

ГЛАВА 5. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

5.1. Кристаллические полупроводниковые материалы.

Полупроводниковые материалы — это вещества с четко выраженными свойствами полупроводников в широком интервале температур, включая комнатную ($T \sim 300$ К). Они характеризуются значениями удельной электропроводности ($\sigma \sim 10^4 - 10^{10}$ Ом·см⁻¹ при $T \sim 300$ К), промежуточными между электропроводностью металлов и хороших диэлектриков. В отличие от металлов, концентрация подвижных носителей заряда в полупроводниковых материалах значительно ниже концентрации атомов, а электропроводность σ возрастает с ростом T . Для полупроводниковых материалов характерна высокая чувствительность электрофизических свойств к внешним воздействиям (нагрев, облучение, деформация и т. д.), а также к содержанию примесей и структурных дефектов.

По структуре полупроводниковые материалы делятся на кристаллические, аморфные, жидкие. Ряд органических веществ также проявляют полупроводниковые свойства и составляет обширную группу органических полупроводников. Наибольшее значение имеют неорганические кристаллические полупроводниковые материалы, которые по химическому составу разделяются на элементарные, двойные, тройные и четвертные химические соединения, растворы и сплавы. Полупроводниковые соединения классифицируют по номерам групп периодической таблицы элементов, к которым принадлежат входящие в их состав элементы.

5.2. Основные группы кристаллических полупроводников.

1. Элементарные полупроводниковые материалы: Ge, Si, C (алмаз), В, а-Sn, Te, Se и др. Важнейшими представителями этой группы являются Ge и Si — основные материалы полупроводниковой электроники. Обладая 4 валентными электронами, атомы Ge и Si образуют кристаллическую решётку типа алмаза, где каждый атом имеет 4 ближайших соседа, с каждым из которых связан ковалентной связью (координация соседей — тетраэдрическая). Они образуют между собой непрерывный ряд твёрдых растворов, также являющихся важными полупроводниковыми материалами.

2. Соединения типа $A^{III}B^V$. Имеют в основном кристаллическую структуру типа сфалерита. Связь атомов в кристаллической решётке носит преимущественно ковалентный характер с некоторой долей (5—15%) ионной составляющей. Важнейшие представители этой группы: GaAs, InP, InAs, InSb, GaP. Многие полупроводниковые материалы $A^{III}B^V$ образуют между собой непрерывный ряд твёрдых растворов тройных и более сложных ($Ga_xAl_{1-x}As$, $GaAs_xP_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и т. д.), которые также являются важными полупроводниковыми материалами.

3. Соединения элементов VI группы (O, S, Se, Te) с элементами I — V групп, а также с переходными и редкоземельными металлами. Среди этих полупроводниковых материалов наибольший интерес представляют соединения типа . Они имеют кристаллическую структуру типа сфалерита или вюрцита, реже — типа NaCl. Связь между атомами носит ковалентно-ионный характер (доля ионной составляющей порядка 45—60%). Для полупроводниковых материалов типа характерны явление полиморфизма и наличие политипов кубической и гексагональной модификаций. Важнейшие представители: CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO, ZnS. Многие полупроводниковые материалы типа образуют между собой непрерывный ряд твёрдых растворов. Важнейшие из них: . Физические свойства в значительной мере определяются концентрацией собственных точечных дефектов структуры, проявляющих электрическую активность (центры рассеяния и рекомбинации).

Соединения типа имеют кристаллическую структуру типа NaCl или орторомбическую. Связь между атомами — ковалентно-ионная. Типичные представители: PbS, PbTe, SnTe. Они образуют между собой непрерывный ряд твёрдых растворов, среди них наиболее важны , . Собственные точечные дефекты структуры в имеют низкую энергию ионизации и проявляют электрическую активность.

Соединения типа имеют кристаллическую структуру типа сфалерита с $1/3$ незаполненных катионных узлов. По своим свойствам занимают промежуточное положение между и . Для них характерны низкие решёточная теплопроводность и подвижность носителей заряда. Типичные представители: Ga₂Te₃, Ga₂Se₃, In₂Te₃.

4. Тройные соединения типа . Кристаллизуются в основном в решётке халькопирита. Обнаруживают упорядочение в магнитных и электрических полях. Образуют между собой твёрдые растворы. Типичные представители: CdSnAs₂, CdGeAs₂, ZnSnAs₂.

5. Карбид кремния SiC — единственное соединение, образуемое элементами IV группы между собой. Существует в нескольких структурных модификациях: β -SiC (структура сфалерита), α -SiC (гексагональная структура), имеющая около 15 разновидностей. Среди множества политипов наиболее актуальными для ультрафиолетовой фотометрии являются политипы $6H$ -SiC и $4H$ -SiC с $E_g = 3,0$ эВ и $E_g = 3,2$ эВ соответственно. Важными достоинствами SiC являются его способность работать при высоких температурах (высокотемпературная фотоэлектроника), высокая насыщенная скорость электронов, отсутствие деградации при длительном мощном ультрафиолетовом излучении и нечувствительность SiC фотодиодов к видимому и инфракрасному свету. Высокочувствительные фотодиоды используются для обнаружения озона в воздухе, в качестве детекторов ядерных частиц и детекторов пламени газовых турбин и ракет.

5.3. Некристаллические полупроводниковые материалы

Типичными представителями являются стеклообразные полупроводниковые материалы — халькогенидные и оксидные. К первым относятся сплавы Tl, P, As, Sb, Bi с S, Se, Te, характеризующиеся широким диапазоном значений σ , низкими температурами размягчения, устойчивостью к кислотам и щелочам. Типичные представители: As₂Se₃ — As₂Te₃, Tl₂Se — As₂Se₃. Оксидные стеклообразные полупроводниковые материалы имеют состав типа V₂O₅ — P₂O₅ — PO_x (P — металл I — IV групп); $\sigma = 10^{-4}$ — 10^{-5} Ом⁻¹·см⁻¹. Стеклообразные полупроводниковые материалы имеют электронную проводимость, обнаруживают *фотопроводимость* и *термоэдс*. При медленном охлаждении обычно превращаются в кристаллические полупроводниковые материалы.

Важными некристаллическими полупроводниковыми материалами являются также твёрдые растворы водорода в аморфных полупроводниках (гидрированные некристаллические полупроводниковые материалы): α -Si(H), α -Si_{1-x}C_x(H), α -Si_{1-x}Ge_x(H), α -Si_{1-x}N_x(H), α -Si_{1-x}Sr_x(H). Водород обладает высокой растворимостью в этих полупроводниковых материалах и замыкает на себя значительное количество «болтающихся» связей, характерных для аморфных полупроводниковых материалов. В результате резко снижается *плотность состояний* носителей заряда в запрещённой зоне и появляется возможность создания P - n переходов.

5.4. Применение полупроводниковых материалов

Основной областью применения полупроводниковых материалов является *микроэлектроника*. Полупроводниковые материалы составляют основу современных больших и сверхбольших *интегральных схем* (ИС), которые делаются в основном на Si. Повышение быстродействия и снижение потребляемой мощности связаны с созданием ИС на основе GaAs, InP и их твёрдых растворов с другими соединениями.

Полупроводниковые материалы используют для изготовления «силовых» электронных приборов (вентилей, тиристоров, мощных *транзисторов*). Здесь также основным полупроводниковым материалом является Si, а дальнейшее продвижение в область более высоких рабочих температур связано с применением GaAs, SiC и других широкозонных полупроводниковых материалов. Расширяется применение полупроводниковых материалов в солнечной энергетике. Основными полупроводниковыми материалами для изготовления *солнечных батарей* являются Si, GaAs, гетероструктуры GaAs/GaP , $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS}$, GaAs/GaP .

С применением некристаллических гидрированных полупроводниковых материалов связаны перспективы снижения стоимости солнечных батарей.

Полупроводниковые материалы используются в производстве *полупроводниковых лазеров* и *светоизлучающих диодов*. Лазеры изготавливают на основе ряда прямозонных соединений GaAs , InP , GaP и др. Важнейшими полупроводниковыми материалами для изготовления *инжекционных лазеров* являются *гетероструктуры*: $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$; $\text{GaAs}/\text{InGaAs}$; GaAs/GaP ; $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}/\text{GaP}$.

Для изготовления светодиодов используют GaAs, GaP, $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$, $\text{GaAs}/\text{InGaAs}$, GaAs/GaP , SiC и другие полупроводниковые материалы, которые составляют основу фотоприёмных устройств широкого диапазона (Ge, Si, GaAs, GaP, InSb, InAs, $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$, $\text{GaAs}/\text{InGaAs}$ и др.). Полупроводниковые лазеры и фотоприёмники — составляющие элементной базы волоконно-оптических линий связи. Широко используются полупроводниковые материалы для создания различных приборов СВЧ- и радиодиапазонов (биполярные и полевые транзисторы, транзисторы на горячих электронах, *лавиннопролётные диоды*), детекторов частиц (чистые Ge, Si, GaAs, CdTe и др.). На основе полупроводниковых материалов изготавливаются термохолодильники, тензодатчики, высокочувствительные термометры, датчики магнитных полей, модуляторы и волноводы ИК-излучения, т. н. оптические окна и др.