

Съединения от типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$

Простите полупроводници не винаги отговарят на изискванията за производство на съвременни полупроводникови прибори. За създаването на материали с различни свойства широко се използват сложни полупроводникови съединения.

Структурата на сложните полупроводникови съединения е образувана от атомите на различни химични елементи. Към тази група се отнасят химични съединения от типа $A_x^m B_y^n$, където горните индекси означават номера на групата от периодичната таблица на химичните елементи на Менделеев, а долните – броя на атомите от този елемент в съединението. Най-широко приложение са намерили неорганичните кристални полупроводници от типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$. Елементите, образувачи полупроводникови съединения са дадени в Таблица 1.

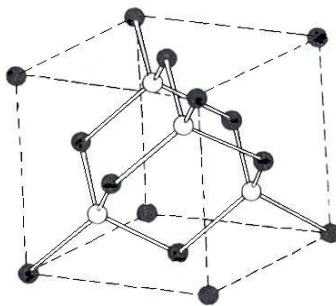
Таблица 1.

| | II B | III A | IV A | V A | VI A |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| 2 | | 5 B | 6 C | 7 N | |
| 3 | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S |
| 4 | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se |
| 5 | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te |
| 6 | 80 Hg | | 82 Pb | | |

Съединения от типа $A^{III}B^V$

Структура и химична връзка. Съединенията от този тип се образуват при взаимодействие на елементите от III група с елементите от V група, които се отнасят към групата на диамантоподобните полупроводници. Всички имат кристалната решетка на сфалерита – фиг. 1, с изключение на индиев нитрид - InN, галиев нитрид – GaN и алуминиев нитрид - AlN, които имат структурата на вюрцита – фиг. 2.

Сфарелитът е една от алотропните модификации на кристалната решетка (КР), в която кристализира ZnS.



Фиг. 1. Елементарна клетка на сфалерита.

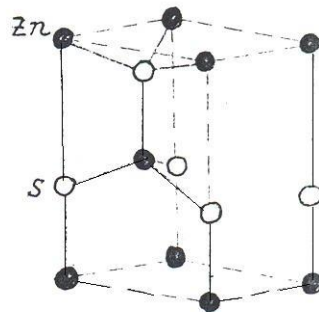
Това е кубична стенноцентрирана КР с базис $[[0\ 0\ 0]]$ (S^{2-}) и $[[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]]$ (Zn^{2+}).

Тя е аналогична кристална структура на диаманта с две кубични стенноцентрирани (КСЦ) КР, но има някои различия.

- Коефициентът на запълване на КР – k на диаманта е по-малък от този на ZnS : $k_{ZnS} > k_{диамант}$.
- Двете частици от базиса на диаманта са еднакви – въглеродни атоми, докато за ZnS радиусите им се различават: $R_{Zn} > R_S$

S-йоните образуват КСЦ КР с плътна опаковка, като в половината тетраедрични междини има Zn йони.

Вюрцитът е една от алотропните модификации на кристалната решетка (КР), в която кристализира ZnS .



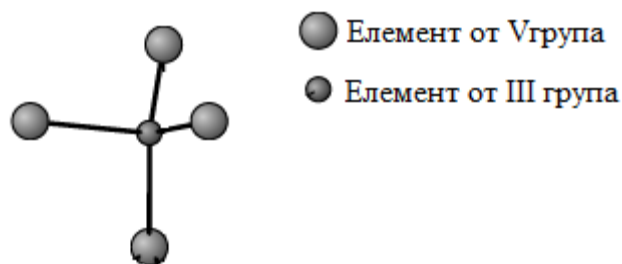
Фиг. 2. Елементарна клетка на вурцита.

Това е хексагонална КР (ХКР) с базис:

$$Zn^{2+} [[0\ 0\ 0]], Zn^{2+} [[\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}]], S^{2-} [[0\ 0\ u]], S^{2-} [[\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2} + u]], \quad u = \frac{3}{8}C$$

Цинковите и серните йони образуват тетраедри, както при диаманта и сфарелита, но разположението им един спрямо друг е по-различно, както е показано на фиг. 2. Структурата се образува от две ХКР, по една ХКР с най-плътна опаковка за Zn йони и за S йони, отместени по ос X_4 на $\frac{3}{8}C$, където C е основният вектор по направление на ос X_4 .

И при двете структури елементите от III група се намират в тетраедрично обкръжение на четири елемента от V група – фиг. 3. И двете структури нямат център на симетрия. В случая във възлите на КР се намират йони, а не неутрални атоми, както е при диаманта. Такъв вид връзка се нарича донорно-акцепторна.



Фиг. 3. Тетраедрично разположение на частиците.

Според поведението на полупроводниците $A^{III}B^V$ при нагряване, те се делят на *неразлагащи се и разлагащи се*. Неразлагащи се полупроводници са антимонидите (Sb). Останалите съединения $A^{III}B^V$ при нагряване се разлагат и интензивно се изпарява летливия компонент B^V . Затова парите над стопилките на фосфидите и арсенидите се състоят от компоненти B^V – фосфор P и арсен As.

В сравнение с технологията за получаване на прости полупроводници, при сложните полупроводници се включва допълнителна операция на пряк или косвен синтез на съединенията от изходните елементи. *Прекият синтез* се състои в това, че изходните вещества се използват в елементарен вид. По този метод се получават неразлагащите се съединения – антимонидите. *При косвения синтез* поне едно от изходните вещества се включва като негово химично съединение.

В полупроводниковото производство се използва широко получаването на епитаксиални слоеве на съединенията $A^{III}B^V$. Така се получават многослойни структури.

Галиев арсенид - GaAs

Най-широко приложение от съединенията $A^{III}B^V$ има GaAs. Той кристализира в структурата на сфалерита. Молекулната му маса е 164,63, плътността му е $5,4 \text{ g/cm}^3$, ширината на забранената му зона е 1,4 eV, подвижността на електроните при стайна температура 300K е $\mu_n = 0,85 \text{ m}^2/\text{V.s}$, температурата на топене на стехиометричния състав е 1237°C при атмосферно налягане на парите на арсена. Показателят на пречупване е $n = 3,2$, а диелектричната константа $\epsilon = 11,1$. Работната температура на p-n прехода на основата на GaAs е 400°C . При стайна температура не взаимодейства с вода. При нагряване до 300°C не се окислява от кислорода на въздуха. При стайна температура взаимодейства с киселини и се отделя силно токсичното вещество арсин AsH_3 .

Нелегираният GaAs има електронен тип проводимост с концентрация на носителите на заряд $n = 5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ и подвижност на електроните $\mu_n = 8000 \text{ m}^2/\text{V.s}$. При легиране с цинк се получава дупчест тип проводимост с концентрация на носителите на заряд $n = (10^{17} - 10^{20}) \text{ m}^{-3}$ и подвижност на дупките $\mu_p = 200 \text{ m}^2/\text{V.s}$. За получаване на GaAs с високо специфичното електрическо съпротивление $\rho = (10^4 - 10^9) \text{ Ohm.m}$, стопилката се легира със желязо или хром до концентрация на носителите на заряд $n = 10^{17} \text{ m}^{-3}$.

Получаване. GaAs за изготвяне на полупроводникови прибори се получава по метода на Чохралски във вид на монокристални були с диаметър 12 mm. Тези монокристали се използват и при израстването на епитаксиални слоеве.

Приложение. GaAs е основен материал за производство на полупроводникови лазери с дължина на вълната (0,83 – 0,92) μm . Той се използва при направата на тунелни диоди, генератори на свръх високо честотни трептения с честота до 100 GHz, първични преобразуватели на светлина, датчици за ниски температури, слънчеви елементи, а също така и при изготвянето на някои видове интегрални схеми. Най-ефективни фотоелектрични преобразуватели на слънчева енергия са хетероструктурите AlGaAs/GaAs.

В сравнение със силиция галиевият арсенид има по-висока термична и радиационна издръжливост.

Галиев антимонид - GaSb

GaSb е материал с нестехиометрична природа, т.к. съдържанието на примесите в него не може да се намали под 10^{23} m^{-3} . GaSb кристализира в кубична стенноцентрирана

кристална решетка. Молекулната му маса е 191,48, константата на решетката му е 0,6 nm, плътността му е 5,61g/cm³, температурата на топене е 712°C. Диелектричната константа е $\epsilon = 14,8$, а показателят на пречупване е $n = 3.9$. При стайна температура 300K ширината на забранената му зона е (0,67 – 0,72) eV, а подвижността на електроните е $\mu_n = 0,4 \text{ m}^2/\text{V.s}$.

GaSb е силно чувствителен към механични напрежения. При нарастване на налягането до 10⁸Pa специфичното електрическо съпротивление на чистия GaSb нараства два пъти. За сравнение – при такова налягане, приложено към галиев арсенид и индиев фосфид, техните електрически съпротивления се изменят само с 3 %.

Получаване. Монокристални слитъци GaSb се получават от стехиометричен поликристален материал чрез израстване от стопилка.

Приложение. Поради високата чувствителност на GaSb към механичната деформация, той се използва за изготвянето на тензотри. GaSb се използва и при изготвянето на тунелни диоди и микровълнови детектори.

Галиев фосфид - GaP

GaP кристализира в структурата на сфалерита. Молекулната му маса е 100,7, константата на решетката му е 0,54 nm, плътността му е 4,1g/cm³, температурата на топене на стехиометричния състав при налягане на фосфорните пари $2,8 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ е 1500°C. При стайна температура 300K ширината на забранената му зона е 2,24 eV, а работната температура на p-n прехода е 500°C.

Нелегираният GaP има дупчеста проводимост. Като основни акцепторни примеси се използва цинка, а като донорни – телур и сяра.

Поради голямата ширина на забранената зона GaP се характеризира с висока химическа стабилност.

Получаване. Монокристален GaP се получава по метода на Чохралски под слой флюс.

Приложение. Поради голямата ширина на забранената зона, излъчвателните преходи на GaP са във видимата област, което и определя основната област на приложение – производство на светодиоди. GaP е полупроводник с непреки преходи. Дължината на върната на излъчване зависи от рекомбинационните излъчващи нива. Светодиодите от GaP излъчват в червената област, ако рекомбинационните центрове се създават вследствие на легиране с цинк и кислород или кадмий и кислород. Те излъчват в зелената област, ако са легирани с азот. Поради голямата термична и радиационна устойчивост GaP се използва и за производство на слънчеви батерии.

Индиев арсенид - InAs

InAs по своите свойства е аналогичен на InSb. Кристализира в кубична стенноцентрирана кристална решетка. Молекулната му маса е 189,67, константата на решетката му е 0,6 nm, плътността му е 5,56g/cm³, температурата на топене е 943°C. Диелектричната константа е $\epsilon = 14$, а показателят на пречупване е $n = 3.9$. При стайна температура 300K ширината на забранената му зона е 0,36 eV. Подвижността на електроните е $\mu_n = 3,3 \text{ m}^2/\text{V.s}$, а на дупките $\mu_p = 0,046 \text{ m}^2/\text{V.s}$. Чистият InAs има концентрация на електроните $n_i = 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Налягането на парите в точката на топене $P = 0,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ не създава технологични трудности.

Получаване. Монокристалният InAs се получава по метода на Чохралски или по метода на хоризонталната кристализация.

Приложение. InAs се използва за направата на датчици на Хол, фотодиоди, лазери, прибори на основата на галваномангнитния ефект.

Индиев антимионид - InSb

Кристализира в кубична стенноцентрирана кристална решетка. Молекулната му маса е 263.58, константата на решетката му е 0,64 nm, плътността му е 5,77g/cm³, температурата на топене е 525°C. Показателят на пречупване е $n = 3.75$. При стайна температура 300K ширината на забранената му зона е 0,18 eV.

Поради малката ширина на забранената зона, при температура под стайната InSb става изроден полупроводник. Затова електропроводимостта на InSb при стайна температура не е примесна, а е собствена. Подвижността на електроните при ниски температури е над $\mu_n = 10 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Фотопроводимостта е в инфрачервената област на спектъра, с максимум при дължина на вълната 6,7µm.

Получаване. Монокристалният InSb се получава по метода на Чохралски с последващо пречистване по метода на зонното топене. Получава се монокристален InSb с електронна или дупчеста електропроводимост с концентрация на носителите от 10^{20} m^{-3} до 10^{24} m^{-3} . За легиране се използват телур, цинк, германий.

Приложение. InSb се използва за направата на датчици на Хол, оптични филтри и термоелектрични генератори и хладилници. Много високата фоточувствителност на InSb се използва за изготвянето на детектори на дълговълнови инфрачервени излъчвания (при охлаждане до 1,5 K), както и на фоторезистори.

Индиев фосфид – InP

За InP температурата на топене е 1062°C. Чистият InP има концентрация на електроните $n_i = 10^{21} \text{ m}^{-3}$. При стайна температура 300K ширината на забранената му зона е 1,29 eV. Диелектричната проникваемост е $\epsilon = 14$.

Израстването на монокристали InP е свързано с технологични трудности, поради високото налягане на парите ($P = 21 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) в точката на топене.

Приложение. InP се използва за изготвянето на лазери.

Съединения от типа A^{II}B^{VI}

Съединенията от типа A^{II}B^{VI} са двойни съединения на халкогенидите с металите от 2 група. Към съединенията от типа A^{II}B^{VI} се отнасят халкогенидите на цинка, кадмия и живака. Халкогенидите са сулфиди, селениди и телуриди. Те имат кристалната структура на сфалерита или вюрцита – фиг. 1 и 2. В тези съединения разликата между електроотрицателността на съставните атоми е по-голяма в сравнение с тази за групата съединения A^{III}B^V, и затова йонната съставляваща на химичните връзки в съединенията от типа A^{II}B^{VI} е по-голяма. Всеки атом в кристалната решетка е свързан с четири съседни, като две от връзките имат ковалентен характер, а две – йонен – фиг.3. Здравината на връзките между атомите, вътре във всяка група халкогениди, намалява с увеличаването на сумарния атомен номер.

Всички халкогениди са чувствителни към излъчвания от инфрачервената до рентгеновата област и проявяват силни фоторезистивни и луминесцентни свойства.

Халкогенидите се различават по между си по ширината на забранената зона, която се изменя от 3,7 eV за ZnS до 0.02 eV за HgTe. Температурата на топене се изменя от 1830 °C до 670 °C.

Независимо от условията на получаване и легиране, полупроводниците от типа $A^{II}B^{VI}$, с изключение на кадмиев телурид - CdTe и живачен телурид - HgTe, имат само един тип проводимост. Сулфидите и селенидите на Zn, Cd и Hg са полупроводници от n-тип. Цинковият телурид - ZnTe е полупроводник от p-тип. Това свойство налага ограничения на възможностите за използване на такива съединения.

Проводимостта на съединенията от типа $A^{II}B^{VI}$ може значително да се измени при термообработка в парите на собствените съставни компоненти. Това се дължи на появата на нестехиометрични дефекти, които имат поведение подобно на донори и акцептори.

Приложения. От полупроводниците от типа $A^{II}B^{VI}$ най-широко приложение намират цинковият селенид - ZnS за изготвянето на луминофори, кадмиевият сулфид – CdS за изготвянето на фоторезистори и цинковият селенид – ZnS за производство на сини диоди и полупроводникови лазери с електронно възбуждане.

Селенидите и телуридите на живака се използват за получаването на високочувствителни датчици на Хол.

Съединения от типа $A^{IV}B^{VI}$

Към групата съединения $A^{IV}B^{VI}$ се отнасят халкогенидите на оловото - Pb: PbS, PbSe, PbTe.

Всички съединения кристализират в структура от типа на натриевия хлорид – NaCl. Тя има ясно изразен йонен характер на химичните връзки.

Халкогенидите на оловото са прекозонни полупроводници и се отличават с това, че ширината на забранената зона нараства с температурата. При нормални условия подвижността на електроните е по-малка от тази на диамантено подобните полупроводници с приблизително такава ширина на забранената зона. Но с понижаване на температурата рязко нараства подвижността на носителите на заряда.

Халкогенидите на оловото имат висока диелектрична проникваемост, с 1-2 порядъка по-висока от тази на полупроводниците от типа $A^{III}B^{V}$. Например ϵ (PbS) = 180, ϵ (PbSe) = 227, ϵ (PbTe) = 428.

Получаване. Халкогенидите на оловото израстват от газова фаза. Методът на Чохралски е неприложим, т.к. халкогенидите силно се дисоциират близо до зоната на топене. Израстването от газова фаза позволява контролирането на налягането на парите, което контролира и концентрацията на собствените точкови дефекти.

Приложение. Тънките пластинки на халкогенидите на оловото имат висока фоточувствителност в далечната инфрачервена област, но изготвените фотодетектори имат малко бързодействие поради високата диелектрична проникваемост.

Тези съединения се използват за направата на инжекционни лазери с дължина на вълната от 6 до 32 μm . Тези лазери имат възможността да пренастройват дължината на вълната чрез изменение на работната температура.