

## Лекция 12

### БИНАРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Общее число элементарных полупроводников невелико, их электрофизические свойства не настолько разнообразны, чтобы удовлетворить требованиям современной полупроводниковой техники. Число же полупроводниковых соединений практически неограниченно и, следовательно, всегда найдутся вещества с нужными для практики свойствами.

Лучше других изучены бинарные полупроводниковые соединения. Вероятно, большинство двойных соединений, известных в неорганической химии, в той или иной степени проявляет полупроводниковые свойства. Сюда относятся многочисленные оксиды металлов, сульфиды, селениды, теллуриды, нитриды, фосфиды, карбиды, силициды и т.п. В основу классификации бинарных полупроводниковых соединений можно положить следующие принципы:

- кристаллохимический (по структуре),
- по расположению исходных элементов в Периодической системе (см. табл. 10.1), например, соединения  $A^{II}B^{VI}$ ,
- по названию анионообразователя (силициды, арсениды и т. п.).

Классификация бинарных полупроводниковых соединений по названию анионообразователей чаще всего применяется для оксидов, сульфидов, селенидов и т. п. Такая классификация относится лишь к соединениям, образованным по правилам валентности. Такие полупроводники, как  $ZnSb$  и  $CdSb$ , нельзя называть антимонидами цинка и кадмия, так как, согласно рациональной номенклатуре неорганической химии, ими являются соединения  $Zn_3Sb_2$  и  $Cd_3Sb_2$ . То же относится к  $NaSb$ ,  $KSb$ ,  $ZnAs_2$ ,  $CdAs_2$  и другим полупроводникам.

Поэтому удобна классификация полупроводниковых соединений по расположению исходных элементов в Периодической системе. Некоторые из них (например,  $A^{III}B^{VI}$ ) начали синтезировать и исследовать в последние десятилетия. Другие же (например,  $A^{II}B^{VI}$ ) давно известны в химии, хотя их полупроводниковые свойства начали изучаться в последнее время.

Соединения типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  имеют наибольшее практическое значение. Они являются изоэлектронными аналогами алмаза, кремния, германия и  $\alpha$ -олова. Это значит, что общая сумма валентных электронов во всех этих соединениях равна 8. По ряду своих важных свойств эти вещества проявляют сходство с кремнием и германием. Для них всех характерно координационное число 4.

Кроме бинарных полупроводников известны тройные и более сложные соединения, содержащие в своем составе три и большее число компонентов. К сложным полупроводникам также относят *твердые растворы* из элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений, обладающие полупроводниковыми свойствами.

#### 12.1 Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$

Полупроводниковые соединения  $A^{III}B^V$  (или  $A^3B^5$ ) образуются в результате взаимодействия элементов III и V групп Периодической системы. В III группе соединения типа  $A^{III}B^V$  образуют элементы бор и алюминий, а также металлы подгруппы галлия

(исключение составляет таллий). В V группе соединения типа  $A^{III}B^V$  дают азот, фосфор, мышьяк и сурьма. Висмут не образует соединений рассматриваемого ряда. Наиболее известны девять соединений  $A^{III}B^V$ , образующиеся сочетанием, с одной стороны, Al, Ga, In и, с другой, – фосфора (фосфиды), мышьяка (арсениды) и сурьмы (стибиды, или антимониды). Полупроводниковые соединения  $A^{III}B^V$  образуют гомологический ряд, в котором наблюдается закономерное изменение многих свойств при изменении атомных номеров компонентов (см. Приложение 6). В настоящем параграфе рассмотрены основные материалы из этой группы соединений, имеющие наибольшее практическое применение.

### 12.1.1 Структура соединений группы $A^{III}B^V$

Соединения типа  $A^{III}B^V$  кристаллизуются в решетке *цинковой обманки* или *сфалерита*. Одни атомы (безразлично  $A^{III}$  или  $B^V$ ) занимают вершины и центры граней куба, а другие – центры четырех (из восьми) малых кубов (рис. 12.1). Значит, структура  $A^{III}B^V$  аналогична структуре алмаза с той только разницей, что центры малых кубов заняты атомами другого вида по сравнению с вершинами и центрами граней большого куба. В элементарной ячейке, показанной на рис. 12.1, находятся четыре атома одного вида и четыре – другого, т.е. всего восемь атомов. Таким образом, в кристаллической решетке  $A^{III}B^V$  каждый атом  $A^{III}$  соединен с четырьмя атомами  $B^V$  и, наоборот, каждый атом  $B^V$  тетраэдрически окружен четырьмя атомами  $A^{III}$ . Поэтому весь кристалл можно рассматривать как совокупность бесконечно повторяющихся звеньев  $-A-B-$ , в которых кратчайшее расстояние между  $A^{III}$  и  $B^V$  зависит от природы этих атомов.

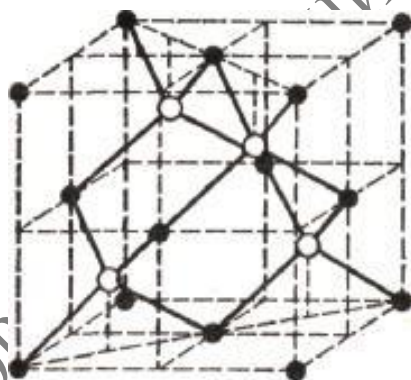


Рис 12.1 – Сфалеритная структура соединений химических связей в соединениях  $A^{III}B^V$ :  
черные кружки – атомы  $A^3$ ; белые – атомы  $B^5$

Для соединений  $A^{III}B^V$  характерен особый тип химической связи, называемой донорно-акцепторной. Из четырех ковалентных связей, которыми каждый атом встраивается в решетку, три образуются обобществлением валентных электронов атомов  $A^3$  и  $B^5$ , а четвертая связь осуществляется неподделенной парой валентных электронов атомов  $B^5$ . На рис. 12.2 такие электроны изображены крупными точками. Образование этой связи соответствует энергетически выгодному переходу электронов от атома  $B^5$  в энергетическое состояние, общее для донора (атомов  $B^5$ ) и акцептора (атома  $A^3$ ). 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  $B^5$ .

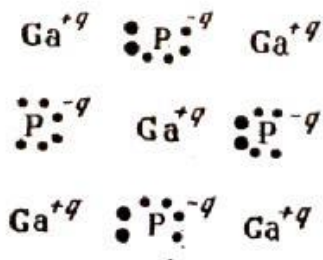


Рис. 12.2 Схема образования донорно-акцепторных связей в  $A^3B^5$  на примере фосфида галлия

Благодаря такой поляризации связей атомы  $A^3$  приобретают некоторый эффективный положительный заряд, а атомы  $B^5$  – отрицательный. Величина этого эффективного заряда ( $\pm q$ ) 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. Полупроводниковые соединения  $A^3B^5$  образуют гомологический ряд, в котором наблюдается закономерное изменение многих свойств при изменении атомных номеров компонентов.

Большинство соединений  $A^3B^5$  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 сказывается 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  $n$ -типа.

Примеси замещения в кристаллической решетке соединений  $A^3B^5$  распределяются таким образом, чтобы не возникало центров с большим избыточным зарядом. Поэтому примеси элементов II группы – Be, Mg, Zn и Cd, образующие твердые растворы замещения, всегда занимают в решетке  $A^3B^5$  узлы металлического компонента и при этом являются акцепторами благодаря меньшей валентности по сравнению с валентностью замещаемых атомов. В то же время примеси элементов VI группы (S, Se, Te) всегда располагаются в узлах  $B^5$  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  $A^3$ , так и  $B^5$ , 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 локализируются в одной из подрешеток. Например, в антимониде индия кремний и германий замещают только атомы сурьмы и являются акцепторами, а в арсениде индия замещают индий и являются только донорами. Однако в некоторых соединениях наблюдается амфотерное поведение этих примесей. Так, в арсениде и фосфида галлия наблюдается парное вхождение атомов кремния и германия в кристаллическую решетку соединения с одновременным замещением узлов  $A^3$  и  $B^5$ . В зависимости от степени легирования,

температуры роста и состава кристаллизационной среды имеет место преимущественное вхождение этих примесей в ту или иную подрешетку.

Примеси элементов 3-б и 5-б подгрупп обычно замещают соответственно атомы  $A^3$  и  $B^5$  в решетке соединения, образуя нейтральные центры. Растворимость этих элементов в большинстве случаев столь велика, что удается получать кристаллы твердых растворов во всем диапазоне концентраций.

Существенной особенностью процесса диффузии в полупроводниках  $A^3B^5$  является его зависимость от давления паров летучего компонента группы  $B^5$ , которое определяет концентрацию дефектов в решетке. 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  $A^3B^5$ .

Доноры в соединениях типа  $A^3B^5$  характеризуются крайне низкими значениями коэффициентов диффузии. Чтобы проникновение доноров достигло измеримых размеров, необходимы высокая температура (в пределах  $200 \div 300^\circ\text{C}$  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  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ).

### 12.1.2 Арсенид галлия

GaAs – один из основных полупроводниковых материалов, относящийся к классу соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ . Благодаря удачному сочетанию свойств он занимает второе место (после кремния) по своему значению в современной электронной технике. Арсенид галлия имеет неплохие теплофизические характеристики, достаточно большую ширину запрещенной зоны, высокую подвижность электронов, благоприятные особенности зонной структуры, обуславливающие возможность прямых межзонных переходов носителей заряда. Разработаны технологии получения материала с хорошими изолирующими свойствами и высокой прозрачностью в инфракрасной области спектра.

Свойства арсенида галлия. Кристаллы GaAs кристаллизуются в решетке сфалерита. Постоянная решетки при 300К равна  $5,653 \text{ \AA}$ , расстояние между ближайшими соседними атомами  $2,45 \text{ \AA}$ ; относительная молекулярная масса 144,63; число атомов в  $1 \text{ см}^3$   $4,42 \cdot 10^{22}$ ; плотность GaAs в твердом состоянии  $5,32 \text{ г/см}^3$ , в жидком состоянии –  $5,71 \text{ г/см}^3$ ; температура плавления  $T_{\text{пл}} = 1238 \text{ }^\circ\text{C}$ ; равновесное давление паров мышьяка в точке плавления  $\sim 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (0,98 атм), что в значительной мере усложняет технологию его получения. Твердость по минералогической шкале 4,5; температурный коэффициент линейного расширения  $\text{ТКЛР} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ; ширина запрещенной зоны 1,43 эВ; диэлектрическая проницаемость статическая 13,1, высокочастотная 10,89.

Электрофизические свойства нелегированного арсенида галлия в сильной степени зависят от состава и концентрации собственных точечных дефектов, концентрации

фоновых примесей и режимов термообработки слитков. Для получения монокристаллов *n*- и *p*-типа проводимости с заданной концентрацией носителей заряда используют легирование электрически активными примесями. Основными легирующими примесями при получении монокристаллов *n*-типа являются S, Se, Te, Si, Sn, а при получении монокристаллов *p*-типа – Zn.

Арсенид галлия не взаимодействует с водой, но активно разлагается под действием кислот с выделением токсичного арсина. Удельная скорость растворения арсенида галлия существенно возрастает в смесях кислот. При нагреве на воздухе до 300 °С арсенид галлия не окисляется. Арсенид галлия относится к числу разлагающихся соединений: начиная с 600 °С, разлагается с выделением мышьяка. Расплавленный арсенид галлия очень активен и взаимодействует практически со всеми известными материалами, используемыми для изготовления плавильных контейнеров. Поэтому наибольшее распространение в технологии арсенида галлия нашел синтетический кварц, а при получении высокочистого полуизолирующего арсенида галлия применяют пиролитический нитрид бора.

Одной из основных технологических характеристик GaAs является плотность дислокаций  $N_d$  (число линий дислокаций, пересекающих единицу поверхности кристалла). Характер распределения и величина плотности дислокаций оказывает влияние на рабочие параметры изготавливаемых на его основе приборов. В производстве светодиодов применяют кристаллы с  $N_d = (5-10) \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ , в производстве лазеров – с  $N_d = 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ . Присутствие дислокаций в активных областях светоизлучательных структур, изготовленных на сильно легированных пластинах GaAs *n*- и *p*-типа проводимости, приводит к быстрой деградации характеристик прибора. В связи с этим низкая плотность дислокаций является основным требованием к материалу. Характер распределения дислокаций и их плотность влияют также на распределение параметров СВЧ-приборов по площади пластины нелегированного полуизолирующего (ПИ) GaAs. Это связано с перераспределением собственных точечных дефектов вблизи дислокаций.

Плотность дислокаций в кристаллах полупроводников определяется термопластической деформацией, которая успевает пройти в кристалле в процессе релаксации термоупругих напряжений, т.е. зависит от условий получения (метода выращивания), диаметра кристалла и концентрации легирующей примеси.

Методы получения кристаллов арсенида галлия. Получение малодислокационных и бездислокационных кристаллов GaAs является сложной технологической задачей, к настоящему времени практически нерешенной. Исключение составляют сильно легированные кристаллы, так как введение легирующих примесей при достижении определенного уровня легирования сопровождается эффектом «примесного упрочнения» – снижения плотности дислокаций – в кристаллах арсенида галлия.

В промышленном производстве монокристаллов GaAs используются три метода выращивания:

- метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава слоем борного ангидрида (Liquid Encapsulated Czochralski – LEC), используется в основном для получения нелегированного ПИ-GaAs;

- метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) в вариантах «по Бриджмену» (Horizontal Bridgman – HB) или «кристаллизации в движущемся градиенте температуры» (Horizontal Gradient Freeze – HGF), используется для получения кристаллов *n*-типа проводимости, легированных кремнием;

– метод вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) в тех же двух вариантах (Vertical Bridgman – VB Vertical и Gradient Freeze – VGF), используется для получения как легированных донорными примесями кристаллов, так и для получения нелегированного арсенида галлия.

Метод LEC является одним из основных в производстве монокристаллов GaAs. При выращивании монокристаллов арсенида галлия методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава необходимо учитывать, что процесс осуществляется при достаточно больших осевых и радиальных градиентах температуры вблизи фронта кристаллизации, т.е. в области максимальной пластичности материала. Очевидным следствием роста кристалла при высоких градиентах температуры при таких условиях является высокая плотность дислокаций, типичные значения которой составляют от  $1 \cdot 10^4$  до  $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  в зависимости от диаметра слитка.

В целях снижения температурных градиентов и соответственно снижения плотности дислокаций было предложено несколько модификаций метода. Одной из таких модификаций является выращивание в условиях полной герметизации растущего кристалла. Однако при малых радиальных градиентах температуры, характерных для этого метода, затруднено поддержание диаметра растущего кристалла. Этот метод не позволяет выращивать достаточно длинные кристаллы, что делает его непригодным для промышленного использования. Более эффективным является метод Чохральского с контролируемым давлением паров мышьяка. В нем исключается разложение выращенного слитка. Использование этого метода позволило значительно снизить плотность дислокаций в монокристаллах арсенида галлия. Недостатком этого метода является высокая стоимость оборудования.

Основным вариантом технологии LEC стал совмещенный процесс синтеза и выращивания монокристалла в установке «высокого давления» (с рабочим давлением  $60 \div 70$  атм. при синтезе и  $20 \div 30$  атм. при выращивании). Для получения арсенида галлия с высоким удельным сопротивлением – ПИ-GaAs – используют высокочистые галлий и мышьяк, тигли из пиролитического нитрида бора и управление содержанием фонового углерода, определяющим величину удельного сопротивления и подвижности носителей заряда в материале. При низких концентрациях углерода ( $1 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^3$ ) обеспечиваются наилучшие с точки зрения использования в технологии ионной имплантации свойства GaAs, при достаточно высоком содержании углерода ( $3 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^3$ ) кристаллы имеют высокое удельное сопротивление ( $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), что важно при использовании ПИ-GaAs в качестве подложек в эпитаксиальных технологиях.

Основным направлением развития технологии LEC является увеличение диаметра выращиваемых монокристаллов при одновременном увеличении массы загрузки, что продиктовано необходимостью повышения экономической эффективности производства. Доминирующее положение в структуре производства LEC-ПИ-GaAs пока занимают монокристаллы диаметром 100 мм, но уже более 20% продаж приходится на пластины диаметром 150 мм.

Монокристаллы GaAs, легированные кремнием с низкой плотностью дислокаций, выращивают методом ГНК в кварцевых контейнерах. Однако используемые контейнерные материалы имеют низкую механическую прочность, что не позволяет получить кристаллы большого диаметра. Применение метода ВНК частично устраняет

присущие методу ГНК недостатки и позволяет получать легированные кремнием кристаллы диаметром до 100 мм с низкой плотностью дислокаций.

Применение арсенида галлия. Основное применение имеют:

1) *Нелегированный полуизолирующий (ПИ) GaAs с высоким удельным сопротивлением* ( $10^7$  Ом·см). Используется при изготовлении высокочастотных интегральных схем (ИС) и дискретных микроэлектронных приборов. Помимо высокого удельного сопротивления монокристаллы нелегированного GaAs, применяемые в производстве высокочастотных приборов (особенно с использованием технологий ионной имплантации), должны иметь высокие значения подвижности носителей заряда и высокую макро- и микроскопическую однородность распределения свойств как в поперечном сечении, так и по длине выращенных слитков.

2) *Сильнолегированный кремнием GaAs n-типа проводимости с низкой плотностью дислокаций*. Применяется при изготовлении светодиодов и лазеров. Монокристаллы сильно легированного кремнием ( $10^{17} \div 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) GaAs, помимо высокой проводимости, должны обладать достаточно совершенной кристаллической структурой. Они широко используются в оптоэлектронике для изготовления инжекционных лазеров, свето- и фотодиодов, фотокатодов, являются прекрасным материалом для генераторов СВЧ-колебаний (так называемых генераторов или диодов Ганна). Применяются для изготовления туннельных диодов, способных работать при более высоких температурах, чем кремниевые, и на более высоких частотах, чем германиевые.

3) *Монокристаллы ПИ-GaAs, легированные хромом*, используют в инфракрасной оптике.

4) *Монокристаллы GaAs, легированные цинком или теллуrom*, применяют в производстве оптоэлектронных приборов.

5) GaAs в качестве компонента входит в состав многих тройных и четверных твердых растворов.

### 12.1.3 Арсенид индия

Арсенид индия (InAs) — химическое соединение индия и мышьяка. Прямозонный полупроводник группы  $A^{III}B^V$  с шириной запрещенной зоны 0,36 эВ. Кристаллическая структура кубическая (структура сфалерита). Плотность 5,67 г/см<sup>3</sup>,  $T_{пл} = 942$  °С, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 14,6$ .

Арсенид индия устойчив на воздухе и в парах воды до  $T \approx 300$  °С. Взаимодействует с концентрированной соляной и серной кислотами, водными растворами сильных окислителей (например, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), смесями азотной, фтористоводородной и уксусной кислот, а также азотной и соляной кислот с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Эти смеси используют для травления поверхности кристаллов арсенида индия с целью обнаружения дефектов и удаления загрязнений.

Получают арсенид индия в кварцевых ампулах взаимодействием расплава In с парами As, давление которых составляет 32,7 кПа при 800÷900 °С. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского вытягиванием из-под слоя флюса жидкого В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в атмосфере инертного газа (Ar, He, N<sub>2</sub>) при давлении 40÷50 кПа (основной способ), направленной кристаллизацией из расплава при давлении паров As 32,7 кПа. Эпитаксиальные пленки InAs выращивают следующими методами:

– осаждением из раствора InAs в расплаве In при 650÷700 °С;

– осаждением из газовой фазы: пары  $\text{AsCl}_3$  или  $\text{HCl}$  пропускают над расплавом  $\text{In}$ , образовавшиеся при этом хлориды  $\text{In}$  переносятся в зону реакции и взаимодействуют с парами  $\text{AsCl}_3$  или  $\text{AsH}_3$  при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , давая  $\text{InAs}$ ;

– методом молекулярно-лучевой эпитаксии (реакцией молекулярных пучков  $\text{In}$  и  $\text{As}$  в вакууме  $10\text{ Па}$  с последующим осаждением на нагретую до  $400\div 500\text{ }^\circ\text{C}$  подложку).

Для получения монокристаллов и пленок со свойствами полупроводников  $n$ - или  $p$ -типа используют добавки соответственно  $\text{Te}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Sn}$  или  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$ . Арсенид индия – полупроводниковый материал для фотоприемников ИК излучения, датчиков эффекта Холла. Используется для создания сверхвысокочастотных транзисторов, светодиодов и фотодиодов, работающих в инфракрасной области спектра, датчиков магнитного поля, для создания массивов квантовых точек.

#### 12.1.4 Антимонид индия

Антимонид индия ( $\text{InSb}$ ) – кристаллическое бинарное неорганическое химическое соединение, состоящее из элементов индия и сурьмы. Это соединение соседних (в таблице Менделеева) полупроводниковых материалов III–V групп, используемых в инфракрасных детекторах, включая изображения тепловых камер, инфракрасное самонаведение ракетных систем, применяемое также в инфракрасной астрономии. Сурьмяносодержащие детекторы чувствительны в диапазоне волн длиной  $1\div 5\text{ мкм}$ . Антимонид индия был очень распространенным детектором в прошлом, использовался как моно-детектор механически отсканированных систем тепловидения.

Свойства.  $\text{InSb}$  является узкозонным, прямозонным полупроводником группы  $A^{III}B^V$  с шириной запрещенной зоны  $0,18\text{ эВ}$  при  $300\text{ К}$  и  $0,24\text{ эВ}$  при  $0\text{ К}$ ; эффективная масса электронов проводимости  $m_e = 0,013m_0$ , дырок  $m_p = 0,42m_0$  ( $m_0$  – масса свободного электрона); при  $77\text{ К}$  подвижность электронов  $1,1\text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , дырок  $9,1\cdot 10^{-3}\text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Антимонид индия имеет вид темно-серого серебристого металла или порошка со стекловидным блеском. Когда подвергается воздействию температур свыше  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , он начинает плавиться и разлагаться на составные части, освобождая сурьму и пары, состоящие из окислов сурьмы. Имеет кристаллическую структуру цинковой обманки с постоянной решетки  $0,648\text{ нм}$ .

Получение. Антимонид индия может быть выращен путём отверждения расплава или путём эпитаксии: жидкофазной или молекулярно-пучковой. Он также может быть выращен из металлоорганических соединений. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского в атмосфере инертного газа ( $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ) или водорода, либо в вакууме (при давлении примерно  $50\text{ Па}$ ). Получают антимонид индия сплавлением индия с сурьмой в кварцевом контейнере в вакууме ( $\sim 0,1\text{ Па}$ ) при  $800\div 850\text{ }^\circ\text{C}$ . Очищают зонной плавкой в атмосфере водорода.

Применение. Антимонид индия применяется для изготовления туннельных диодов: по сравнению с германиевыми диоды из антимонида индия обладают лучшими частотными свойствами при низких температурах. Антимонид индия используют для изготовления фотоэлементов высокой чувствительности, датчиков Холла, оптических фильтров и термоэлектрических генераторов и холодильников. Используется для создания детекторов инфракрасного излучения (фотодиодов, фоторезисторов). Также применяется в следующих устройствах:



- тепловизорные детекторы, созданные на основе фотодиодов и фотомагнитных детекторов,
- датчики магнитного поля, использующие магнитосопротивление и эффект Холла,
- быстрые транзисторы (англ. fast transistors).

### 12.1.5 Антимонид галлия

Антимонид галлия (стибид галлия) GaSb – монокристаллический полупроводниковый материал, относящийся к классу соединений  $A^{III}B^V$ . Представляет собой светлосерые кристаллы с металлическим блеском. Кристаллы антимонида галлия имеют решетку сфалерита. Постоянная решетки при 300K равна 6,096 Å. Плотность в твердом состоянии 5,65 г/см<sup>3</sup>, в жидком состоянии (при температуре плавления) – 6,06 г/см<sup>3</sup>; температура плавления  $T_{пл} = 710$  °C; равновесное давление паров в точке плавления  $10^{-2}$  Па. Коэффициент линейного расширения  $6,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , твердость по минералогической шкале 4,5, диэлектрическая проницаемость (низкочастотная) 5,7. Ширина запрещенной зоны 0,72 эВ. Нелегированный антимонид галлия имеет дырочный тип проводимости, связанный с наличием в нем положительно заряженных комплексов точечных дефектов. Эти комплексы состоят из антиструктурного дефекта GaSb (атомы галлия на местах атомов сурьмы) и вакансии галлия в решетке GaSb.

Антимонид галлия не растворяется в воде, слабо растворяется в концентрированной соляной кислоте, добавление азотной кислоты к соляной сильно увеличивает скорость растворения. При растворении в кислотах выделяется токсичный стибин  $SbH_3$ . Окисление антимонида галлия на воздухе начинается при температуре выше 400 °C. При окислении поверхность антимонида галлия адсорбирует значительно большее число атомов кислорода, чем другие соединения  $A^{III}B^V$  (за исключением антимонида алюминия). Диссоциация соединения с выделением паров сурьмы начинается после расплавления соединения в вакууме.

Получение. Получают GaSb сплавлением Ga с 5%-ным избытком Sb в атмосфере  $H_2$ , в кварцевых или графитовых контейнерах, после чего GaSb гомогенизируют зонной плавкой. Промышленным методом выращивания монокристаллов антимонида галлия является метод Чохральского. В качестве акцепторной примеси используют германий и цинк, донорной – теллур.

Применение. Основная область применения GaSb – в качестве подложек для гетероструктур четверных твердых растворов типа  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  и  $In_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  для лазерных излучателей и фотоприемников на длину волны от 1,0 до 5,0 мкм. Отличительной особенностью кристаллов антимонида галлия является высокая чувствительность к механическим напряжениям, что позволило использовать его для производства тензометров. Так, под действием давления 400 МПа удельное сопротивление GaSb увеличивается в два раза. Применяют его также для изготовления туннельных диодов и микроволновых датчиков.

### 12.1.6 Нитрид бора

Кристаллический нитрид бора (BN) имеет три модификации: гексагональную  $\alpha$ -BN, кубическую  $\beta$ -BN (боразон) и ромбоэдрическую  $\gamma$ -BN.

*Гексагональный нитрид бора* кристаллизуется в структуре, аналогичной структуре графита. Кристаллическая структура  $\alpha$ -BN состоит из графитоподобных сеток, расположенных, в отличие от структуры графита точно одна под другой с чередованием атомов бора и азота по оси Z. Расстояние между сетками в решетке нитрида бора равно 3,34 Å, т. е. меньше, чем у графита (3,40 Å), что свидетельствует о более прочной связи между сетками в структуре нитрида бора по сравнению с графитом. Из-за близости структуры и некоторых физических свойств нитрида бора и графита  $\alpha$ -BN часто называют «белым графитом». В отличие от графита отдельные кристаллики BN прозрачны.

Белый, похожий на тальк порошок  $\alpha$ -BN, получают из элементов при температурах выше 2000 °С. Нитрид бора может быть получен также прокаливанием бора (или  $B_2O_3$ ) в атмосфере аммиака или при нагревании смеси  $B_2O_3$  с восстановителями (углем, магнием) в атмосфере аммиака.

Температура плавления  $\alpha$ -BN  $T_{пл} = 3000$  °С (под давлением азота). Плотность частиц порошка равна 2,3 г/см<sup>3</sup>. По смазочным свойствам  $\alpha$ -BN превосходит графит. В спрессованном состоянии нитрид бора обладает полупроводниковыми свойствами (с шириной запрещенной зоны около 3,7 эВ), а при наличии небольшого количества примесей обладает люминесцентными свойствами. Лучшими активаторными свойствами в BN обладают C и  $B_2O_3$ . Углерод при низких концентрациях вызывает голубое, а при высоких – желтое свечение. Он хорошо активизируется как люминофор при возбуждении светом, ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами,  $\alpha$ -частицами и электронами.

Нитрид бора при комнатной температуре химически инертен, не реагирует с кислородом, хлором, кислотами или щелочами. Кислород и хлор начинают действовать на него при температурах выше 700 °С. Реагирует с фтором (образуя  $BF_3$  и  $N_2$ ) и с HF (образуя  $NH_4$  и  $BF_4$ ); горячие растворы щелочей разлагают его с выделением  $NH_3$ . При температуре выше 1000 °С начинает разлагаться на элементы.

*Алмазоподобный  $\beta$ -BN (боразон)*. При давлении выше 62 тыс. атм. и температурах выше 1350 °С происходит полиморфное превращение графитоподобной гексагональной  $\alpha$ -BN модификации в кубическую алмазоподобную  $\beta$ -BN структуру. Хорошими катализаторами такого превращения являются щелочные и щелочноземельные металлы. Как и в случае перехода графит-алмаз, полиморфное превращение сопровождается резким изменением свойств нитрида бора. Боразон кристаллизуется в структуре сфалерита с периодом решетки 3,615 Å при 25 °С. (При определенном сочетании температур и давления может произойти образование кристаллов нитрида бора в структуре вюрцита).

Кристаллы боразона, полученные при аллотропическом переходе BN (гекс.)  $\rightarrow$  BN (куб.) при высоких давлениях, имеют вид полиэдров, обычно тетраэдров или октаэдров. Они прозрачны, а их цвет зависит от наличия и типа примесей. Размер образующихся кристаллов боразона зависит от давления и температуры процесса. Избыток бора в реакционной смеси придает полученным кристаллам боразона коричневый или черный цвет, бериллий – синий, сера – желтый. Желтую окраску имеют также кристаллы боразона, полученные из смеси гексагонального нитрида бора с нитридом лития. Были получены также красные, белые и бесцветные кристаллы. В зависимости от вида и концентрации примесей боразон имеет различный тип проводимости, а величина удельного сопротивления лежит в пределах от  $10^2$  до  $10^7$  Ом·м.

Плотность боразона равна 3,49 г/см<sup>3</sup>. Твердость его при оценке по шкале Мооса соизмерима с твердостью алмаза (около 10 баллов), однако боразон сильно превосходит

алмаз по термостойкости (до 2000 °С) и ударной прочности. Химическая стойкость боразона значительно выше, чем обычной формы нитрида бора. Кристаллы боразона не изменяются при нагреве в вакууме до температуры выше 2000 °С. При нагреве на воздухе медленное окисление боразона наблюдается лишь при 2000 °С, тогда как алмаз сгорает на воздухе уже при 875 °С. При температуре 2500 °С и давлении 40000 атм происходит переход боразона в гексагональный нитрид бора.

*Ромбоэдрический  $\gamma$ -BN.* Эта модификация нитрида бора обнаружена наряду с гексагональной при получении BN взаимодействием бората натрия с цианистым калием. Она имеет структуру, подобную структуре  $\beta$ -графита с разным смещением между гексагонами в последовательных слоях. Периоды решетки:  $a = 2,504 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,01 \text{ \AA}$ .

**Применение нитрида бора.** Нитрид бора и материалы на его основе занимают заметное место в ряду важнейших инструментальных материалов и являются основой многих современных технологий. Он нашел широкое применение в реакциях промышленного органического синтеза и при крекинге нефти, в изделиях высокотемпературной техники, в производстве полупроводников, получении высокочистых металлов, газовых диэлектриков, как средство для тушения возгораний. Из нитрида бора изготавливают высокоогнеупорные материалы, проявляющие как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства.

Термодинамические особенности полиморфизма нитрида бора обусловили появление большого количества материалов на основе его плотных модификаций и различных технологий его получения. Белая модификация применяется для получения высокоогнеупорных материалов, армирующих волокон, как полупроводниковый материал, сухая смазка для подшипников, поглотитель нейтронов в ядерных реакторах.

Основанием для широкого применения боразона в инструментах, послужила наибольшая твердость, приближающаяся к твердости алмаза. Из боразона изготавливают изделия, применяемые в высокотемпературной технике (тигли, изоляторы, тигли для получения полупроводниковых кристаллов, детали электровакуумных приборов); он применяется для производства полупроводниковых приборов и интегральных схем (твердотельные планарные источники примеси бора, диэлектрические прокладки конденсаторов), деталей электровакуумных приборов (окон выводов энергии, стержней теплоотводов). Широкое применение находит пиролитический нитрид бора. Нитрид бора входит в состав промышленной керамики.

## 12.2 Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$

К соединениям типа  $A^2B^6$  относят халькогениды цинка, кадмия и ртути (к халькогенам относят элементы O, S, Se, Te). Среди них можно выделить сульфиды, селениды и теллуриды. В эту группу не входят окислы указанных металлов.

### 12.2.1 Основные свойства

Являясь алмазоподобными полупроводниками, соединения типа  $A^2B^6$  кристаллизуются в структуре цинковой обманки кубического (сфалерит) или гексагонального (вюрцит) типа. Химическая связь носит смешанный ковалентно-ионный характер. По сравнению с полупроводниками типа  $A^3B^5$  в халькогенидах сильнее выражена ионная составляющая связи, что обусловлено большими различиями в электроотрицательностях элементов,

образующих соединений. 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.

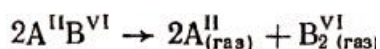
Таблица 12.1 Физико-химические свойства соединений  $A^2B^6$  (при  $T = 300$  К)

Соединения	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микро-твердость, МПа	Температура плавления, °С	Энергия атомизации, кДж/моль	Ширина запрещенной зоны, эВ	Подвижность носителей тока, м <sup>2</sup> /(В·с)	
						электронов	дырок
ZnS	4,08	1780	1830	611	3,67	0,014	0,0005
ZnSe	5,26	1350	1515	477	2,7	0,07	0,0028
ZnTe	5,7	1000	1295	456	2,12	0,145	0,03
CdS	4,82	–	1750	532	2,4	0,035	–
CdSe	5,81	900	1258	423	1,88	0,06	0,005
CdTe	5,86	600	1098	402	1,51	0,18	0,06
HgS	7,73	–	1450	393	1,8	0,025	–
HgSe	8,26	–	800	352	0,2	1,8	–
HgTe	8,46	350	670	310	0,01	2,5	0,01

В пределах каждой группы соединений-гомологов наблюдается закономерное изменение важнейших свойств в зависимости от роста порядковых номеров компонентов в Периодической системе (табл. 12.1). При переходе от сульфидов к селенидам и теллуридам симбатно температуре плавления уменьшаются энергия атомизации, теплота образования и ширина запрещенной зоны соединений  $A^2B^6$ . Но уменьшение ширины запрещенной зоны, как и в соединениях  $A^3B^5$ , происходит намного быстрее, чем энергии атомизации и других свойств. Это особенно характерно для халькогенидов ртути: если сульфид имеет ширину запрещенной зоны 1,8 эВ, теллурид по существу уже представляет собой полуметалл.

В каждой группе соединений-аналогов при переходе от сульфидов к селенидам и теллуридам растет доля ковалентно-металлической связи за счет уменьшения ионной составляющей. В результате четко фиксируется закономерный рост подвижности электронов. Сульфиды, в которых представлена значительная доля ионной связи, характеризуются небольшими подвижностями электронов; теллуриды, наоборот, имеют весьма значительные подвижности носителей вследствие малой степени ионности. Селениды металлов подгруппы цинка занимают промежуточное положение.

При повышенных температурах все соединения  $A^2B^6$  разлагаются в соответствии с реакцией:



Присутствие в паровой фазе молекул АВ 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  $A^2B^6$  состоит в том, что многие из них проявляют электропроводность лишь одного типа независимо от условий получения и характера легирования кристаллов. Проводимость соединений типа  $A^2B^6$  может быть значительно (на несколько порядков) изменена путем термообработки в парах собственных компонентов. При термообработке преимущественно возникают те дефекты, энергия образования которых меньше. В сульфидах и селенидах доминирующим типом дефектов являются вакансии в анионной подрешетке.

Химическая чистота является хотя и необходимым, но недостаточным условием для получения кристаллов соединений типа  $A^2B^6$  с заданными свойствами. Требуется обязательно управлять степенью дефектности кристаллической 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  $A^2B^6$  и, как правило, образуют глубокие уровни.

Технология выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений  $A^2B^6$  разработана гораздо менее полно, чем технология полупроводников типа  $A^3B^5$ . Широкозонные полупроводники  $A^2B^6$  представляют собой в технологическом отношении трудные объекты, так как обладают высокими температурами плавления и высокими давлениями диссоциации в точке плавления. Синтез исходных соединений  $A^2B^6$ , в частности порошка для люминофоров, чаще всего осуществляют по реакциям обменного разложения, протекающим в водной среде.

### 12.2.2 Основные виды соединений типа $A^2B^6$

**Сульфид цинка**, сернистый цинк,  $ZnS$  – цинковая соль сероводородной кислоты. Белый порошок, плотность 3,98–4,09 г/см<sup>3</sup>. При обычном давлении не плавится, под давлением 15 МПа (150 атм.) плавится при 1850 °С. Во влажном воздухе сульфид цинка окисляется до сульфата; при нагревании на воздухе образуется  $ZnO$  и  $SO_2$ . В воде нерастворим, в кислотах растворяется с образованием соответствующих солей и выделением сероводорода. В присутствии следов меди, кадмия, серебра и др. приобретает способность к люминесценции.

В природе  $ZnS$  встречается в виде минералов сфалерита (цинковая обманка) – основного сырья для получения цинка – и вюрцита (рис. 12.3).

Сульфид цинка может быть получен пропусканием сероводорода через растворы солей цинка. Сульфид цинка может быть получен при воздействии ударных волн на смесь порошков цинка и серы.

Применяется для создания люминофоров:  $ZnS:Ag$  (с синим цветом свечения) – для цветных кинескопов;  $(Zn, Cd)S:Ag$  – для рентгеновских трубок,  $ZnS:Cu$  (с зеленым цветом свечения) – для светящихся табло, панелей. Сульфид цинка – полупроводниковый материал, используемый, в частности, в полупроводниковых лазерах.

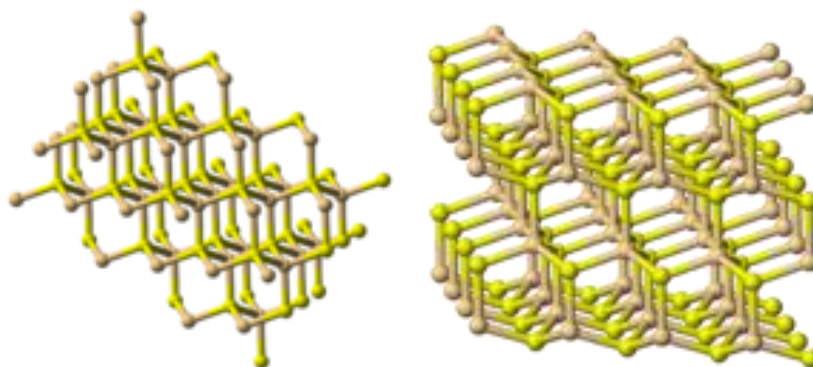


Рис. 12.3 Структура сфалерита (слева) и вюрцита

**Сульфид кадмия** – химическое вещество с формулой  $\text{CdS}$ , существует в виде минералов гринокит и хоулиит, которые встречаются в виде жёлтых налетов на сфалерите ( $\text{ZnS}$ ) и смитсоните. *Гринокит* имеет гексагональную структуру вюрцита. Он имеет желтоватый цвет с удельной массой  $4,7 \text{ г/см}^3$  и твердостью по шкале Мооса  $3,8$ . *Хоулиит* имеет кубическую структуру сфалерита (цинковой обманки). Так как эти минералы не широко распространены в природе, то для промышленного использования и научно-технических разработок сульфид кадмия получают путем синтеза.

Синтезированные красители кадмия, основанные на сульфиде кадмия, ценятся за их хорошую температурную стабильность во многих полимерах, например, инженерном пластике. С добавлением селена в формулу можно получать цвета красителей в диапазоне от зелёно-жёлтого до красно-фиолетового. Погодное сопротивление для этого красителя равно  $8$ , что показывает устойчивость красителя к УФ излучению.

Сульфид кадмия является широкозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны  $2,42 \text{ эВ}$  при  $300 \text{ К}$ . Это свойство  $\text{CdS}$ , полезное в оптоэлектронике, используется как в фоточувствительных, так и в фотогальванических устройствах. Его используют для изготовления фоторезисторов (приборов, электрическое сопротивление которых меняется в зависимости от освещенности). Сульфид кадмия действует как люминофор (также в смеси с сульфидом цинка). Монокристаллы сульфида кадмия используются как детекторы элементарных частиц.

**Селенид ртути** ( $\text{HgSe}$ ) является полупроводником *n*-типа проводимости, что объясняется внедрением атомов ртути в междоузлия или вакансиями в подрешетке селена. Наиболее вероятное значение ширины запрещенной зоны селенида ртути  $0,2 \text{ эВ}$ , хотя в литературе встречаются данные как в сторону большей, так и меньше указанной величины. Для кристаллов  $\text{HgSe}$  с концентрацией электронов не менее  $3,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  подвижность их достигает  $18\,500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при  $300 \text{ К}$ . Легированием не удается получить селенид ртути *p*-типа. Исследованием термо- и гальваномагнитных эффектов в селениде ртути было показано, что подвижность электронов в нем лимитируется рассеянием на акустических фононах. Это служит доказательством преимущественной ковалентной межатомной связи в селениде ртути.

**Теллурид ртути** ( $\text{HgTe}$ ) – полуметалл, хотя его можно считать полупроводником с очень малой шириной запрещенной зоны (порядка  $0,01 \text{ эВ}$ ).  $\text{HgTe}$  может быть в основном *p*-типа проводимости. Одной из особенностей теллурида ртути является то, что его состав может иметь значительные отклонения от стехиометрического (число атомов ртути и теллура в кристалле не равны). Поэтому свойства  $\text{HgTe}$  во многом определяются

отклонениями от стехиометрического состава и наличием точечных дефектов, которые влияют на электрические свойства как атомы посторонних примесей. Поэтому данные о типе и проводимости HgTe противоречивы.

HgTe представляет собой практически чёрные кубические кристаллы с постоянной решётки  $6,46 \text{ \AA}$  при 300 К. Твёрдость по шкале Мооса  $2 \div 2,5$ . Объёмный модуль упругости около 42 ГПа, прочность около 300 МПа. При обычных условиях устойчива кристаллическая структура типа сфалерита. По электрическим свойствам представляет собой полуметалл, то есть при 0 К валентные зоны соприкасаются, но не перекрываются, поэтому, в отличие от полупроводников его проводимость не равна 0 при 0 К, но как у полупроводников растёт при росте температуры из-за перекрытия валентной зоны и зоны проводимости.

Получают HgTe прямым синтезом из элементов – длительным нагреванием металлического теллура в парах ртути при повышенном давлении в запаянной кварцевой ампуле. Эпитаксиальные монокристаллические плёнки HgTe могут быть получены методом газовой эпитаксии при разложении элементоорганических соединений теллура и ртути.

**Теллурид свинца (PbTe)** – химическое соединение свинца и теллура, кристаллизующееся в структуре NaCl с решеткой, состоящей из гране-центрированных кубических решеток Pb и Te, смещенных одна относительно другой на половину диагонали куба. Узкозонный прямозонный полупроводник группы  $A^2B^6$  с шириной запрещённой зоны 0,32 эВ при 300 К. Используется для создания фоторезисторов, работающих в инфракрасной области спектра. Известен как термоэлектрический материал. Встречается в природе в виде минерала алтаита.

Теллурид свинца имеет необычно высокую для полупроводников диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 410$  при 300 К), величина которой увеличивается до 3000 при охлаждении до 4,2 К. По этой причине теллурид свинца относится к виртуальным сегнетоэлектрикам.

### 12.2.3 Применение полупроводников типа $A^2B^6$

Из всех соединений типа  $A^2B^6$  по масштабам применения выделяются *сульфид цинка ZnS* и *сульфид кадмия CdS*. Первый является основой для многих промышленных люминофоров, а второй широко используется для изготовления фоторезисторов, обладающих высокой чувствительностью в видимой области спектра. Предпочтение отдают люминофорам с кубической структурой ввиду повышенной яркости свечения.

Важной особенностью сульфида цинка является то, что он образует непрерывный ряд твердых растворов с CdS, CdSe, ZnSe. При этом добавка CdS стабилизирует гексагональную модификацию, а добавка ZnSe – кубическую. Недостатком электролюминесцентных устройств на основе сульфида цинка является относительно высокая скорость деградации приборов (ухудшения их свойств), обусловленная усилением ионного характера химической связи, стимулирующим процессы электролиза.

Узкозонные полупроводники типа  $A^2B^6$  представляют интерес для создания приемников далекого ИК излучения. Особое внимание привлекают твердые растворы  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , спектр фоточувствительности которых перекрывает атмосферное «окно прозрачности» в области  $8 \div 14 \text{ мкм}$ .

Пленки из селенида и теллурида ртути, благодаря высокой подвижности электронов, применяют для изготовления высокочувствительных датчиков Холла. Высокая эффективность излучательной рекомбинации в полупроводниках типа  $A^2B^6$  позволяет использовать монокристаллы этих соединений в качестве рабочего тела полупроводниковых лазеров, возбуждаемых электронным пучком.

Тонкие пленки и поликристаллические слои халькогенидов свинца обладают высокой фоточувствительностью в далекой ИК области спектра, причем «красная» граница внутреннего фотоэффекта с понижением температуры смещается в длинноволновую область. Благодаря хорошим фотоэлектрическим свойствам халькогениды свинца широко используются для изготовления фоторезисторов.

Одна из главных причин повышенного интереса к твердым растворам на основе халькогенидов свинца связана с использованием этих материалов для изготовления фотоприемников с высокой спектральной чувствительностью в диапазоне «атмосферного окна»  $8\div 14$  мкм, которое соответствует максимуму излучения абсолютно черного тела при 300К.

Перспективно использование твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  для инжекционных лазеров с излучением в спектральном диапазоне до 30 мкм. Это значение соответствует максимальной длине волны излучения для полупроводниковых лазеров.

### 12.3 Полупроводниковые соединения группы $A^{IV}B^{IV}$

Из полупроводниковых соединений этой группы наибольшее применение нашел **карбид кремния SiC (карборунд)**.

Чистый карбид кремния стехиометрического состава – бесцветные кристаллы с алмазным блеском. Технический SiC может иметь разнообразную окраску: белую, серую, желтую, зеленую и черную. Цвет материала зависит от сырья и технологии получения кристаллов и определяется как типом и количеством примеси, так и степенью отклонения состава от стехиометрического. Карбид кремния кристаллизуется в двух модификациях: при температурах менее  $2000^\circ\text{C}$  – в кубической типа сфалерита ( $\beta$ -SiC), и при более высоких температурах – в гексагональной ( $\alpha$ -SiC). Для высокотемпературной гексагональной модификации карбида кремния характерно явление *политипизма*: обнаружено более 50 политипных модификаций  $\alpha$ -SiC.

#### 12.3.1 Свойства карбида кремния

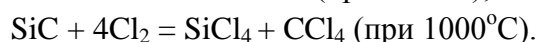
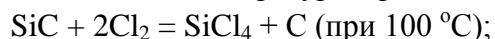
Карбид кремния – единственное полупроводниковое бинарное соединение  $A^{IV}B^{IV}$ . Тип связи – ковалентный, доля ионной составляющей порядка 10%. Ширина запрещенной зоны для кристаллов SiC составляет 2,39 эВ, для различных модификаций SiC ширина запрещенной зоны может иметь значение в пределах от 2,36 до 3,34 эВ. Большие значения ширины запрещенной зоны позволяют создавать на его основе полупроводниковые приборы, сохраняющие работоспособность при температурах до  $600^\circ\text{C}$ . Собственная электропроводность из-за большой ширины запрещенной зоны наблюдается лишь при температурах выше  $1400^\circ\text{C}$ . Подвижность носителей заряда низкая. Монокристаллы карбида кремния, легированные примесями элементов V группы (азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут), а также литием и кислородом имеют *n*-тип проводимости и зеленую окраску. Элементы III группы (бор, алюминий, галлий, индий) и элементы II группы



(бериллий, магний, кальций) являются акцепторами. При этом кристаллы имеют *p*-тип проводимости и голубую или черную окраску. В случае отклонения состава от стехиометрического в сторону кремния кристаллы обладают электропроводностью *n*-типа, в случае избытка углерода – *p*-типа.

Карбид кремния тугоплавок ( $T_{пл} = 2830 \text{ }^\circ\text{C}$ ), химически стоек, по твердости уступает лишь алмазу и нитриду бора: твердость по шкале Мооса – 9,1÷9,5; микротвердость 330÷360 МПа. Карбид кремния обладает высокой термической, химической и радиационной стойкостью, устойчивостью к окислению подобно многим окалинстойким сплавам и химическим соединениям. Заметно окисляется только при температурах выше 800 °С. Карбид кремния химически стоек и в других средах: он не реагирует с минеральными кислотами любых концентраций, включая и плавиковую кислоту. При комнатной температуре химически взаимодействует с ортофосфорной кислотой, и смесью азотной и фтористоводородной кислот – при температуре 200 °С. Водяной пар реагирует с карбидом кремния, только начиная с 1300÷1400 °С.

Вплоть до 1100 °С с карбидом кремния совершенно не взаимодействует азот. Инертен он также в среде водорода и углекислого газа. В среде хлора теряет устойчивость при сравнительно низких температурах, разлагаясь по реакциям:



Карбид кремния активно разлагается с образованием соответствующих силикатов при сплавлении с едкими и углекислыми щелочами и перекисями.

Существует примерно 250 кристаллических форм карбида кремния. Полиморфизм SiC характеризуется большим количеством схожих кристаллических структур, называемых политипами. Они являются вариациями одного и того же химического соединения, которые идентичны в двух измерениях, но отличаются в третьем. Таким образом, их можно рассматривать как слои, сложенные в стопку в определенной последовательности.

*Альфа-модификация карбида кремния* ( $\alpha$ -SiC) является наиболее часто встречающимся полиморфом. Эта модификация образуется при температуре свыше 1700 °С и имеет гексагональную решётку, кристаллическая структура типа вюрцита.

*Бета-модификация* ( $\beta$ -SiC), с кристаллической структурой типа цинковой обманки (аналог структуры алмаза), образуется при температурах ниже 1700 °С. До недавнего времени  $\beta$ -форма имела сравнительно небольшое коммерческое использование, однако в настоящее время в связи с использованием его в качестве гетерогенных катализаторов интерес к ней увеличивается.

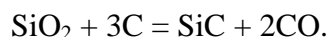
Карбид кремния является полупроводником, тип проводимости которого зависит от примесей. Проводимость *n*-типа получается при легировании азотом или фосфором, а *p*-тип – с помощью алюминия, бора, галлия или бериллия. Металлическая проводимость была достигнута за счет сильного легирования бором, алюминием и азотом. Сверхпроводимость была обнаружена в политипах 3C-SiC:Al, 3C-SiC:B и 6H-SiC:B при одинаковой температуре – 1,5 К.

Таблица 12.2 Свойства основных политипов карбида кремния

Политип	3С (β)	4Н	6Н (α)
Кристаллическая структура	Цинковая обманка (кубич.)	Гексагональная	Гексагональная
Постоянные решётки, Å	4,359	3,073; 10,053	3,073; 15,11
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,21	3,21	3,21
Ширина запрещенной зоны, эВ	2,36	3,23	3,05
Модуль объемного сжатия, ГПа	250	220	220
Теплопроводность, Вт/(см·К)	3,6	3,7	4,9

### 12.3.2 Получение карбида кремния

Поликристаллический карбид кремния получают в электрических печах при температуре 1800÷2300 °С путем восстановления двуокиси кремния углеродом:



В качестве сырья при производстве технического карбида кремния используют кварцевый песок с минимальным содержанием примесей и малозольный кокс или антрацит, или нефтяной кокс. Для повышения газопроницаемости шихты в нее иногда вводят древесные опилки. В шихту также вводят поваренную соль, количество которой влияет на цвет карборунда.

Из-за высоких значений температуры и давления, при которых существует расплав карбида кремния, классические методы получения из него монокристаллов не применимы. Используют методы выращивания кристаллов SiC из газовой фазы или из растворов в расплаве. Большое распространение получил метод сублимации. В этом методе рост кристаллов карбида кремния происходит из газовой фазы в графитовых тиглях в атмосфере инертных газов при температуре 2500÷2600 °С. Эпитаксиальные слои и твердые растворы на основе карбида кремния можно получать всеми известными методами, используемыми в полупроводниковой технологии. Технология формирования структур карбида кремния на подложках кремния принципиально не отличается от процессов получения кремниевых пленок. Гетероэпитаксиальные слои выращивают методом газофазной эпитаксии в открытой системе. В качестве газа-носителя используется водород диффузионной очистки; в первой зоне свободный углерод связывается с водородом и переносится в зону роста полупроводниковой пленки.

### 12.3.3 Применение карбида кремния

Монокристаллический SiC используют для изготовления радиационностойких светодиодов, обладающих очень высокой надежностью и стабильностью работы. Его можно использовать для изготовления высокотемпературных силовых полупроводниковых приборов, полевых транзисторов, туннельных диодов, счетчиков частиц высокой энергии, терморезисторов,

Из поликристаллического SiC выращивают монокристаллы или путем дробления получают порошки. Поликристаллический SiC используют в производстве нелинейных резисторов (варисторов). Для этих целей изготавливают многофазные материалы на основе порошкообразного SiC, скрепленного связующим веществом. Кроме того, на основе порошкообразного SiC производят высокотемпературные нагреватели, волноводные поглотители, а на основе пленок аморфного SiC – светодиоды и солнечные элементы. SiC является перспективным полупроводниковым материалом для высокотемпературной и высокочастотной электроники.

Благодаря высокой химической стабильности, огнеупорности и износостойкости карбид кремния находит широкое применение в качестве огнеупора в металлургической промышленности. Применяется в машиностроении для футеровки термических печей; в химическом аппаратостроении, где он подвержен абразивному воздействию твердых пылевидных продуктов в газовых потоках. Используется для изготовления коррозионно- и эрозионностойких сопельных вставок, насадок и распылителей; для изготовления деталей теплообменной аппаратуры и деталей насосов для перекачки кислых растворов и других коррозионноактивных жидкостей. Огнеупорные изделия, а также изделия конструкционного назначения на основе карбида кремния изготавливают с использованием различного вида связок – керамических, кремния, нитрида кремния. Интересно использование карбида кремния в электротехнике – для изготовления нагревателей высокотемпературных электропечей сопротивления (силитовые стержни), грозозарядников для линий передачи электрического тока, нелинейных сопротивлений, в составе электроизолирующих устройств и т. д.

Благодаря высокой твердости, химической устойчивости и износостойкости карбид кремния широко применяется как абразивный материал (при шлифовании), для резания твердых материалов, точки инструментов.

В настоящее время существует большой интерес в использовании данного вещества в качестве полупроводникового материала в электронике, где его высокая теплопроводность, высокое электрическое поле пробоя и высокая плотность электрического тока делают его перспективным материалом для высокомошных устройств. Карбид кремния имеет очень низкий коэффициент теплового расширения ( $4,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) и он не испытывает фазовые переходы из-за которых может произойти разрушение монокристаллов.

Карбид кремния используется в сверхбыстрых высоковольтных диодах Шоттки, N-MOP-транзисторах и в высокотемпературных тиристорах. По сравнению с приборами на основе кремния и арсенида галлия приборы из карбида кремния имеют следующие преимущества:

- в несколько раз большая ширина запрещённой зоны;
- в 10 раз большая напряженность поле электрического пробоя;
- высокие допустимые рабочие температуры (до 600 °С);
- теплопроводность в 3 раза больше, чем у кремния, и почти в 10 раз больше, чем у арсенида галлия;
- устойчивость к воздействию радиации;
- стабильность электрических характеристик при изменении температуры и отсутствие дрейфа параметров во времени.

Из почти двухсот пятидесяти модификаций карбида кремния только две применяются в полупроводниковых приборах — 4H-SiC и 6H-SiC.

Проблемы с интерфейсом элементов, основанных на диоксиде кремния, препятствуют развитию *n*-МОП-транзисторов и БТИЗ (биполярные транзисторы с изолированным затвором), основанных на карбиде кремния. Другая проблема заключается в том, что сам SiC пробивается при высоких электрических полях в связи с образованием цепочек дефектов упаковки, но эта проблема может быть решена совсем скоро.

История светодиодов из SiC весьма примечательна: первые светодиоды с использованием SiC были продемонстрированы в 1907 году. Первые коммерческие светодиоды были также на основе карбида кремния. Желтые светодиоды из 3C-SiC были изготовлены в Советском Союзе в 1970-х годах, а синие (из 6H-SiC) по всему миру в 1980-х. Производство вскоре остановилось, потому что нитрид галлия показал в 10÷100 раз более яркую эмиссию. Эта разница в эффективности связана с неблагоприятной непрямой запрещенной зоной SiC, в то время как нитрид галлия имеет прямую запрещенную зону, которая способствует увеличению интенсивности свечения. Тем не менее, SiC по-прежнему является одним из важных компонентов светодиодов – это популярная подложка для выращивания устройств из нитрида галлия, также он служит теплораспределителем в мощных светодиодах.

Карбид кремния используется для производства графена с помощью графитизации при высоких температурах. Это производство рассматривается как один из перспективных методов синтеза графена в больших масштабах для практических применений.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ ФРАНЦИСКА СКОРНИЦЫ