фотонов в GaAs происходит в результате прямой межзонной рекомбинации электронов и дырок. Эффективная люминесценция в GaN и GaP возникает лишь при введении специальных примесей. Так, при легировании нитрида галлия цинком в зависимости от концентрации последнего можно получить рекомбинационное излучение в желтой, зеленой или голубой областях спектра. В фосфиде галлия наиболее интенсивная люминесценция обусловлена рекомбинацией с участием изоэлектронных ловушек. Роль таких ловушек играют атомы азота или нейтральные комплексы Zn – O. Последние образуются в том случае, когда атомы цинка (мелкого акцептора) и кислорода (глубокого донора) занимают соседние узлы в решетке GaP. Изоэлектронные ловушки азота вызывают люминесценцию фосфида галлия в зеленой области спектра, а комплексы Zn – O ответственны за красное излучение. ответственны за красное излучение. Наибольший практический интерес представляет инжекционная электролюминесценция, возбуждаемая при прямом включении *р-н-*переходов.

**Применение полупроводниковых соединений типа АIII ВV.** Многообразие свойств полупроводников типа А В обуславливает их широкое применение в приборах и устройствах различного технического назначения. Особый интерес к этой группе материалов был вызван потребностями оптоэлектроники в быстродействующих источниках и приемниках излучения. *Инжекционные лазеры и светодиоды* на основе полупроводников типа А В характеризуется высокой эффективностью преобразования электрической энергии в электромагнитное излучение. Существенными преимуществами таких приборов являются малые габаритные размеры, простота конструкции, возможность внутренней модуляции излучения путем изменения управляющего напряжения, совместимость с элементами интегральных микросхем по рабочим параметрам и технологическим операциям.

Благодаря этому полупроводниковые лазеры и светодиоды с успехом используются в вычислительной информационно-измерительной и оборонной технике, в космонавтике и технике связи, а также в бытовой аппаратуре. Арсенид галлия явился первым полупроводником, на котором в 1962 г. Был создан инжекционный лазер, т.е. осуществлена генерация когерентного излучения с помощью *р-н-*перехода. Лазерный эффект возникает лишь в случае, если плотность тока через *р-н-*переход превышает некоторое пороговое значение.

Сопоставление эффективности люминесценции различных материалов показывает, что квантовый выход растет с увеличением длины волны. Поэтому, если зрительное восприятие информации не является обязательным, в устройствах оптоэлектроники используют в основном излучатели инфракрасного диапазона (арсенид галлия и твердые растворы на его основе).

Большой набор значений ширины запрещенной зоны у полупроводников типа АIIIВV позволяет создавать на их основе различные виды фотоприемников, перекрывающих широкий диапазон спектра. Среди них наибольшее распространение получили *фотодиоды* и *фотоэлементы.* Арсенид галлия потенциально является одним из лучших фоточувствительных материалов для применения в солнечных батареях. Антимонид индия имеет важное техническое значение для изготовления приемников инфракрасного излучения, обладающих фоточувствительностью вплоть до λ ≈ 7 мкм.

Разновидностью фотонных приемников излучения является фотоэлектронные умножители, работающие на основе внешнего фотоэффекта. Полупроводники А В позволяют создавать эффективные фотокатоды и эмиттеры вторичных электронов. Например, фотокатоды из арсенида галлия *р-*типа, активированного пленкой Cs2O для снижения работы выхода электронов, обладают квантовым выходом в ближней инфракрасной области спектра на несколько порядков выше, чем у фотокатодов из традиционных материалов.

Токовая неустойчивость в сильных электрических полях, обусловленная междолинными переходами электронов, используется для создания генераторов

СВЧ-колебаний *(генераторов Ганна)*, работающих в диапазоне частот 109-1010Гц.

Кроме арсенида галлия перспективными материалами для этих целей являются InP,

InAs и твердые растворы на их основе.

Арсенид галлия и антимонид индия применяются для изготовления туннельных диодов. По сравнению с германиевыми диодами приборы из арсенида галлия характеризуются более высокой рабочей температурой, а диоды из InSb обладают лучшими частотными свойствами при низких температурах.

На основе узкозонных полупроводников типа АIIIВV (InSb, InAs), обладающих высокой подвижностью электронов, изготавливают магниторезисторы и преобразователи Холла.

Прогресс в технологии арсенида галлия, достигнутых за последнее десятилетие, открыл широкие перспективы применения этого материала для создания *полевых транзисторов* и быстродействующих интегральных микросхем. По сравнению с кремнием арсенид галлия является более сложным в технологическом плане материалом. На нем трудно вырастить стабильный собственный окисел, он не допускает диффузионного легирования донорными примесями. Разложение при высоких температурах создает трудности при проведении операций отжига. Однако совершенствование техники эпитаксии, освоение технологии ионного легирования, лазерного отжига, электронно-лучевой литографии, разработка новых методов осаждения защитных слоев позволяют реализовать возможности арсенида галлия в повышении степени интеграции и быстродействия интегральных микросхем.

**Строение и химическая связь.** К соединениям типа АII ВVI относят халькогениды цинка, кадмия и ртути. Среди них можно выделить сульфиды, селениды и теллуриды. В эту группу не входят окислы указанных металлов.

Являясь алмазоподобными полупроводниками, соединения типа АII ВVI кристаллизуются в структуре цинковой обманки кубического (сфалерит) или гексагонального (вюрцит) типа. Химическая связь носит смешанный ковалентно-ионный характер. По сравнению с полупроводниками типа АIII ВV в халькогенидах сильнее выражена ионная составляющая связи, что обусловлено большими различиями в электроотрицательностях элементов, образующих соединение. Это находит свое отражение в свойствах соединений, которые систематизированы в табл. 2.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cоединение | Тип струк-  туры\* | Период  решетки  ×10,мм | Плот-  ность,  Мг/м3 | Темпера-  тура пла-  вления,  0 С | Ширина  запрещен-  ной зоны,  эВ | Тип  электро-  провод-ности | Подвиж-  ность  электронов  м/(В\*с) | Подвиж-  ность  дырок,  м/(В\*с) |
| ZnS  ZnS  CdS  HgS | С  В  В  С | 5,41  3,82(а)  6,26(с)  4,13(а)  6,75(с)  5,84 | 4,09  4,10  4,82  7,73 | 1020\*\*  1780  1750  1480 | 3,67  3,74  2,53  1,78 | *п*  *п*  *п*  *п* | \_  0,014  \_ с 0,034  c 0,035  0,07 | \_  0,0005  0,011  0,0015  \_ |
| ZnSe  CdSe  HgSe | С  В  С | 5,66  4,30(а)  7,01(с)  6,08 | 5,43  5,81  8,25 | 1520  1264  790 | 2,73  1,85  0,12 | *п*  *п*  *п* | 0,026  с 0,072  2,0 | 0,0015  0,0075  \_ |
| ZnTe  CdTe  HgTe | С  С  С | 6,10  6,48  6,46 | 6,34  5,86  8,09 | 1239  1041  670 | 2,23  1,51  0,08 | *р*  *п, р*  *п, р* | 0,053  0,12  2,5 | 0,003  0,006  0,02 |

\* C--сфалерит, В-вюрцит; \*\*-- температура фазового перехода из β на α- модификацию

Как видно из табл.1, с ростом средней атомной массы во всех трех гомологичных рядах закономерно уменьшаются ширина запрещенной зоны и температура плавления соединений. Одновременно возрастает подвижность носителей заряда. Из-за увеличения межатомных расстояний прочность химических связей падает при переходе от сульфидов к селенидам и далее - к теллуридам. Теллурид ртути при всех температурах проявляет свойства полуметаллов.

Большая доля ионной связи в соединениях АII ВVI по сравнению с полупроводниками

АIII ВV приводит к большим значениям ширины запрещенной зоны и заниженным подвижностям носителей заряда в рядах изоэлектронных аналогов. Изоэлектронными аналогами называют вещества, имеющие одинаковую кристаллическую структуру и одинаковый суммарный заряд ядра двух атомов-партнеров. Например, изоэлектронными аналогами являются Ge, GaAs, ZnSe, а также Sn, InSb, CdTe.

**Поведение примесей** в соединениях типа АII ВVI в основном подчиняется тем же закономерностям, что и в полупроводниках типа АIII ВV , т. е. примеси замещения, имеющие валентность меньшую валентности вытесняемых атомов, играют роль акцепторов, а примеси с более высокой валентностью являются донорами. Состояние примесей атомов более устойчиво, если их вхождение в решетку не сопровождается образованием больших локальных зарядов. Например, примесные атомы элементов I группы (Cu, Ag, Au ),замещая Zn или Сd в кристаллической решетки полупроводника, проявляют акцепторные свойства. При этом, как правило, они образуют глубокие энергетические уровни. Атомы элементов III группы (Аl, Ga, In ), также замещающие катионы, ведут себя как доноры с малыми энергиями ионизации. Соответственно акцепторные и донорные свойства проявляют элементы V и VII групп Периодической таблицы, замещающие в решетке АII ВVI атомы халькогенов.

**Особенности свойств.** При повышенных температурах все соединения АII ВVI разлагаются в соответствии с реакцией

2АII ВVII  → 2АII(газ) + В2VII(газ)

Присутствие в паровой фазе молекул А В хотя полностью и не исключается, но для большинства соединений их концентрация мала и можно принять, что диссоциация является полной. Равновесное давление паров летучих компонентов сильно зависит от температуры.

Важная особенность полупроводников типа АII ВVI состоит в том, что многие из них проявляют электропроводность лишь одного типа независимо от условий получения и характера легирования кристаллов. Так, сульфиды и селениды цинка, кадмия и ртути всегда являются полупроводниками *п*-типа. В отличие от них теллурид цинка обладает только дырочной электропроводностью. И лишь Cd Te и Hg Te могут иметь электропроводность как

*п*-, так и *р-*типа, в зависимости от условий изготовления и типа легирующих примесей. Отсутствие инверсии типа электропроводности существенно ограничивает возможности практического использования полупроводников типа АII ВVI .

Проводимость соединений типа АII ВVI может быть значительно (на несколько порядков) изменена путем термообработки в парах собственных компонентов. Например, удельная проводимость сульфида кадмия при термообработке в парах серы может измениться на 10 порядков (рис.2).

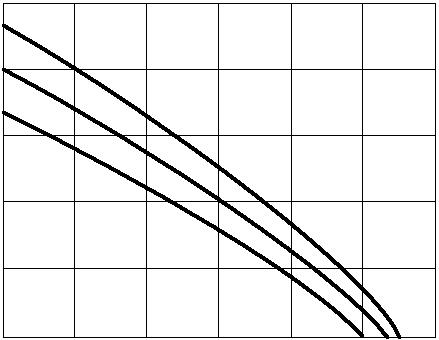


Рис. 2 Изменение удельной проводимости поликристаллического

сульфида кадмия в зависимости от давления пара серы при термообработке.

Столь сильное изменение электрических свойств обусловлено нарушениями стехиометрического состава соединения. Поскольку полупроводники типа АII ВVI характеризуются значительной долей ионной связи, нестехиометрические дефекты ведут себя как электрически активные центры, в частности, вакансии в металлоидной подрешетки играют роль доноров, а вакансии в подрешетке металла ведут себя подобно акцепторам.

При термообработке преимущественно возникают те дефекты, энергия образования которых меньше. В сульфидах и селенидах доминирующим типом дефектов являются вакансии в анионной подрешетке. Чтобы понять их роль в сульфиде кадмия, припишем (для простоты анализа) атомам компонентов полный ионный заряд (рис.3).

S0

Cd+2  S -2 Cd +2  S -2

S -2 Cd +2 Cd +2

Cd +2  S -2 Cd +2  S -2

S –2  Cd +2 S -2 Cd +2

Рис.3 Разупорядочность в кристаллах

CdS при недостатке серы.

Вакансии в анионных узлах образуются при недостатке серы. Последняя может покидать кристалл лишь в виде нейтральных атомов S0 , оставляя на вакансиях избыточные электроны. Каждая вакансия создает энергетический уровень вблизи зоны проводимости, заполненный электронами при низкой температуре. Достаточно небольшого воздействия чтобы оторвать электроны от дефекта структуры, т. е. перевести их в зону проводимости.

В кристаллах Zn Te преимущественно образуются вакансии в подрешетке катионообразователя. Ионы цинка, покидая кристалл, отбирают недостающие электроны у ближайших ионов теллура, благодаря чему появляется дырочная электропроводимость.

В отличие от CdS и ZnTe теллурид кадмия может быть электронным и дырочным полупроводником. Например, термообработка при температуре 9000 С в парах кадмия под давлением больше 7·104 Па приводит к появлению электронной электропроводности. Если же давление паров кадмия при термообработке меньше указанного значения, то получается материал *р-*типа (рис.4).

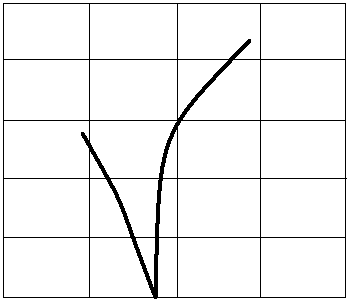


Рис.4 Зависимость концентрации носителей

заряда в теллуриде кадмия при термообработке (температура отжига 900 0 С)

Таким образом, химическая чистота является хотя и необходимым, но недостаточным условием для получения кристаллов соединений типа АII ВVI  с заданными свойствами. Требуется обязательно управлять степенью дефектности кристал -лической решетки, т. е. концентрацией вакансий. Самокомпенсация сульфидов и селенидов собственными дефектами структуры является основной причиной, препятствующей обращению типа электропроводности при их легировании. К этому следует добавить, что акцепторы обладают малой растворимостью в полупроводниках А В и, как правило, образуют глубокие уровни.

**Применение.** Из всех соединений типа А В по масштабам применения выделяются сульфид цинка ZnS и сульфид кадмия CdS. Первый является основой для многих промышленных люминофоров, а второй широко используется для изготовления фоторезистров, обладающих высокой чувствительностью в видимой части спектра. Именно на сульфиде цинка Г. Дестрио впервые наблюдал свечение в переменном электрическом поле. До сих пор люминофоры из ZnS превосходят другие материалы по внутреннему квантовому выходу. В зависимости от условий синтеза ZnS кристаллизуется в двух модификациях- высокотемпературной гексагональной и низкотемпературной кубической.

Точка фазового перехода лежит вблизи 10200С. Предпочтение отдают люминофорам с кубической структурой ввиду повышенной яркости свечения. Однако практически почти всегда в сульфидных люминофорах имеется смесь обеих модификаций. Важной особенностью сульфида цинка является то, что он образует непрерывный ряд твердых растворов с CdS, CdSe, ZnSe. При этом добавка СdS стабилизирует гексагональную модификацию, а добавка ZnSe- кубическую.

Спектр излучения люминофоров определяется типом вводимых активаторов люминесценции. Наиболее широкое распространенное получили электролюминофоры, активированные медью, которые излучают в зеленой и голубой областях спектра. Чтобы повысить растворимость акцепторной примеси меди в состав люминофора вводят эквивалентное количество доноров (галогенов), которые выступают в качестве соактиваторов люминесценции. Растворение примесных ионов в решетке основы можно описать химическим уравнением вида

(1 – 3х) Zns + х ZnCl2 + х Cu2S → Zn1-2хCu2х S1-2х Cl 2х

Эффективные люминофоры с излучением в желтой области спектра получают при активизации сульфида цинка марганцем.

Недостатком электролюминесцентных устройств на основе сульфида цинка является относительно высокая скорость деградации приборов (ухудшение их свойств), обусловленная усилением ионного характера химической связи, стимулирующим процессы электролиза.

Примеси могут играть существенную роль и в механизме собственной фотопроводимости полупроводников АIIВVI, поскольку от их природы и концентрации зависит время жизни неравновесных носителей заряда, а оно, в свою очередь, определяет фоточувствительность и скорость фотоответа. При этом важен не столько донорный или акцепторный характер примесных атомов, сколько принадлежность их к центрам рекомбинации или ловушкам захвата. Введением специальных примесей, так называемых центров сенсибилизации, можно существенно повысить чувствительность собственных фоторезисторов.

В сульфиде кадмия очувствляющими центрами являются скомпенсированные (т.е. ионизированные) акцепторы, в качестве которых могут выступать вакансии кадмия. Концентрация последних возрастает при легировании донорами. Соответственно возрастает и собственная фотопроводимость. Высокой фоточувствительностью обладают также образцы сульфида кадмия, легированного медью. При сильном легировании медью доминирующую роль начинает играть примесная фотопроводимость, что находит отражение в смещение спектральной характеристики. (рис.5).

Помимо сульфида кадмия для изготовления фоторезисторов, чувствительных к видимому излучению, используют пленки и спеченные порошкообразные соли СdSe.

Узкозонные полупроводники типа АIIВVIпредставляют интерес для создания приемников далекого ИК-излучения. Особое внимание привлекают твердые растворы

CdхHg Te, спектр фоточувствительности которых перекрывает атмосферное«окно прозрачности» в области 8-14 мкм.

Пленки из селенида и теллурида ртути, благодаря высокой подвижности электронов, применяют для изготовления высокочувствительных датчиков Холла. Высокая эффективность излучательной рекомбинации в полупроводниках типа АIIВVI позволяет использовать монокристаллы этих соединений в качестве рабочего тела полупроводниковых лазеров, возбуждаемых электронным пучком.

**Синтез и выращивание кристаллов.** Технология выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений АIIВVI разработана гораздо менее полно, чем технология полупроводников типа АIII ВV . Широкозонные полупроводники АII ВVI представляют собой в технологическом отношении трудные объекты, так как обладают высокими температурами плавления и высокими давлениями диссоциации в точке плавления. Синтез исходных соединений А В , частности порошка для люминофоров, чаще всего осуществляется по реакциям обменного разложения, протекающим в водной среде.

Так, сульфид цинка осаждают из водного раствора сульфата ZnSO4 пропусканием через него сероводорода H2S.

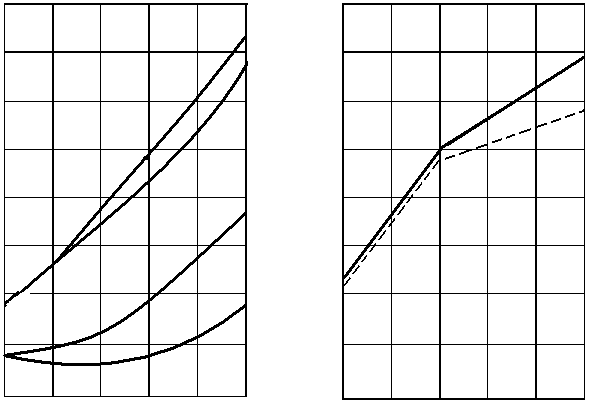
Для производства продуктов с малым содержанием окислов синтез проводится путем взаимодействия соответствующих металлов II группы серо- и селеноводородом. Выращивание монокристаллов тугоплавких соединений типа АIIВVI в большинстве случаев осуществляется перекристаллизацией предварительно синтезированного соединения через паровую фазу в запаянных кварцевых ампулах.

**Твердые растворы на основе соединений АIII ВV .** Твердые растворы существенно расширить по сравнению с элементарными полупроводниками и полупроводниковыми соединениями набор электрофизических параметров, определяющих возможности применения материалов в конкретных полупроводниковых приборах.

Среди алмазоподобных полупроводников, в том числе соединений типа А В , распространены *твердые растворы замещения.* Необходимыми условиями образования твердых растворов являются кристаллохимическое подобие кристаллических решеток соединений-компонентов и близость их периодов идентичности. Наиболее хорошо изучены тройные твердые растворы, в которых замещение происходит лишь по узлам одной из подрешеток бинарного соединения (металлической или металлоидной). Состав таких твердых растворов принято характеризовать символами АхВ1-хС и АСуD1-у, где А и В обозначают элементы III группы, а С и D- элементы V группы. В формуле АхВ1-хС индекс *х* определяет мольную долю соединения АВ в твердом растворе. Если твердые растворы существуют во всем диапазоне концентраций, то *х* может изменяться от 0 до 1. В тройных твердых растворах имеет место статистически неупорядоченное распределение атомов замещаемых компонентов по узлам соответствующей подрешетки. С изменением состава твердого раствора наблюдается линейное изменение периода кристаллической решетки. Эта закономерность известна в кристаллохимии как закон Вегарда. Она позволяет определять состав твердого раствора по изменениям периода решетки с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Как в бинарных соединениях АIIIВV, в твердых растворах не наблюдается существенных отклонений от стехиометрии, поэтому они просты по механизму легирования. Теми же методами, что и в бинарных соединениях, в них могут быть получены электронно-дырочные переходы. Температурные изменения электрических параметров также принципиально не отличаются от соответствующих зависимостей для соединений-партнеров.

Особый интерес к твердым растворам обусловлен возможностью плавного управления шириной запрещенной зоны полупроводников путем изменения их компонентного состава. Возможные варианты этих зависимостей показаны на рис.5



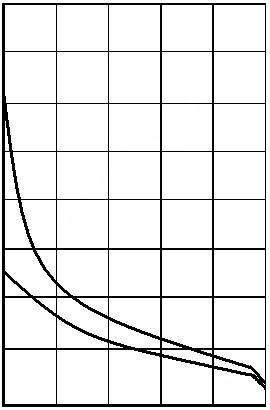
а) б)

Рис.5 Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов на основе соединений АIIIВV (Т=300К)

а-соединения-партнеры имеют одинаковую зонную структуру;

б-соединения-партнеры имеют различную зонную структуру.

Как видно из рисунка, зависимость ширины запрещенной зоны от состава в некоторых системах твердых растворов (Gaу In1-х As; InPу As1-у) очень близка к линейной, но может и существенно отличаться от нее, проявляя экстремум или излом при определенном соотношении между компонентами. Конкретный характер зависимости во многом определяется типом зонной структуры соединений-партнеров, т. е. положением



их энергетических долин в

пространстве квазиимпульсов (k-пространстве).

В частности, излом зависимости ∆*Э*(х)

наблюдается в тех системах твердых

растворах, в которых исходные

бинарные соединения имеют зонные

структуры различных типов, т. е.

различное расположение главных

энергетических минимумов зоны проводимости

в k-пространстве.

Подвижность носителей заряда

в полупроводниковых твердых растворах

в основном ограничивается теми же факторами,

что и в бинарных соединениях. Подтверждение

этому могут служить зависимости, показанные

на рис.6.

Рис.6 Зависимость под-

вижности электронов в твер-

дых растворах GaхIn1-хSb и

InPуAs1-у от состава (Т=300К)

Отсутствие экстремума в ходе кривых указывает на то, что в общем механизме рассеяния носителей заряда доля рассеяния на статистических неоднородностях структуры материала относительно мала. В противном случае должен был бы наблюдаться минимум подвижности носителей для твердых растворов с составом, близким к *х*=0,5. Отмеченная закономерность в поведении носителей заряда отличает полупроводниковые твердые растворы от металлических сплавов, в которых рассеяние электронов на статистических неоднородностях структуру играет весьма существенную роль.

Вместе с тем, как и в металлических сплавах, эффекты статистического разупорядочения в кристаллической решетке оказывают сильное влияние на удельную теплопроводность полупроводников, которая у твердых растворах оказывается заметно ниже, чем у бинарных соединений. Например, у твердых растворов GaAs0,5P0,5 и Al0,5Ga0,5As значение удельной теплопроводности примерно на порядок меньше, чем у чистых кристаллов GaAs.

Изменение ширины запрещенной зоны у твердых растворов сопровождается соответствующим смещением спектров оптического поглощения и пропускания, люминесценции и фоточувствительности. С изменением состава твердого раствора изменяются значения диэлектрической проницаемости и показателя преломления, происходит смещение примесных энергетических уровней. В ряде систем при определенном соотношении между компонентами можно получить качественное новое сочетание свойств. Так, в твердых растворах GaAs1-уPу и AlхGa1-хAs (с *х* и *у* порядка 0,3 ÷ 0,4) сочетаются достаточно широкая запрещенная зона ( ∆*Э*>1,7эВ) с высоким квантовыми выходом межзонной излучательной рекомбинации. Такие материалы используют для создания эффективных электролюминесцентных источников красного излучения (светодиодов и лазеров). Твердые растворы

GaхIn1-хP c *х*=0,5-0,7 обладают эффективной люминесценцией в желто-зеленой области спектра.

Получение однородных твердых растворов заданного состава представляет собой весьма трудную технологическую задачу. Обычными методами кристаллизации из расплава в лучшем случае удается получать однородные поликристаллические слитки. Монокристаллические слои твердых растворов, используемых в приборных структурах, осаждают исключительно методами эпитаксии. Эпитаксию твердых растворов GaAs1-уPу осуществляют на подложках GaAs или GaP с помощью химических реакций, протекающих в газовой фазе. В то же время наиболее совершенные эпитаксиальные слои AlхGa1-хAs, AlхGa1-хSb,

GaхIn1-хAs, GaхIn1-хP получают методом жидкофазовой эпитаксии с использованием галлия или индия в качестве растворителя.

Твердые растворы открывают широкие возможности создания *гетеропереходов* и приборов на их основе. Под гетеропереходом понимают контакт двух полупроводников с различной шириной запрещенной зоны. Для получения гетеропереходов со свойствами идеального контакта необходимо выполнить ряд условий совместимости материалов по механическим, кристаллохимическим и термическим свойствам. Решающим критерием при выборе материалов контактной пары является соответствие периодов их кристаллических решеток и температурных коэффициентов линейного расширения. Если компоненты гетерпары обладают взаимной растворимостью во всем интервале концентраций, то появляется уникальная возможность создавать гетеропереходы между химическим соединением АС и твердым раствором

АхВ1-хС на его основе. Это обстоятельство позволяет плавно изменять свойства материалов на контактной границе, что важно при изготовлении ряда приборов оптоэлектроники и прежде всего – источников и приемников излучения. Среди полупроводников типа АIIIВVнаилучшими парами материалов для создания идеальных гетеропереходов являются системы GaAs-AlхGa1-хAs и GaSb-AlхGa1-хSb.

Преимущества указанных гетеропар заключаются в том, что период решетки твердых растворов AlхGa1-хAs и AlхGa1-х Sb слабо зависит от состава и близок к периоду решетки бинарного соединения (собственно GaAs и GaSb).

Дополнительные степени свободы для варьирования параметрами сопрягаемых полупроводниковых материалов при получении идеальных гетеропереходов возникают при использовании четырехкомпонентных твердых растворов типа АхВ1-хСуД1-у. Среди этой группы материалов наиболее интересными и изученными являются твердые растворы GaхIn1-хAs1-уPу, в которых имеет место замещение по обеим подрешеткам при сохранении общей стехиометрии, т. е. равенство суммарных количеств атомов металла и металлоида. В качестве исходных компонентов такого твердого раствора можно рассматривать четыре бинарных соединения: GaP, InP, GaAs и InAs. Особый интерес представляют твердые растворы GaхIn 1-хAs1-уPу с изопериодическим замещением по отношению к InP. В зависимости от состава их запрещенная зона может изменяться в пределах от 0,75 до 1,35 эВ.

Инжекционные лазеры на основе гетерпары InP- Ga In As P переспективны для применения в волоконно-оптических линиях связи, поскольку спектральный диапазон их излучения соответствует минимальным оптическим потерям кварцевого волокна.

**Заключение.**

Таким образом, мы видим, что уже сейчас полупроводники нашли себе ряд важнейших применений и что область их практического применения непрерывно и быстро расширяется. Физика твердого тела, особенно физика полупроводников, оказала в последнее время заметное влияние на электронику, и, по-видимому, в течение ближайших лет полупроводниковые приборы будут занимать ведущее положение в этой области. Многие устройства, скорее всего, будут заменены новыми, где будут использованы приборы из высококачественных монокристаллов того или иного полупроводника.

**Используемая литература**

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники.- М.: Высшая школа, 1986.

2. Пасынков В.В. Материалы электронной техники.- М.: Высшая школа, 1980.

3. Ортмонд Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников./Под ред. В.М. Глазова.- М.: Высшая школа, 1982.

4.Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников.- М.: Наука,1977.

5. Горелик С.С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и металловедение.- М. Металлургия, 1973.

6. Справочник по электротехническим материалам. /Под ред.Ю. В. Корицкого,

В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. – М. : Энергия,1974.

7. Электрорадиоматериалы. /Под ред. Б.М. Тареева.- М.: Высшая школа,1978.