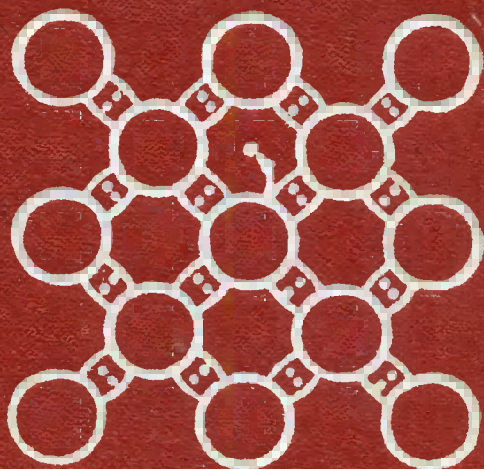


Я. А. УГАЙ

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВ



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

| Периоды | Ряды | Г р у п п ы | | | | |
|---------|------|--|--|---|--|---|
| | | I | II | III | IV | V |
| I | 1 | | | | | |
| II | 2 | 2s ¹ 6,94 ₁ Li ЛИТИЙ | 2s ² 9,01218 Be БЕРИЛИЙ | 2s ² 2p ¹ 10,81 B БОР | 2s ² 2p ² 12,011 C УГЛЕРОД | 2s ² 2p ³ 14,0067 N АЗОТ |
| III | 3 | 3s ¹ 22,98977 Na НАТРИЙ | 3s ² 24,305 Mg МАГНИЙ | 3s ² 3p ¹ 26,98154 Al АЛЮМИНИЙ | 3s ² 3p ² 28,08 ₆ Si КРЕМНИЙ | 3s ² 3p ³ 30,97376 P ФОСФОР |
| IV | 4 | 4s ¹ 39,09 ₈ K КАЛИЙ | 4s ² 40,08 Ca КАЛЬЦИЙ | 21 3d ¹ 4s ² 44,9559 Sc СКАНДИЙ | 22 3d ² 4s ² 47,90 Ti ТИТАН | 23 3d ³ 4s ² 50,941 ₄ V ВАНАДИЙ |
| | 5 | 29 (3d ¹⁰)4s ¹ 63,54 ₆ Cu МЕДЬ | 30 3d ¹⁰ 4s ² 65,38 Zn ЦИНК | 31 4s ² 4p ¹ 69,72 Ga ГАЛЛИЙ | 32 4s ² 4p ² 72,5 ₉ Ge ГЕРМАНИЙ | 33 4s ² 4p ³ 74,9216 As МЫШЬЯК |
| V | 6 | 5s ¹ 85,467 ₈ Rb РУБИДИЙ | 5s ² 87,62 Sr СТРОНЦИЙ | 38 4d ¹ 5s ² 88,9059 Y ИТРИЙ | 40 4d ² 5s ² 91,22 Zr ЦИРКОНИЙ | 41 4d ⁴ 5s ¹ 92,9064 Nb НИОБИЙ |
| | 7 | 47 4d ¹⁰ 5s ¹ 107,868 Ag СЕРЕБРО | 48 4d ¹⁰ 5s ² 112,40 Cd КАДМИЙ | 49 5s ² 5p ¹ 114,82 In ИНДИЙ | 50 5s ² 5p ² 118,6 ₉ Sn ОЛОВО | 51 5s ² 5p ³ 121,7 ₆ Sb СУРЬМА |
| VI | 8 | 6s ¹ 132,9054 Cs ЦЕЗИЙ | 6s ² 137,3 ₄ Ba БАРИЙ | 57 5d ¹ 6s ² 138,905 ₅ La ЛАНТАН | 72 5d ² 6s ² 178,4 ₉ Hf ГАФИЙ | 73 5d ³ 6s ² 180,947 ₉ Ta ТАНТАЛ |
| | 9 | 79 (5d ¹⁰)6s ¹ 196,9665 Au ЗОЛОТО | 80 5d ¹⁰ 6s ² 200,5 ₉ Hg РУТУТЬ | 81 6s ² 6p ¹ 204,3 ₇ Tl ТАЛЛИЙ | 82 6s ² 6p ² 207,2 Pb СВИНЕЦ | 83 6s ² 6p ³ 208,9804 Bi ВИСМУТ |
| VII | 10 | 7s ¹ [223] Fr ФРАНЦИЙ | 7s ² 226,0254 Ra РАДИЙ | 89 6d ¹ 7s ² [227] Ac АКТИНИЙ | 103 6d ¹ 7s ² [261] Ku КУРЧАТОВИЙ | 104 (6d ² 7s ²) |

* Л А Н Т А

| | | | | | | |
|--|--|---|--|---|--|--|
| 58 4f ² 6s ² Ce ЦЕРИЙ 140,12 | 59 4f ³ 6s ² Pr ПРАЗЕОДИМ 140,9077 | 60 4f ⁴ 6s ² Nd НЕОДИМ 144,24 | 61 4f ⁵ 6s ² Pm ПРОМЕТИЙ [145] | 62 4f ⁶ 6s ² Sm САМАРИЙ 150,4 | 63 4f ⁷ 6s ² Eu ЕВРОПИЙ 151,96 | 64 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25 |
|--|--|---|--|---|--|--|

** А К Т И Н

| | | | | | | |
|--|--|---|---|--|--|---|
| 90 6d ² 7s ² Th ТОРИЙ 232,0381 | 91 5f ² 6d ¹ 7s ² Pa ПРОТАКТИНИЙ 231,0359 | 92 5f ³ 6d ¹ 7s ² U УРАН 238,029 | 93 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² Np НЕПТУНИЙ 237,0482 | 94 5f ⁵ 7s ² Pu ПЛУТОНИЙ [244] | 95 5f ⁷ 7s ² Am АМЕРИЦИЙ [243] | 96 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² Cm КЮРИЙ [247] |
|--|--|---|---|--|--|---|

| Э л е м е н т о в | | | | | | |
|--|--|--|---|--|---|--|
| VI | VII | VIII | | | | |
| 1s ¹ 1,0079 H ВОДОРОД | | 1s ² 4,00260 He ГЕЛИЙ | | | | |
| 2s ² 2p ⁴ 15,999 ₄ O КИСЛОРОД | 2s ² 2p ⁵ 18,99840 F ФТОР | | 2s ² 2p ⁶ 20,17 ₉ Ne НЕОН | | | |
| 3s ² 3p ⁴ 32,06 S СЕРА | 3s ² 3p ⁵ 35,453 Cl ХЛОР | | 3s ² 3p ⁶ 39,94 ₈ Ar АРГОН | | | |
| 24 3d ⁵ 4s ¹ 51,996 Cr ХРОМ | 25 3d ⁵ 4s ² 54,9380 Mn МАРГАНЕЦ | 26 3d ⁶ 4s ² 55,84 ₇ Fe ЖЕЛЕЗО | 27 3d ⁷ 4s ² 58,9332 Co КОБАЛЬТ | 28 3d ⁸ 4s ² 58,70 Ni НИКЕЛЬ | | |
| 34 4s ² 4p ⁴ 78,9 ₆ Se СЕЛЕН | 35 4s ² 4p ⁵ 79,904 Br БРОМ | | | | 36 4s ² 4p ⁶ 83,80 Kr КРИПТОН | |
| 42 4d ⁵ 5s ¹ 95,9 ₄ Mo МОЛИБДЕН | 43 4d ⁵ 5s ² 97,9062 Tc ТЕХНЕЦИЙ | 44 4d ⁷ 5s ¹ 101,0 ₇ Ru РУТЕНИЙ | 45 4d ⁸ 5s ¹ 102,9055 Rh РОДИЙ | 46 4d ¹⁰ 106,4 Pd ПАЛЛАДИЙ | | |
| 52 5s ² 5p ⁴ 127,6 ₀ Te ТЕЛЛУР | 53 5s ² 5p ⁵ 126,9045 I ИОД | | | | 54 5s ² 5p ⁶ 131,30 Xe КСЕНОН | |
| 74 5d ⁴ 6s ² 183,8 ₅ W ВОЛЬФРАМ | 75 5d ⁵ 6s ² 186,207 Re РЕНИЙ | 76 5d ⁶ 6s ² 190,2 Os ОСМИЙ | 77 5d ⁷ 6s ² 192,2 ₂ Ir ИРИДИЙ | 78 5d ⁸ 6s ¹ 195,0 ₉ Pt ПЛАТИНА | | |
| 84 6s ² 6p ⁴ [209] Po ПОЛОНИЙ | 85 6s ² 6p ⁵ [210] At АСТАТ | | | | 86 6p ² 6p ⁵ [222] Rn РАДОН | |

Н О И Д ы

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|--|--|
| 65 4f ⁹ 6s ² Tb ТЕРБИЙ 158,9254 | 66 4f ¹⁰ 6s ² Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5 ₀ | 67 4f ¹¹ 6s ² Ho ГОЛЬМИЙ 164,9304 | 68 4f ¹² 6s ² Er ЭРБИЙ 167,2 ₆ | 69 4f ¹³ 6s ² Tm ТУЛИЙ 168,9342 | 70 (4f ¹⁴)6s ² Yb ИТТЕРБИЙ 173,0 ₄ | 71 5d ¹ 6s ² Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97 |
|---|---|---|---|---|--|--|

О И Д ы

| | | | | | | |
|--|---|--|---|---|--|--|
| 97 (5f ⁸ 6d ¹ 7s ²) Bk БЕРКЛИЙ [247] | 98 (5f ⁹ 6d ¹ 7s ²) Cf КАЛИФОРНИЙ [251] | 99 (5f ¹¹ 7s ²) Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [254] | 100 (5f ¹² 7s ²) Fm ФЕРМИЙ [257] | 101 (5f ¹³ 7s ²) Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258] | 102 (5f ¹⁴ 7s ²) (No) (НОБЕЛИЙ) [255] | 103 (5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²) Lr ЛОУРЕНСИЙ [256] |
|--|---|--|---|---|--|--|

Я. А. УГАЙ

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования
СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических
специальностей университетов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1975

54:531.9

У24

УДК 54:537.311.33 (0.75)

Рецензент: проф. В. М. Глазов (МИЭТ).

Угай Я. А.

У24 Введение в химию полупроводников. Учеб.
пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп.
М., «Высш. школа», 1975.

302 с. с ил.

В книге изложены основы химии полупроводников, включая представления о зонах валентной проводимости, природе химической связи, нарушении стехиометрического состава и фазовых свойствах полупроводников, а также физико-химический анализ полупроводниковых систем. Описаны методы получения поли- и монокристаллов полупроводниковых материалов, их химические, физико-химические, электрические и оптические свойства. Наряду с элементарными полупроводниками (германием, кремнием и др.) подробно исследуются многочисленные бинарные полупроводниковые соединения, а также некристаллические полупроводники (стеклообразные и жидкие). Озвучены современные методы очистки и контроля чистоты полупроводниковых материалов, а также рассмотрены процессы травления полупроводников.

У $\frac{20501 - 070}{001(01) - 75}$ 110—75

54:531.9

ПРЕДИСЛОВИЕ

По сравнению с первым изданием (1965 г.) помимо новых разделов и глав (например, жидкие полупроводники, травление полупроводников и т. д.) весь материал книги подвергнут коренной переработке. Сохранилась только общая композиция книги. Однако автор считал возможным не включать во второе издание главу о сложных полупроводниковых соединениях, которая в основном была посвящена тройным полупроводниковым фазам. Во-первых, все принципиальные вопросы образования сложных полупроводниковых соединений (природа химической связи, кристаллохимия, нарушения стехиометрии и т. д.) решаются при интерпретации бинарных полупроводников. Во-вторых, тройным полупроводникам посвящены книги Н. А. Горюновой «Сложные алмазоподобные полупроводники», Л. И. Бергера и В. Д. Прочухана «Тройные алмазоподобные полупроводники» и др.

При изложении физико-химических основ теории полупроводников особое внимание уделяется влиянию природы химической связи и нарушения стехиометрического состава на полупроводниковые свойства веществ. Основы зонной теории твердого тела изложены в той мере и на том уровне, чтобы читатели, не имеющие специальной подготовки по физике твердого тела, могли правильно осмысливать электрические и оптические свойства полупроводников.

В главе, посвященной методам получения и очистки полупроводниковых материалов, рассматриваются способы одновременной очистки и получения монокристаллов. Для других же методов даются общие сведения и принципы, на которых они основаны, и, если это необходимо, более подробно излагаются при изучении конкретных полупроводниковых материалов. При описании современных способов контроля чистоты полупроводниковых материалов на микропримеси излагаются главным образом сущность, чувствительность и селективность, а также преимущества и недостатки рассматриваемых методов. Что касается применяемой аппаратуры, то по этим вопросам читатель отсылается к специальной литературе.

Полупроводниковые материалы рассматриваются по их теоретической и практической важности и согласно классификации на основе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химия элементарных полупроводников представлена в объеме, необходимом для

обоснования методов получения, очистки и травления их. Только для кремния несколько подробнее рассмотрены его бинарные соединения, имеющие прямое отношение к современной микроэлектронике. При изучении полупроводниковых соединений, помимо их химических и физических характеристик, большое внимание уделяется изменению стехиометрического состава и фазовым свойствам, а также природе межатомной связи в них.

Изучение электрофизических и оптических свойств полупроводниковых материалов преследует две цели. Во-первых, эти свойства позволяют глубже познать физико-химическую природу вещества: тип химической связи, нарушение стехиометрического состава, влияние примесей и т. п. Во-вторых, области технического приложения полупроводников в основном определяются их электрофизическими и оптическими характеристиками. Поэтому эти свойства полупроводниковых материалов рассматриваются в том минимальном объеме, который необходим для правильной ориентировки их практического применения.

В физико-химическом анализе полупроводниковых систем подчеркивается важность учета паровой фазы. Поэтому разбираются $P-T-x$ -диаграммы полупроводниковых систем и методы их построения. При анализе зависимости изменения физических свойств от состава привлекается экспериментальный материал полупроводниковых систем с образованием неограниченных твердых растворов.

В последние годы получили широкое распространение стеклообразные и жидкие полупроводники. Физико-химическая природа этих материалов имеет принципиальное значение для современного состояния химии полупроводников.

Во втором издании излагаются общие и специальные вопросы химии травления неорганических полупроводниковых материалов, имеющие очень важное практическое значение.

Автор во многом обязан рецензенту рукописи второго издания док. хим. наук, проф. Глазову В. М., большая часть критических замечаний которого учтена при окончательном редактировании рукописи. Кроме того, учтены замечания и пожелания рецензентов на первое издание книги, помещенные в различных журналах. Выражаю им глубокую благодарность, а также товарищам, приславшим свои пожелания и замечания в частном порядке.

При подготовке второго издания книги автору оказали большую помощь сотрудники кафедры доц. Е. М. Авербах, О. Я. Гуков, Т. А. Маршакова. А последние три главы написаны совместно с доц. Е. Г. Гончаровым (глава VII), В. З. Анохиным (глава VIII) и Е. П. Кострюковой (глава IX). Всем указанным товарищам приношу искреннюю признательность за неоценимую помощь при подготовке рукописи второго издания книги.

Автор заранее благодарит читателей второго издания книги за сделанные замечания и указания и просит направлять их по адресу: Воронеж, 394018, Университетская площадь, 1, Воронежский государственный университет, кафедра неорганической химии.

Автор

**ВАЖНЕЙШИЕ КОНСТАНТЫ, ЕДИНИЦЫ ЭНЕРГИИ
И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ
В МЕЖДУНАРОДНОЙ СИСТЕМЕ ЕДИНИЦ СИ**

Число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$
 Постоянная Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ дж} \cdot \text{град}^{-1}$
 Постоянная Планка $h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ дж} \cdot \text{сек}$
 Постоянная Ридберга $R_H = 1,097 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
 Элементарный заряд электричества $e = 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед.} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ к}$
 1 атомная единица массы $= 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
 Масса покоя электрона $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
 Скорость света в пустоте $C = 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{сек}^{-1}$
 Универсальная газовая постоянная $R = 8,32 \cdot 10^3 \text{ дж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$
 $1 \text{ дж} = 10^7 \text{ эрг} = 0,24 \text{ кал} = 6,25 \cdot 10^{18} \text{ эв}$
 $1 \text{ эв} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ дж} = 1,60 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 3,83 \cdot 10^{-20} \text{ кал}$
 $1 \text{ эв/моль} = 23,07 \text{ ккал}$
 Энергия фотона с длиной волны 1 мкм соответствует 1,24 эв
 $1 \text{ мк} = 10^{-6} \text{ м}$
 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
 $1 \text{ бар} = 10^5 \cdot \text{н} \cdot \text{м}^{-2}$
 1 техническая атмосфера ($ат$) $= 0,981 \text{ бар} = 9,81 \cdot 10^4 \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$
 1 физическая атмосфера ($атм$) $= 1,013 \text{ бар} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$

Химия полупроводников* представляет собой такой же раздел современной неорганической химии, какими являются химия комплексных соединений, химия силикатов, химия неорганических полимеров, химия редких элементов, радиохимия, металлохимия и т. п. Поэтому химия полупроводников, как и сама неорганическая химия, базируется на структурной теории, химической термодинамике и Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. В то же время химия полупроводников, подобно другим самостоятельным разделам неорганической химии, имеет свои специфические особенности и задачи.

Важнейшая задача химии полупроводников заключается в создании новых полупроводниковых материалов. Еще в 60-х годах в радиоэлектронике применялись только германий и кремний. А в настоящее время в промышленной электронике и радиотехнике помимо кремния и германия нашли широкое применение полупроводниковые соединения: антимонид индия, арсенид галлия, фосфиды индия и галлия, халькогениды цинка, кадмия, ртути, свинца, висмута, сурьмы, а также карбид кремния и др. Число сложных полупроводниковых фаз (соединений и твердых растворов), перспективных для их практического применения, неуклонно растет из года в год.

В ряде случаев полупроводниковые устройства, изготовленные из химических соединений, по своим характеристикам превосходят приборы из элементарных полупроводников. Так, например, арсенид галлия представляет собой электронный аналог германия. Диоды, фотоэлементы и туннельные диоды из арсенида галлия обладают рядом преимуществ по сравнению с теми же приборами из германия и кремния. В 1962 г. советские ученые Б. М. Вул, Д. Н. Наследов, С. М. Рывкин и другие открыли новый полупроводниковый лазер на основе арсенида галлия. В конце 60-х годов на арсениде галлия американским ученым Ганном был открыт эффект, носящий теперь его имя, который дает возможность генерировать в кристалле волны очень высокой частоты.

Однако химия полупроводников не просто занимается созданием новых полупроводниковых материалов. Она разрабатывает научные методы синтеза новых полупроводниковых фаз с заранее заданными

* Эта книга посвящена химии неорганических полупроводников.

свойствами. Существует определенная корреляция между составом и химическим строением полупроводника, с одной стороны, и его свойствами — с другой. Так, например, с увеличением доли ковалентной связи растет подвижность носителей тока, а рост ионности связи оказывает обратное влияние. Возрастание металлической составляющей связи уменьшает ширину запрещенной зоны и в этом отношении металлическая связь противостоит ионной. Таким образом, видоизменяя характер химической связи, можно осуществлять целенаправленный синтез полупроводников с нужными свойствами. Однако сложность проблемы заключается в том, что полупроводниковые свойства вещества исключительно чувствительны к характеру межатомной связи и зависят от многих элементов микро- и макроструктуры. Кроме того, в этой области еще не создана количественная теория, связывающая состав, химическое строение и структуру с электрофизическими, оптическими и другими свойствами полупроводников.

Еще большие возможности при получении полупроводниковых фаз с «запрограммированными» свойствами открывает физико-химический анализ полупроводниковых систем. При помощи его исследуются электрофизические, оптические и другие свойства в системах из элементарных полупроводников или полупроводниковых соединений. Результаты исследования представляются в виде геометрических диаграмм состав — свойство. Такая диаграмма позволяет выбрать оптимальный состав, обладающий такими свойствами, которые требуются для создания полупроводниковых устройств. При этом наибольший интерес представляет образование твердых растворов из полупроводниковых веществ. В области однородности, как правило, происходит непрерывное изменение изучаемых свойств в зависимости от состава.

Кроме того, микродиаграммы состояния, непосредственно примыкающие к полупроводниковым фазам, наглядно характеризуют изменение свойств от содержания микропримесей, а также нарушение стехиометрического состава. Микродиаграммы показывают, что полупроводники представляют собой фазы переменного состава. Поэтому полупроводниковые и в первую очередь электрические свойства исключительно чувствительны к условиям получения и способам обработки полупроводящего вещества. Это имеет принципиальное значение в технологии полупроводниковых материалов. Если требуется получить полупроводники с воспроизводимыми свойствами, необходимо строго стандартизировать условия их получения, очистки, термообработки, травления и т. п.

В подавляющем большинстве случаев науке и технике нужны полупроводниковые вещества в виде монокристаллов и высокой степени чистоты. В 40-х годах получение веществ с содержанием примесей не более 10^{-3} — $10^{-4}\%$ и выращивание любых монокристаллов, кроме растворимых в воде некоторых ионных кристаллов, расценивалось как большое искусство. В настоящее время ведущие полупроводниковые материалы германий и кремний получают с содержанием примесей порядка 10^{-7} — $10^{-8}\%$ и практически без дислокаций, а выра-

щивание монокристаллов самых различных по своей природе веществ базируется на строгой научной основе. При этом для химии полупроводников весьма актуальной является проблема разработки новых эффективных методов одновременной очистки и получения монокристаллов.

Очистка веществ до высокой степени чистоты неразрывно связана со способами ее контроля. До недавнего времени аналитическая химия полупроводников занималась определением чужеродных примесей в элементарных полупроводниках типа германия, кремния, селена и т. д. При этом методы классической аналитической химии в виде весового и объемного анализа почти непригодны для этих целей из-за малой их чувствительности к микропримесям. Современные физико-химические и физические методы контроля несравненно более чувствительны, но и они нередко не обеспечивают нужную точность и специфичность.

В связи с интенсивным исследованием и все большим практическим применением полупроводниковых соединений чрезвычайно актуальна задача точного контроля за нарушением стехиометрического состава сложных полупроводников. Правда, разные группы полупроводниковых соединений характеризуются различными пределами отклонений от стехиометрического состава. Так, окись железа FeO (II) уже при комнатных условиях имеет недостаток атомов железа против стехиометрии 5%, а арсениду галлия GaAs по сравнению с формульным составом недостает атомов галлия всего 0,009%. Точное определение концентрации «сверхстехиометрических» атомов в полупроводниковом веществе с ничтожно малым отклонением от стехиометрии является одной из самых трудных проблем аналитической химии полупроводников. Между тем электрофизические, оптические и другие свойства полупроводниковых соединений в первую очередь зависят от степени нарушения стехиометрического состава.

Систематическое изучение элементарных полупроводников, бинарных и более сложных полупроводниковых соединений — одна из главных задач химии полупроводников. Обобщение существующего экспериментального материала на основе современных теоретических научных представлений о полупроводниках позволяет выявить новые закономерности, необходимые для создания полупроводниковых материалов с заранее заданными свойствами.

Несмотря на свою молодость химия полупроводников достигла больших успехов. Трудно переоценить ее роль в создании новых теоретических концепций химии, а также в получении новых полупроводниковых материалов, столь необходимых для современной науки и техники. В развитии химии полупроводников ведущая роль принадлежит нашим советским ученым: Н. П. Сажину, А. В. Новоселовой, Г. Б. Бокию, Н. Н. Сироте, Б. А. Сахарову, Н. А. Горюновой, Н. П. Лужной, Н. Х. Абрикосову, Б. Ф. Ормонту, В. М. Глазову и др. Среди зарубежных ученых следует отметить Ф. Крёгера, Н. Хеннея, К. Фрицше, Г. Шефера, Ж. Сюше, Г. Кребса, К. Гудмена.

§ 1. Общие сведения о полупроводниках. Полупроводники отличаются от других классов твердых тел целым рядом специфических особенностей, главнейшими из которых являются 1) положительный температурный коэффициент электропроводности; 2) удельная проводимость полупроводников меньше металлов, но больше, чем у изоляторов; 3) концентрация носителей тока у чистых полупроводников гораздо меньше, чем у металлов, и она исключительно сильно зависит от температуры; 4) большие значения термо-э.д.с. по сравнению с металлами; 5) высокая чувствительность к свету и ионизирующим излучениям; 6) способность резко изменять свойства под влиянием ничтожных концентраций примесей; 7) эффект выпрямления тока или в общем случае неомическое поведение на контактах.

Из простых веществ к полупроводникам относятся бор, кремний, германий, серое олово, некоторые модификации фосфора, мышьяка и сурьмы, а также селен, теллур, сера и иод. Помимо перечисленных элементарных полупроводников известны многочисленные полупроводниковые соединения: окислы, сульфиды, селениды, теллуриды, фосфиды, интерметаллиды, органические полупроводники, сложные полупроводниковые фазы и т. п. Исследования последнего времени показывают, что большая часть неорганических соединений является полупроводниками.

Если считать, что электропроводность металлов порядка 10^6 — 10^4 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а изоляторов меньше 10^{-10} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то удельная проводимость полупроводников находится в интервале 10^{-10} — 10^3 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Приведенные граничные значения электропроводности условны. Проводимость полупроводников промежуточна между металлами, с одной стороны, и изоляторами — с другой.

Принципиальная разница между металлами и полупроводниками заключается в температурном ходе электропроводности и в температурной зависимости концентрации носителей тока. В то время как металлы с повышением температуры понижают свою электропроводность, у полупроводников с ростом температуры она увеличивается. Температурный коэффициент проводимости у металлов имеет отрицательный знак, а у чистых полупроводников — положительный. При абсолютном нуле полупроводники превращаются в изоляторы. В этих же условиях электропроводность металлов неизмеримо возрастает, а многие из них переходят в сверхпроводящее состояние.

Все термоэлектрические явления (эффекты Томсона, Зеебека, Пельтье) в полупроводниках обнаруживаются намного сильнее, чем в металлах. Это же относится к гальваномагнитным и термомагнитным эффектам. Термо-э.д.с. полупроводников гораздо больше, чем у металлов. Знак термо-э.д.с. у металлов и полупроводников в зависимости от их природы может быть положительным или отрицательным. Большинство полупроводниковых веществ обладает большой чувствительностью к свету и ионизирующим излучениям. Под действием света и излучений электропроводность может увеличиться на несколько порядков. Кроме того, при электронно-дырочном переходе часто возникают значительная фото-э.д.с. Свойства полупроводников резко зависят от содержания примесей и стехиометрического состава. Введением чужеродных примесей и нарушением стехиометрии удается сильно изменить полупроводниковые характеристики вещества.

Важные значения имеют контактные явления на границе с металлами или особенно между двумя полупроводниками. Эти контакты в отличие от металлов не являются омическими. Работа большинства полупроводниковых приборов основана на использовании контактных явлений на границе между электронным и дырочным полупроводниками. В то же время получение невыпрямляющих омических контактов на границе между полупроводником и металлом представляет иногда определенную технологическую трудность.

Огромную роль играют поверхностные свойства полупроводников. Нередко поверхностные уровни и зависящие от них свойства преобладают над объемными характеристиками полупроводников. Поэтому, чтобы улучшить стабилизацию электрофизических характеристик приборов, в полупроводниковом приборостроении особое внимание обращают на травление поверхности, влияние газов, взвешенных частиц и т. п.

§ 2. Электропроводность металлов. По температурному ходу проводимости чистые полупроводники качественно отличаются от металлов. В то время как у металлов наблюдается отрицательный температурный коэффициент электропроводности, у полупроводников с повышением температуры он растет.

Общие свойства металлов можно объяснить, исходя из природы металлической связи. В узлах кристаллической решетки металла находятся атомы. Атомы, потерявшие электроны, превращаются в положительные ионы, а электроны переходят в собственность всего кристалла. Обобществление электронов сближает металлическую связь с ковалентной связью. В металлах валентные электроны обслуживают весь кристалл, т. е. они делокализованы. Делокализацией объясняется отсутствие пространственной направленности металлической связи. Поэтому металлическая связь, подобно ионной, не проявляет свойств насыщаемости, столь характерных для ковалентной связи.

В настоящее время принято считать, что все основные свойства металлов определяются поведением валентных электронов, которые одновременно являются электронами проводимости. Удельная электропроводность пропорциональна произведению концентрации носителей на их подвижность:

$$\sigma = enu, \quad (1.1)$$

где e — элементарный заряд носителей тока; n — число носителей в единице объема или концентрация, см^{-3} ; u — подвижность носителей, $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Подвижность равна скорости дрейфа носителей тока в электрическом поле единичной напряженности.

Из уравнения (1.1) нельзя определить оба неизвестных: концентрацию и подвижность носителей. Для этого используется эффект Холла.

Он относится к гальваномагнитным явлениям и заключается в том, что если образец, через который протекает ток, поместить в магнитное поле напряженностью H , но в направлении, перпендикулярном к полю и току, возникает электрическое холловское поле, которое обуславливает существование э.д.с. E_H (рис. 1).

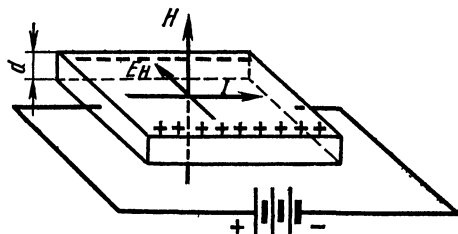


Рис. 1. Возникновение э. д. с. Холла

При не сильных магнитных полях холловское напряжение E_H пропорционально произведению силы тока и напряженности поля:

$$E_H = R_H \frac{IH}{d}, \quad (1.2)$$

где d — толщина пластинки; R_H — коэффициент пропорциональности, называемый постоянной Холла;

$$R_H = \frac{1}{ne} \text{ [см}^3/\kappa\text{]}. \quad (1.3)$$

Перемножив уравнения (1.1) и (1.3), получим

$$\sigma R_H = u. \quad (1.4)$$

Таким образом, экспериментально определяя удельную проводимость и постоянную Холла, можно вычислить и подвижность носителей тока [уравнение (1.4)] и их концентрацию [уравнения (1.1) и (1.3)]. Концентрация электронов проводимости в металлах колеблется в пределах 10^{22} — 10^{23} см^{-3} , т. е. в 1 см^3 столько электронов проводимости, сколько ионов в нем. Подвижность носителей тока в металлах изменяется в пределах 10 — $1000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

В начале XX столетия Друде и Лоренц применили к электронам проводимости металлов кинетическую теорию газов и ввели представления об электронном газе. Эта теория свободных электронов хорошо объясняла закон Ома и связь электропроводности с теплопроводностью (закон Видемана — Франца), но не объяснила главное отличие металлов от других твердых тел, а именно температурную зависимость электропроводности. Действительно, в теории свободных электронов Друде и Лоренца кинетическая энергия электрона равна

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (1.5)$$

Это значит, что с повышением температуры скорость движения электронов должна расти и вместе с ней и проводимость за счет увеличения подвижности носителей:

$$u = \frac{v}{E}, \quad (1.6)$$

где v — скорость электрона; E — напряженность электрического поля. На самом же деле с повышением температуры электропроводность падает и в этом заключается характерная особенность металлов.

Поведение валентных электронов правильно описывается квантовой теорией металлов, которая представляет собой приложение квантовой статистики к металлам. Ее основные положения:

1. Электроны системы неразличимы.
2. Обязательное выполнение принципа Паули, т. е. в любой системе в данном квантовом состоянии не может находиться более одного электрона с данной ориентацией спина.
3. Изменение состояния электронов определяется изменением хотя бы одного из четырех квантовых чисел.

Каковы свойства электронов проводимости металлов при абсолютном нуле? По теории свободных электронов при $T = 0$ электроны должны находиться в состоянии с энергией, равной нулю. Но это противоречит изложенным положениям квантовой теории, согласно которым в одном квантовом состоянии не может быть более двух электронов с антипараллельными спинами. Таким образом, из большого количества электронов проводимости в металлах только два электрона при $T = 0$ будут находиться в невозбужденном наинизшем энергетическом состоянии. Какова же энергия абсолютного большинства электронов в металлах при этих условиях?

Состояние электрона с энергией E можно характеризовать его импульсом p :

$$E = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{(m_0 v)^2}{2m_0} = \frac{p^2}{2m_0}, \quad \text{или } p = \sqrt{2m_0 E}, \quad (1.7)$$

где m_0 — масса электрона.

В пространстве импульсов каждая точка характеризуется радиусом-вектором p , проведенным в эту точку от начала координат. Согласно уравнению (1.7), все точки на поверхности этой сферы обладают одним и тем же значением энергии E . Следовательно, сферическая поверхность радиуса p одновременно является изоэнергетической поверхностью. Если обозначить через p_0 значение импульса, соответствующего максимальной энергии E_0 при $T = 0$, то объем в пространстве импульсов, внутри которого окажутся N электронов, равен $\frac{4}{3}\pi p_0^3$.

Предполагается, что электронный газ подобен идеальному газу: он не имеет собственного объема и электроны не взаимодействуют друг с другом. Это обусловлено тем, что помимо кулоновского отталкивания электронов существует электростатическое притяжение между электронами и ядрами. Сила и энергия взаимодействия электронов с ядрами имеет тот же порядок величины, что и при взаимодействии

электронов друг с другом. Двигаясь в поле всех электронов и ядер, каждый электрон испытывает как притяжение, так и отталкивание. В результате этого и создается кажущаяся независимость поведения отдельных электронов.

Как известно, объем фазового пространства есть произведение объема V и объема в пространстве импульсов $V \cdot \frac{4}{3} \pi p_0^3$. С другой стороны, согласно квантовой теории минимальный объем фазового пространства, в котором могут находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами, равен h^3 (h — постоянная Планка). Для размещения N электронов в таких элементарных фазовых объемах требуется их $\frac{N}{2} h^3$. Это произведение должно равняться объему фазового пространства $V \cdot \frac{4}{3} \pi p_0^3$, внутри которого размещаются все электроны:

$$\frac{N}{2} h^3 = V \cdot \frac{4}{3} \pi p_0^3,$$

или с учетом уравнения (I.7):

$$\frac{N}{2} h^3 = V \cdot \frac{4}{3} \pi (2m_0 E_0)^{3/2},$$

откуда

$$(2m_0 E_0)^{3/2} = \frac{N}{V} \cdot \frac{3}{8\pi} h^3 = \frac{3n}{8\pi} h^3, \quad (\text{I.8})$$

где $n = \frac{N}{V}$ — объемная плотность электронов. Из уравнения (I.8) найдем энергию:

$$E_0 = \frac{h^2}{2m_0} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (\text{I.9})$$

Энергия E_0 называется граничной энергией Ферми при абсолютном нуле и означает максимальную энергию электрона при этих условиях. В первом приближении, приписывая электронам проводимости свойства идеального газа, выражение (I.9) можно преобразовать:

$$E_0 = 36,1 \left(\frac{n_0}{V_0} \right)^{2/3}, \quad (\text{I.10})$$

где V_0 — объем, занимаемый одним грамм-атомом металла, \AA^3 ; n_0 — число свободных электронов на один атом.

Выражение (I.10) позволяет вычислить энергию Ферми для любого металла. Ниже приведены вычисленные значения энергии Ферми для металлов первой группы периодической системы (при $n_0 = 1$).

| | | | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Металл | Li | Na | K | Rb | Cs | Cu | Ag | Au |
| $E_0, \text{ эв}$ | 4,74 | 3,16 | 2,06 | 1,76 | 1,53 | 7,10 | 5,52 | 5,56 |

Согласно квантовой теории уже при $T = 0$ энергия электронов в металлах измеряется несколькими электронвольтами. По классической теории электронного газа максимальная энергия электронов при ком-

натной температуре (293,2°K) должна быть равна $\frac{2}{3}kT = 0,03$ эв. Таким образом, в действительности (квантовая теория) электроны в металлах уже при $T = 0$ имеют энергию на два порядка выше энергии, рассчитанной по кинетической теории газов при комнатной температуре. Отсюда повышение температуры практически не влияет на скорость электронов. Такое состояние системы называется вырожденным. Следовательно, в металлическом состоянии вещества электроны энергетически вырождены.

Вырождение электронов служит главной причиной, в результате которой металлы с повышением температуры уменьшают свою проводимость. С ростом температуры увеличивается амплитуда колебания ионов в узлах кристаллической решетки, что ведет к более интенсивному рассеянию электронов. Из-за этого длина свободного пробега электронов падает, что в свою очередь уменьшает их подвижность. Колебания атомных остовов решетки в современной физике уподобляются стоячим звуковым волнам. Кванты звуковых волн называются фононами. С повышением температуры энергия фононов растет и вместе с ней увеличивается рассеяние электронов о фононы.

Таким образом, падение электропроводности с ростом температуры (металлический ход проводимости) обусловлено уменьшением подвижности при практически неизменной концентрации электронов проводимости. В металлах уже при абсолютном нуле имеется очень высокая концентрация носителей тока.

Какая же потребуется температура для снятия электронного вырождения? Это означает, что энергия теплового возбуждения должна по порядку величины совпадать с E_0 . Например, у металлической меди ($E_0 = 7,10$ эв) температура, при которой снимается вырождение, равна приблизительно 80 000°K. Между тем медь плавится при 1083 и закипает при 2595°С, т. е. в условиях существования твердой и жидкой меди не снимается энергетическое вырождение электронов. Это относится и к другим типичным металлам.

§ 3. Элементы зонной теории. Для свободно движущегося электрона уравнение Шрёдингера будет иметь вид

$$H\psi = E\psi, \quad (1.11)$$

где H — оператор кинетической энергии Гамильтона, равный

$$H = - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \nabla^2,$$

где ∇^2 — оператор Лапласа.

Отсюда

$$- \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \nabla^2 \psi = E\psi, \quad \text{или} \quad \nabla^2 \psi = \frac{8\pi^2 m_0}{\hbar^2} E\psi$$

и

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \frac{8\pi^2 m_0}{\hbar^2} E\psi. \quad (1.12)$$

Общим решением дифференциального уравнения (I.12) является функция

$$\psi(x, y, z) = e^{i(\kappa_x x + \kappa_y y + \kappa_z z)}. \quad (\text{I.13})$$

Действительно, из выражения (I.13) получаем

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = i \kappa_x e^{i(\kappa_x x + \kappa_y y + \kappa_z z)}$$

и

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\kappa_x^2 \psi, \quad (\text{I.14})$$

или, подставляя (I.14) в уравнение (I.12), получаем

$$-\kappa^2 \psi = -\frac{8\pi^2 m_0}{h^2} E \psi, \quad (\text{I.15})$$

где $\kappa^2 = \kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2$. Из формулы (I.15) имеем

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m_0} \kappa^2, \text{ или } E = \frac{\hbar^2}{2m_0} \kappa^2, \quad (\text{I.16})$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Для раскрытия физического смысла κ выразим энергию через импульс:

$$E = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{(m_0 v)^2}{2m_0} = \frac{p^2}{2m_0} \kappa,$$

или с учетом уравнения (I.16)

$$\frac{p^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \kappa^2,$$

отсюда $p^2 = \hbar^2 \kappa^2$, или

$$p = \hbar \kappa. \quad (\text{I.17})$$

Длина волны де Бройля λ определяется из соотношения

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p},$$

отсюда

$$p = \frac{h}{\lambda}. \quad (\text{I.18})$$

Сравнивая (I.18) с уравнением (I.17), получим

$$\frac{h}{\lambda} = \hbar \kappa = \frac{\hbar}{2\pi} \kappa,$$

откуда

$$\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (I.19)$$

Таким образом, κ — число волн, укладывающихся на длине 2π , называется волновым вектором.

Выражение (I.16) показывает, что энергия свободного электрона пропорциональна квадрату волнового вектора. Кроме того, оно представляет собой уравнение равнобочной параболы, а потому энергия электрона в отсутствие потенциального поля параболически зависит от волнового вектора. Из формулы (I.16) определяют первую производную:

$$\frac{dE}{d\kappa} = \frac{\hbar^2}{m_0} \kappa, \text{ откуда } \kappa = \frac{m_0}{\hbar^2} \cdot \frac{dE}{d\kappa}.$$

Скорость свободного пробега электрона в любой момент времени определяется выражением

$$v = \frac{p}{m_0} = \frac{\hbar\kappa}{m_0} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{d\kappa} \quad (I.20)$$

и равна групповой скорости. Выражение (I.20) связывает энергию, волновой вектор и групповую скорость. Вторая производная соотношения (I.16) дает

$$\frac{d^2E}{d\kappa^2} = \frac{\hbar^2}{m_0},$$

т. е. кривизна параболы (см. рис. 2) непосредственно зависит от массы электрона.

В периодическом силовом поле (кристаллическая решетка) потенциальная энергия $V(x, y, z)$ является периодической функцией координат. Тогда волновая функция электрона должна удовлетворять уравнению

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2} [E - V(x, y, z)]\psi = 0. \quad (I.21)$$

Для решения уравнения (I.21) теория вводит три приближения:

1. Кристаллическая решетка твердого тела идеальная: силовое поле является строго периодическим.

2. Электроны не взаимодействуют друг с другом, а взаимодействуют только с решеткой (одноэлектронное приближение).

3. По сравнению с электронами атомные остовы совершают колебательные движения очень медленно, а потому их движением можно пренебречь. Это приближение называется адиабатическим.

Решением уравнения (I.21) при указанных допущениях служит функция

$$\psi(x, y, z) = e^{i(\kappa_x x + \kappa_y y + \kappa_z z)} \cdot \Phi_{\kappa}(x, y, z). \quad (I.22)$$

В выражении (I.22) первый множитель такой же, как и для свободного электрона [см. уравнение (I.13)], а второй (функция Блоха) зависит не только от координат, но и от волнового вектора κ .

Выражение (I.22) применимо ко всем периодически изменяющимся полям. По своему физическому смыслу функция (I.22) подобно уравнению (I.13) представляет собой плоскую волну длиной $2\pi/\kappa$, распространяющуюся в направлении волнового вектора и модулирующуюся периодичностью решетки.

Исследование функции (I.22) методами квантовой механики показывает, что имеются только вполне определенные значения энергии E , для которых волновой вектор κ принимает вещественные значения. Для других же значений энергии κ оказывается мнимой величиной. Следовательно, в пространстве волнового вектора энергии электронов не могут быть непрерывной функцией κ : существуют запрещенные значения энергии. Геометрический вид выражения (I.22) в одномерном κ -пространстве представлен на рис. 2.

Таким образом, в твердом теле существуют зоны разрешенных энергий, которые разделены друг от друга запрещенными полосами. Это значит, что электроны не могут обладать энергией, отвечающей уровню внутри полосы между разрешенными зонами. Решетке каждого кристалла соответствует так называемая обратная решетка, которая образуется следующим путем.

Определим три вектора \vec{b}_1 , \vec{b}_2 , \vec{b}_3 посредством уравнений:

$$\vec{b}_1 = \frac{[\vec{a}_2 \vec{a}_3]}{(\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \vec{a}_3])}; \quad \vec{b}_2 = \frac{[\vec{a}_3 \vec{a}_1]}{(\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \vec{a}_3])}; \quad \vec{b}_3 = \frac{[\vec{a}_1 \vec{a}_2]}{(\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \vec{a}_3])};$$

при помощи которых построим пространственную решетку. Векторы \vec{b}_1 , \vec{b}_2 , \vec{b}_3 образуют базис этой решетки, называемый обратной к исходной решетке с базисом \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 . Объем элементарной ячейки обратной решетки связан с объемом прямой решетки V_a соотношением: $V_b = 1/V_a$. Вектор

$$\vec{b} = L_1 \vec{b}_1 + L_2 \vec{b}_2 + L_3 \vec{b}_3$$

определяет узлы обратной решетки, если L_i — целые числа.

Скалярное произведение вектора \vec{b} и произвольного вектора \vec{n} находится из следующего равенства:

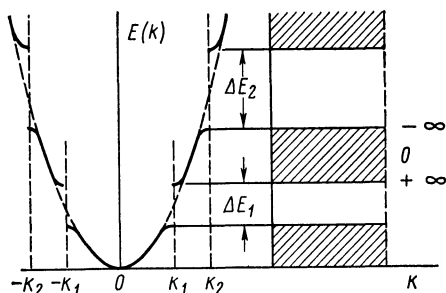


Рис. 2. Зависимость энергии электрона от волнового вектора в периодическом поле и схема возникновения зонной структуры

$$(\vec{n} \cdot \vec{b}) = n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 b_3 = Q,$$

где Q — целое число.

Рассмотрим вновь трансляционное условие, накладываемое на волновую функцию электрона, движущегося в поле кристалла [см. уравнение (I.22)], а именно:

$$\psi_{\kappa}(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{n})} \psi_{\kappa}(\vec{r}).$$

Если вместо вектора \vec{n} возьмем вектор $\vec{\kappa} = \vec{\kappa} + 2\pi\vec{b}$, то трансляционное условие не нарушается. Действительно,

$$e^{i(\vec{\kappa} \cdot \vec{n})} = e^{i[(\vec{\kappa} + 2\pi\vec{b}) \cdot \vec{n}]} = e^{i(\vec{\kappa} \cdot \vec{n})} e^{i2\pi(\vec{b} \cdot \vec{n})} = e^{i(\vec{\kappa} \cdot \vec{n})},$$

поскольку $(\vec{n} \cdot \vec{b}) = Q$, а $e^{i2\pi Q} = 1$ (Q — целое число). Это означает, что состояния, характеризуемые вектором $\vec{\kappa}$ и вектором $\vec{\kappa} + 2\pi\vec{b}$, физически эквивалентны, и энергия электронов, находящихся в этих двух состояниях, должна быть одной и той же. Итак, энергия — периодическая функция волнового вектора (или квазиимпульса $\vec{\hbar\kappa}$):

$$E(\vec{\kappa} + 2\pi\vec{b}) = E(\vec{\kappa}).$$

Если в пространстве волнового вектора $\vec{\kappa}$ построить обратную решетку с базисом $2\pi\vec{b}_1, 2\pi\vec{b}_2, 2\pi\vec{b}_3$, то все пространство $\vec{\kappa}$ можно разбить на области, совокупность точек которых представляет собой физически эквивалентные состояния. Такие области называются зонами Бриллюэна. Первой, или основной, зоной называется минимальный по объему многогранник, построенный вокруг начала координат в пространстве $\vec{\kappa}$, содержащий все возможные различные энергетические состояния.

На рис. 3 показан геометрический вид зон Бриллюэна для границированной кубической решетки. В направлении изменения волнового вектора кривая зависимости E от κ разрывается и значения κ , при которых происходят эти разрывы, лежат на поверхности зон Бриллюэна. Из зонной структуры энергетического спектра электронов в твердом теле вытекают представления об эффективной массе носителей тока. Для свободных электронов справедливо выражение (I.20). Для твердого тела нужно иметь в виду среднюю скорость на длине свободного пробега. Тогда ускорение электрона можно выразить

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{d\kappa} \right) = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d^2 E}{d\kappa^2} \cdot \frac{d\kappa}{dt}. \quad (I.23)$$

Изменение кинетической энергии электрона E за время Δt равно работе, произведенной внешней силой f , т. е.

$$f \vec{v} \Delta t = \frac{dE}{dt} \Delta t,$$

отсюда с учетом уравнения (I.23) получаем

$$f \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{d\kappa} = \frac{dE}{d\kappa} \cdot \frac{d\kappa}{dt} \text{ или } \frac{d\kappa}{dt} = f \frac{1}{\hbar}.$$

При замене $\frac{d\kappa}{dt}$ на $f \frac{1}{\hbar}$ уравнение (I.23) преобразуется:

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} f \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d^2E}{d\kappa^2} = f \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2E}{d\kappa^2}. \quad (\text{I.24})$$

Используя второй закон Ньютона, имеем

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{f}{m}. \quad (\text{I.25})$$

Сравнивая уравнения (I.24) и (I.25), получаем

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2E}{d\kappa^2}, \text{ или } m^* = \hbar^2 \frac{1}{\frac{d^2E}{d\kappa^2}}. \quad (\text{I.26})$$

Величина m^* называется эффективной массой электрона и представляет собой тензор 2-го ранга. Чисто формально можно представить себе эффективную массу как коэффициент пропорциональности между внешней силой, действующей на электрон, и приобретаемым им ускорением. При этом надо помнить, что поскольку m^* — тензор, поэтому вектор ускорения не совпадает по направлению с вектором силы. Только для скалярной эффективной массы векторы силы и ускорения коллинеарны.

При действии внешних сил динамической характеристикой электрона является эффективная масса m^* , а не обычная масса. Это означает, что при действии внешних сил поле кристаллической решетки проявляет себя тем, что динамические свойства электрона определяются массой эффективной, т. е. структурой энергетического спектра данного кристалла. Таким образом, зависимость E от κ влияет на свойства электрона.

Как видно из рис. 2, у нижнего края валентной зоны ход кривой совпадает с параболой (когда энергия мала). Это соответствует движению свободного электрона с постоянной массой и кривизна $d^2E/d\kappa^2$ положительна. При дальнейшем возрастании волнового вектора κ энергия достигает точки перегиба, в которой $(d^2E/d\kappa^2) = 0$. В точке перегиба кривизна меняет знак на обратный и дальше продолжается

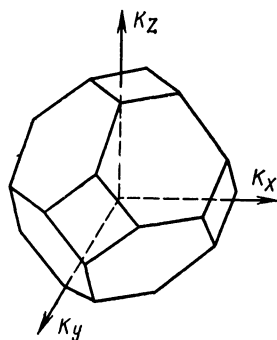


Рис. 3. Форма первой зоны Бриллюэна для гранецентрированной кубической решетки, а также решетки алмаза и сфалерита

кривая $c — (d^2E/dk^2)$. Вместе с изменением кривизны меняется эффективная масса. Уравнение (I.26) преобразуется:

$$\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m^*},$$

откуда вытекает, что кривизна d^2E/dk^2 положительна, когда эффективная масса также положительна. Если эффективная масса принимает отрицательное значение, кривизна d^2E/dk^2 становится отрицательной. В точке перегиба эффективная масса будет равна бесконечности, так как только в этом случае $(d^2E/dk^2) = 0$.

Итак, внутри каждой полосы разрешенных энергий эффективная масса меняется от положительных значений через $\pm\infty$ до отрицательных величин (см. рис. 2). Каково поведение электронов, находящихся в состояниях с отрицательной эффективной массой? Для этих электронных состояний вблизи верхнего края полосы кривизна имеет отрицательный знак, а потому из уравнения (I.22) видно, что $(d\bar{v}/dt) < 0$, в то время как действующая сила положительна. Значит, что сила замедляет движение этих электронов по направлению своего действия. Это можно понять, если допустить, что вблизи верхней границы зоны не все состояния заполнены и имеются вакансии, которым можно приписать положительный знак. Эти вакантные состояния с положительным знаком называются дырками. Таким образом, понятие дырки так же, как и представление об эффективной массе, вытекает из применения квантовой теории к твердому телу.

В использованном приближении квазисвободного электрона его энергия имеет квадратичную зависимость от волнового вектора [см. уравнение (I.16)]. Такого рода зависимость в достаточной мере точна только для небольших значений волнового вектора k . Поэтому понятие эффективной массы может быть с успехом использовано только вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны.

§ 4. Металлы, изоляторы, полупроводники. Зонная структура энергетического спектра электронов объясняется применением квантовой теории к твердому телу. Однако к зонной модели можно прийти и иным путем.

Процесс перехода веществ из газо- и парообразного состояния в твердое можно рассматривать как химическую реакцию. Это утверждение справедливо при возникновении металлических, ионных и ковалентных кристаллов. В результате такого процесса образуется качественно новое вещество. Поэтому термодинамические, электрические, магнитные, оптические и другие свойства твердых тел существенно отличаются от свойств газов и паров. Спектры твердых тел имеют полосатую структуру в отличие от линейчатых атомных спектров. Это еще одно доказательство скачкообразного изменения свойств вещества при переходе из парообразного состояния в твердое.

При химическом взаимодействии состояния электронов (главным образом валентных) реагирующих атомов изменяются. При взаимодействии даже одинаковых атомов дискретные атомные энергетические уровни электронов расщепляются. Это расщепление выражается в расширении энергетических уровней и превращении их в полосы.

На рис. 4 приведена схема возникновения энергетических зон при сближении атомов натрия при образовании кристалла. При сближении атомов электронные уровни все больше возмущаются, в результате чего и происходит их расщепление. При значении межатомного расстояния, которое соответствует равновесному (r_0), валентная зона $3s$ уже перекрывается с зоной проводимости $3p$.

Таким образом, зонная структура энергетического спектра электронов в твердом теле является следствием дискретных энергетических уровней взаимодействующих атомов.

Каждая полоса разрешенных энергий состоит из дискретных энергетических состояний. Согласно принципу Паули в каждом состоянии могут находиться только два электрона с антипараллельными спинами.

Пусть у металлов каждый атом отдает кристаллу по одному электрону. Тогда в валентной зоне должно быть 10^{23} отдельных электронных состояний. Если ширину зоны принять равной 1 эВ , то расстояние между отдельными электронными состояниями оценивается величиной порядка 10^{-23} эВ .

Поэтому в первом приближении можно считать, что внутри разрешенной зоны энергия меняется непрерывно, хотя эта непрерывность в действительности складывается из отдельных бесконечно близко лежащих дискретных энергетических состояний. Увеличение числа атомов и, следовательно, рост электронной концентрации не приводит к расширению зоны, а происходит лишь уплотнение отдельных электронных состояний внутри зоны.

Исходя из зонной структуры энергетического спектра электронов, легко можно объяснить электропроводность твердого тела. Чем объясняется, например, электропроводность натрия и других щелочных металлов? У них валентная зона занята неполностью, т. е. имеются вакантные электронные состояния, по которым и происходит направленное движение электронов под воздействием приложенного поля. У алюминия и других металлов, у которых происходит заполнение p -орбиталей, также свободна зона проводимости, а валентная зона занята частично.

У элементов второй группы валентная зона заполнена полностью, а зона проводимости абсолютно свободна. У этих металлов нет свободных состояний, и ток они не должны проводить, что противоречит опыту. Но в металлах валентная зона и зона проводимости соприкасаются или перекрываются. Так, у магния валентной является зона $3s$. Но ближайшая зона проводимости $3p$ не содержит ни одного электрона и все электронные состояния свободны. И эта свободная зона проводимости непосредственно примыкает к валентной зоне. Поэтому

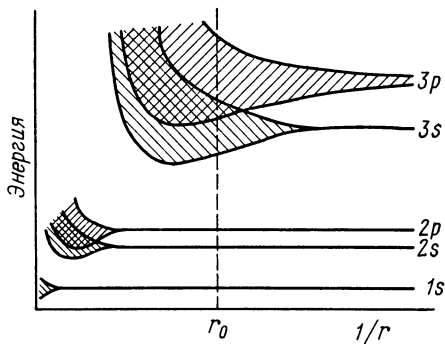


Рис. 4. Схема возникновения зон в кристалле натрия

электроны без труда переходят из валентной зоны в зону проводимости, что и обеспечивает электропроводность магния и аналогично построенных металлов. У переходных металлов электропроводность объясняется не полностью заполненной d -зоной и отсутствием запретной полосы между валентной s -зоной и свободной p -зоной проводимости.

Разница между металлами, полупроводниками и изоляторами может быть проведена по относительному расположению валентных зон и зон проводимости и расстоянию между ними (рис. 5). В металлах валентная зона и зона проводимости или вплотную соприкасаются, или перекрываются. В полупроводниках ширина запретной зоны больше,

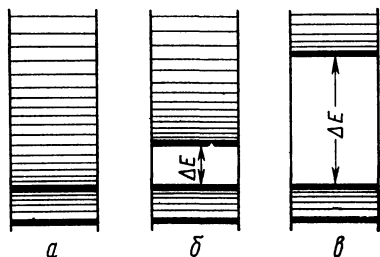


Рис. 5. Зонная схема металла (а), полупроводника (б) и изолятора (в)

чем у металлов, но меньше, чем у изоляторов. Условно считают, что ширина запрещенной зоны в полупроводниках колеблется в пределах от десятых долей до 3 эв. В изоляторах ширина запретной зоны больше 3 эв. Следовательно, для наступления собственной проводимости изоляторов необходимы более жесткие условия: высокая температура, сильное ионизирующее или радиоактивное излучение и т. п. Только при этих условиях электроны могут быть переброшены

из валентной зоны в зону проводимости, преодолевая ширину запрещенной зоны. При этом ширина запрещенной зоны — это разность между энергией электронов дна зоны проводимости и максимальной их энергией в валентной зоне.

Примером изолятора может служить стехиометрический кристалл поваренной соли. При образовании NaCl единственный 3s-электрон атома натрия присоединяется атомом хлора. При этом 3p-зона NaCl полностью заполняется, так как до передачи электрона на 3p-орбиталях хлора было пять электронов. Значит, в кристалле поваренной соли в валентной зоне свободных электронных состояний нет, а зона проводимости совсем не имеет электронов. Из-за большого расстояния между этими зонами (около 8 эв) при обычных условиях электроны не могут быть переброшены из валентной зоны в зону проводимости.

Чистый и совершенный полупроводник вблизи абсолютного нуля ведет себя как изолятор. С повышением температуры наступает такой момент, когда энергии теплового возбуждения достаточно для массового переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости. В результате в зоне проводимости появятся электроны, а в валентной зоне — дырки. В отсутствие внешнего электрического поля эти электроны и дырки совершают хаотические движения. При наложении внешней разности потенциалов осуществляется направленное движение носителей тока (дрейф): электроны преимущественно двигаются против поля, а дырки — по направлению поля.

Однако дрейф дырок происходит сложнее, чем электронов (рис. 6). Электрон, находящийся рядом с дыркой, перескакивает на это свободное место и освобождается новая дырка в направлении прохождения тока. Следующий электрон опять занимает свободное место (дырку) и т. д. Происходит перемещение дырок по направлению приложенного тока, но в действительности это обеспечивается своеобразным «эстафетным» движением электронов против поля. Вполне понятно, что такого рода модельное представление справедливо, когда в валентной зоне свободна лишь небольшая часть энергетических уровней.

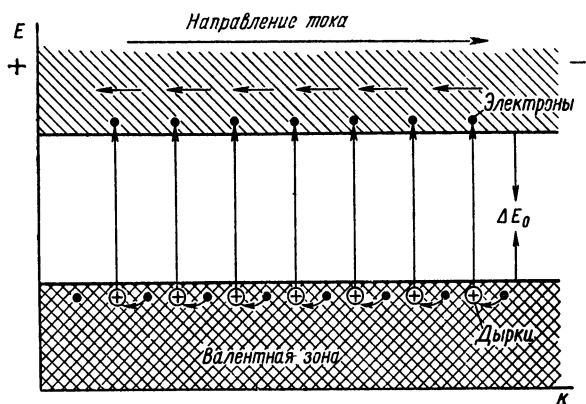


Рис. 6. Зонная схема собственной проводимости

Электропроводность, обусловленная одновременным участием электронов и дырок, называется собственной или электронно-дырочной проводимостью. Для каждого полупроводника существует определенная температура наступления собственной проводимости. Эта температура тем выше, чем больше ширина запрещенной зоны полупроводника. У полупроводников с небольшой шириной запретной зоны собственная проводимость наступает при комнатной температуре. Примером может служить антимоид индия.

Практически более важна примесная проводимость. Реальные кристаллы всегда содержат чужеродные атомы и характеризуются несовершенством кристаллической решетки. Эти несовершенства и отступления от стехиометрии в полупроводниках действуют как примеси. Поэтому практически нельзя получить абсолютно беспримесный полупроводник. Поведение полупроводника до наступления собственной проводимости определяется исключительно природой и концентрацией примесей.

Различают два вида примесных уровней: донорные и акцепторные. Первые располагаются в запретной зоне ниже дна зоны проводимости и способны отдавать электроны в зону проводимости. При этом доноры превращаются в положительно заряженные ионы и не участвуют в электронной проводимости. Полупроводник с донорными примесями называют *n*-полупроводником. Расстояние между дном зоны про-

водимости и донорным уровнем составляет энергию активации доноров. Величина энергии активации зависит от природы полупроводника и примесей, но всегда меньше энергии активации собственных носителей тока. Поэтому до наступления собственной проводимости поведение n -полупроводника определяется природой и концентрацией доноров.

Акцепторные уровни располагаются выше потолка валентной зоны и захватывают электроны от нее, оставляя свободные электронные состояния — дырки. Этот захват сопровождается превращением ак-

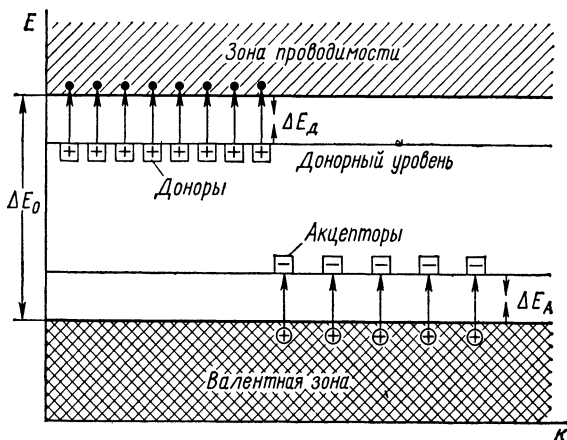


Рис. 7. Расположение примесных уровней в за-
претной зоне

цепторов в отрицательно заряженные ионы, которые также не участвуют в электропроводности. Такой полупроводник называют p -полупроводником и для него характерна дырочная проводимость. Разность между энергией акцепторных уровней и энергией верхней границы валентной зоны представляет собой энергию активации акцепторов. Расположение донорных и акцепторных уровней в примесном полупроводнике показано на рис. 7. Таким образом, в противоположность собственной проводимости примесная проводимость осуществляется носителями только одного знака: электронами от доноров или дырками от акцепторов.

Тип примесной проводимости (n - или p -тип) легко устанавливается по эффекту Холла и знаку термо-э.д.с. Работа большинства полупроводниковых приборов основана на использовании примесной проводимости. Если в области рабочих температур наступает собственная проводимость, прибор выходит из строя. Поэтому создание полупроводникового материала с определенным типом примесной проводимости и нужной концентрации носителей тока является важной практической задачей.

Легирование электронного полупроводника акцепторной примесью или p -полупроводника донорной примесью приводит к перераспределению свободных носителей заряда между уровнями (ком-

пенсация примесей). Введением компенсирующих примесей можно уменьшить концентрацию свободных носителей тока и приблизить сопротивление примесного полупроводника к его собственному сопротивлению. Явление компенсации примесей используется для уменьшения концентрации примесных носителей тока одного знака.

§ 5. Статистика электронов в полупроводниках. Рассмотрим распределение электронов в полупроводниках по квантовым состояниям. Согласно статистике Ферми — Дирака вероятность того, что состояние с энергией E занято электроном, выражается функцией распределения

$$f_n(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}. \quad (1.27)$$

Эта вероятность зависит от энергии электрона E , абсолютной температуры T и химического потенциала μ , который представляет собой свободную энергию в расчете на один электрон, т. е. $\mu = (dF/dn)_{V,T}$. В твердых телах химический потенциал называют также уровнем Ферми. Поэтому $[1 - f_n(E)]$ определяет вероятность нахождения дырки на уровне E :

$$1 - f_n(E) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\mu-E}{kT}} + 1} = f_p(E). \quad (1.28)$$

Из сравнения равенств (1.27) и (1.28) видно, что вероятность нахождения электронов на уровнях, лежащих выше μ на $(E - \mu)$, равна вероятности нахождения дырок на уровне $(\mu - E)$ ниже μ .

Рассмотрим геометрический вид функции распределения Ферми (рис. 8). На рис. 8 кривая 1 соответствует, если $T = 0$. Как видно из уравнения (1.27), при $T = 0$ для всех значений $E < \mu$, $f_n(E) = 1$, при $E > \mu$ $f_n(E) = 0$. При абсолютном нуле все квантовые состояния ниже уровня химического потенциала полностью заняты, а выше — свободны. Если $T \neq 0$, то $f_n(E) \rightarrow 0$ при $\frac{E-\mu}{kT} \gg 0$ и $f_n(E) \rightarrow 1$ при $\frac{E-\mu}{kT} \ll 0$. При $E = \mu$ $f_n(E) = 1/2$. Далее, если $E < \mu$, то $1/2 < f_n(E) < 1$ и при $E > \mu$ получаем $0 < f_n(E) < 1/2$. Выше абсолютного нуля вероятность нахождения электрона в состояниях ниже уровня химического потенциала больше $1/2$, но меньше 1. При этих же условиях вероятность нахождения электрона на энергетических уровнях выше уровня химического потенциала колеблется между 0 и $1/2$.

Таким образом, при температурах, отличных от абсолютного нуля, кривая $f_n(E)$ меняется плавно между вероятностями, равными нулю и

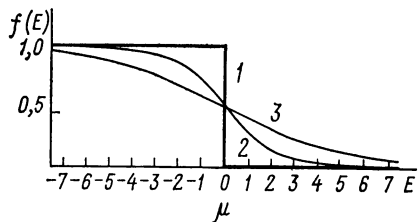


Рис. 8. Функция распределения Ферми:
1 — $T = 0$; 2, 3 — $T > 0$

единице. Считают, что $T \neq 0$ функция распределения Ферми «расплывается». Чем выше температура, тем сильнее расплывание этой функции: происходит все больший переброс электронов с состояний $E < \mu$ на уровни $E > \mu$.

Внутри полосы разрешенных энергий число дискретных квантовых состояний порядка 10^{22} . В типичных полупроводниках концентрация носителей тока колеблется в пределах $10^{10} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это значит, что доля занятых состояний ничтожно мала и $f_n(E) \ll 1$.

Если $\frac{E - \mu}{kT} \gg 0$, то из уравнения (I.27) видно, что $f_n(E) \ll 1$ при условии $e^{\frac{E - \mu}{kT}} \gg 1$. Тогда в функции распределения (I.27) можем пренебречь единицей в знаменателе и написать

$$f_n(E) \approx e^{-\frac{\mu - E}{kT}}. \quad (\text{I.29})$$

Выражение (I.29) представляет собой функцию распределения Максвелла — Больцмана для идеального газа. Этот вывод позволяет применять к электронам проводимости в полупроводниках законы классической статистики. Отсюда электронный газ в полупроводниках подчиняется кинетической теории и не находится в состоянии вырождения. Энергия электрона растет пропорционально $3/2 kT$. Это качественно отличает полупроводники от металлов.

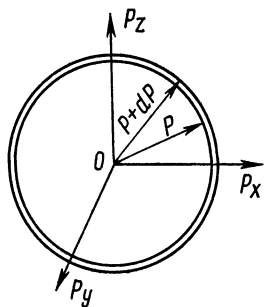


Рис. 9. Изоэнергетическая поверхность в пространстве импульсов

Расчет концентрации свободных носителей в полупроводнике является важнейшей составной частью статистики электронов. От концентрации носителей зависят важнейшие свойства полупроводников. Собственная проводимость объясняется переброном части электронов из заполненной зоны в зону проводимости с затратой энергии, равной ширине

запрещенной зоны. При этом число электронов в зоне проводимости точно равно числу дырок в валентной зоне. Обозначим энергию электрона на дне зоны проводимости E_2 , а на верхней границе валентной зоны — E_1 . Чтобы рассчитать концентрацию электронов в зоне проводимости и число дырок в заполненной зоне, предварительно определяя число электронных состояний между E и $E + dE$. Для этого в пространстве импульсов выделяется поверхность, отвечающая всем состояниям с заданной энергией E . Это будет поверхность шара с радиусом p (рис. 9), который определяется отношением (I.7), откуда

$$dp = \frac{1}{2} \sqrt{2m} E^{-\frac{1}{2}} dE. \quad (\text{I.30})$$

Все пространство импульсов разобьем на отдельные фазовые ячейки объемом h^3 . Согласно квантовой статистике объем одной элементар-

ной ячейки в фазовом пространстве отвечает только одному состоянию. Определим число ячеек в пределах изменения энергии от \bar{E} до $E + dE$. В пространстве импульсов им будет отвечать шаровой слой с радиусом p и толщиной dp . Объем этого слоя равен $4\pi p^2 dp$, число ячеек z в этом слое равно

$$z = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{4\pi 2mE \sqrt{2m} E^{-\frac{1}{2}} dE}{2h^3} = \frac{2\pi \left(2m\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE}{h^3}. \quad (1.31)$$

Общее число квантовых состояний между E и $E + dE$ определится умножением равенства (1.31) на два, так как каждый уровень вмещает по два состояния (с учетом ориентации спина электрона):

$$N(E) = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (E - E_2)^{\frac{1}{2}} dE, \quad (1.32)$$

где $E - E_2$ — превышение энергии электрона над его энергией E_2 у дна зоны проводимости.

Однако уровни с энергией E в полупроводниках заполнены частично. Вероятность их заполнения определяется функцией распределения Ферми. Следовательно, при отсутствии вырождения распределение электронов по квантовым состояниям, т. е. число занятых состояний, выразится

$$n(E) = N(E) f(E) dE$$

и тогда с учетом уравнений (1.29) и (1.32) имеем

$$n(E) = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (E - E_2)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E-\mu}{kT}} dE, \quad (1.33)$$

где $e^{-\frac{E-\mu}{kT}}$ — функция распределения Больцмана.

Для нахождения общего числа электронов в зоне проводимости необходимо выражение (1.33) проинтегрировать по всем возможным значениям энергии:

$$n = \int_{E_2}^{\infty} N(E) f(E) dE = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_2}^{\infty} (E - E_2)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E-\mu}{kT}} dE. \quad (1.34)$$

После взятия интеграла имеем

$$n_n = 2 \frac{\left(2\pi m_n^* kT\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}}, \quad (1.35)$$

где n_n — число электронов в зоне проводимости; m_n^* — эффективная масса электронов.

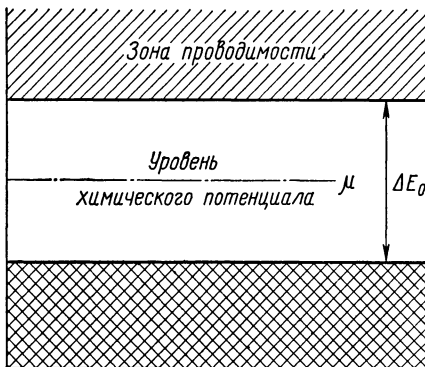
Выражение (1.35) показывает, от каких факторов зависит концентрация электронов в зоне проводимости. Аналогичное выражение

получается и для концентрации дырок в валентной зоне с той только разницей, что разность $E - \mu$ имеет противоположный знак и E_2 — граница свободной зоны — заменяется на энергию потолка заполненной зоны E_1 , а эффективная масса m_n^* заменяется на m_p^* :

$$n_p = 2 \frac{\left(2\pi m_p^* kT\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_1 - \mu}{kT}}. \quad (I.36)$$

Так как в собственном полупроводнике $n_n = n_p$, имеем

$$2 \frac{\left(2\pi m_n^* kT\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_2 - \mu}{kT}} = 2 \frac{\left(2\pi m_p^* kT\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_1 - \mu}{kT}}$$



или

$$\left(m_n^*\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_2 - \mu}{kT}} = \left(m_p^*\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_1 - \mu}{kT}}. \quad (I.37)$$

Если допустить $m_n^* = m_p^* = m^*$, из уравнения (I.37) получаем

$$-E_2 + \mu = E_1 - \mu, \quad \text{или} \quad \mu = \frac{E_1 + E_2}{2},$$

Рис. 10. Расположение уровня химического потенциала в беспримесном полупроводнике

т. е. уровень химического потенциала лежит посередине запрещенной зоны (рис. 10), и тогда

$$E_2 - \mu = \mu - E_1 = \frac{\Delta E_0}{2}, \quad (I.38)$$

где ΔE_0 — ширина запрещенной зоны.

Сравнивая выражения (I.35) и (I.38), можно написать общую формулу для определения числа электронов в свободной зоне и концентрации дырок в валентной зоне:

$$n = \frac{2 \left(2\pi m^* kT\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}. \quad (I.39)$$

Как видно из уравнения (I.39), на зависимость концентрации носителей тока от температуры в основном влияет второй множитель, который называется фактором Больцмана. Прологарифмировав выражение (I.39), получим

$$\ln n = \ln \frac{2 \left(2\pi m^* kT\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3} - \frac{\Delta E_0}{2k} \cdot \frac{1}{T}.$$

Первое слагаемое практически не зависит от температуры, графическая зависимость $\ln n$ от обратной температуры приведена на рис. 11. Из рис. 11 следует

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{\Delta E_0}{2k},$$

откуда можно определить ширину запрещенной зоны ΔE_0 .

Формула (I.39) справедлива только тогда, когда уровень химического потенциала лежит посередине запретной зоны. Это требование удовлетворяется при низких температурах. С ростом температуры уровень химического потенциала постепенно поднимается вверх к зоне проводимости, а потому уравнение (I.39) становится все менее пригодным. Если $m_n^* \neq m_p^*$, из выражения (I.37) имеем

$$\left(\frac{m_n^*}{m_p^*} \right)^{\frac{3}{2}} = e^{\frac{E_1 + E_2 - 2\mu}{kT}}.$$

Прологарифмировав, получим

$$\frac{E_1 + E_2 - 2\mu}{kT} = \ln \left(\frac{m_n^*}{m_p^*} \right)^{\frac{3}{2}}, \text{ или } E_1 + E_2 - 2\mu = kT \ln \left(\frac{m_n^*}{m_p^*} \right)^{\frac{3}{2}},$$

откуда

$$\mu = \frac{E_1 + E_2}{2} - \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{m_n^*}{m_p^*} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{I.40})$$

Таким образом, положение уровня химического потенциала зависит от температуры и эффективных масс электронов и дырок.

§ 6. Температурная зависимость электропроводности. Согласно уравнению (I.1) удельная проводимость определяется концентрацией и подвижностью носителей тока. Для сравнительно высоких температур подвижность изменяется по закону

$$u = AT^{-p}, \quad (\text{I.41})$$

где A — коэффициент пропорциональности. Для атомных полупроводников $p = 3/2$. Теоретически оценить показатель p для любого типа решетки трудно. Это объясняется тем, что на температурный ход подвижности носителей влияет природа межатомной связи. Но большинство твердых тел обладает гетеродесмической структурой, в которой сосуществуют несколько типов связей, действующих между различными частями структуры.

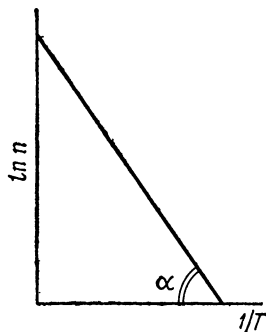


Рис. 11. Зависимость концентрации носителей от обратной температуры

Подвижность носителей тока обратно пропорциональна эффективной массе. Для атомных решеток $u \approx m^* - \frac{5}{2}$, а для ионных $u \approx m^* - \frac{3}{2}$. Подставив выражения для концентрации носителей (I.39) и подвижности (I.41) в формулу (I.1), при этом выделив множители, зависящие от температуры, а все постоянные объединив в новую постоянную B , получим

$$\sigma = BT^{\left(\frac{3}{2} - p\right)} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}.$$

При $\Delta E_0 \gg kT$ фактор Больцмана быстрее изменяется от температуры, чем множитель $T^{\left(\frac{3}{2} - p\right)}$. А для атомных решеток $p = 3/2$, а потому без большой ошибки можно считать

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}. \quad (I.42)$$

Прологарифмировав уравнение (I.42), получим

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E_0}{2k} \cdot \frac{1}{T}. \quad (I.43)$$

Выражение (I.43) представляет собой уравнение прямой и $\sigma = \sigma_0$, когда $T = \infty$. Угловой коэффициент прямой

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta E_0}{2k},$$

откуда

$$\Delta E_0 = 2k \operatorname{tg} \varphi.$$

Определенная из температурного хода проводимости ΔE называется термической шириной запрещенной зоны. Понятие термической ширины запрещенной зоны подчеркивает тот факт, что при определении этого фундаментального параметра полупроводника не учитывается реальная температурная зависимость подвижности электронов и дырок, а также зависимость самой ширины запрещенной зоны от температуры.

Однако формула (I.42) характеризует удельную проводимость собственного полупроводника. У примесного полупроводника примеси и основные атомы решетки поставляют носители тока. Общую их концентрацию можно выразить как сумму тех и других, а электропроводность представить

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} + \sigma_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}}, \quad (I.44)$$

где $\sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}$ определяет собственную проводимость, а $\sigma_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}}$ — примесную. Поскольку $\Delta E_0 \gg \Delta E_1$, где ΔE_1 — энергия активации примесей при низких температурах, примесная проводимость преобладает над собственной, а при высоких температурах первое слагаемое правой части (I.44) становится определяющим.

Проведя измерение температурной зависимости электропроводности полупроводника и построив график $\ln \sigma = f(1/T)$ (рис. 12), можно при высоких температурах ($kT \sim \Delta E_0$) определить термическую ширину запрещенной зоны ΔE_0 . Выполняя точно такие же операции при низких температурах, когда $kT \sim \Delta E_1$, из графика находим энергию активации примесных носителей ΔE_1 . Температура начала собственной проводимости (T_0 на рис. 12) зависит от концентрации примеси: чем больше примесей, тем выше эта температура. Графическая зависимость на рис. 12 отвечает тому случаю, когда до наступления собственной проводимости примесные носители тока не

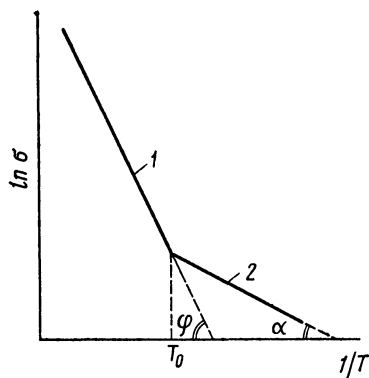


Рис. 12. Температурная зависимость удельной электропроводности полупроводника:

1 — собственная проводимость; 2 — примесная проводимость

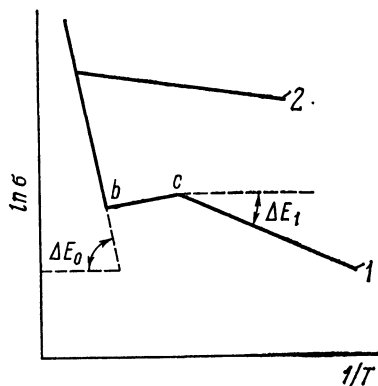


Рис. 13. Теоретические кривые температурного хода проводимости

истощены. Если же до достижения точки T_0 все примеси ионизированы, то основную роль играет температурная зависимость подвижности (участок $c — b$ на рис. 13). Сама же подвижность еще зависит от механизма рассеяния носителей. Различают два механизма рассеяния.

Во-первых, рассеяние на ионизированных примесях при относительно низких температурах. Механизм аналогичен рассеянию α -частиц в опытах Резерфорда. С увеличением скорости движения электронов эффективность рассеяния уменьшается, а длина свободного пробега растет и вместе с ней подвижность. При рассеянии носителей тока на ионах примеси подвижность меняется по закону $\mu = T^{3/2}$.

Во-вторых, при более высоких температурах преимущественно наблюдается тепловой механизм рассеяния, когда электронные волны рассеиваются о колебания решетки. Для атомных решеток подвижность меняется пропорционально $T^{-1/2}$. Опыт не всегда подтверждает эту закономерность и наблюдается более сильная зависимость подвижности от температуры. Если в рассеянии носителей участвуют оба механизма — на ионах примеси и тепловых колебаниях решетки,

то температурный ход подвижности может быть выражен формулой

$$u = aT^{\frac{3}{2}} + bT^{-\frac{3}{2}}, \quad (1.45)$$

графический вид которой показан на рис. 14. Положение максимума на кривой зависит от содержания примесей. С увеличением концентрации примесей максимум смещается в сторону более высоких температур. Рассеяние на нейтральных примесях практически не зависит от температуры и имеет второстепенное значение.

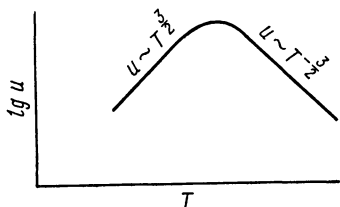


Рис. 14. Изменение подвижности от температуры

На основе изложенных представлений легко интерпретировать график на рис. 13. Кривая 1 с участком уменьшения проводимости включает область истощения примесных носителей тока, когда преобладает тепловой механизм их рассеяния. Электропроводность снижается с температурой за счет падения подвижности при практически постоянной концентрации носителей тока. С наступлением собственной проводимости электропроводность снова растет из-за увеличения концентрации носителей тока. Кривая же 2 показывает, что в области истощения примесных носителей в основном происходит рассеяние на ионах примеси, а потому с повышением температуры проводимость продолжает расти.

§ 7. Закон действия масс. При обсуждении температурной зависимости проводимости собственных и примесных полупроводников допускали, что при возбуждении примесей основные носители не участвуют в электропроводности. В действительности же и в примесном полупроводнике в какой-то мере происходит возбуждение собственных носителей тока. Часто это не имеет существенного значения и влиянием собственных носителей тока в примесном полупроводнике (вследствие их малого количества от общего числа носителей тока)

можно пренебречь. Однако иногда следует учитывать не только примесную проводимость, но и то сравнительно небольшое количество носителей тока обоих знаков, которое возникает в примесном полупроводнике вследствие возбуждения собственных носителей.

В состоянии равновесия собственная проводимость характеризуется равенством концентраций электронов и дырок $n = p$. Для примесного полупроводника равновесие наступает тогда, когда в единицу времени число элементарных актов ионизации

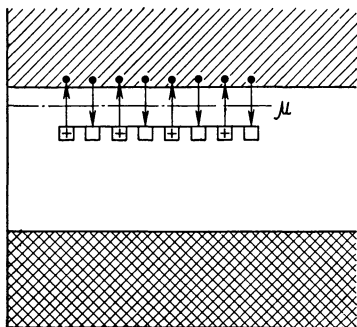


Рис. 15. *p*-Полупроводник в состоянии равновесия

равно числу актов захвата или рекомбинации. Пусть электронный полупроводник имеет определенное число электронов в зоне проводимости (рис. 15). Эти электроны могут в любое время перейти обратно на донорные уровни. Такой акт возвращения электронов представляет собой один из видов рекомбинации или захвата. Рекомбинация всегда уменьшает концентрацию носителей тока. При неизменных внешних условиях с течением времени наступает состояние равновесия, которому отвечает одинаковое число переходов в единицу времени с донорных уровней в зону проводимости и обратно.

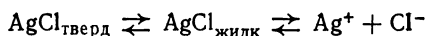
В состоянии равновесия для невырожденного примесного полупроводника, у которого примеси дают основное количество носителей тока одного знака, а атомы решетки дают добавочное количество носителей обоих знаков, соблюдается равенство

$$np = n_0^2, \quad (I.46)$$

где n и p — фактически наблюдающиеся концентрации электронов и дырок в полупроводнике; n_0 — концентрация носителей тока в собственном полупроводнике, определяемая по уравнению (I.39) при той же температуре, что и n и p . Так как для данного полупроводника ΔE_0 и m^* постоянны, а n_0 зависит только от температуры, то при постоянной температуре имеем

$$np = n_0^2 = \text{const.} \quad (I.47)$$

Таким образом, при постоянной температуре произведение концентраций электронов и дырок есть величина постоянная и равная квадрату концентрации носителей тока в собственном полупроводнике. Это положение называется законом действия масс. Действительно, произведение растворимости аналогично выражению (I.47). Так, например, для раствора какой-либо труднорастворимой соли (AgCl) можно написать равенство



и константу диссоциации

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]},$$

откуда $K[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ и при $T = \text{const}$ $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{ПР}$, где ПР — произведение растворимости. Ввиду постоянства этой величины при данной температуре увеличение концентрации одного из ионов вызывает пропорциональное уменьшение концентрации ионов противоположного знака. Константа диссоциации есть выражение константы химического равновесия для электролитической диссоциации. В свою очередь константа химического равновесия выводится из закона действия масс.

Согласно закону действия масс увеличение концентрации одного из носителей уменьшает число носителей противоположного знака так, что их произведение остается постоянным. Пусть при какой-то определенной температуре число электронов равно 2 и число дырок

также равно 2. Тогда согласно уравнению (I.47) $np = 4$. Введем в этот полупроводник три донора. Тогда один электрон от одного донора рекомбинирует с дыркой и общее число электронов будет 4 (два электрона до внесения доноров и плюс два электрона от двух донорных примесей). В результате останется одна дырка и четыре электрона, т.е. соблюдается закон действия масс.

§ 8. Химическая связь в полупроводниках. Зонная теория твердого тела удовлетворительно объясняет специфические особенности полупроводников. Вместе с тем эта теория является следствием применения квантовой механики к проблеме твердого тела, хотя зонная модель распространяется и на аperiодическое поле, характерное для некристаллических веществ. Однако открытие жидких и аморфных полупроводников убедительно доказывает, что полупроводниковые свойства в первую очередь определяются природой химической связи данного атома с его ближайшим окружением.

Физико-химическая природа данного вещества, в том числе и полупроводника, целиком определяется его химическим строением. В настоящее время под химическим строением подразумевают совокупность энергетических, геометрических и квантовохимических характеристик вещества, как-то: порядок, длина и энергия связи, распределение и пространственная направленность электронного облака, эффективные заряды и т. д. Но главным в учении о химическом строении является природа химической связи. Химическое и кристаллохимическое строение в первую очередь определяется характером межатомных связей всех атомов, входящих в состав данного вещества.

Обычно различают четыре типа химической связи: ионную, ковалентную, металлическую и Ван-дер-Ваальса. Последняя характерна для молекулярных кристаллов, в узлах которых находятся самостоятельные молекулы. Кроме того, силы Ван-дер-Ваальса, называемые иногда остаточной связью, обеспечивают межмолекулярное взаимодействие в газах и жидкостях. Как показывает квантовомеханическое изучение природы остаточной связи, силы Ван-дер-Ваальса складываются из ориентационного, поляризационного и дисперсионного эффектов. Для всех этих эффектов характерно быстрое уменьшение сил притяжения пропорционально расстоянию в шестой степени. В зависимости от электрических свойств взаимодействующих молекул решающую роль играет тот или иной эффект. Так, для молекул с постоянным диполем преобладают ориентационные силы, а при взаимодействии неполярных молекул — дисперсионные силы. Остаточные связи Ван-дер-Ваальса важны при интерпретации свойств органических полупроводников.

Характерные особенности металлической связи были описаны при рассмотрении природы металлического состояния вещества. Металлическая связь представляет собой единственный вид химической связи с полной делокализацией валентных электронов. Именно по этой причине типичные металлы хорошо проводят электрический ток, так как для этого не требуется нарушения межатомной связи, как, например, парно-электронной ковалентной связи.

По признаку обобществления валентных электронов металлическая связь совершенно идентична с ковалентной. Это подтверждается распределением электронной плотности между атомными остовами. Для металлической и ковалентной связей в пространстве между атомными остовами сохраняется конечная электронная плотность, образуя электронные мостики между взаимодействующими атомами. Разница заключается в том, что в ковалентной связи электронные мостики имеют строго определенные пространственные направления, а у металлической связи электронная плотность равномерно распределена по всем направлениям. Согласно современным наиболее универсальным методам квантовой химии (например, метод молекулярных орбиталей) ковалентная и металлическая связи не различаются. Поэтому металлическая связь представляет собой такую же разновидность ковалентной связи, как донорно-акцепторная и дативная связи.

Наиболее проста природа ионной связи. Для ее качественного и количественного описания не требуется привлечения квантовой механики. Ионную связь удовлетворительно описывает теория атома Бора. Первоначально Коссель считал, что при взаимодействии разнородные атомы стремятся приобрести конфигурацию внешней электронной оболочки инертных газов. Это достигается отдачей и присоединением электронов. Атомы, отдающие свои электроны, превращаются в положительно заряженные ионы, а присоединяющие электроны — в отрицательные ионы. Химическая связь обеспечивается за счет электростатического притяжения образовавшихся ионов.

В решетке ионного кристалла происходит не только притяжение между разноименными ионами, но и отталкивание одноименных ионов. В этих условиях устойчивость подобных кристаллов объясняется тем, что расстояние между разноименными ионами меньше, чем между одноименными. Поэтому силы притяжения преобладают над силами отталкивания. По своим электрическим свойствам ионные кристаллы стехиометрического состава относятся к диэлектрикам. В них, по-видимому, электронная проводимость ничтожно мала и преобладает ионная проводимость. Однако ионные кристаллы с нарушенной стехиометрией обладают электронной или дырочной проводимостью в зависимости от механизма нарушения стехиометрии.

Идеально ионных соединений в природе не существует. Даже при химическом взаимодействии наиболее электроотрицательных элементов образуются соединения, в которых межатомная связь не на 100% ионна. В молекулах и кристаллах ионная связь должна рассматриваться как предельный случай частично ионной связи. Прежде всего об этом свидетельствуют экспериментальные данные по эффективным зарядам атомов, входящих в состав соединений.

Эффективный заряд атома, входящего в состав соединения, определяется как алгебраическая сумма его отрицательного электронного и положительного заряда ядра. В настоящее время известно более десятка методов экспериментального определения значений эффективных зарядов в большинстве своем с точностью 0,1—0,3 e , что соизмеримо с точностью вычисления зарядов в квантовой химии и теории твердого тела.

В табл. 1 приведены данные по эффективным зарядам атомов в некоторых неорганических кристаллах, которые были получены рентгеноспектральным методом. Знаком «+» отмечены эффективные заряды на металлических элементах, а знаком «—» — на электроотрицательных атомах. Как видно из табл. 1, к чисто ионным соединениям близки только галогениды щелочных металлов, хотя и для них степень ионности составляет не 100, а ~ 70 —90%. Все остальные соединения, в том числе галогениды, оксиды и сульфиды кальция и магния, являются только частично ионными.

Кроме того, эффективные заряды на типических электроотрицательных атомах (кислород, сера и др.) не превосходят $1e$, в то время как заряды металлических элементов (кальций, алюминий) могут быть заметно больше единицы (см. табл. 1). Это объясняется тем, что энергия присоединения двух электронов к кислороду и сере (сродство к электрону второго порядка) уже отрицательна. Расчеты показывают, что сродство к электрону второго порядка для кислорода равно -175 , а для серы составляет -80 ккал. Значит, ионы типа O^{2-} и S^{2-} не существуют, и все окислы, сульфиды независимо от активности металлов не могут быть чисто ионными соединениями. Если двухзарядные анионы в действительности не существуют, тем более не реальны многозарядные отрицательные ионы.

В пользу нереальности чисто ионных межатомных связей можно привести данные для некоторых полупроводящих веществ, ранее считавшихся ионными соединениями. Так, для ионных полупроводников ниже характеристической температуры должен наблюдаться экспоненциальный рост подвижности носителей с повышением температуры. Однако ни одно из исследованных веществ (PbS , Cu_2O , ZnO , $PbSe$ и др.) не подтверждает этого. Кроме того, поперечный термомагнитный эффект Нернста — Эттингсгаузена у полупроводников с ионной связью должен иметь отрицательный знак. Измерения же этого эффекта для перечисленных веществ показывают, что знак положителен. Наконец, совместное измерение поперечного и продольного эффектов Нернста — Эттингсгаузена позволяет установить зависимость длины свободного пробега от энергии. Длина свободного пробега пропорциональна корню квадратному из энергии, что также не соответствует ионной связи.

Таким образом, вопреки довольно распространенному мнению, соединений, близких к идеально ионным, ничтожно мало. Между тем принято считать, что межатомная связь у подавляющего большинства неорганических соединений носит ионный (гетерополярный, электровалентный) характер. Объясняется это двумя исторически сложившимися причинами.

Во-первых, многочисленные химические процессы исследовались в водной среде и представляли по-существу ионные реакции. В то же время поведение вещества в водных растворах коренным образом отличается от его свойств в отсутствие воды. Так, соляная кислота относится к числу сильнейших электролитов: растворенный в воде хлористый водород почти полностью диссоциирует на ионы водорода и хлора. Основываясь на этом факте, можно было бы допустить ион-

Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

| Соединение | Эффективный заряд, e | Соединение | Эффективный заряд, e |
|-------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| NaCl | +0,92 | SiO ₂ | +1,97; -0,99 |
| NaBr | +0,83 | Al ₂ O ₃ | +1,77; -1,02 |
| NaI | +0,75 | Al ₂ S ₃ | +1,26; -1,00 |
| MgCl ₂ | +1,50 | MgO | -1,01 |
| MgBr ₂ | +1,38 | ZnS | -0,86 |
| AlN | +1,32 | K ₂ S | -1,06 |
| AlP | +0,87 | Na ₂ SO ₄ * | -1,09 |
| AlSb | +0,57 | Na ₃ PO ₄ | -1,15 |
| GaSb | +0,33 | MgSO ₄ | -0,88 |
| InSb | 0 | AlPO ₄ | -0,94 |
| Na ₂ S | +0,75; -0,96 | | |

* Для тройных соединений заряд относится к атому кислорода.

ный характер межатомной связи в молекуле HCl. Между тем безводный хлористый водород представляет собой почти неионное соединение, в котором эффективные заряды водорода и хлора соответственно равны +0,17 и -0,17.

Во-вторых, в свете учения об ионной связи (Коссель) в химии сильно укоренились представления о положительной и отрицательной валентности (электровалентности). Даже в том случае, когда невозможно отдачи и присоединение электронов, нередко подразумевали электровалентность. Это усугублялось еще и тем, что в неорганической химии исключительно важную роль играет электронная теория окислительно-восстановительных реакций, постулирующая переход электронов от восстановителей к окислителям. При этом окислительное число (степень окисления) полностью отождествлялось с электровалентностью и для удобства подсчета числа отдаваемых и присоединяемых электронов заведомо неионные соединения рассматриваются как вещества с ионной связью. Однако понятие окислительного числа носит только условный характер и не имеет ничего общего ни с эффективными зарядами атомов, ни с фактическим числом связей, которые образует данный атом (валентность).

Из всех типов химической связи для полупроводниковых веществ первостепенное значение имеет ковалентная связь с электронной парой по Льюису. Рассмотрим химическую связь в таком модельном полупроводнике, каким является кремний. В нормальном состоянии у атома кремния имеются четыре валентных электрона: $3s^2$ и $3p^2$. Их распределение по орбиталям показано на рис. 16. В процессе взаимодействия атомов с образованием кристалла предварительно происходит распаривание $3s^2$ -электронов. При этом один из них переходит на вакантную $3p$ -орбиталь (рис. 16, б). Затем происходит sp^3 -гибридизация, в результате чего все четыре электрона становятся идентичными с одинаковым видом электронного облака.

Итак, каждый атом кремния в возбужденном состоянии обладает четырьмя валентными электронами. В пространстве эти облака валентных электронов располагаются таким образом, чтобы потенциальная энергия системы была минимальна. Этому требованию отвечает образование тетраэдрических связей. Это значит, атом кремния находится в центре правильного тетраэдра, а валентные связи направлены к его углам. Подобную трехмерную сетку тетраэдрических связей можно изобразить на плоскости (рис. 17). Каждый атом кремния окружен четырьмя другими атомами с образованием четырех ковалентных связей. На каждую из них атом

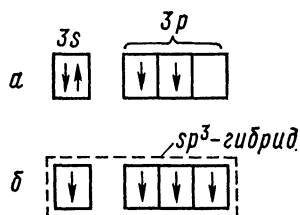


Рис. 16. Распределение валентных электронов по орбиталям в кремнии:

a — нормальное состояние; *б* — возбужденное состояние

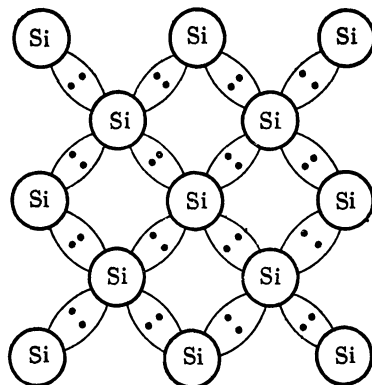


Рис. 17. Ковалентные связи в кристалле кремния

кремния отдает по одному электрону. Поэтому от каждого атома кремния требуется четыре гибридинизированных валентных электрона.

Такова же картина и у германия — другого элементарного полупроводника с идеальной ковалентной, или гомеоплярной (атомной, неполярной), связью. Отличие состоит только в том, что гибридизации подвергаются $4s$ - и $4p$ -электроны. Однако у химических соединений из-за различия природы взаимодействующих атомов не возникает гомеоплярная связь. Всегда один из атомов будет обладать большим сродством к электрону, вследствие чего электронная пара будет смещена в его сторону. Тогда возникает частично ионная ковалентная или полярная связь. Смещение люиисовской электронной пары (поляризация ковалентной связи) происходит в сторону более электроотрицательного атома. Под электроотрицательностью атома подразумевают полусумму сродства к электрону и ионизационного потенциала, т. е. $(E + I)/2$. Второе слагаемое I потенциал ионизации — величина, определяемая с большой точностью для любого атома по спектроскопическим данным. Для первого слагаемого E — электронного сродства — пока нет надежных методов его количественного определения. Поэтому Полинг пошел по другому пути и выразил значения электроотрицательностей атомов в условных единицах.

По Полингу, энергия диссоциации соединения AB $D(A-B)$ должна быть больше полусуммы энергий диссоциации молекул A и B в

отдельности. Разность между $D(A-B)$ и полусуммой обозначается через Δ :

$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)],$$

где $D(A-A)$ и $D(B-B)$ — соответствующие энергии диссоциации молекул А и В. Если атомы А и В химически реагируют между собой, Δ не может быть отрицательной величиной. Так, при взаимодействии H_2 с Br_2 с образованием HBr будет $D(H-Br) = 87,3$, $D(H-H) = 103,4$ и $D(Br-Br) = 46,1$ ккал. Тогда

$$\Delta = 87,3 - 1/2 (103,4 + 46,1) = 12,55 \text{ ккал.}$$

Анализ экспериментальных данных привел Полинга к выводу, что химическим элементам можно приписать такие условные значения электроотрицательностей, разность которых для определенного соединения будет равна $0,208\sqrt{\Delta}$. В табл. 2 приведены значения $0,208\sqrt{\Delta}$ для некоторых химических связей.

Каждому химическому элементу приписывается вполне определенное значение электроотрицательности.

ТАБЛИЦА 2

Значения Δ для некоторых химических связей
и разность электроотрицательностей атомов

| Связь | Δ | $0,208\sqrt{\Delta}^*$ | ΔX^{**} | Связь | Δ | $0,208\sqrt{\Delta}^*$ | ΔX^{**} |
|-------|----------|------------------------|-----------------|-------|----------|------------------------|-----------------|
| Si—H | 2,1 | 0,30 | 0,3 | S—Cl | 5,3 | 0,48 | 0,5 |
| Br—H | 12,5 | 0,74 | 0,7 | F—Cl | 15,7 | 0,82 | 0,9 |
| C—O | 23,2 | 1,00 | 1,0 | Br—I | 1,7 | 0,27 | 0,3 |
| As—Cl | 23,8 | 1,01 | 1,0 | | | | |

* $0,208\sqrt{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta}{23,06}}$ эв.

** ΔX — разность электроотрицательностей атомов, участвующих в данной связи.

Характер химической связи в полупроводниковых соединениях можно предсказать по графику, приведенному на рис. 18. Начало координат будет означать $\Delta X = 0$ и степень ионности, также равную нулю. Следовательно, начало координат характеризует чисто ковалентную связь. В качестве «идеально» ионного вещества возьмем фторид цезия — соединение наиболее электроотрицательных атомов. В этом соединении ($\Delta X = 3,15$) степень ионности пусть равна единице. Начало координат соединим прямой с фигуративной точкой для CsF . Такая аппроксимация не является грубой, так как зависимость степени ионности связи от разности электроотрицательностей выражается кривой, мало отличающейся от прямой. Значения ΔX отдельных полупроводниковых соединений наносятся на прямую. Тогда степень ионности или степень ковалентности (в обратном направлении) любого

соединения на прямой определится по перпендикулярам к оси ординат.

Из рис. 18 видно, что большинство полупроводниковых соединений располагается ниже пунктирной линии, соответствующей степени ионности 0,5. Следовательно, химическая связь в этих соединениях носит преимущественно ковалентный характер. Выше пунктирной линии расположены только окисы металлов. Однако, привлекая представления об электроотрицательности атомов для определения характера химической связи, необходимо учитывать следующее:

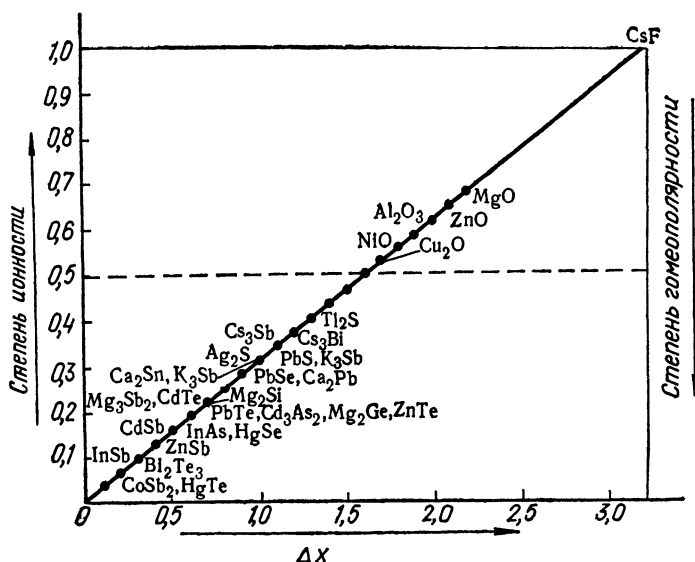


Рис. 18. Зависимость степени ионности от разности электроотрицательностей

1. Электроотрицательность — не строгая физическая величина, которую можно экспериментально определить.

2. Величина электроотрицательности не постоянна и зависит от природы другого атома, с которым химически связан данный атом.

3. Один и тот же атом в данной химической связи иногда одновременно может функционировать и как электроположительный (донор) и как электроотрицательный (акцептор).

Поскольку для полупроводниковых веществ доминирующей межатомной связью является ковалентная связь (гомеополярная и полярная), остановимся вкратце на современной квантовохимической трактовке ее природы.

Начало квантовой химии было положено немецкими учеными Гейтлером и Лондоном, которые в 1927 г. опубликовали квантовомеханический расчет молекулы водорода. Впервые было дано научное обоснование электронной пары Льюиса, ответственной за ковалентную связь. В дальнейшем метод Гейтлера — Лондона развивался Слэтером, Ван Флеком и особенно Полингом и получил название

метода валентных связей (ВС) или локализованных электронных пар.

Для не свободнодвижущегося электрона в уравнении (I.11) H будет оператором полной энергии:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V(x, y, z), \quad (\text{I.48})$$

где V — потенциальная энергия электрона. Если теперь умножить обе части уравнения (I.11) на ψ и проинтегрировать по всему пространству (от значения каждой из координат $-\infty$ до значения $+\infty$), то получим выражение для полной энергии

$$E = \frac{\int \psi H \psi dv}{\int \psi^2 dv}, \quad (\text{I.49})$$

где dv — элементарный объем, равный произведению $dx dy dz$.

Молекула водорода представляет собой систему из двух электронов и двух протонов (рис. 19). Потенциальная энергия* такой системы запишется в виде

$$V = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}}.$$

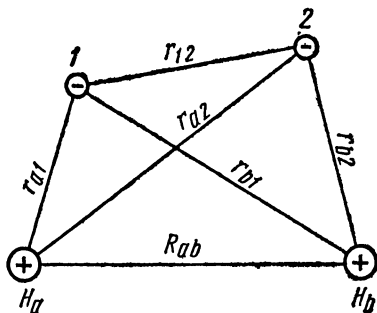


Рис. 19. Расстояния между частицами в молекуле водорода

В методе ВС при построении волновой функции электронов молекулы исходят из волновых функций электронов составляющих атомов. Пусть $\psi_a(1)$ и $\psi_b(2)$ означают собственные функции электронов изолированных атомов водорода H_a и H_b , где (1) и (2) — символы пространственных координат первого и второго электронов, т. е.

$$\psi_a(1) \equiv \psi_a(x_1, y_1, z_1) \text{ и } \psi_b(2) \equiv \psi_b(x_2, y_2, z_2).$$

Тогда, исходя из статистической интерпретации волновой функции $|\psi|^2$, определяют вероятность нахождения электрона в элементарном объеме. ψ -Функция молекулярной системы может быть выражена как

$$\psi = \psi_a(1) \psi_b(2)**. \quad (\text{I.50})$$

Ввиду абсолютной неразличимости электронов выражению (I.50) эквивалентно уравнение

$$\psi = \psi_a(2) \psi_b(1). \quad (\text{I.51})$$

* Выражение для V необходимо знать, так как потенциальная энергия входит в (I.48).

** Вероятность одновременного осуществления сложного события, что электрон (1) находится у ядра «а», электрон (2) — у ядра «b», равна произведению частных вероятностей $\psi_a(1)$ и $\psi_b(2)$.

По Гейтлеру и Лондону волновая функция молекулы водорода представляется как линейная комбинация функций (I.50) и (I.51):

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1). \quad (I.52)$$

Подстановка волновой функции (I.52) в (I.49) приводит к выражению полной энергии системы вида

$$E = \frac{K \pm O}{1 \pm P^2}, \quad (I.53)$$

где K , O и P — соответственно кулоновский, обменный и перекрывания интегралы, равные

$$K = \int \int_{v_1 v_2} V \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) dv_1 dv_2,$$

$$O = \int \int_{v_1 v_2} V \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) dv_1 dv_2,$$

$$P = \int \psi_a(1) \psi_b(1) dv = \int \psi_a(2) \psi_b(2) dv.$$

Интеграл перекрывания показывает степень перекрывания волновых функций атомов водорода и изменяется от нуля при $R_{ab} = \infty$ до единицы ($R_{ab} = 0$). При равновесном расстоянии между атомами водорода он равен 0,75. Кулоновский интеграл характеризует электростатическое взаимодействие заряженных частиц в молекулярной системе. По абсолютной величине он неизмеримо меньше обменного интеграла, обусловленного движением каждого электрона около обоих

протонов (возникновение валентной электронной пары). Кроме того, обменный интеграл имеет отрицательный знак. Поэтому он вносит основной вклад в энергетику химической связи, т. е. уменьшение энергии молекулярной системы по сравнению с изолированными атомами в основном обусловлено обменным интегралом.

На рис. 20 показаны принципиальные результаты расчета молекулы водорода в виде кривых зависимости энергии от межъядерного расстояния. Упрощая формулу (I.53), энергия представлена как алгебраическая сумма кулоновского и обменного интегралов. При образовании молекулы водорода (сплошная кривая) спины электронов антипараллельны, а отсутствие химического взаимодействия (пунктирная кривая) характеризуется параллельностью электрон-

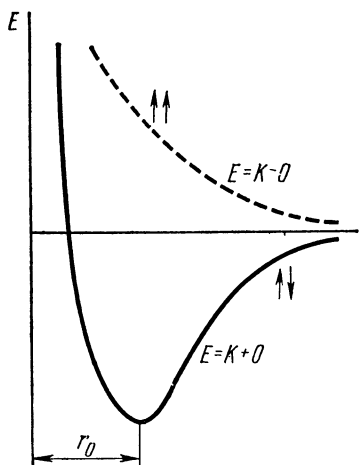


Рис. 20. Кривые потенциальной энергии для молекулы водорода:

----- — антисимметричное состояние;
 ————— — симметричное состояние

ных спинов. Это прямо вытекает из анализа уравнения (1.52) при перемене координат электронов с соблюдением принципа Паули.

Уравнение (1.52) можно записать в виде двух самостоятельных выражений:

$$\psi_+ = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (1.54)$$

и

$$\psi_- = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1). \quad (1.55)$$

Из уравнения (1.54) видно, что перемена электронных координат [т.е. перестановка координат (1) и (2)] не изменяет знака функции ψ_+ . Такую функцию называют симметричной. Наоборот, подобная инверсия пространственных координат электронов сопряжена с изменением знака функции ψ_- . Поэтому функция ψ_- называется антисимметричной. Так как волновые функции атомов водорода ψ_a и ψ_b не учитывают спин электрона (как и вся нерелятивистская квантовая механика), принцип Паули требует, чтобы для антисимметричной функции электронные спины были параллельны. Только тогда при перемене местами электронов функция ψ_- изменит свой знак. Симметричной и антисимметричной функциям отвечают хорошо известные картины распределения электронного облака в системе из двух атомов водорода (рис. 21).

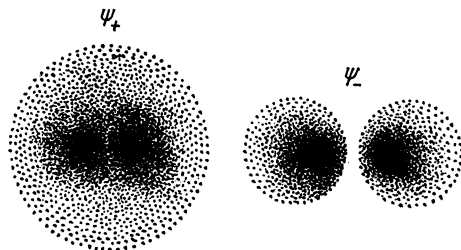


Рис. 21. Распределение электронного облака атомов водорода при различной ориентации спинов электронов:

ψ_+ — симметричная функция (атомы соединяются в молекулу); ψ_- — антисимметричная функция (атомы отталкиваются)

Основные положения метода ВС:

1. Ковалентную связь образуют два электрона с антипараллельными спинами. При этом происходит перекрывание волновых функций электронов и между взаимодействующими атомами увеличивается плотность электронного облака, что уменьшает энергию системы.
2. Ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрытия волновых функций валентных электронов взаимодействующих атомов.

Метод ВС обосновывает стехиометрию соединения (насыщаемостью ковалентной связи) и направленность валентной связи. Объяснение и предсказание геометрии молекулы — одно из главных преимуществ метода ВС. Поэтому метод ВС часто называют методом направленной валентности.

В то же время метод ВС имеет много недостатков. Во-первых, в рамках метода ВС нельзя интерпретировать парамагнетизм некоторых молекул, например кислорода. Стремление разрешить проблему молекулы кислорода приводит к понятию «трехэлектронной» связи,

чуждому существу самого метода ВС. Во-вторых, стационарно существует большое количество молекул и кристаллов с небольшим или колоссальным дефицитом валентных электронов против парно-электронной ковалентной связи (например, молекулярный ион водорода, бораны, металлы). В-третьих, в рамки метода ВС не укладываются кластеры, так называемые «нульвалентные» соединения, карбонилы переходных металлов и т. д. Наконец, математический аппарат, используемый в методе ВС, очень громоздок, а потому неудобен для проведения количественных расчетов даже на компьютерах.

Более универсальным квантовохимическим методом является метод молекулярных орбиталей (МО), который, как и метод ВС, появился в конце 20-х годов благодаря трудам Леннарда — Джонса, Гунда и особенно Малликена. В этом методе состояние электронов в молекулярной системе описывается молекулярными орбиталями подобно тому, как электроны в атомах характеризуются атомными орбиталями (АО). Разница заключается в том, что АО являются одноцентровыми, а МО — многоцентровыми. Тогда АО можно рассматривать как частный случай МО, когда в системе имеется только одно атомное ядро. С квантовомеханической точки зрения метод МО является одно-электронным приближением, успешно примененным для описания АО и зонной теории твердого тела (см. § 3). Это объясняется тем, что для молекул и твердых тел остается проблема трудности учета взаимодействия электронов между собой, существовавшая при описании многоэлектронных атомов.

Одноэлектронное приближение в методе МО обычно принимает форму МО ЛКАО (молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей). Рассмотрим принципы метода МО ЛКАО на примере молекулы водорода, исследованной ранее с позиций метода ВС. Как и прежде, ψ_a и ψ_b — волновые функции электронов составляющих атомов H_a и H_b . Согласно основной идее метода МО ЛКАО молекулярная волновая функция записывается:

$$\psi = \psi_a \pm \psi_b. \quad (1.56)$$

Подставляя (1.56) в (1.49), вычисляют энергию системы E , которая может быть представлена как алгебраическая сумма $E = Q + \beta$, где Q — кулоновский, β — обменный интегралы. Как и в методе ВС, обменный интеграл имеет отрицательный знак и $|Q| \ll |\beta|$. Если $E = Q + \beta$, возникает связывающая молекулярная орбиталь (энергия системы уменьшается), а $E = Q - \beta$ соответствует разрыхляющей молекулярной орбитали. В последнем случае энергия молекулярной системы выше энергетического состояния взаимодействующих атомов (рис. 22). В молекуле водорода оба электрона находятся на связывающей МО.

Молекулярная орбиталь является связывающей, если заселение электрона увеличивает энергию, а удаление его уменьшает энергию системы. Для разрыхляющих МО наоборот заселение электрона уменьшает, а удаление увеличивает энергию связи.

Возникновение МО в методе МО ЛКАО требует соблюдения определенных условий:

- 1) энергии ψ_a и ψ_b не должны сильно отличаться — они сравнимы по величине;
- 2) максимальное перекрытие электронных облаков атомов ψ_a^2 и ψ_b^2 ;
- 3) атомные орбитали ψ_a и ψ_b должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно оси молекулы (например, могут взаимодействовать АО p_x с p_x , но не могут комбинировать p_x и p_y или p_x и p_z).

Кроме того, при заселении электронами МО необходимо соблюдать:

- а) принцип наименьшей энергии; б) принцип Паули; в) правило Гунда.

Метод МО также объясняет стехиометрию и геометрию молекулы. Постоянный химический состав обусловлен квантовомеханическим характером электронных состояний, который проявляется не только в дискретности их энергий, но и в дискретности пространственного распределения электронного заряда. Геометрия же молекулы определяется не гибридизацией АО (как в методе ВС), а нахождением положения минимума на энергетической поверхности при изменении межатомных расстояний, углов и т. п. Однако эти представления, а также основная идея о делокализованных орбиталях непривычны обычному химическому мышлению, в котором доминирующую роль играет локализованная электронная пара (парно-электронная связь, неподеленная электронная пара и т.д.). В этом, может быть, заключается кажущийся недостаток метода МО*.

В целом метод МО, безусловно, более общий и прогрессивный. Его представления о полностью делокализованных молекулярных орбиталях, охватывающих все ядра системы, являются наиболее общими и физически адекватными. В настоящее время надо полагать, что эти методы (ВС и МО) не исключают один другого, а дополняют. Эти методы — квантовохимическое обоснование и дальнейшее развитие теории химического строения А. М. Бутлерова.

Метод ВС не может интерпретировать металлическую связь. В металлах с их высокими координационными числами наблюдается нехватка валентных электронов против льюисовских двухэлектронных двухцентровых связей. Метод МО не основывается на льюисовской электронной паре, хотя и включает ее как частный случай (например, метод эквивалентных орбиталей). Поэтому число валентных электронов, приходящихся на два взаимодействующих атома, не определяет

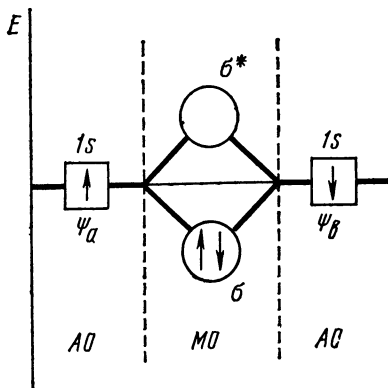


Рис. 22. Схема образования молекулярных орбиталей в молекуле водорода:

σ — связывающая МО; σ^* — разрыхляющая МО

* Метод МО обходится без понятия валентности. Зато фигурирует понятие «порядок связи», который может быть и дробным числом.

механизма химической связи, как в методе ВС. С точки зрения метода МО разница между молекулярным ионом водорода* и молекулой H_2 заключается в заселенности связывающей МО $[\sigma_{1s}^{cb}]$, на которой соответственно один и два электрона. В системах с недостатком валентных электронов, в том числе в металлах, согласно методу МО химическая связь ковалентна. Это подтверждается тем, что в решетке типичных металлов все атомы кристаллографически эквивалентны между собой и эффективные заряды атомов равны нулю.

С точки зрения метода МО, в противоположность методу ВС, нет принципиальной разницы между ковалентностью и металлической связью. В действительности металлы характеризуются не столько металлической связью, сколько металлическим типом зонной структуры, в которой отсутствует ширина запрещенной зоны (см. рис. 4 и 5). Однако в настоящее время по многим соображениям (как физического, так и химического характера) ковалентную и металлическую связь необходимо если не противопоставлять, то, по крайней мере, различать. Прежде всего потому, что металлический тип зонной структуры твердого тела исключает полупроводниковые свойства. Отсюда к полупроводникам относятся вещества, не являющиеся металлами.

Таким образом, нет необходимости вводить понятие «полупроводниковой» химической связи и формулировать так называемые валентные и структурные условия полупроводимости. За полупроводниковые свойства вещества ответственна ковалентная химическая связь со всеми ее характерными особенностями.

§ 9. Механизм собственной и примесной проводимости. Дефекты. На основе ковалентной природы химических связей в полупроводниках рассмотрим механизм возникновения собственной и примесной проводимости.

В чистом беспримесном ковалентном кристалле типа кремния (см. рис. 17) все валентные электроны каждого из атомов кремния участвуют в образовании парно-электронных тетраэдрических связей, пронизывающих весь кристалл. Поэтому в таком ковалентном кристалле нет свободных электронов, способных участвовать в переносе электрического тока**. При температурах, близких к абсолютному нулю, кристалл кремния представляет собой изолятор. Однако с повышением температуры ковалентные связи нарушаются. Если один из электронов пары покинет свое место и уйдет в междоузлие, появляются носители тока в виде электрона и дырки. Чем выше температура, тем больше концентрация носителей тока. При наложении электрического поля будет направленный дрейф этих носителей и кристалл кремния начнет проводить ток. Это будет собственная проводимость, в которой участвуют одновременно носители обоих знаков. Следовательно, собственная проводимость ковалентных кристаллов обуславливается нарушением ковалентных связей в них. С увеличением сте-

* H_2^+ вообще не может быть интерпретирован методом ВС, так как химическая связь осуществляется единственным электроном.

** Прочно связанные внутренние электроны с главным квантовым числом $n < 3$ не переходят в возбужденное состояние.

пени этого нарушения электропроводность растет. Ковалентную связь можно нарушить и другими путями, например жестким излучением.

Примеси в полупроводниках делятся на два вида: а) неактивные, оказывающие влияние лишь на подвижность носителей тока и, следовательно, аналогичные легирующим добавкам к металлам; б) электроактивные (донорные или акцепторные), изменяющие знак и концентрацию носителей тока. Кроме того, в полупроводниках роль примесей выполняют не только чужеродные атомы, но всевозможные искажения решетки и нарушения стехиометрии. Последние также являются электроактивными примесями. В дальнейшем будут рассматриваться лишь активные примеси.

Практически концентрация примесей настолько мала, что примесный полупроводник представляет собой сильно разбавленный твердый раствор. Таким разбавленным твердым раствором может быть раствор замещения, раствор внедрения, раствор вычитания. Последний тип твердого раствора возможен только для химических соединений и рассмотрен при описании конкретных полупроводниковых материалов.

Если в полупроводнике с преобладающей ковалентной связью примеси замещают атомы основной решетки (твердый раствор замещения), то в зависимости от природы примесных атомов будет электронная или дырочная проводимость. Пусть в беспримесном кремнии (см. рис. 17) часть его атомов замещается фосфором. При этом атом фосфора также образует четыре ковалентные связи с ближайшими четырьмя атомами кремния, для чего ему необходимо затратить четыре электрона. Пятый валентный электрон фосфора может быть отдан кристаллу кремния. Отдача электрона происходит легко, так как атом фосфора попадает в среду с определенным значением диэлектрической постоянной*. Однако для этого требуется затратить небольшую энергию, которая и будет энергией активации донорных атомов фосфора. В результате появляются свободные носители тока — электроны, и кремний становится примесным полупроводником с *n*-проводимостью. Возникновение проводимости *n*-типа у кремния, легированного фосфором, показано на рис. 23.

Другой результат получится при замене атомов кремния на элемент III группы периодической системы, например на алюминий. Ввиду того, что алюминий на внешнем электронном слое имеет лишь три электрона, образование четырех связей с атомами кремния сопровождается захватом одного электрона от соседней ковалентной связи (рис. 24). Подобный акт захвата электрона образует дырку при сообщении некоторой энергии, которая и представляет собой энергию активации акцепторов. Появившиеся дырки служат носителями тока, в связи с чем кремний становится дырочным полупроводником.

Акт захвата электрона есть возбуждение всего кристалла, при котором электрон из валентной зоны перебрасывается на примесный уровень акцептора (см. рис. 7). Механизм примесной проводимости,

* Сила притяжения между разноименными зарядами в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ уменьшается в соответствующее число раз.

основанный на природе валентной связи, более близок к действительности, чем схема возникновения примесной проводимости на основе зонной структуры энергетического спектра электронов. Первый механизм — более удобное и краткое выражение одного и того же физико-химического процесса. Это понятно, если учесть, что зонная теория твердого тела по существу представляет собой метод МО для систем многих взаимодействующих частиц (порядка 10^{23} атомов).

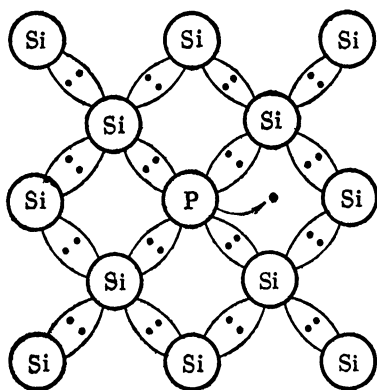


Рис. 23. Возникновение *n*-проводимости кремния при легировании фосфором

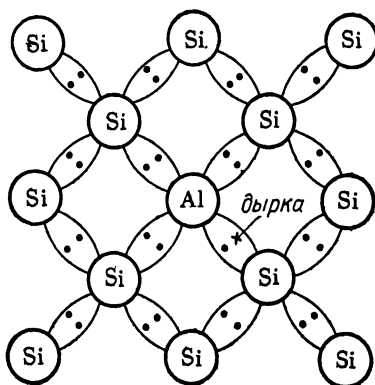


Рис. 24. Возникновение *p*-проводимости кремния с примесями атомов алюминия

Обобщая механизм замещения атомов кремния фосфором и алюминием, можно считать, что если валентность примесного атома больше валентности атома основной решетки, то примеси выполняют роль доноров, а полупроводник обладает проводимостью *n*-типа. Если валентность примесного атома меньше валентности атома основной решетки, полупроводник приобретает дырочную проводимость, т. е. примеси являются акцепторами. При этом имеют в виду максимальную валентность элемента по кислороду и образование твердых растворов замещения.

Однако атомы некоторых легких металлов с небольшими радиусами располагаются в междоузлиях кристаллической решетки полупроводника, образуя твердый раствор внедрения. Тогда независимо от валентности внедренных атомов они сравнительно легко отдают валентные электроны и ведут себя как доноры. Так, кремний с внедренными атомами лития обнаруживает проводимость *n*-типа с энергией активации доноров около 0,03 эв.

Несмотря на преимущественно ковалентный тип химической связи в полупроводниковых соединениях, в них всегда представлена некоторая доля ионности. Степень ионности зависит от разности электроотрицательностей элементов, входящих в данное соединение. Поэтому в таких соединениях можно различать электроположительный и

электроотрицательный компоненты (соответственно катионообразователь и анионообразователь*).

Так, у халькогенидов металлов II группы Периодической системы, например CdTe, в качестве катионообразователя функционирует кадмий, а анионообразователя — теллур. Поведение чужеродных электроактивных примесей в CdTe показывает, что возникновение примесной проводимости аналогично и для кремния. Для бинарного полупроводника необходимо только различать замещение катионообразователя примесным атомом от замещения анионообразователя. Металлы первой группы Ag, Cu и Au в теллуриде кадмия играют роль акцепторов так же, как и атомы фосфора и мышьяка. При этом первые замещают в решетке CdTe атомы кадмия, а вторые — атомы теллура. Примесные атомы индия, замещающие кадмий в CdTe, функционируют как доноры.

Таким образом, для бинарных полупроводников замещение катионообразователя атомами примеси большей валентности, чем замещаемый атом, приводит к возникновению *n*-проводимости. Если примесные атомы обладают меньшей валентностью по сравнению с катионообразователями, то наблюдается *p*-проводимость, т. е. примеси выполняют роль акцепторов. При замещении анионообразователя примесные атомы более высокой валентности создают донорные уровни и, следовательно, они сообщают полупроводнику *n*-проводимость. Если же валентность анионообразователя больше, чем валентность примесного элемента, то атомы последнего выполняют функцию акцепторов, придавая полупроводнику дырочную проводимость. Если примесные атомы образуют твердые растворы внедрения в полупроводниковых соединениях, то независимо от их валентности металлы играют роль доноров, а неметаллы — акцепторов.

При легировании элементарных полупроводников и соединений некоторые элементы создают по нескольку уровней с различной энергией активации, в результате чего атомы таких элементов при одних температурах играют роль доноров, а при других — акцепторов. Кроме того, при сильном простом легировании (атомами одного сорта) между атомами полупроводника-растворителя и атомами примеси образуются ассоциаты и комплексы типа кластеров. При сложном легировании** нужно учитывать химическое взаимодействие между примесными атомами. Например, при двойном легировании германия и кремния элементами III и V групп (акцепторы и доноры) образуются соединения типа $A^{III}B^V$.

Согласно учению о реальных твердых телах атомы примеси образуют так называемые точечные дефекты. К ним же относятся пустые узлы решетки или вакансии (дефект Шоттки), межузельные атомы (дефект Френкеля), а также носители тока электроны и дырки (см. рис. 23 и 24). Возникновение точечных дефектов в кристалле сопря-

* Так как в полярной связи нет обособленных ионов с целочисленными зарядами, то под катионообразователем подразумевают элемент, имеющий заряд $+\delta$. Тогда заряд анионообразователя соответственно будет $-\delta$.

** Легирование атомами разных химических элементов.

жено с повышением его энтропии, снижением свободной энергии системы и, следовательно, точечные дефекты являются термодинамически устойчивыми. В противоположность им вблизи дислокаций (линейные дефекты) и межзеренных границ (поверхностные дефекты) свободная энергия несколько повышена по сравнению с другими частями кристалла. Линейные и поверхностные дефекты метастабильны и в принципе можно получать кристаллы без этих дефектов, не считая внешних поверхностей кристалла. В отличие от них в реальных кристаллах при конечных температурах точечные дефекты находятся в термодинамическом равновесии, концентрации которых часто взаимосвязаны соотношениями типа закона действия масс.

В элементарных полупроводниках основную роль играют точечные дефекты типа примесных атомов. В полупроводниковых соединениях, которые в принципе являются фазами переменного состава, первостепенное значение имеют точечные дефекты типа вакансий (нарушение стехиометрии). Они, как правило, определяют структурно-чувствительные электрофизические и физико-химические свойства полупроводящего вещества. В частности, дефекты Шоттки могут быть не только структурным несовершенством в кристаллах полупроводникового соединения, но и функционировать как электрически активные центры, выполняя функцию доноров или акцепторов.

Рассмотрим донорный или акцепторный характер дефектов Шоттки на примере того же теллурида кадмия, кристаллизующегося в решетке сфалерита или цинковой обманки. Сфалерит подобен алмазу, в решетке которого кристаллизуется кремний. Поэтому в кристаллической решетке CdTe каждый атом кадмия тетраэдрически окружен атомами теллура и, наоборот, каждый атом теллура находится в центре тетраэдра, в вершине которого расположены атомы кадмия. Решетка теллурида кадмия аналогична решетке кремния (см. рис. 17), где вместо атомов кремния попеременно расположены атомы кадмия и теллура. При возникновении тетраэдрических ковалентных связей в CdTe (см. рис. 17) атомы кадмия и теллура осуществляют по четыре парно-электронных ковалентных связи. Необходимые восемь электронов от каждой пары взаимодействующих атомов слагаются из двух электронов от кадмия и шести электронов от атома теллура. Таким образом, из четырех ковалентных связей две связи носят донорно-акцепторный характер*.

Пусть из кристалла CdTe уходит в газовую фазу нейтральный атом теллура (нарушение стехиометрии), захватив с собой шесть из восьми электронов. Тогда вблизи образовавшейся вакансии (дефект Шоттки) останутся два электрона. Эти электроны могут стать собственностью всего кристалла (носителями тока), а вакансия зарядится дважды положительно, т. е. будет играть роль донора. К такому же результату приведет постулирование идеальной ионной связи в теллуриде кадмия, когда он образован из ионов Cd^{2+} и Te^{2-} . Удаление из кристалла ней-

* При этом атомы кадмия функционируют как акцепторы, а атомы теллура — как доноры.

трального атома теллура* сопряжено с возникновением вакансии, возле которой дислоцируются два электрона, которые могут быть переведены в зону проводимости. Тогда вакансия приобретает два положительных заряда и функционирует как донор. Этот пример еще раз доказывает отсутствие принципиальной разницы между льюисовской ковалентной и косселевской ионной связями.

§ 10. Краткие характеристики некоторых физических свойств. Термо-э.д.с. Пусть между концами полупроводника поддерживается разность температур ΔT и измеряется э.д.с. между металлическими вводами на концах образца. Тогда дифференциальной термо-э. д. с. будет э. д. с. при разности температур между горячим и холодным концом 1° , т. е. $\alpha = \Delta V / \Delta T$ мкв/град. Для большинства полупроводников термо-э. д. с. почти не зависит от природы металлических контактов.

Для невырожденного примесного полупроводника термо- э. д. с. определяется химическим потенциалом:

$$\alpha = \pm \frac{\kappa}{e} \left(r + 2 - \frac{\mu}{kT} \right), \quad (1.57)$$

где μ — химический потенциал; r — эмпирическая величина, определяющая механизм рассеяния носителей тока. Поскольку

$$\mu = \frac{kT \ln 2 \left(2\pi m_n^* kT \right)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} \quad (1.58)$$

(для полупроводника n -типа), совместное измерение термо-э. д. с. и эффекта Холла и знание величины r позволяет вычислить эффективную массу m_n^* . Кроме того, меняя степень легирования полупроводника, можно проверить, является соответствующая зона параболической или нет.

Поперечный эффект Нернста — Эттингсгаузена. Этот эффект заключается в появлении поперечной разности потенциалов при внесении полупроводника, вдоль которого имеется градиент температуры $\frac{\partial T}{\partial x}$, в поперечное магнитное поле. Этот эффект считается положительным, если при положительном градиенте температуры в направлении оси x и магнитного поля в направлении оси z возникает электрическое поле \vec{E}_y в направлении оси y . Знак поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена не зависит от вида носителей тока.

Отрицательный знак коэффициента поперечного эффекта Q^\perp у атомного полупроводника в области примесной проводимости может наблюдаться при рассеянии носителей тока на ионах примеси. В области смешанной проводимости $Q^\perp < 0$, если только отношение подвижностей электронов и дырок $b = \mu_n / \mu_p$ не слишком велико.

* Из кристалла не могут сублимироваться заряженные частицы, так как всегда соблюдается условие электронейтральности вещества.

Продольный эффект Нернста-Эттингсгаузена. Этот эффект — изменение термо-э. д. с. в магнитном поле. Продольный эффект считается положительным, если термоэлектрическое поле $E_x(0)$ в магнитном поле возрастает по абсолютной величине т. е.

$$|E_x(H)| - |E_x(0)| > 0.$$

Интерес к термомагнитным эффектам обусловлен тем, что их величина, знак и зависимость от температуры определяются энергетическим спектром полупроводника и механизмом рассеяния носителей тока. Термомагнитные эффекты очень чувствительны к характеру взаимодействия носителей тока с кристаллической решеткой.

Коэффициент теплопроводности κ . Теплопроводность выражает количество теплоты, переносимое в течение 1 сек через слой материала толщиной 1 см и площадью поперечного сечения 1 см², когда градиент температуры между сторонами равен 1°. Коэффициент теплопроводности измеряется в кал/см·сек·град или в вт/см·сек·град.

В твердых телах возможны два независимых механизма переноса теплоты: а) упругими колебаниями решетки (решеточная теплопроводность) и б) свободными электронами (электронная теплопроводность). В металлоподобных твердых телах ввиду большой концентрации свободных электронов электронная теплопроводность велика. В полупроводниках обычно решеточная теплопроводность много больше электронной. Если число свободных электронов велико, то решеточная и электронная теплопроводности могут быть одного и того же порядка. Чем тяжелее атомы или атомные группы, образующие кристалл, и чем слабее они между собой связаны, тем более ангармоничны тепловые колебания и тем меньше теплопроводность материала.

Фотопроводимость. Характерным свойством многих полупроводниковых материалов является фотопроводимость. Их электропроводность изменяется при освещении светом, длина волны которого может меняться от инфракрасной до ультрафиолетовой области. Фотопроводимость, обусловленную межзонными переходами, называют собственной фотопроводимостью в отличие от фотопроводимости, связанной с примесями. Для материала, электропроводность которого определяется носителями одного знака, справедливо уравнение (I. 1). Изменение проводимости, вызванное фотовозбуждением, описывается выражением.

$$\Delta\sigma = eu\Delta n + en\Delta u. \quad (I. 59)$$

Обычно рассматривается только первое слагаемое в правой части равенства (I. 59). Если через g обозначить скорость возбуждения в единице объема, изменение концентрации носителей может быть выражено через время их жизни τ , т. е.

$$\Delta n = g\tau. \quad (I. 60)$$

И тогда

$$\Delta\sigma = egu\tau. \quad (I. 61)$$

Произведение подвижности и времени жизни носителей тока представляет собой показатель качества фоточувствительности. А фоточувстви-

тельность — существенный параметр полупроводникового материала.

Коэффициент поглощения света. Полупроводники, как и металлы, сильно поглощают свет в видимой области спектра и имеют здесь большой коэффициент поглощения. Для чистых полупроводников при определенной длине волны падающего света коэффициент поглощения резко убывает, и материал становится прозрачным со стороны более длинных волн. Этот участок быстрого спада поглощения называется краем собственного поглощения. Присутствие в полупроводнике большого количества примесей делают его непрозрачным по всей области спектра частот — от ультрафиолетовой вплоть до радиочастот. Если частота падающего света такова, что осуществляются переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, то для данной области частот будет наблюдаться большой рост поглощения. Собственное поглощение обусловлено переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости поглощением фотона. Длина волны λ_e и частота ν_e , соответствующие краю собственного поглощения, приближенно определяются условиями

$$\frac{hc}{\lambda_e} = h\nu_e = \Delta E, \quad (1.62)$$

где ΔE — оптическая ширина запрещенной зоны.

Форма края полосы собственного поглощения определяется природой оптических переходов между валентной зоной и зоной проводимости. Если оба экстремума зон приходятся на одну и ту же точку зоны Бриллюэна, то становятся возможными прямые переходы (с сохранением волнового вектора электрона). Прямые переходы в свою очередь делятся на «разрешенные» и «запрещенные». Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\kappa \sim (h\nu - \Delta E)^\gamma$, где показатель γ принимает значение $1/2$ для разрешенных переходов и $3/2$ — для запрещенных. Если экстремумы зон не совпадают, то между зонами возможны лишь не прямые переходы с участием фотонов. Поэтому, выполняя измерения коэффициента поглощения $\kappa = f(h\nu)$ вблизи $h\nu = \Delta E$, можно выяснить детали зонной структуры. Все явления, которые определяют механизм поглощения, можно найти также в спектре отраженного света.

Люминесценция, или испускание света, представляет собой явление, обратное поглощению. Чаще всего она возникает в связи с электронными переходами из зоны проводимости в валентную зону. Спектр люминесценции состоит из одного или нескольких пиков, локализованных вблизи $h\nu \approx \Delta E$, и может дать дополнительную информацию о параметрах зонной структуры. Избыточные (неравновесные) электроны вводятся в зону проводимости или при помощи радиации высокой энергии (фотолюминесценция), или посредством электрического инжектирования (электролюминесценция).

§ 1. Особо чистые вещества и монокристаллы. Стремительное развитие науки и техники привело к расширению областей применения особо чистых материалов. В настоящее время одной из основ технического прогресса является производство особо чистых веществ, предназначенных для атомной техники, промышленности оптических материалов, квантовой электроники, для создания сверхпроводников и многих других отраслей техники.

Еще большие требования к чистоте материала предъявляет полупроводниковая техника. Обратное напряжение полупроводникового диода зависит от удельного сопротивления материала, из которого изготавливается диод. Сопротивление в свою очередь определяется чистотой материала. Из германия с удельным сопротивлением $0,5 \text{ ом} \cdot \text{см}$ можно изготовить диод с обратным напряжением $10\text{—}12 \text{ в}$. Такой германий содержит 100 атомов примесей на 1,5 млрд. атомов германия. При увеличении чистоты на два порядка (один примесный атом на те же 1,5 млрд. атомов германия) удельное сопротивление становится около $50 \text{ ом} \cdot \text{см}$. При этом резко возрастает обратное напряжение диода, которое превышает 500 в . Отсюда видно, насколько важна чистота полупроводниковых материалов.

Исходя из физических свойств полупроводниковых материалов можно дать приближенную оценку их чистоты для изготовления полупроводниковых приборов. Можно предположить, что материал пригоден для изготовления приборов, если концентрация примесных носителей тока не будет подавлять собственной проводимости вещества. Эту концентрацию можно вычислить по формуле (I. 39). Так, для кремния при комнатной температуре концентрация собственных носителей тока ($\Delta E = 1,21 \text{ эв}$) в 1 см^3 порядка 10^9 . Такого же порядка должна быть концентрация примесных атомов (в предположении однократной ионизации их), чтобы примеси не создавали больше носителей тока, чем сам кремний. Поэтому при общем числе атомов кремния $4,96 \cdot 10^{22}$ в 1 см^3 суммарное содержание всех примесей в нем не должно превышать $10^{-11} \%$. Это очень высокая чистота материала. Работа всех полупроводниковых приборов основана на примесной проводимости. Больше того, наступление собственной проводимости выводит прибор из строя. Поэтому для каждого вида прибора примеси лимитируются специфическими особенностями того физического явления, которое лежит в основе его работы.

Так, например, в производстве полупроводниковых триодов высокая чистота материалов необходима потому, что содержание примесей больше допустимого уменьшает время жизни неосновных носителей тока. Под временем жизни носителей понимают промежуток времени, в течение которого концентрация носителей падает в e раз. В p -полупроводнике неосновными носителями являются электроны, а в n -полупроводнике — дырки. Для появления триодного эффекта необходимо, чтобы время жизни неосновных носителей было не очень малым, иначе они не дойдут от эмиттера к коллектору через базу триода. Это и определяет полупроводниковую чистоту материала для радиотехники. Чистота кремния для этих целей должна быть такова, чтобы суммарное содержание примесей не превышало $3-6 \cdot 10^{-8} \%$. Это уже область особочистых веществ. К этой категории относятся вещества, для которых значение термодинамической молярной величины (внутренняя энергия, энтальпия, активность и т. п.) уже не зависит от концентрации примеси и практически совпадает с указанными характеристиками идеального абсолютно чистого вещества. Примеси в особочистых веществах именуются микропримесями. В полупроводниковой технике, использующей особочистые вещества в виде монокристаллов, к микропримесям относятся не только химические примеси в виде атомов других элементов, но и структурные дефекты («физические» примеси).

На практике необходимо знать не только фактическое содержание в полупроводниковом материале важнейших отдельных микропримесей, но и их перечень (нормирование). При этом концентрация некоторых нормируемых микропримесей может и не определяться количественно. В настоящее время для таких полупроводниковых материалов, как германий и кремний, нормируют до 15—20 микропримесей, которые особенно чувствительно влияют на электрофизические свойства.

В институте чистых химических реактивов МХП СССР разработана классификация особочистых веществ с учетом нормируемых микропримесей*. Так, например, материал «Ос. ч. 16—8» обозначает особочистое вещество, где первое число 16 определяет общее количество нормируемых микропримесей, а вторая цифра характеризует чистоту, т. е. суммарное содержание микропримесей порядка $10^{-8} \%$.

В 1967 г. Государственный комитет по науке и технике Совета Министров СССР утвердил классификацию для полупроводниковой техники, согласно которой все вещества по их чистоте делятся на три класса. К классу А причисляются вещества обычной чистоты с содержанием примесей выше 0,01 %, которые могут быть определены методами классического химического анализа. При этом материалы подкласса А1 содержат 99,9% основного вещества и А2 — 99,99%. Цифра после буквенного обозначения показывает число девяток после запятой и одновременно соответствует отрицательному показателю степени, определяющему суммарное содержание нормируемых примесей

* Утверждена Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов СССР в 1965 г.

(см. табл. 3). К классу В относятся материалы повышенной чистоты и особочистые вещества (начиная с подкласса В5) с содержанием контролируемых примесей 10^{-3} — 10^{-6} %. К классу С причисляются только особочистые материалы с суммарным содержанием микропримесей в интервале 10^{-7} — 10^{-10} %. Вещества класса В и С подразделяются соответственно на четыре подкласса. Каждому подклассу чистоты соответствует определенный цвет этикетки на таре.

ТАБЛИЦА 3

Классификация чистоты полупроводниковых материалов

| Маркировка | | Содержание, % | |
|-----------------|-----------------------|----------------------|------------|
| класс, подкласс | цвет этикетки на таре | основного компонента | примесей |
| A1 | Коричневый | 99,9 | 10^{-1} |
| A2 | Серый | 99,99 | 10^{-2} |
| B3 | Синий | 99,999 | 10^{-3} |
| B4 | Голубой | 99,9999 | 10^{-4} |
| B5 | Темно-зеленый | 99,99999 | 10^{-5} |
| B6 | Светло-зеленый | 99,999999 | 10^{-6} |
| C7 | Красный | 99,9999999 | 10^{-7} |
| C8 | Розовый | 99,99999999 | 10^{-8} |
| C9 | Оранжевый | 99,999999999 | 10^{-9} |
| C10 | Светло-желтый | 99,9999999999 | 10^{-10} |

Получение особочистых материалов представляет собой чрезвычайно трудную научно-техническую задачу. Принципиальная трудность заключается в том, что растворение следов примесей в особочистых веществах термодинамически выгодно. В выражении

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (II.1)$$

являющемся критерием направленности процесса, свободная энергия системы (вещество + примесь), как правило, отрицательна. Это значит, что в природе абсолютно чистых веществ не существует, ибо в них должен протекать необратимый процесс растворения примесей, сопровождающийся уменьшением свободной энергии. Это происходит потому, что при растворении примесей в чистом веществе положительная энтропия раствора растет. Рост энтропии системы вещество—примесь обусловлена увеличением беспорядка в растворе. Все это относится не только к химическим, но и к физическим примесям — вакансиям, межузельным атомам того же элемента (что и основное вещество), дислокациям и т. д. Поэтому чем чище (в случае монокристаллов и в отношении «физических» примесей) надо получить вещество, тем значительнее затраты энергии, тем, следовательно, дороже обходится конечный продукт.

В полупроводниковой технологии, помимо очистки от посторонних примесных атомов, исключительно важное значение имеет соблюдение стехиометрического состава, а также получение совершенных монокристаллов. В поликристаллическом теле больше трещин, микронеоднородностей и других нарушений решетки. На границах зе-

рен поликристаллов происходит большее нарушение идеальности решетки, накапливается больше примесей, а потому наблюдается дополнительно рассеяние носителей тока, что уменьшает подвижность. Кроме того, по границам отдельных зерен интенсивнее протекают процессы рекомбинации, из-за чего резко падает диффузионная длина и связанное с ней время жизни носителей тока. Наконец, границы зерен полупроводника, например германия, могут давать своеобразные микроскопические $p-n$ -переходы.

Монокристаллы свободны от указанных недостатков, но и для них остается проблема химических микропримесей и структурных дефектов. Чем чище и совершеннее монокристалл, тем меньше концентрация химических и физических микропримесей. Для полупроводникового соединения нарушение стехиометрического состава представляет собой наиболее общий случай, а потому помимо химических примесей исключительно важную роль играют врожденные структурные дефекты типа вакансий.

В настоящее время для полупроводниковой техники не обязательно нужны только особоистые вещества и монокристаллы. Для приборов, использующих термоэлектрические явления (термоэлектродгенераторы, термисторы и др.), не требуются материалы очень высокой чистоты и монокристаллы. Главная область применения особоистых монокристаллов — это производство диодов, транзисторов (дискретных приборов), твердых интегральных схем (микроэлектроника), а также оптических квантовых генераторов.

§ 2. Методы получения полупроводниковых материалов. В технологии полупроводниковых веществ нередко получение особоистого материала связано с его очисткой и выращиванием монокристалла. Так, в последнее время получившие широкое распространение транспортные химические реакции служат не только одним из способов получения полупроводникового вещества, но и методом его глубокой очистки. А широко известные кристаллизационные методы очистки (например, зонная плавка) одновременно служат надежным способом выращивания монокристаллов. Отсюда возникает определенная трудность раздельного описания методов получения, очистки и выращивания монокристаллов.

Полупроводниковые вещества можно получать на основе всех известных химических реакций: соединения, разложения, обменного разложения, окисления — восстановления и т. д. Для синтеза полупроводниковых соединений часто привлекают реакции соединения. Наиболее простой и широко распространенный метод — сплавление рассчитанных количеств исходных компонентов и последующая кристаллизация соединения из расплава. Температурные условия получения определяются $T-x$ -диаграммой * конкретных систем, в которых образуются полупроводниковые фазы.

Чаще всего сплавление проводят в откачанных и отпаянных кварцевых ампулах. Можно также откачанную ампулу наполнить инертным газом, а затем отпаять. Лучше сплавление производить под давлением

* T — температура плавления, x — состав, т. е. диаграмма состояния.

какого-нибудь инертного газа. При этом необходимо интенсивное перемешивание расплава встряхиванием или перевертыванием ампулы. Наибольший эффект дает вибрационное перемешивание. Оно предупреждает образование микропор и внутридендритную ликвацию, в результате чего получается однородный монокристалл. Кроме того, вибрационное перемешивание укрупняет кристалл. Так, в условиях медленного охлаждения расплава и непрерывного вибрационного перемешивания с оптимальной амплитудой были получены монокристаллические образцы арсенидов индия и галлия.

Иногда сплавляют исходные смеси в тигле под флюсом. Если исходное вещество реагирует с кварцем (например, алюминий и галлий при повышенных температурах восстанавливают кремнезем), лучше получать соединение в графитовой или корундизовой лодочке, помещенной в откачанную кварцевую ампулу.

Описанные способы получения применимы для соединений с незначительной упругостью паров, например для синтеза полупроводниковых антимонидов металлов. Для соединений со значительной упругостью паров* необходимо иметь в виду то, что полупроводниковые соединения являются фазами переменного состава. Поэтому реакция их образования и распада, например для бинарного соединения с летучим компонентом В, может быть написана в общем виде: $AB = AB_{1-x} + xB$. Существенно, что в такой системе всего лишь твердая фаза переменного состава AB_{1-x} , где x меняет свои значения от нуля (предельный стехиометрический состав АВ) до долей единицы. В качестве второй фазы функционирует пар компонента В. Отсюда, применяя правило фаз, определяет число степеней свободы:

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2,$$

т. е. система дивариантна, а не моновариантна. Это значит, что для синтеза AB_{1-x} определенного состава (а от состава в первую очередь зависят свойства) необходим точный контроль температуры и давления. Без контроля упругости паров компонента В строгое поддержание лишь температуры синтеза принципиально не обеспечивает получения заданного состава искомого соединения.

Таким образом, научно обоснованный синтез разлагающихся соединений (благодаря высокой упругости паров одного из компонентов) заданного состава требует знания полной $P-T-x$ -диаграммы системы $A-B$, где P — давление пара. Классическое учение о гетерогенном равновесии (Г. Тамман) и физико-химический анализ Н. С. Курнакова рассматривали конденсированные системы без учета паровой фазы ($T-x$ -диаграммы). С развитием химии полупроводников значение и роль $P-T-x$ -диаграмм неизмеримо возросли. Для соединений с конечной областью гомогенности соблюдение закона постоянства свойств требует, чтобы синтез различных образцов одного и того же соединения проводился при одинаковых температуре и давлении**. Практи-

* За счет большой летучести одного из компонентов, например в фосфидах металлов.

** При одинаковой чистоте исходных компонентов.

чески для удовлетворения условий дивариантного равновесия при синтезе полупроводниковых соединений создают многозонные (в отношении температуры) установки, в одной из температурной зон которых находится чистый летучий компонент ($P = \text{const}$).

При большой летучести одного из компонентов равновесное давление пара для стехиометрического состава может быть довольно высоким (несколько десятков атмосфер). Естественно, синтез в условиях повышенных давлений технологически намного сложнее (автоклав, создание противодавлений и т. д.). Во избежание технологических трудностей часто приводят синтез соединения при значительном избытке нелетучего компонента (как правило, металла). Такой способ получения из расплава нестехиометрического состава называют кристаллизацией из расплава-раствора. Преимущество этого метода заключается в резком снижении давления пара системы, так как нестехиометрический расплав кристаллизуется при более низкой температуре по сравнению со стехиометрическим. Недостаток этого метода — малая скорость кристаллизации и необходимость подпитки расплава-раствора более летучим компонентом.

Кристаллизацией из растворов-расплавов пользуются для выращивания монокристаллов многих неорганических и органических веществ. В качестве растворителей могут применяться вода, органические соединения, расплавы солей, металлов и их смесей. Этим способом можно вырастить монокристаллы кремния из расплавов галлия, индия, олова и золота. В качестве индифферентного металла можно использовать элемент, не входящий в состав соединения. Так были получены монокристаллы InP размером $5 \times 2 \times 0,2$ мм из расплавленного металлического свинца, в котором давление паров фосфора сильно снижается за счет образования фосфора Гитторфа. При этом способе снижается температура синтеза и исключается опасность взрыва реакционной смеси.

При высокой летучести обоих компонентов можно провести прямой синтез полупроводника на основе реакции соединения непосредственно в паровой фазе. Примером может служить получение небольших пластин сульфида кадмия взаимодействием паров компонентов в парах с последующей кристаллизацией CdS на сильно нагретой поверхности. Схема установки и температурные условия получения показаны на рис. 25. Перенос паров кадмия и серы в реакционную камеру осуществляют потоком инертной газовой смеси из аргона и водо-

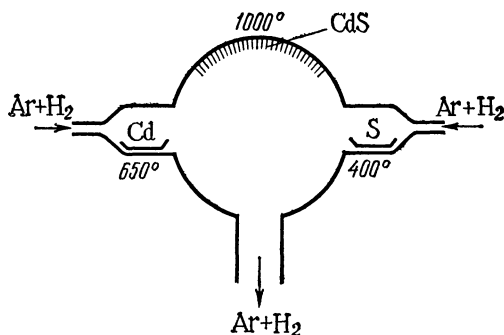


Рис. 25. Схема установки для получения сульфида кадмия из паровой фазы

В последние годы большое распространение получили методы кристаллизации полупроводников из паровой фазы. В одних случаях соединения получают в результате непосредственного взаимодействия компонентов в парообразной фазе (см. рис. 25), а в других — возгонкой исходного порошка с последующей конденсацией пара на подложке (пересублимация). При этом пар проходит вдоль реакционной трубки и конденсируется в более холодных частях под действием температурного градиента, или в потоке транспортирующего газа (рис. 26). Пересублимацию сульфида кадмия проводят в потоке смеси водорода и сероводорода.

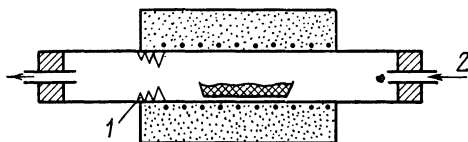


Рис. 26. Перенос и кристаллизация вещества при помощи транспортирующего газа:

1 — кристаллы; 2 — газ

Примером газофазных процессов с непосредственным получением монокристаллов могут служить реакции образования карбида кремния при взаимодействии толуола с SiCl_4 (газ-носитель водород) и фосфида бора из BCl_3 и фосфора (газ-носитель HCl). Проведение подобных реакций требует учета упругости пара

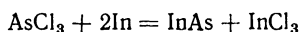
компонентов, степени пересыщения, кинетики протекания реакций и термодинамических свойств газа-носителя.

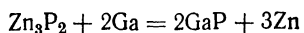
К недостатку всех методов получения полупроводников из паровой фазы относится малая скорость роста кристаллов и небольшие размеры самих кристаллов.

В процессе проведения реакции разложения можно получить небольшие монокристаллы, как правило, элементарного полупроводника. Термической диссоциацией на танталовой накаливающей проволоке моногермана и трехбористого бора можно получить германий и бор. Наибольшее распространение получил метод ван-Аркеля и де-Бура термического разложения летучих иодидов, особенно тетраидидов элементов IV группы Периодической системы.

Для полупроводниковых соединений метод термического разложения исходных более сложных веществ используется реже. Его применяют, когда экспериментально трудно осуществить прямой синтез соединения из элементов. Так, полупроводниковые нитриды металлов III группы можно получить разложением паров их моноаммиакатов хлоридов вида $\text{MeCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ (где $\text{Me} = \text{Al, In}$ или Ga) на графитовой шайбе, нагреваемой высокочастотным током.

Часто применяют окислительно-восстановительные реакции для получения как элементарных полупроводников, так и полупроводниковых соединений. При восстановлении галогенидов бора и кремния водородом получают поликристаллы элементарного бора и кремния. Ранее в промышленности полупроводниковый кремний получали восстановлением его тетрахлорида металлическим цинком (цинктермия). Для примера приводим две изученные реакции окисления—восстановления:





Перспективным должно быть использование реакций обменного разложения в расплавах, содержащих те же группы атомов, что и искомое соединение. Этим путем можно получить монокристаллы тугоплавких веществ, разлагающихся при плавлении.

Все больше используются гидротермальные методы выращивания полупроводниковых кристаллов, которые часто применяются при получении люминофоров. Метод основан на том, что некоторые вещества с ничтожной растворимостью в воде при комнатной температуре заметно растворяются в ней при достижении критической температуры. Вдоль стальной бомбы, рассчитанной на критическое давление воды, создают небольшой температурный градиент. В более холодной части реакционного пространства на затравке вырастает монокристалл. Бомбу с раствором и затравкой нагревают выше критической температуры воды при сохранении температурного перепада. Преимущество этого метода — низкая температура выращивания монокристаллов, благодаря чему можно получить вещества, очень близкие к стехиометрическому составу.

В технологии полупроводниковых материалов и полупроводниковом приборостроении особый интерес приобрели транспортные химические реакции. Преимуществом этих реакций является возможность сочетания процессов очистки с одновременным получением совершенных монокристаллов или эпитаксиальных пленок*. Кроме того, транспортные реакции эффективны для перекристаллизации и очистки легко разлагающихся соединений, для которых методы плавления и сублимации по многим причинам оказываются нецелесообразными и часто невозможными.

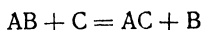
Транспортными называются обратимые гетерогенные реакции, при помощи которых осуществляется массоперенос вещества из более горячей в холодную зону или наоборот, если между этими зонами имеется градиент концентрации. Как правило, перенос вещества осуществляется через газовую фазу, а потому эти реакции часто называются газотранспортными. В этом методе поликристаллическое вещество, которое хотят получить в форме монокристалла или эпитаксиальной пленки, химически взаимодействует с паром или газом-носителем, образуя с ним летучие соединения.

Чтобы происходил газотранспортный процесс, необходимо условия термодинамического равновесия в различных частях реакционной системы изменить. Обычно для этого в системе создают градиент температуры, т. е. разные температурные зоны. Реже газотранспортные реакции проводят в изотермических условиях, создавая перепад давления.

При выборе оптимальной газотранспортной реакции прежде всего необходимо остановиться на летучем веществе-транспортере, которое

* Под эпитаксиальной пленкой понимают кристаллическую пленку, структура которой близка к структуре подложки, а ориентация соответствует ориентации последней. Эпитаксиальная технология важна в современной микроэлектронике.

при приемлемых температурах химически реагирует с основным веществом, давая летучие промежуточные продукты. Пусть газотранспортная реакция протекает по уравнению



где лишь исходное вещество АВ находится в твердом состоянии, а все остальные участники реакции газообразны. В качестве транспортера С часто используют галогены, галогеноводороды, водород, сероводород, воду и т. п.

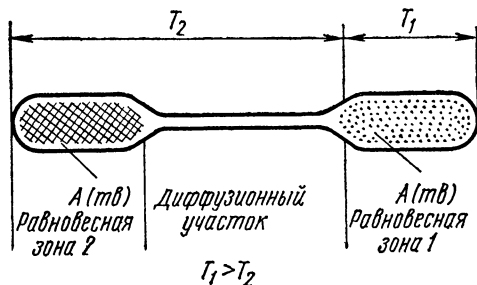


Рис. 27. Схема установки для осуществления транспорта вещества при помощи диффузии

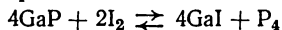
На практике применяют два способа перемещения газопаровой фазы вдоль системы: способ протока и ампульный способ. Первый способ используется, когда в основе газотранспорта лежит реакция, протекающая с достаточно большой скоростью и выходом продукта, близким к теоретическому. В остальных случаях предпочитают проведение процесса в закрытых системах (ампулах), в кото-

рых транспорт происходит за счет диффузии и конвекции.

Термодинамический анализ газотранспортных процессов показывает, что эффективность и направленность их определяются изменением свободной энергии системы согласно уравнению (II.1). При малом ΔS направление переноса зависит только от знака ΔH . Для эндотермической реакции ($+\Delta H$) перенос происходит в направлении от более высокой к более низкой температуре ($T_1 \rightarrow T_2$ рис. 27), а при экзотермических ($-\Delta H$) — от более низкой к более высокой температуре ($T_2 \rightarrow T_1$). Количество перенесенного продукта (выход реакции) зависит от суммарного изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG : чем больше $|\Delta G|$, тем выше выход реакции.

При проведении газотранспортной реакции в закрытой системе скорость массопереноса часто лимитируется не скоростью гетерогенных реакций, а определяется скоростью перемещению парогазовой фазы между зонами. Поскольку по закону Паузенлила скорость газовых потоков пропорциональна четвертой степени диаметра трубы, на практике целесообразно использовать ампулы возможно больших диаметров. В проточных системах скорость массопереноса регулируется скоростью потока транспортера, что дает возможность увеличить скорость транспорта. Помимо этого, в методе протока легко вводятся в систему легирующие примеси (для получения определенного типа проводимости и заданных физических свойств), а также избыток одного из компонентов системы.

Так, например, рассмотрим газотранспортную реакцию получения монокристаллов фосфида галлия:



Фосфид галлия при 1000°C реагирует с парами иода с образованием летучего моноиодида галлия и паров фосфора, а при $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$ преимущественно протекает обратная реакция. Транспортируя смесь GaI и P_4 в более холодную часть ампулы (диффузия, конвекция) и создавая оптимальное пересыщение, получают кристаллы фосфида галлия.

Методом транспортных реакций можно получить монокристаллы и эпитаксиальные пленки элементарных полупроводников, двойных и более сложных полупроводниковых соединений, а также тугоплавких веществ.

При использовании транспортных реакций для глубокой очистки вещества эффективность процесса зависит от ряда условий. Прежде всего наибольшая эффективность достигается, если реакция транспортера с основным веществом является экзотермической, а с главной примесью — эндотермической. Кроме того, различие между энтропиями основного вещества и примесями должно быть больше, чем между энтропиями компонентов промежуточных летучих соединений. В целом метод газотранспорта эффективен для очистки, если физико-химические свойства основного вещества сильно отличаются от физико-химических свойств примесей.

§ 3. Методы очистки. Процесс очистки вещества до особочистого состояния часто сравнивают с получением глубокого вакуума. Согласно уравнению (II. 1), чем чище вещество, тем сильнее «натекают» примеси из окружающей среды. Природа не терпит не только пустоты, но и чистоты вещества*.

В процессе очистки вещества от химических примесей следует учитывать два источника внешних загрязнений. Это, во-первых, главные составные части воздуха (азот, кислород) и всевозможные газообразные загрязнения атмосферы: CO_2 , SO_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , NO_2 , Cl_2 и др. Сюда же относятся более сильно действующие источники внешних загрязнений в виде аэрозолей. Состав континентальной пыли и морских аэрозолей зависит от условий местности. Тем не менее для всех аэрозолей характерно повышенное содержание элементов, обладающих высокими кларками**. Эти примеси как раз наиболее нежелательны при глубокой очистке полупроводниковых веществ.

Во-вторых, важнейшим источником внешних загрязнений является коррозия стенок аппаратуры, в которой проводится очистка. Для изготовления аппаратуры в технологии глубокой очистки почти не применяются металлы и сплавы (за исключением благородных металлов и тантала) ввиду их коррозионной нестойкости во многих жидких и газообразных средах. Из полимерных материалов для этих целей наиболее пригоден фторопласт, а среди стекол наибольшей термической и химической стойкостью обладает кварцевое стекло. Помимо кварца, фторопласта, некоторых благородных металлов в технологии

* Абсолютно чистое вещество от химических примесей можно получить только в абсолютном вакууме.

** Кларки выражают распространенность химических элементов в земной коре. Наибольшими кларками обладают O, H, Si, Al, Na, Fe, Ca, Mg, K, Ti, C, P, Mn, N, S.

глубокой очистки в качестве конструкционных и вспомогательных материалов применяются графит и полипропилен.

Иногда удается сравнительно просто решить «проблему стенки» при глубокой очистке вещества. Пример этому — бестигельная зонная плавка кремния. Однако бесконтейнерные методы пока не получили распространения вследствие высоких плотностей полупроводниковых веществ при малом поверхностном натяжении расплавов.

При очистке вещества введением в систему химических реагентов (например, при химических методах очистки) встает нелегкая проблема предварительной очистки их: кислот, оснований, солей, воды и т. д. Иногда невозможно очистить вспомогательные реагенты, как это происходит с ионитами в ионообменных методах очистки.

Таким образом, в процессе глубокой очистки независимо от применяемого метода в реакционную зону попадают примеси из окружающей среды, стенок аппаратуры и вспомогательных реагентов (химических реактивов, адсорбентов и т. д.). Поэтому любая принятая на практике технология очистки вещества представляет собой своеобразное «соревнование» процессов очистки и загрязнения. Все дело заключается в том, чтобы процесс очистки превалировал над диаметрально противоположным процессом загрязнения.

Любой процесс очистки вещества состоит из отдельных «элементарных» актов разделения примесей от основного компонента системы. Под элементарным актом очистки подразумевают уменьшение концентрации примеси в основном веществе при однократном проведении операции очистки. Глубокая очистка вещества всегда требует многоступенчатых операций разделения (каскад) и складывается из многих элементарных актов разделения. Численно величина элементарного акта очистки характеризуется термодинамическим коэффициентом разделения, определяемым по уравнению.

$$\kappa = \frac{y(1-x)}{x(1-y)}, \quad (II.2)$$

где y — мольная доля примеси в обедненной; x — мольная доля примеси в обогащенной фракции вещества. Процесс очистки должен отвечать неравенству $y < y_0 < x$, где y_0 — мольная доля примеси в исходном веществе.

В настоящее время методы глубокой очистки, применяемые в технологии полупроводниковых веществ, можно разделить на химические и физико-химические. Последние основаны на различии составов равновесных соприкасающихся фаз. К ним относятся практически наиболее важные методы глубокой очистки полупроводниковых веществ: дистилляция и ректификация, экстракция, адсорбционные и кристаллизационные методы (вытягивание, зонная плавка и т. д.). Общий недостаток всех методов заключается в их невысокой эффективности относительно примесей, близких по своим физико-химическим свойствам основному веществу или макрокомпоненту.

Химические способы основаны на связывании примеси или основного вещества химическими реагентами с последующим отделением продуктов реакции друг от друга. Например, обработка кремния ми-

неральными кислотами позволяет снизить содержание металлических примесей до 10^{-3} — $10^{-4}\%$. Очистка химическими методами основана на различии констант равновесия и скоростей реакций реагента с примесью и с макрокомпонентом.

Возможности химических методов глубокой очистки веществ велики, но все еще слабо используются на практике. Они особенно эффективны по отношению к примесям, существенно отличающимся по свойствам от макрокомпонента. Недостаток химических методов — необходимость введения третьего вещества в реакцию систему и, следовательно, проблема его глубокой очистки. Транспортные реакции с точки зрения очистки представляют собой разновидность химического метода разделения смесей.

К преимуществам адсорбционных методов относятся их высокая селективность к микропримесям и простота аппаратного оформления. Кроме того, эти методы одинаково применимы к жидким растворам и парам и не требуют высоких температур. Сущность адсорбции заключается в самопроизвольном концентрировании вещества на

границе раздела фаз. При физической адсорбции частицы адсорбата притягиваются к поверхности адсорбента силами Ван-дер-Ваальса. Физическая адсорбция термодинамически обратима и подобна процессу конденсации. Химическая адсорбция (хемосорбция) характеризуется образованием поверхностных соединений с адсорбентом. В области малых концентраций адсорбция прямо пропорциональна концентрации или давлению пара адсорбата (уравнение Генри):

$$a = \kappa p, \quad (\text{II.3})$$

где a — количество адсорбированного вещества 1 м^2 поверхности адсорбента; p — парциальное давление адсорбата; κ — коэффициент пропорциональности, называемый константой адсорбционного равновесия или коэффициентом Генри. Чем больше коэффициент Генри, тем выше эффективность адсорбции. Его значение определяется по наклону изотермы адсорбции на начальном прямолинейном участке. Изотерма адсорбции является количественной характеристикой адсорбционной системы и показывает зависимость между количеством адсорбированного вещества и его концентрацией в растворе в условиях постоянной температуры и адсорбционного равновесия. На рис. 28 приведены изотермы адсорбции для сорбента, обладающего высокой селективностью по отношению к микропримеси, нежели к макрокомпоненту.

В качестве сорбентов применяются силикагели, активные угли, алюмогель, активная окись марганца, сульфид цинка и др. Установ-

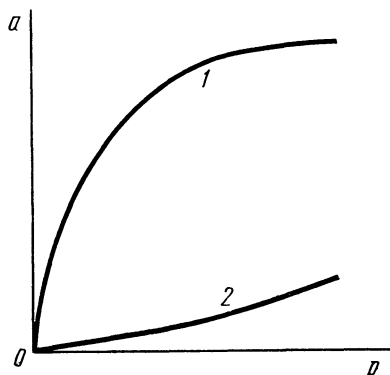


Рис. 28. Изотерма адсорбции:
1 — адсорбция примесей; 2 — адсорбция
основного вещества

лено, что цеолиты не обнаруживают заметных сорбционных свойств. Поскольку каждый адсорбент обладает ярко выраженным сродством к одной микропримеси, часто применяют многослойный сорбент. При глубокой очистке трихлорсилана — исходного вещества для получения кремния — применяли двухслойный сорбент из силикагеля и алюмогеля. Благодаря этому содержание фосфора и бора в трихлорсилане удалось довести до $10^{-8}\%$. Для глубокой очистки тетрахлорида кремния (также исходного продукта для получения чистейшего кремния) рекомендуется применять трехслойный адсорбент из окиси алюминия, активного угля и силикагеля.

За последние 15—20 лет бурно развивалась хроматография — способ разделения смесей при помощи сорбентов в динамических условиях. Динамические условия осуществляются прохождением потока смеси через хроматографическую колонну с сорбентом. Для глубокой очистки особо важны газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография. В первом случае в качестве сорбента применяют силикагель, алюмогель, активные угли, пористые стекла и т. д. Во втором сорбентом служит тонкая пленка жидкости на инертном твердом носителе.

Методом газо-адсорбционной хроматографии был очищен тетраидрид германия*, который относится к трудным объектам глубокой очистки из-за высокой температуры кипения 340°C . За один цикл содержание микропримесей в очищенном продукте по сравнению с исходным уменьшается в 10—100 раз. Методом газо-жидкостной хроматографии очищался метилтрихлорсилан — один из исходных продуктов для получения полупроводникового кремния. Концентрация наиболее опасной примеси фосфора в очищенном продукте не превышала $5 \cdot 10^{-7}\%$. Очистка от другой вредной примеси бора достигала концентрации $1 \cdot 10^{-6}\%$ при исходном его содержании $7 \cdot 10^{-2}\%$.

Хроматография — один из наиболее перспективных одностадийных методов глубокой очистки веществ. К недостатку хроматографии следует отнести малую производительность, присущую всем периодическим методам.

Несколько особняком стоит ионообменная хроматография, основанная на применении ионообменников — катионитов и анионитов. В отличие от других сорбционных методов, в которых преимущественно осуществляется физическая адсорбция, ионный обмен основан на стехиометрии, так как он представляет собой химический процесс взаимодействия активных групп сорбента с ионами раствора. Главное препятствие на пути широкого применения ионообменной хроматографии для глубокой очистки — низкая механическая и особенно химическая стойкость ионитов. Практически наиболее важные иониты — ионообменные смолы — подвергаются наибольшей деструкции в различных средах. Это приводит к появлению в продукционных растворах растворенной фракции смолы, низкомолекулярных продуктов его разложения, количество которых зависит от природы ионита, растворителя и очищаемого вещества. В настоящее время метод ионообменной хроматографии нашел промышленное применение при по-

* Одно из исходных веществ для получения чистого германия.

лучении особочистой деионизованной воды, столь необходимой в производстве полупроводниковых приборов и материалов.

Экстракция — как метод разделения и очистки — основана на различии в растворимости компонентов в двухфазной системе, находящейся в состоянии равновесия. Чаще всего в качестве одной из несмешивающейся жидкости функционирует вода, а второй — органический растворитель. Таким образом, практически проводят жидкостную экстракцию. Количественно экстракция характеризуется коэффициентом распределения $\kappa = c_г/c_в$, где $c_г$ и $c_в$ — концентрации экстрагируемого вещества соответственно в экстрагенте и воде. Это значит, что соотношение концентраций растворенного вещества в соприкасающихся фазах в равновесном состоянии и при данной температуре не зависит от общего его количества в смеси.

В настоящее время, помимо атомной техники, экстракция применяется для глубокой очистки соединений, используемых в полупроводниковой технике. Так, при экстракционной очистке тетрахлорида кремния остаточное содержание наиболее опасной микропримеси меди может быть доведено до $2 \cdot 10^{-6} \%$, а подобная очистка GeCl_4 дает возможность снизить содержание сурьмы до $1 \cdot 10^{-7} \%$. К преимуществам экстракции относится возможность разделения близкиокпящих компонентов смеси, низкие рабочие температуры, относительная простота применяемой аппаратуры.

При дистилляции (перегонке) процесс разделения компонентов жидкости осуществляется испарением ее с последующей конденсацией образовавшихся паров. Целесообразно проводить вакуумную дистилляцию, так как при этом снижается температура процесса и обеспечивается более высокая эффективность отделения примесей. Коэффициент разделения в процессе дистилляции определяется выражением $\kappa = n/N$, где n — мольная доля примеси в паре; N — мольная доля примеси в жидкости. Часто дистилляцию проводят для очистки материала от легколетучих примесей. Но однократная дистилляция не дает возможности достичь требуемой чистоты материала. Необходимо проводить многостадийный каскадный процесс дистилляции, что значительно легче осуществить в методе ректификации.

Ректификация — разделение жидких смесей испарением и многократной промывкой паров в противотоке образующимся конденсатом. Ректификация проводится в ректификационных колоннах, состоящих из куба-испарителя, самой колонны и конденсатора (рис. 29). Поток пара движется вверх по колонне, имеющей ряд ректификационных «тарелок», на которых и происходит массо- и теплообмен пара с жидкостью. Для предельно разбавленных растворов (микропримеси) коэффициент разделения определяется

$$\kappa = \frac{n}{v_k} = \alpha^n,$$

где n — число теоретических ступеней (тарелок) колонны; v_n и v_k — мольные доли микропримесей в кубе и конденсаторе; α — относительная летучесть.

Интерес представляет глубокая очистка метилтрихлорсилана (один из исходных продуктов для получения кремния) методом ректификации. Все примеси исходного CH_3SiCl_3 характеризуются достаточно высоким коэффициентом разделения, за исключением PCl_3 . Относительная летучесть PCl_3 в растворе CH_3SiCl_3 равна 1,10—1,15, т. е. близка к единице. Тем не менее при помощи ректификации удалось довести концентрацию фосфора в CH_3SiCl_3 до $7 \cdot 10^{-7}\%$. Примесь

фосфора в SiHCl_3 также находится в виде PCl_3 . Ректификацией на кварцевых насадочных колоннах эффективностью 10—15 теоретических тарелок можно снизить содержание фосфора в трихлорсилане до 10^{-8} — $10^{-9}\%$.

К достоинствам ректификации применительно к глубокой очистке можно отнести ее универсальность, высокую производительность и, следовательно, высокую экономичность. Кроме того, в условиях ректификации сохраняется высокая химическая стерильность и нет необходимости введения на последней стадии каких-либо вспомогательных реагентов.

Практически лучшие результаты глубокой очистки вещества получаются на основе комплексного использования различных методов. Наиболее глубокая очистка материалов полупроводниковой техники*, как правило, достигается в результате сочетания химических, сорбционных, экстракционных, ректификационных

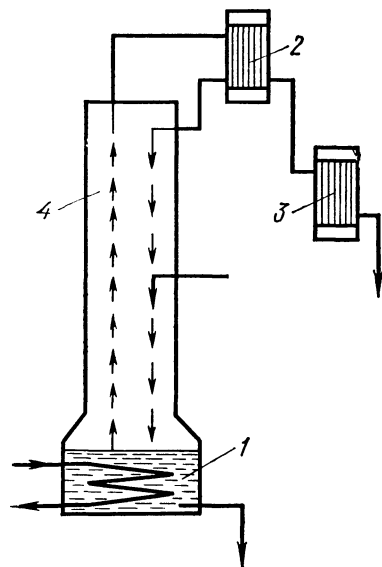


Рис. 29. Схема ректификационной колонны непрерывного действия: 1 — куб-испаритель; 2 — дефлегматор; 3 — конденсатор; 4 — укрепляющая колонна

и других методов. Но кристаллизационные методы глубокой очистки занимают особое место и имеют первостепенное значение в технологии полупроводниковых материалов. Они одновременно служат методами глубокой очистки и получения совершенных монокристаллов практически любого размера. Поэтому для ведущих современных полупроводниковых материалов, таких как кремний, германий и соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, кристаллизационные способы применяются на завершающих стадиях очистки. Создание и развитие полупроводниковой техники, что, бесспорно, является крупнейшим научно-техническим достижением второй половины XX в., во многом обязано именно кристаллизационным методам глубокой очистки и получения монокристаллов.

* К ним относятся и собственно полупроводники (Si, Ge, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и др.), исходные и промежуточные вещества для их получения, а также вещества для легирования полупроводников.

По способам практического осуществления группа кристаллизационных методов весьма обширна: нормальная направленная кристаллизация (метод Бриджмена), вытягивание из расплава (метод Чохральского), зонная перекристаллизация или плавка (метод Пфанна), метод Вернейля и т. п. Однако метод Вернейля принципиально аналогичен методу зонной плавки, а методы Бриджмена и Чохральского описываются единой теорией. Поэтому рассмотрим лишь два основных метода кристаллизационной очистки и выращивания монокристаллов: вытягивание из расплава и зонную плавку.

§ 4. Равновесный и эффективный коэффициент распределения. Оба метода основаны на неодинаковой растворимости примесей в расплаве и равновесной с ним твердой фазе. Это различие растворимости примесей в расплаве и соприкасающейся с ним твердой фазе количественно характеризуется равновесным коэффициентом распределения*

$$\kappa = \frac{c_{гв}}{c_{ж}},$$

где $c_{гв}$ — концентрация примесей в твердой фазе; $c_{ж}$ — концентрация примесей в расплаве. При этом одни примеси понижают температуру плавления основного вещества, а другие, наоборот, повышают ее (рис. 30). Последние растворяются больше в твердой фазе и меньше в расплаве, а потому $\kappa > 1$. Примеси, понижающие температуру плавления основного вещества, растворяются меньше в кристалле, чем в расплаве. В этом случае $\kappa < 1$. Если удалять кристаллизующуюся твердую фазу из расплава, подавив диффузию примесей в ней, то она получится чище расплава при $\kappa < 1$. Наоборот, твердая фаза будет содержать больше примесей, чем расплав, когда $\kappa > 1$. Таким образом, будет неравномерное распределение примесей по длине полученного слитка твердой фазы. Зная распределение примесей по длине слитка, можно каждый раз удалять ту часть, которая содержит больше примесей, а другую часть снова расплавлять для повторения процесса вытягивания. Повторяя эту операцию необходимое число раз, можно получить вещество высокой степени чистоты. Если коэффициент распределения равен или близок к единице, никакой очистки происходить не будет.

Чтобы решить вопрос о целесообразности привлечения метода, основанного на кристаллизации из расплава, необходимо знать коэффициенты распределения примесей в основном веществе. На первый

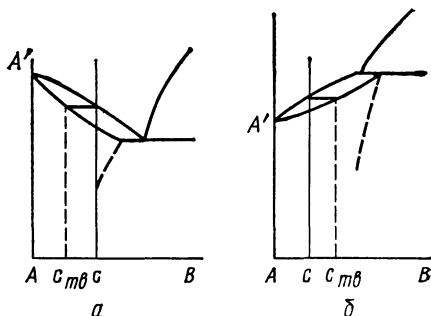


Рис. 30. Часть диаграммы полупроводник—примесь:

a — примесь понижает температуру плавления; *б* — примесь повышает температуру плавления полупроводника

* Иногда его называют коэффициентом сегрегации.

взгляд может показаться, что проще всего определить равновесный коэффициент распределения из соответствующих диаграмм состояния вещество—примесь (см. рис. 30). Однако положение линий ликвидуса и солидуса на фазовых макродиаграммах в области малых концентраций или совсем неизвестно, или весьма приближенно. Поэтому на основе диаграмм состояния можно производить лишь приблизительную оценку численной величины коэффициента распределения.

В связи с этим обычно коэффициенты распределения определяют опытным путем по данным зонной плавки или направленной кристаллизации*. Для этого слиток после направленной кристаллизации или зонной плавки делят на равные части и в каждой аналитически определяют концентрацию исследуемой примеси. Зная первоначальное содержание примеси в веществе, легко вычислить коэффициент распределения. Но эти экспериментальные значения коэффициентов распределения справедливы для процессов очистки, проводимых в тех же условиях, при которых они определялись. Происходит это потому, что сам коэффициент распределения зависит от концентрации примеси и скорости кристаллизации.

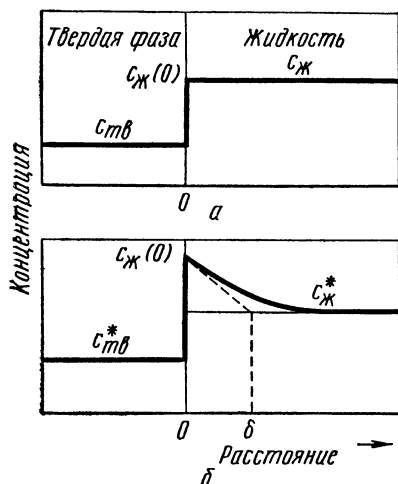


Рис. 31. Распределение примесей у фронта кристаллизации при различных условиях ($k < 1$): а — скорость кристаллизации пренебрежимо мала (равновесные условия); б — конечная скорость кристаллизации

ростях охлаждения. На практике же имеем дело с конечными скоростями охлаждения и эффективным коэффициентом распределения κ^* .

Различие между эффективным и равновесным коэффициентом распределения возникает из-за того, что при конечной скорости движущийся фронт кристаллизации оттесняет примесь (при $\kappa < 1$) быстрее, нежели она успевает продиффундировать в глубь расплава. Поэтому впереди фронта кристаллизации** возникает слой, обогащенный примесью, называемый диффузионным (рис. 31). При этом содержание примеси в кристалле также увеличивается и становится больше равновесного из-за повышения ее концентрации в диффузионном слое ($c_{тв}^*$ на рис. 31). Но все дело в том, что $c_{тв}^* - c_{тв} \neq c_{ж}^* - c_{ж}$, а потому $\kappa^* \neq \kappa$.

* В последнее время разрабатываются теоретические методы расчета κ .

** Фронтом кристаллизации называется поверхность раздела между жидкой и твердой фазами.

Толщина диффузионного слоя обычно лежит в пределах 0,001 — 0,1 см, уменьшаясь с интенсивностью перемешивания расплава. В отсутствие перемешивания перенос примеси в глубь расплава и основного вещества к фронту кристаллизации осуществляется медленно протекающими процессами конвекции и диффузии. Если $\kappa > 1$, впереди фронта кристаллизации возникает диффузионный слой, обедненный примесью, и $c_{\text{тв}}^*$ и $c_{\text{ж}}^*$ соответственно понижается (по сравнению с $c_{\text{тв}}$ и $c_{\text{ж}}$).

Таким образом, экспериментально определяемые коэффициенты распределения в действительности являются эффективными коэффициентами*. Количественная связь между равновесным и эффективным коэффициентами распределения может быть выражена.

$$\kappa^* = \frac{\kappa}{\kappa + (1 - \kappa) e^{-\frac{v\delta}{D}}}, \quad (\text{II. 4})$$

где v — скорость перемещения фронта кристаллизации; D — коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе; δ — толщина диффузионного слоя. Из уравнения (II. 4) следует, что κ^* будет ближе всего к κ , т. е. очистка будет наиболее эффективна при малых скоростях кристаллизации, интенсивном перемешивании и небольшой вязкости расплава.

§ 5. Метод вытягивания Чохральского.

Принципиальная схема установки для очистки веществ методом вытягивания приведена на рис. 32. Расплавленное вещество помещают в тигель 1, нагреваемый в печи 2. В расплав, имеющий температуру, близкую к температуре плавления, опускают затравку 3. Она должна быть такого же состава, как и расплав, или близкой к нему и иметь кристаллическую структуру расплавленного вещества. Далее приводят в действие подъемный механизм 4, который позволяет менять скорость вытягивания образца в широких пределах. При этом вследствие смачиваемости затравки расплавом последний увлекается затравкой вверх и образует столбик жидкости определенной высоты над уровнем расплава (рис. 33). Высота столбика жидкости, следующего за фронтом кристаллизации, зависит от степени перегрева расплава.

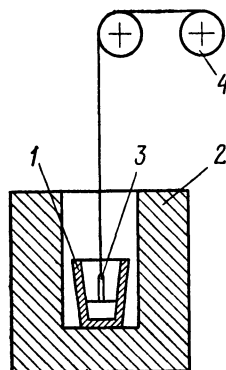


Рис. 32. Схема установки для очистки вещества методом Чохральского

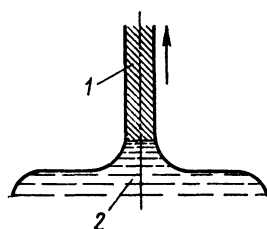


Рис. 33. Фронт кристаллизации в методе вытягивания:

1 — твердая фаза; 2 — расплав

* Термин «эффективный коэффициент распределения» неудачен, так как коэффициент распределения — константа равновесия при данной температуре. Коэффициент κ^* не обладает свойствами константы равновесия, так как зависит от концентрации.

Успешное ведение процесса вытягивания требует соблюдения следующих условий:

1. Ввиду различия составов твердой и жидкой фаз у фронта кристаллизации накапливается избыточная примесь ($\kappa < 1$), которая должна быть оттеснена в глубину расплава. Для этого недостаточно естественной диффузии и конвекционных токов в расплаве. Поэтому требуется перемешивание всего расплава*.

2. Так как со степенью перегрева расплава связана высота столбика жидкости, следующего за фронтом кристаллизации, должен быть установлен оптимальный перегрев. С перегревом растет и высота столбика жидкого расплава и тем труднее осуществить удаление примесей от фронта кристаллизации.

3. Необходимо подавить диффузию в твердой фазе. Твердая фаза вблизи фронта кристаллизации имеет высокую температуру, близкую к температуре расплава. В этих условиях скорость диффузии в твердой фазе может оказаться высокой, что ведет к дополнительному увлечению примесей из расплава. Поэтому необходимо искусственное охлаждение вытягиваемого образца, например в струе инертного газа, особенно при вытягивании монокристаллов больших диаметров.

Рассмотрим распределение примесей в образце в процессе вытягивания при равномерном распределении их в расплаве, т. е. соблюдается условие 1 и происходит беспрепятственная диффузия в жидкой фазе. Предположим, что диффузия в твердой фазе полностью подавлена. Пусть содержание примеси в расплаве перед вытягиванием равно c , а масса расплава m . Тогда масса примесного вещества в расплаве перед началом вытягивания будет cm . Концентрацию примесного вещества в твердой фазе обозначим через $c_{\text{ТВ}}$ и рассмотрим, когда примесь понижает температуру плавления основного вещества (см. рис. 30, а $\kappa = \frac{c_{\text{ТВ}}}{c} < 1$).

При бесконечно малом понижении температуры концентрация примеси в расплаве увеличится на dc и будет $c + dc$. Одновременно уменьшится масса расплава и будет равна $m - dm$. При этом масса примесного вещества в расплаве будет выражаться произведением $(c + dc)(m - dm)$, а масса того же вещества в образовавшейся твердой фазе — как $c_{\text{ТВ}}dm$. Так как общая масса примеси в системе остается постоянной, то

$$(c + dc)(m - dm) + c_{\text{ТВ}}dm = cm,$$

или

$$cm + mdc - cdm - dcdm + c_{\text{ТВ}}dm = cm,$$

далее, пренебрегая бесконечно малыми второго порядка, получаем

$$mdc - cdm + c_{\text{ТВ}}dm = 0, \quad cdm - c_{\text{ТВ}}dm = mdc,$$

$$(c - c_{\text{ТВ}}) dm = mdc, \quad \frac{dm}{m} = \frac{dc}{c - c_{\text{ТВ}}},$$

* В методе Чохральского перемешивание осуществляется вращением вытягиваемого слитка.

или

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = \int_{c_0}^c \frac{dc}{c - c_{\text{ТВ}}}, \quad (\text{II.5})$$

где нижние пределы интегрирования отвечают началу образования твердой фазы, а верхние — любому моменту времени в процессе вытягивания. После интегрирования уравнения (II.5) имеем

$$\ln \frac{m}{m_0} = \int_{c_0}^c \frac{dc}{c - c_{\text{ТВ}}}. \quad (\text{II.6})$$

Чтобы взять интеграл правой части выражения (II.6), необходимо знать функциональную зависимость $c_{\text{ТВ}}$ от c . Для реальных систем эта зависимость неизвестна. Однако при малой растворимости примесей, как это обычно наблюдается в полупроводниковых веществах, можно допустить линейную зависимость $c_{\text{ТВ}} = \kappa c$. Действительно, при небольшой растворимости второго компонента можно кривые солидуса и ликвидуса (см. рис. 30) считать прямыми. Тогда из подобия треугольников $AA'B'$ и $AA''B''$ рис. 34 следует, что

$$\frac{A'B'}{A''B''} = \frac{AA'}{AA''},$$

а из подобия треугольников $AA'C$ и $AA''C''$ имеем

$$\frac{A'C'}{A''C''} = \frac{AA'}{AA''},$$

откуда получаем

$$\frac{A'B'}{A''B''} = \frac{A'C'}{A''C''}.$$

Как видно из рис. 34, последнее равенство можно переписать в виде

$$\frac{c'_{\text{ТВ}}}{c_{\text{ТВ}}} = \frac{c'}{c''}, \quad \text{или} \quad \frac{c'_{\text{ТВ}}}{c'} = \frac{c''_{\text{ТВ}}}{c''} = \dots = \text{const},$$

следовательно,

$$\frac{c_{\text{ТВ}}}{c} = \kappa, \quad c_{\text{ТВ}} = \kappa c,$$

что и требовалось доказать.

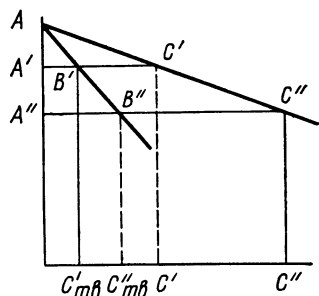


Рис. 34. К выводу зависимости $c_{\text{ТВ}} = \kappa c$

Теперь в подынтегральном выражении (II. 6) вместо c_{TB} подставим κc и получим

$$\ln \frac{m}{m_0} = \int_{c_0}^c \frac{1}{c - \kappa c} dc = \int_{c_0}^c \frac{1}{c(1 - \kappa)} dc = \frac{1}{1 - \kappa} \ln \frac{c}{c_0}.$$

Отсюда

$$(1 - \kappa) \ln \frac{m}{m_0} = \ln \frac{c}{c_0},$$

$$\ln \left(\frac{m}{m_0} \right)^{1-\kappa} = \ln \frac{c}{c_0}, \quad \left(\frac{m}{m_0} \right)^{1-\kappa} = \frac{c}{c_0},$$

или с учетом, что $c_{TB} = \kappa c$, получим

$$c_{TB} = \kappa c_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^{1-\kappa}. \quad (\text{II.7})$$

Если кристаллизующаяся твердая фаза (см. рис. 30, б) будет содержать больше примесей, чем расплав ($\kappa > 1$), то

$$c_{TB} = \kappa c_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^{\kappa-1}. \quad (\text{II.8})$$

В уравнениях (II.7) и (II.8) величину m_0 можно приравнять к единице, например, к 1 кг. Тогда m представляет собой массу расплава в долях единицы, а $1 - m = m_{TB}$ есть масса слитка, вытянутого из расплава, тоже в долях килограмма. Теперь выражения (II.7) и (II.8) можно переписать в виде:

$$c_{TB} = \kappa c_0 (1 - m_{TB})^{1-\kappa}, \quad (\text{II.9})$$

$$c_{TB} = \kappa c_0 (1 - m_{TB})^{\kappa-1}. \quad (\text{II.10})$$

Уравнения (II.9) и (II.10) описывают распределение примесей вдоль длины вытянутого монокристалла без учета изменения плотности сплавов в результате изменения содержания примесей. На рис. 35 показаны кривые распределения примесей, рассчитанные по уравнениям (II.9) и (II.10) для различных коэффициентов распределения.

Уравнения (II.7) — (II.10) также описывают распределение примесей вдоль слитка, полученного нормальной направленной кристаллизацией по Брид-

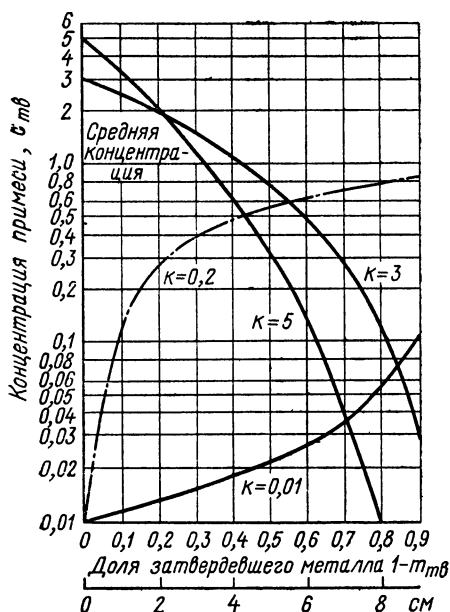


Рис. 35. Кривые распределения примесей по длине слитка ($c_0 = 1$ для всех кривых)

жмену. Таким образом, методы Чохральского и Бриджмена отличаются только по технологическому осуществлению.

§ 6. Зонная перекристаллизация. Зонная перекристаллизация, часто называемая зонной плавкой, широко начала внедряться в практику глубокой очистки после получения высокочистого зонноочищенного полупроводникового германия. Зонная перекристаллизация — один из наиболее эффективных и производительных методов глубокой очистки и выращивания совершенных монокристаллов. Данным методом многие важнейшие металлы и полупроводниковые вещества были получены в особочистом состоянии. Зонная плавка — ведущий современный метод глубокой очистки и получения монокристаллов высокой степени совершенства.

В методе зонной плавки перед началом кристаллизации расплавляется не вся твердая фаза, а только отдельная ее часть, которая называется зоной (рис. 36). На рис. 36 для сравнения показана схема нормальной направленной кристаллизации. Рассмотрим, когда смесь понижает температуру плавления основного вещества (см. рис. 30, а). Пусть расплавленная зона перемещается слева направо, как показано на рис. 36. При этом впереди зоны на фронте плавления расплавляется твердая фаза, которая и питает зону. Позади зоны на фронте кристаллизации затвердевает более чистое вещество, чем в зоне.

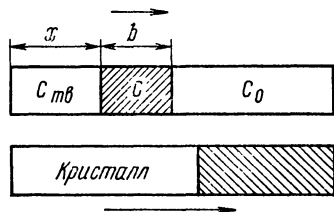


Рис. 36. Схема зонной плавки

У фронта кристаллизации происходит накопление примесей, которые должны быть отнесены слева направо в глубину зоны. В противном случае примеси будут захватываться затвердевающим веществом. С другой стороны, вещество, переходящее в зону на фронте плавления, должно беспрепятственно транспортироваться справа налево к фронту кристаллизации. Следовательно, как и в методе Чохральского, необходимо перемешивание расплавленной зоны. При отсутствии перемешивания перенос веществ внутри зоны осуществляется за счет конвекционных токов и диффузии. Тогда скорость прохода зоны должна быть соизмерима со скоростью естественного перемешивания. Чтобы рассмотреть простейшую теорию зонной плавки, допускают, что 1) диффузия в твердой фазе практически отсутствует, 2) в расплавленной зоне происходит полное перемешивание.

Пусть за бесконечно малый промежуток времени расплавленная зона длиной b , начало которой находится на расстоянии x от левого конца слитка, перемещается на бесконечно малое расстояние вправо dx . За этот промежуток времени на фронте плавления расплавится бесконечно тонкий слой твердой фазы толщиной dx состава c_0 , а на фронте кристаллизации затвердевает такой же слой вещества dx состава $c_{тв}$. Состав расплавленной зоны обозначим через c . Тогда в результате перемещения зоны состав ее изменится на

$$dc = \frac{c_0 dx - c_{тв} dx}{b} = \frac{(c_0 - c_{тв}) dx}{b} \quad \text{и} \quad dx = b \frac{dc}{c_0 - c_{тв}}.$$

После интегрирования получаем

$$x = b \int_{c_0}^c \frac{dc}{c_0 - c_{\text{ТВ}}} . \quad (\text{II. 11})$$

Как и в методе Чохральского, в первом приближении допустим линейную зависимость $c_{\text{ТВ}} = \kappa c$. Подставляя в выражение (II. 11), получаем

$$x = b \int_{c_0}^c \frac{dc}{c_0 - \kappa c} . \quad (\text{II. 12})$$

Для взятия интеграла положим

$$c_0 - \kappa c = y . \quad (\text{II. 13})$$

Тогда после дифференцирования имеем

$$-\kappa dc = dy ,$$

откуда

$$dc = - \frac{1}{\kappa} dy . \quad (\text{II. 14})$$

Теперь в уравнение (II.12) подставим значения c_0 и dc из равенств (II. 13) и (II. 14):

$$x = - \frac{b}{\kappa} \int_{y_0}^y \frac{dy}{y} = - \frac{b}{\kappa} \ln \frac{y}{y_0} .$$

Подставляя вместо y и y_0 их значения из равенства (II. 13), получим

$$x = - \frac{b}{\kappa} \ln \frac{c_0 - \kappa c}{c_0 - \kappa c_0} , \quad \text{или} \quad - \frac{\kappa x}{b} = \ln \frac{c_0 - \kappa c}{c_0 (1 - \kappa)} ,$$

откуда $e^{-\frac{\kappa x}{b}} = \frac{c_0 - \kappa c}{c_0 (1 - \kappa)}$, или

$$\kappa c = c_0 - c_0 (1 - \kappa) e^{-\frac{\kappa x}{b}} .$$

С учетом, что $c_{\text{ТВ}} = \kappa c$, имеем

$$c_{\text{ТВ}} = c_0 \left[1 - (1 - \kappa) e^{-\frac{\kappa x}{b}} \right] \quad (\text{II. 15})$$

и при $\kappa > 1$

$$c_{\text{ТВ}} = c_0 \left[1 - (\kappa - 1) e^{-\frac{\kappa x}{b}} \right] . \quad (\text{II. 16})$$

Уравнения (II. 15) и (II. 16) позволяют вычислять содержание примеси в твердой фазе в зависимости от расстояния от начала слитка, исключая конечную часть, равную длине зоны. Как только расплавленная зона достигает конца слитка, нарушаются условия непрерывного питания зоны. Начиная с этого момента, будут справедливы выражения (II.9) и (II. 10), выведенные при рассмотрении метода вытягивания.

Исследуем влияние длины расплавленной зоны на эффективность метода зонной плавки. Если длина зоны очень мала и в пределе стремится

к нулю, то член $(1-\kappa)e^{-\frac{\kappa x}{b}}$ в выражении (II.15) также стремится к нулю, так как при $b \rightarrow 0$ $e^{-\frac{\kappa x}{b}} \rightarrow e^{-\infty} = 0$. Тогда $c_{\text{тв}} = c_0$, т. е. затвердевшая твердая фаза будет иметь такой же состав, что и первоначальный слиток до зонной плавки, и очистки не происходит. Чтобы проследить влияние длины зоны на эффективность очистки, в уравнении (II. 15) примем $c_0 = 0,1$ и $\kappa = 0,5$. Для этого случая вычислим по (II. 15) распределение примесей при разных длинах зон: $b = 1; 5; 10; 20; 50; 100$ мм (длина слитка также 100 мм). Результаты вычисления приведены на рис. 37, представляющем графическую зависимость $c_{\text{тв}}$ от x для указанных выше значений длин расплавленной зоны.

Как видно из рис. 37, метод зонной плавки наиболее эффективен, когда длина зоны равна длине слитка. Об этом свидетельствует пунктирная кривая, расположенная ниже других кривых. Наивыгоднейшее распределение примесей с точки зрения очистки получается при расплавлении всего слитка и последующей кристаллизации вещества от одного конца к другому. Этот принцип лежит в основе метода направленной кристаллизации.

Таким образом, метод зонной плавки для одного прохода зоны менее эффективен по сравнению с методом вытягивания, и его эффективность растет вместе с длиной зоны. Если на рис. 37 провести прямую MN , параллельную оси координат ($x = \text{const}$), то она пересекает кривые в разных точках. Восстанавливая из этих точек перпендикуляры на ось ординат, видно, что наименьшей длине зоны соответствует наибольшее содержание примесей в твердой фазе $c_{\text{тв}}$.

Однако при выборе длины зоны нельзя руководствоваться только тем, что максимальная ее величина обеспечивает наибольшую эффективность очистки. При большей длине зоны трудно достигается (особенно без перемешивания) транспортировка основного вещества от фронта плавления к фронту кристаллизации и примесей от послед-

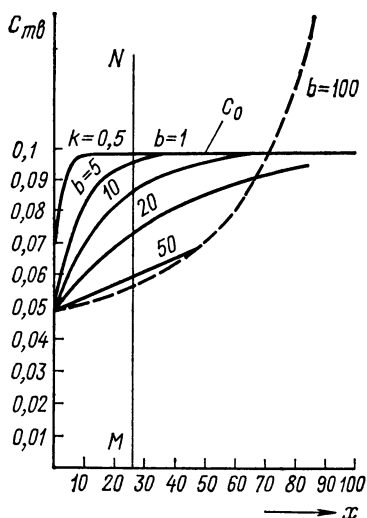


Рис. 37. Кривые распределения примесей по длине слитка при зонной плавке

него в глубину расплава. Поэтому расплавленная зона должна быть не очень длинной, но и не слишком узкой.

Из проведенного анализа процесса зонной плавки может показаться, что этот метод не только не обладает преимуществом перед методом Чохральского, но и уступает ему. При этом следует иметь в виду не только эффективность одного цикла, но и производительность многократно повторяющегося процесса. Действительно, в методе вытягивания одна операция дает большую эффективность очистки, чем после одного прохода зонной плавки. Но в методе Чохральского, чтобы осуществить следующий цикл, необходимо охладить печь, извлечь слиток из аппарата, удалить ту часть его, которая стала богаче примесями, затем снова создать вакуум и снова нагреть печь и т. д. Причем при резке и промывке слитка вносятся дополнительные примеси. Все это делает метод вытягивания мало производительным.

При зонной плавке практически можно сделать сколько угодно проходов, не извлекая слитка из аппарата и, следовательно, не разбирая его. Сделав, один проход, источник тепла можно возвратить в первоначальное положение без разбора аппаратуры. Можно также осуществить прохождение вдоль слитка не одной, а нескольких зон одновременно, отделенных друг от друга промежутками. Таким образом, метод зонной плавки при многократном проходе зоны обладает значительно большей производительностью по сравнению с методом Чохральского.

Однако с увеличением числа проходов степень очистки данного образца достигает своего предела. После определенного числа зонных проходов в слитке устанавливается стационарное распределение примесей, которое остается практически неизменным при последующих проходах зон. Такое распределение примесей называется предельным или конечным. Аналитическое выражение для предельного распределения имеет вид $c_n = \infty = Ae^{Bx}$, где A и B — некоторые постоянные величины. Расчеты показывают, какую глубокую очистку можно достичь теоретически по установлении предельного распределения для различных значений k и при $c_0 = 1$:

| | | | | |
|---------------------------|-----------|------------|------------|------------|
| Коэффициент распределения | 0,5 | 0,1 | 0,01 | 0,001 |
| Концентрация* | 10^{-3} | 10^{-13} | 10^{-25} | 10^{-37} |

Эти расчеты проведены, если отношение длины слитка к длине зоны равно 10. Это соотношение определяет теоретическое число зонных проходов для достижения предельного распределения примесей.

В кристаллизационных методах типа зонной плавки и направленной кристаллизации неоднородное распределение примесей наблюдается не только вдоль слитка, но по сечению образца. Это связано с искривлением реального фронта кристаллизации по сравнению с плоским (рис. 38, а). При выпуклой форме фронта кристаллизации (рис. 38, б) кристаллизация вещества у стенок запаздывает и концентрация примеси на периферии слитка по сечению больше. При этом

* Реальная степень очистки зависит от многих неконтролируемых факторов и ниже теоретической.

происходит оттеснение микропримесей из глубины на периферию ($k < 1$). При вогнутом фронте кристаллизации (рис. 38, в) наблюдается обратная картина.

Кривизна фронта кристаллизации влияет и на распределение физических примесей по сечению слитка. Для выпуклого фронта более холодная наружная часть слитка сжимает кристалл, создавая сильные внутренние напряжения, образующие многочисленные структурные дефекты. Главное в борьбе против химической и физической неоднородности по сечению слитка — создание нужных температурных полей и интенсивное перемешивание расплава, обеспечивающих плоскую или слегка вогнутую кривизну фронта кристаллизации.

§ 7. Методы концентрирования примесей и определения чистоты полупроводников. Получение и очистка веществ до особо чистого состояния неразрывно связано с методами анализа на микропримеси. Количественное определение микропримесей составляет главную задачу аналитической химии полупроводников, которая в настоящее время находится на пути становления и оформления в самостоятельную научную дисциплину.

Помимо общих затруднений, связанных с получением и очисткой особо чистых материалов (кондиционированный очищенный воздух, особая чистота химических реагентов и воды, коррозионностойкая аппаратура и т. п.), анализ на микропримеси встречает ряд специфических трудностей. Взять хотя бы проблему подготовки проб на анализ. Часто анализируемый образец переводят в раствор растворением его в соответствующем растворителе, например в кислоте. Скорость растворения пропорциональна степени измельчения образца. Кроме того, неизмельченные полупроводники (например, германий и кремний) трудно растворяются и требуют большого расхода кислот, что в свою очередь увеличивает поправку на холостой опыт. Но в то же время процесс измельчения неизбежно связан с загрязнением анализируемого вещества. Поэтому при определении микропримесей на конечный результат анализа сказывается даже способ измельчения образца. В табл. 4 приведено содержание примесей в кремнии при различной подготовке проб.

Однако главная трудность на пути количественного определения микропримесей — сравнительно невысокая чувствительность большинства существующих методов. Методы классической аналитической химии пригодны в основном для контроля чистоты веществ класса А и отчасти В (гравиметрия и йодометрия). В табл. 5 приведена

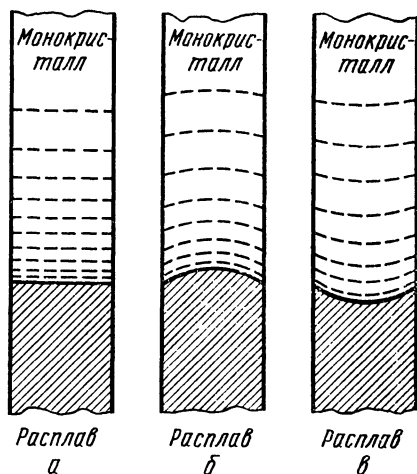


Рис. 38. Различная форма фронта кристаллизации при вытягивании монокристалла

ТАБЛИЦА 4

Содержание примесей в кремнии в зависимости от способа приготовления проб

| Образец | Содержание примесей в кремнии, % | | | | |
|--|----------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | Al | Fe | Cu | Mn | In |
| Измельчен, но не промыт . . | $5 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| Измельчен в полиэтиленовой пленке и промыт в соляной и азотной кислотах | $3,5 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-8}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Измельчен в ступке из сплава ВК-6* и промыт в соляной и азотной кислотах | $8 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $2,5 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ |

* Сплав ВК-6 состоит из карбида вольфрама, кобальта и никеля.

характеристика различных методов анализа (без предварительного концентрирования и учета влияния фона*).

ТАБЛИЦА 5

Чувствительность различных методов анализа

| Метод | Чувствительность метода | |
|---|-------------------------|---------------------|
| | г (в пробе) | моль/л |
| Метод нейтрализации | 10^{-3} | 10^{-4} |
| Перманганатометрия | 10^{-3} | 10^{-4} |
| Иодометрия | 10^{-4} | 10^{-5} |
| Гравиметрия | 10^{-4} | 10^{-5} |
| Полярография | 10^{-5} | 10^{-5} |
| Реакции осаждения | $8 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-6}$ |
| Микроренталоскопия | $2,5 \cdot 10^{-10}$ | $2,5 \cdot 10^{-6}$ |
| Эмиссионный спектральный анализ | 10^{-8} | — |
| Фотометрия пламени | 10^{-8} | 10^{-7} |
| Фотометрия | $5 \cdot 10^{-9}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Нефелометрия | $4 \cdot 10^{-9}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ |
| Флуориметрия | 10^{-16} | 10^{-15} |
| Кинетические методы | 10^{-17} | 10^{-16} |
| Активационный анализ | $10^{-17}—10^{-20}$ | — |

Особенно большие трудности возникают при определении контролируемых примесей в особоистых материалах класса С. Действительно, при навеске 1 г примесь $10^{-7}\%$ (вещество подкласса С7) составляет 10^{-9} г. Если принять средний атомный вес примеси за 100, то указанное количество соответствует 10^{-11} моль. Если эту навеску растворить в 10 мл кислоты, то концентрация примеси в нем составит всего $1 : 10^{12}$ (10^{-12}). Между тем непосредственное определение примеси при концентрациях менее $1 : 10^5 — 1 : 10^6$, как правило, невозможно без предварительного отделения ее от основного вещества и других примесей и последующего концентрирования.

* Фактически из-за влияния фона и других факторов реально достигаемая чувствительность оказывается значительно меньше.

Среди многих способов повышения чувствительности аналитических методов первостепенное значение имеет концентрирование примеси, т. е. предварительное повышение ее концентрации различными методами.

Экстракция. Экстрагирование органическими растворителями — один из наиболее распространенных способов выделения микропримесей. При экстракции 5 мл экстрагента можно выделить 10^{-8} г вещества из 1 л раствора, т. е. повысить концентрацию в 200 раз. Подбором соответствующего растворителя, созданием кислотности среды и применением маскирующих веществ экстрагирование можно сделать высокоселективным методом концентрирования примесей. Метод простой и быстрый, так как две-три последовательные операции экстрагирования достаточны для полного отделения нужной примеси. Однако методом экстрагирования выделяются не все элементы. Так, экстрагирование щелочных, щелочно-земельных и некоторых других элементов невозможно.

Соосаждение. Малые количества вещества в растворе соосаждаются с некоторыми носителями и это используется при отделении микропримесей. В этом методе малое количество примеси, первоначально находившееся в большом объеме, после соосаждения концентрируется в небольшом количестве осадка. Затем осадок растворяют в возможно малом количестве соответствующего растворителя и анализируют.

Если начальный объем раствора был 1 л, а осадок с соосажденной примесью растворен в 0,5 мл растворителя, в последнем растворе концентрация примеси возрастает в 2000 раз по сравнению с первоначальным раствором. Часто удается выделить осадок из очень больших первоначальных объемов, что приводит к концентрированию в 10000 и более раз.

В качестве соосаждателей обыкновенно применяют неорганические соединения. Часто используют вещества, легко удаляемые простым прокаливанием, например соли ртути. Интерес представляют и органические носители. Они обладают высокой специфичностью и способностью соосаждать примеси из очень разбавленных растворов. Если соосаждаемая примесь окрашивает бесцветный носитель, то по интенсивности окраски можно судить о концентрации примеси. Подобной колориметрией осадков обнаруживаются до $5 \cdot 10^{-8}$ г меди, ртути и кобальта.

Отгонка. В этом методе определяемая примесь или, наоборот, основное вещество переводится в летучее химическое соединение и отгоняется. Для некоторых элементов метод оказывается весьма селективным. Так, мышьяк часто выделяется в виде мышьяковистого водорода, бор — борноэтилового эфира и т. п. Поскольку метод связан с применением химических реактивов, требуется поправка на холостой опыт, а потому, он не применим для отделения наиболее распространенных элементов. При анализе германия и кремния следует отгонять летучие соединения основного вещества, а именно кремний в виде тетрафторида, а германий в форме тетрахлорида.

Выпаривание. Выпаривание представляет собой самый простой способ концентрирования. Тем не менее этот способ находит ограниченное применение и целесообразно его применять для концентрирования микропримесей тяжелых металлов и если растворитель содержит небольшие количества примесей. Намного эффективней сочетание процесса выпаривания с предварительным экстрагированием микропримесей. Если на первом этапе концентрирования (экстрагирование) достигнуто увеличение содержания примесей в n раз, а на второй стадии — выпаривании — в m раз, общее увеличение концентрации в mn раз.

Помимо рассмотренных способов концентрирования на практике применяются и другие методы: ионный обмен и хроматография, электролиз и эклектродиализ, образование амальгам, цементация и др. Все методы количественного анализа химических примесей можно классифицировать на 1) химические (весовой и объемный анализ), 2) физико-химические, 3) физические. Для количественного определения микропримесей в особочистных материалах исключительно важны две последние группы методов — физико-химические и физические. Их широкому внедрению в аналитическую практику способствовало не только высокая чувствительность, но и бурное развитие в последние десятилетия инструментальных методов анализа.

Выбор того или иного метода зависит от природы основного вещества и примесей, а также от способа их концентрирования. Трудно указать на какой-либо универсальный метод определения микропримесей. Как правило, используют комплекс самых различных методов — химический и спектральный анализ, полярографию и масс-спектрометрию, люминесцентный и радиоактивационный анализ и т. п.

Методы классической аналитической химии. Из методов весового анализа наибольшего внимания заслуживает осаждение в виде труднорастворимых сульфидов металлов. Так, например, растворимость сульфида меди CuS составляет 10^{-22} моль/л. Возможности этого метода ограничены тем, что малые количества сульфидов легко образуют устойчивые коллоидные растворы. Растворимость других труднорастворимых соединений выше или того же порядка, что и концентрация примесей. Например, растворимость BaSO_4 при 25°C составляет около $2 \cdot 10^{-6}$ г/мл, а растворимость AgI при той же температуре — $3 \cdot 10^{-9}$ г/мл. Кроме того, современные ультрамикровесы позволяют взвешивать 10^{-5} — 10^{-6} г, хотя их чувствительность достигает $2 \cdot 10^{-8}$ г. Однако вес золы беззольных фильтров при их сжигании составляет порядка 10^{-6} г на 1 см^2 фильтра. В целом чувствительность методов, основанных на реакциях осаждения, невелика.

Среди методов объемного анализа максимальной чувствительностью, по-видимому, обладает иодометрия. Иод обнаруживается крахмалом уже при концентрации $2 \cdot 10^{-6}$ г-экв/л. Это соответствует приблизительно $2,5 \cdot 10^{-9}$ г-экв иода в 1 мл раствора. Такой же должна быть минимальная концентрация окислителя, способного выделить указанное количество иода. Следовательно, при иодометрическом определении меди, например, можно определить $1,4 \cdot 10^{-7}$ г Cu^{2+} в 1 мл раствора.

Это количество отвечает содержанию примесей в веществах подкласса В5.

Из многочисленных физико-химических методов определения микропримесей остановимся только на особенностях фотометрических, флуоресцентных, кинетических и электрометрических методов.

Фотометрические методы. Эти методы включают колориметрию и спектрофотометрию, которые основаны на измерении количества света, поглощенного окрашенным раствором, а также нефелометрию — метод измерения рассеянного света частицами суспензии. Из основного закона колориметрии Бугера—Ламберта—Бера вытекает, что минимальная концентрация, которую можно определить колориметрически, равна

$$c = \frac{E}{\epsilon x}, \quad (\text{II.17})$$

где c — концентрация, *моль*; E — экстинкция или оптическая плотность раствора; ϵ — молярный коэффициент светопоглощения; x — толщина слоя раствора, *см*.

Минимальная оптическая плотность, которую можно фиксировать, равна 0,01. Пусть толщина слоя раствора равняется 10 *см*. Молярный коэффициент светопоглощения зависит от природы окрашенного комплекса. При определении некоторых металлов в виде дитизонатов $\epsilon = 50\,000$ и больше. Подставляя эти величины в уравнение (II.17), получим

$$c = \frac{0,01}{50\,000 \cdot 10} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

При среднем атомном весе определяемого металла 100 единиц минимальная его концентрация $2 \cdot 10^{-6}$ *г/л* или $2 \cdot 10^{-9}$ *г/мл*. Такова средняя чувствительность колориметрического метода. Колориметрически определяется $5 \cdot 10^{-9}$ *г/мл* ванадия по реакции с анилином и хлоратом и такое же количество алюминия по реакции с алюминоном.

Для увеличения чувствительности колориметрии можно воспользоваться зависимостью молярного коэффициента светопоглощения ϵ от длины волны света. Применение монохроматического света (спектрофотометрия), при котором наблюдается максимальное светопоглощение, увеличивает чувствительность метода по крайней мере на один порядок. Спектрофотометрический способ позволяет определить $1 \cdot 10^{-10}$ *г/мл* железа по реакции с бензилиденроданином.

Достоинством колориметрических методов (визуальная колориметрия, спектрофотометрия, фотоколориметрия) является то, что они применимы для количественного определения большинства элементов. Кроме того, эти методы обладают наибольшей точностью по сравнению с другими физико-химическими методами. Однако в некоторых случаях, например для щелочных и щелочноземельных металлов цветные реакции мало чувствительны и применение колориметрических методов неудобно.

Высокой чувствительностью отличается нефелометрия, как метод определения микропримесей. Так, по образованию суспензии фосформolibдата стрихнина обнаруживается до $3 \cdot 10^{-9}$ г/мл фосфора.

Флуоресцентные методы. Из различных люминесцентных методов (фосфоресценция, флуоресценция, катодо- и хемилюминесценция и т. п.) для количественного определения микропримесей пока применяется флуоресценция. Флуоресцентный метод, или флуориметрия, основан на измерении интенсивности света, испускаемого веществом под воздействием падающих на него ультрафиолетовых лучей.

Чувствительность флуориметрических методов определения микроколичеств превышает чувствительность фотоколориметрии. При помощи этого метода можно обнаружить до 10^{-16} г примеси в 1 мл раствора, что соответствует около 10^{-15} моль/л. Исключительно высокой чувствительностью характеризуются некоторые сухие флуоресцентные реакции с образованием кристаллофосфоров.

Флуориметрией можно определить в SiCl_4 $1 \cdot 10^{-8}\%$ меди. При этом ошибка в 10 раз меньше, чем при определении меди в тетрахлориде кремния спектральным методом. Флуориметрическим методом можно также определить до 10^{-7} — $10^{-8}\%$ галлия и индия в трихлорсилане и GeCl_4 . Несмотря на это, флуориметрия для анализа сверхчистых материалов не получила большого распространения главным образом из-за того, что флуоресцентные реакции известны для ограниченного числа элементов.

Кинетические методы. Под этим названием объединяются методы, основанные на зависимости скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ и в том числе катализаторов. Каталитические и индуцированные реакции, как правило, отличаются высокой чувствительностью, а в некоторых случаях и высокой селективностью. Так, реакция восстановления ионов Fe^{3+} тиосульфатом катализируется только ионами Cu^{2+} . К достоинствам кинетических методов следует отнести также высокую скорость выполнения: определение занимает несколько минут. Для измерения концентрации, а затем и скорости реакций чаще всего применяются оптические методы, основанные на законе Бугера—Ламберта—Бера.

Характеристика (чувствительность и специфичность) кинетических методов при анализа некоторых металлических элементов приведена в табл. 6. Наименьшая концентрация катализатора, которая может быть обнаружена, составляет порядка 10^{-16} моль/л (или около $1 : 10^{17}$).

В целом кинетические методы характеризуются высокой чувствительностью и очень перспективны. В то же время на скорость реакции влияют не только концентрация определяемых примесей, но и другие факторы.

К недостаткам кинетических методов на первый взгляд можно было отнести невысокую их точность, относительная ошибка которых составляет в среднем 5—7%. При количественном определении микропримесей нельзя ожидать высокой точности. Если в макроанализе относительная ошибка может быть доведена до $\pm 0,1\%$, то при анализе микропримесей ошибку в 10—15% считают допустимой. Иногда до-

Чувствительность и специфичность кинетических методов анализа

| Элементы | Реакция, протекающая с участием соответствующего элемента | Минимальное количество определяемого элемента, г | Мешающие элементы |
|----------|---|--|-------------------|
| Железо | 1. Разложение H_2O_2 | 10^{-10} | Cu, Mn, Pd |
| | 2. H_2O_2 с <i>n</i> -фенетидином | 10^{-9} | — |
| Кобальт | Ализарин с перборатом | 10^{-12} | — |
| Марганец | 1. KIO_4 с <i>n</i> -фенетидином | 10^{-11} | Ag |
| | 2. Диэтиланилин и окислитель | 10^{-11} | — |
| Медь | 1. H_2O_2 с аминокзосоединениями | 10^{-5*} | Ag, Zn, Ni, Mn |
| | 2. H_2O_2 с люминолом | 10^{-10} | Co |
| Золото | Соли серебра с солями Fe (II) | 10^{-11} | — |
| Молибден | 1. H_2O_2 с тиосульфатом | 10^{-8*} | Ti, Zr, V, Ta, Fe |
| | 2. H_2O_2 с иодидом | 10^{-8*} | Cu, Fe, W, Ta, Zr |
| Ванадий | 1. Хлорат с <i>n</i> -фенетидином | 10^{-10} | — |
| | 2. Хлорат с иодидом | $5 \cdot 10^{-6}$ | Os, Ru |
| Ртуть | Ферроцианид с нитробензолом | 10^{-7*} | Au, Pt |
| Свинец | Реакция Ce (IV) с арсенитом | 10^{-8} | Hg, Ag |
| Серебро | Персульфат калия и Mn (II) | 10^{-12} | — |

* Количество выражено в *моль/л.*

статочно лишь установление порядка содержания примесей в образце (например, $10^{-5}\%$).

Электрометрические методы. К этой группе относятся методы, использующие электрохимические свойства растворов исследуемых веществ. По многим причинам электроанализ не применяется для определения микропримесей. Амперометрическое титрование, требующее для определения нескольких микрограммов вещества, также малопригодно при количественном анализе микропримесей. Потенциометрия и кондуктометрия применяются при определении углерода в форме двуокиси углерода в анализе чистых металлов и полупроводников.

Высокую чувствительность можно достигнуть, пользуясь кулонометрическим методом. Объясняется это тем, что в кулонометрии в отличие от простого электроанализа количество выделяемого вещества определяется не по весу, а по количеству затраченного электричества. Поэтому некоторые кулонометрические методы дают возможность определять до 10^{-10} г/мл серебра, железа и марганца.

Из электрометрических методов при анализе чистых материалов наибольшее применение находит полярография. Точность обычных полярографических методов меньше колориметрических и активационного анализа. Примеси меди, свинца и висмута полярографически определяют в селене и теллуре высокой чистоты.

Перспективным является метод амальгамной полярографии, сочетающий в себе и концентрирование микропримесей и собственно полярографирование по анодным пикам. Этим методом были определены висмут, свинец и золото в трихлорсилане, а также свинец и

медь в двуокиси кремния. При 20-минутном концентрировании можно определить до $5 \cdot 10^{-6}$ % меди и свинца в чистом селене.

Чувствительность полярографических методов особенно в виде осциллографической полярографии приблизительно равна чувствительности фотометрических методов. В осциллографической полярографии вольт-амперные кривые получаются автоматическим наложением потенциала на электроды ячейки, а результаты фиксируются на экране электронно-лучевой трубки осциллографа. Осциллографическая полярография позволяет обнаруживать концентрации определяемого вещества порядка 10^{-5} — 10^{-6} % и работать с растворами до 10^{-9} моль/л. Кроме того, количественный анализ при определении меди, свинца, висмута и титана в кремнии можно проводить без предварительного удаления кислорода. В этом заключается большое преимущество осциллографической полярографии перед обычной.

Среди физических методов наиболее общим, но практически очень важным является метод измерения эффекта Холла, представляющий собой разновидность электрофизического метода. Принципиальное отличие этого метода от всех других — одновременное определение и химических и «физических» микропримесей.

Как видно из формулы (I. 3), концентрация носителей тока у металлов обратно пропорциональна постоянной Холла. Для полупроводников, как показывает теория, уравнение (I.3) преобразуется:

$$R_H = \frac{A}{ne} [\text{см}^3/\kappa], \quad (\text{II. 18})$$

где A — величина, зависящая от характера рассеяния носителей тока; n — общее число носителей тока, обусловленных химическими и «физическими» примесями для данного полупроводника. При рассеянии на ионизированных примесях $A = 1,93$, а на акустических колебаниях решетки $A = 1,17$. Для металлов $A = 1$.

Постоянная Холла вычисляется из экспериментально определяемой э. д. с. Холла. Таким образом, есть возможность количественного определения концентрации ионизированных примесей, считая, что каждый атом такой примеси отдает по одному электрону в зону проводимости полупроводника. С таким же успехом можно найти концентрацию акцепторных примесей, причем знак эффекта Холла непосредственно указывает на тип проводимости. При помощи измерения э. д. с. Холла можно определить примеси в германии с точностью до 10^{-7} %. Эта цифра не является нижней границей чувствительности этого метода, так как из уравнений (I. 2) и (I. 3) видно, что с уменьшением концентрации примесей э. д. с. Холла растет, т. е. увеличивается чувствительность метода. В этом заключается преимущество данного метода перед химическими, физико-химическими и другими физическими способами. Он не применим при очень больших концентрациях примесей из-за невозможности обнаружить эффект Холла.

Если в полупроводнике присутствуют только однотипные примеси, например доноры, то этот метод дает лишь суммарное содержание их в образце. Он не позволяет дифференцировать химическую природу

ду каждой примеси. Если в полупроводнике одновременно присутствуют и донорные и акцепторные примеси, то в состоянии равновесия доноры отдают свои электроны акцепторам. В таком полупроводнике с компенсированными примесями тип проводимости зависит от того, каких примесей больше: донорных или акцепторных. Вычисление же концентрации примесей по эффекту Холла дает лишь разность концентраций доноров и акцепторов, которая может быть меньше суммарного содержания примесей всех сортов.

Методом эффекта Холла можно определять не только концентрацию ионизированных, но и неионизированных при комнатной температуре примесей. Для этого снимают кривую зависимости концентрации носителей тока от температуры в широком температурном интервале. Из этой кривой можно определить не только концентрацию примесей для определенной температуры, но и энергию диссоциации их, а также момент наступления собственной проводимости и т. п.

Наряду с эффектом Холла измеряют и проводимость полупроводника, что позволяет найти подвижность носителей тока по уравнению (I. 4). Подвижность носителей дает дополнительные возможности для определения микропримесей в полупроводниках. Она зависит от двух факторов: рассеяния их на тепловых колебаниях решетки и на структурных дефектах решетки, в том числе и на микропримесях. По различию температурных зависимостей рассеяния на ионизированных и неионизированных примесях удается определить концентрацию тех и других.

Несмотря на то что электрофизические методы определения микропримесей не обладают однозначностью спектроскопических, радиоактивационных, фотометрических методов анализа и с их помощью нельзя определить химическую индивидуальность найденных примесей, тем не менее они весьма удобны и очень эффективны. Это методы незаменимы для повседневного контроля за очисткой и легированием полупроводникового материала в производственных и лабораторных условиях.

Спектральный метод. Метод основан на определении интенсивности спектральных линий примесных элементов в парах. Он широко распространен в исследовательской и производственной практике благодаря высокой чувствительности и сравнительной легкости выполнения. Другим его достоинством является то, что возможно одновременное определение многих элементов в одной пробе и отсутствие поправки на холостой опыт. Спектральным методом определяют около 20 примесей в теллуре высокой чистоты и 20-22 элемента в трихлорсилане, тетрахлориде и двуокиси кремния. Средняя же чувствительность обычного спектрального анализа оценивается 10^{-3} — $10^{-4}\%$. Таким образом, требования к чистоте полупроводниковых материалов выходят за пределы возможности обычных методов спектрального анализа. Все же при концентрациях, доступных спектральному методу, заменять его другими, более трудоемкими, методами анализа нецелесообразно.

Для различных элементов чувствительность спектрального определения неодинакова. Например, нижний предел спектрального

обнаружения натрия составляет 10^{-10} г и меньше. В то же время подавляющее большинство элементов V и VIII групп периодической системы, являющихся электрически активными примесями в полупроводниках, обладает чувствительностью меньше, чем 10^{-4} — $10^{-5}\%$. Тем не менее абсолютная чувствительность спектрального определения ряда элементов достигает 10^{-8} — 10^{-9} г, если увеличить навеску анализируемого вещества, или пользоваться способом предварительного обогащения образцов определяемыми примесями. Определено содержание бора в кремнии до $10^{-7}\%$ для проб весом 1 г при относительной ошибке 20—25%. При более тщательной подготовке химических реактивов, употребляемых в процессе глубокой очистки, можно увеличить чувствительность на один порядок, т. е. обнаружить до 10^{-10} г бора. Это количество уже близко к пределу спектроскопического определения микропримесей. Недостатком спектрального анализа является то, что метод относится к числу наименее точных.

Фотометрия пламени. Пламенно-фотометрический метод, основанный на измерении интенсивности излучения элементов в бесцветном пламени, имеет специфическое применение для определения микропримесей щелочных, щелочноземельных металлов, меди, таллия и др. В присутствии легковозбуждаемых атомов указанных элементов бесцветное пламя окрашивается в тот или иной цвет. Интенсивность окрашивания пропорциональна содержанию элемента в анализируемом веществе. Метод отличается довольно высокой чувствительностью, достигающей 10^{-8} моль/л, или 10^{-9} г/мл.

Масс-спектрографический метод. Количественная масс-спектрометрия основана на пропорциональности интенсивности линий масс-спектра от концентрации примесей при ионизации. Метод пригоден для определения газообразных примесей в металлах и полупроводниках, а также примесей, которые можно легко перевести в летучие соединения. Разные модификации классической масс-спектрографии обладают примерно одинаковой чувствительностью порядка $10^{-4}\%$, т.е. может быть обнаружена примесь, составляющая 10^{-6} вес. ч. от количества всей пробы. Без предварительного концентрирования чувствительность метода достигается 10^{-7} — $10^{-9}\%$.

Применение вместо фотопластинки электронного умножителя в качестве интегратора ионов повышает чувствительность метода на несколько порядков. Еще большей чувствительности можно достичь, если сочетать масс-спектрометрию с методом изотопного разбавления. Таким способом многие элементы можно обнаружить до 10^{-12} г, а микропримеси щелочных металлов — до 10^{-14} г. Однако этот комбинированный способ связан с обязательным выделением примеси химическим путем, а потому чувствительность для распространенных элементов лимитируется относительно большой поправкой на холостой опыт. К тому же для многих микропримесей, определение которых имеет принципиальное значение в полупроводниковой технологии, этот способ вообще неприменим (например, Р, As, Al, и F).

Метод изотопных индикаторов. В основе метода лежит идентичность химических свойств изотопов одного и того же химического элемента. В качестве индикаторов могут быть использованы как

стабильные, так и радиоактивные изотопы. При применении стабильных изотопов основным методом регистрации является масс-спектрографический, а при применении радиоактивных изотопов — счетчики Гейгера и сцинтилляционные счетчики.

В простом и распространенном методе изотопного разбавления к анализируемому элементу добавляют точное количество его изотопа (часто радиоактивного). Затем радиометрически измеряют активность радиоизотопа в смеси и, зная первоначальную активность, вычисляют концентрацию определяемого элемента в веществе.

Метод изотопного разбавления характеризуется высокой чувствительностью. Например, при регистрации активности счетчиком Гейгера можно количественно определить 10^{-14} г иода (по радиоактивному изотопу иода с массовым числом 131). Относительная ошибка метода порядка нескольких процентов и точность зависят от чистоты вводимого изотопа, его удельной активности, применяемого способа радиометрии и т. п.

Среди других методов количественного определения микропримесей важное место занял активационный анализ. Метод основан на облучении исследуемых веществ нейтронами или заряженными частицами и возникновении в результате ядерно-химических реакций радиоактивных изотопов искомого элемента. Активность образующегося радиоактивного изотопа пропорциональна концентрации определяемого элемента в образце. Часто количественное определение элемента производят не расчетным методом, а сравнением активности изотопа с активностью эталона. Активационный анализ незаменим и широко применяется для одновременного определения нескольких примесей, присутствующих в анализируемом веществе. Чувствительность метода зависит от интенсивности потока бомбардирующих частиц и сечения активации определяемого элемента. Поэтому очень высокая чувствительность достигается при бомбардировке нейтронами, получаемыми в ядерных реакторах с высокими плотностями потока. Обычные Ra-Be-источники с малой плотностью нейтронного излучения снижают чувствительность и могут применяться для определения элементов, обладающих большим сечением захвата нейтронов, например, некоторых редкоземельных элементов, платиновых металлов и др.

Средняя чувствительность активационного анализа порядка $10^{-12}\%$. Есть указания, что чувствительность активационного анализа можно довести при определенных условиях до 10^{-17} г, а в рекордных случаях до 10^{-20} г, т. е. порядка нескольких десятков атомов примеси. Исключительно высокая чувствительность обеспечивается при работе с наиболее короткоживущими радиоактивными изотопами.

При активации анализируемого образца возникают радиоизотопы как основного вещества, так и примесей. Для их идентификации применяются на практике радиохимический и спектрометрический варианты активационного анализа. При радиохимическом способе образец после облучения растворяют в соответствующем растворителе, затем выделяют на носителе и радиохимически очищают каждый определяемый элемент. Степень очистки выделенного изотопа контроли-

руют по кривым радиоактивного распада или другими методами.

При спектрометрическом варианте радиоактивационного анализа после облучения исследуют γ -спектр излучения образца и сравнивают его со спектрами эталонов, облучавшихся при одинаковых условиях с образцом. Спектрометрический вариант дает возможность определять микропримеси без предварительной радиохимической обработки. Кроме того, при исследовании γ -спектра обнаруживаются изотопы, которые при радиохимическом способе могут быть пропущены, если на них не производится анализ. Чувствительность спектрометрического варианта на 1—2 порядка ниже, чем при радиохимическом определении.

Недостатком активационного анализа является большая экспозиция облучения, которая длится в некоторых случаях несколько дней, что затрудняет повседневный контроль производства. Нередко анализ бывает неточным из-за одновременного активирования многих примесей, присутствующих в образце, в результате чего возникают радиоактивные изотопы с близкими периодами полураспада и энергиями излучения. Кроме того, в нейтронном активационном анализе иногда возникают изотопы соседнего элемента по периодической системе по отношению к определяемому элементу. При бомбардировке нейтронами кремния возникает фосфор, а при облучении германия — мышьяк. И если в германии нужно количественно определить мышьяк, то его содержание возрастает за счет нежелательной ядерной реакции. Количество образующегося таким образом элемента—примеси — необходимо учесть, сделав своеобразную поправку на холостой опыт, что снижает чувствительность метода.

Активационный анализ — перспективный метод количественного определения ультрамикропримесей благодаря исключительно высокой чувствительности и специфичности. Широкое внедрение метода лимитируется высокой стоимостью генераторов нейтронов, сложностью применяемой аппаратуры, а также необходимостью крупных затрат на мероприятия по технике безопасности.

Из других физических методов отметим электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), который позволяет решать задачи определения микропримесей, валентного состояния, межатомных взаимодействий и т. п.

В настоящее время перед аналитической химией полупроводников стоит еще целый ряд нерешенных задач. Необходимо решить проблему определения микропримесей газов в полупроводниках. Чувствительность количественного определения газов в твердых телах оценивается величинами порядка 10^{-3} — 10^{-4} %, что совершенно недостаточно. Актуальной проблемой является аналитическое определение нарушения стехиометрии в полупроводниковых соединениях. Концентрация сверхстехиометричных атомов определяется труднее, чем атомов посторонних примесей. Например, 10^{18} см⁻³ атомов цинка против формульного состава в окиси цинка нельзя определить существующими методами. Между тем свойства полупроводниковых соединений в первую очередь зависят от степени отклонения от стехиометрического состава.

§ 1. Химическая классификация полупроводников. Химическая классификация полупроводников основана на Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Прежде всего различают элементарные полупроводники, т. е. полупроводниковые простые вещества. В первых двух группах Периодической системы Д. И. Менделеева отсутствуют элементарные полупроводники. Из элементов третьей группы полупроводником является бор. Это понятно, если учесть аналогию между химией бора и кремния — типичного элементарного полупроводника.

Из элементов IV группы, помимо кремния, к типичным полупроводникам относится германий. Углерод, его аллотропические видоизменения — алмаз и графит — также проявляют полупроводниковые свойства, хотя первый стоит ближе к изоляторам, а второй — к металлам. Электрофизические свойства третьей полиморфной модификации углерода — карбина — еще не изучены из-за очень малых размеров кристаллов. Из двух модификаций олова белое олово — металл, а серое олово — полупроводник. Свинец — только металл. Среди элементов V—VII групп полупроводниковые свойства проявляют некоторые модификации фосфора, мышьяка и сурьмы, а также сера, селен, теллур.

Среди сложных полупроводниковых фаз первое место занимают двойные полупроводниковые соединения. Они классифицируются на $A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^V$, $A^{III}B^V$, $A_2^{III}B_3^{VI}$ и т. д. В этих формулах верхние индексы означают номер группы периодической системы, а нижние — соответствующее число атомов в соединении. Главное внимание уделено описанию двойных полупроводниковых соединений. Это в основном соединения $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, интерметаллические полупроводники и др.

Сложные полупроводниковые фазы включают тройные и более сложные соединения, содержащие в своем составе три и большее число компонентов. К ним, например, относятся полупроводники группы $A^I B^{III} C_2^{IV}$ и $A_2^I B^{III} C_4^{IV} D_4^{VI}$ и др. К сложным полупроводникам также относят твердые растворы из элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений, обладающие полупроводниковыми свойствами.

Рассмотрение элементарных полупроводников начнем с полупроводящих веществ IV группы Периодической системы, так как предста-

вителями этой группы являются практически самые важные полупроводники — кремний и германий.

§ 2. Получение и очистка германия. В 1871 г. Д. И. Менделеев предсказал свойства еще не открытого элемента IV группы Периодической системы, названного им экасилицием. В 1886 г. Винклер, анализируя минерал аргиродит, установил его состав (%): серебро 74,72; сера 17,13; окись железа (II) 0,66; окись цинка 0,22; ртуть 0,31, итого 93,04%. Такая большая разница, почти в 7%, не могла быть объяснена ошибками химического анализа. Более тщательные исследования привели к открытию нового химического элемента, свойства которого совпали со свойствами экасилиция, предсказанного Менделеевым.

Вновь открытый элемент в честь своей родины Винклер назвал германием. Открытие германия явилось триумфом Периодического закона и Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Но Менделеев не мог предвидеть того громадного интереса, который вызвал этот элемент спустя три четверти века после его предсказания. В 1945 г. впервые был создан германиевый диод с высоким обратным напряжением, а через три года — транзистор из германия. Этому предшествовала огромная работа по изучению свойств этого элемента, и в настоящее время германий является одним из самых хорошо изученных химических элементов. Особенно подробно изучены электрофизические свойства германия в зависимости от способа получения, термообработки, наличия примесей и т. п.

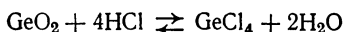
Содержание германия в земной коре составляет около $7 \cdot 10^{-4}$ вес. %. Это значит, что земная кора содержит германия столько, сколько бериллия и мышьяка, в два раза больше бора и молибдена, в четыре раза больше брома, в десять раз больше кадмия, селена, серебра, в 100 раз больше ртути и теллура, в 1000 раз больше золота и платины и т. д. Таким образом, общее содержание германия в земной коре не так мало. Но германий чрезвычайно рассеянный элемент, не образующий сколько-нибудь заметного скопления. Известно несколько собственных минералов германия: аргиродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ (Ag_8GeS_6), германит Cu_3GeS_4 и канфильдит $\text{Ag}_8(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_6$. Последний представляет собой твердые растворы замещения части атомов германия в аргиродите на атомы олова. Кроме того, в 1958 г. был открыт минерал штоттит $\text{FeGe}(\text{OH})_6$, который, вероятно, представляет собой продукт гидролиза и окисления германита, где часть атомов германия замещена на атомы Fe. Наконец, известен плюмбогерманит $(\text{PbGe})_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в гексагональной сингонии. С химической точки зрения этот минерал является основным сульфатом германия (II), в котором часть атомов Ge замещается на атомы свинца.

Указанные минералы германия встречаются очень редко (например, германит только в юго-западной Африке), а потому не являются промышленными источниками получения германия. Но германий обнаружен во многих сульфидных рудах, преимущественно в сульфидах цинка и свинца. Поэтому германий концентрируется в ретортных остатках дистилляционного производства цинка, в пыли цинковых и медных заводов, а также в шламах сернокислотного производства.

В 30-х годах германий и галлий были обнаружены в каменном угле. В золе некоторых сортов углей содержание германия доходит до 1%, а зола колумбийского лигнита содержит его от 2 до 9%. При получении генераторного газа в процессе газификации каменного угля и сжигании кокса при ограниченном доступе воздуха германий и галлий в виде окислов оседают в пылеуловителях и дымоходах вместе с летучими компонентами золы. При этом более 60% германия уносится вместе с газами и осаждается в пылеуловителях и дымоходах. Кроме того, германий содержится в некоторых минеральных водах, надсмольной воде, смоляных отбросах и т. п.

В настоящее время основными источниками промышленного получения германия служат отходы цинкового производства и коксования каменных углей, улавливаемая пыль газовых заводов и генераторных установок, а также германиевые концентраты, получаемые из медно-свинцовоцинковых сульфидных руд. В некоторых странах германий извлекают из германита. Кроме того, значительную часть германия получают из так называемого вторичного сырья — продуктов очистки германия и отходов производства германиевых приборов. Так, в 1970 г. в капиталистических странах было произведено 120 т германия, а половина этого количества — из вторичного сырья.

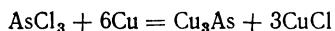
В промышленности германий выделяют из германийсодержащего сырья, переводя его в GeCl_4 , который в дальнейшем подвергают глубокой очистке. Тетрахлорид германия чаще всего получают действием на германиевый концентрат (GeO_2) бн. соляной кислотой в присутствии газообразного хлора, чтобы избежать образования низших хлоридов германия. Процесс образования GeCl_4 протекает по обратимой реакции



Для предотвращения гидролиза GeCl_4 применяют концентрированную соляную кислоту.

Наиболее распространенный метод очистки тетрахлорида германия — фракционная перегонка в ректификационных колонках. Главной примесью в GeCl_4 является AsCl_3 . Несмотря на значительное различие в температурах кипения указанных хлоридов (температура кипения GeCl_4 83,1°C и температура кипения AsCl_3 130,4°C), полное их разделение представляет собой трудную задачу. В зависимости от чистоты исходного GeCl_4 и эффективности применяемых колонок ректификация проводится определенное число раз. Наиболее чистая фракция — средняя.

Для более глубокой очистки тетрахлорида германия от мышьяка перегонку можно проводить в присутствии металлической меди (в виде стружек), которой наполняют ректификационную колонку. При этом трихлорид мышьяка взаимодействует с медью по уравнению реакции

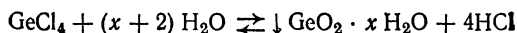


в то время как GeCl_4 не реагирует с медью. Еще более эффективен экстракционный метод разделения хлорида германия и мышьяка в

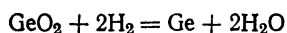
присутствии окислителей (обычно хлора) для перевода мышьяка в As^{5+} .

Чистый тетрахлорид германия представляет собой прозрачную легкоподвижную жидкость со специфическим запахом. На воздухе он гидролизует парами воды.

Следующий этап получения германия основан именно на гидролизе $GeCl_4$ водой:



Гидролиз проводят при интенсивном перемешивании реакционной смеси в присутствии чистейшего аммиака для связывания образующегося HCl . Полученный осадок фильтруют, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, и сушат при $170\text{--}200^\circ C$. Получается белый порошок двуокиси германия. Далее GeO_2 восстанавливают водородом по уравнению реакции



Восстановление проводят в графитовых контейнерах в трубчатых печах при пропускании сильного тока очищенного водорода. Температура реакционной зоны $675^\circ C$ обеспечивает почти оптимальную скорость реакции восстановления. Следует обращать особое внимание на температуру процесса, чтобы она не превышала $675^\circ C$, особенно в начале восстановления. При более высокой температуре промежуточный продукт восстановления моноокись GeO легко сублимируется, а затем конденсируется на холодных местах трубы и не восстанавливается до элементарного германия.

В результате восстановления получается темно-серый порошок германия. Для получения слитка порошкообразный германий переплавляют, предварительно вытеснив из системы водород чистым и сухим азотом. Затем постепенно температуру печи поднимают до $1000\text{--}1100^\circ C$, а после расплавления температуру медленно снижают. Замена водорода перед плавлением на азот или инертный газ необходима потому, что расплавленный германий абсорбирует водород, в результате чего получается пористый материал.

Чистейший германий можно также получить путем образования субхлоридов с последующим их диспропорционированием. По этому способу при высокой температуре образуются низшие хлориды, которые при понижении температуры в соответствующих частях реакционного пространства диссоциируют на элемент и высшие хлориды. Одновременно происходит очистка выделяемого вещества. Также чистый элементарный германий можно получить восстановлением тетрахлорида водородом, термическим разложением GeI_4 и GeH_4 .

Полученный тем или иным способом поликристаллический германий дальше поступает на выращивание монокристалла и окончательную очистку. При этом чаще других применяется зонная плавка.

§ 3. Физические и химические свойства германия. Чистый германий обладает металлическим блеском, довольно тверд. Отличается он большой хрупкостью: при легком ударе молотком рассыпается на куски.

Германий расположен в IV группе Периодической системы Д. И. Менделеева и является первым представителем элементов подгруппы германия. В нормальном состоянии атом германия имеет два холостых $4p$ -электрона. В процессе возбуждения распариваются $4s^2$ -электроны с переходом одного из них на свободную $4p$ -орбиталь. В результате возбужденный атом германия имеет четыре холостых электрона. Поэтому германий в своих соединениях проявляет валентность 2 и 4. Кроме того, известны производные германия, в которых он проявляет менее устойчивые степени окисления $+3$ и $+1$.

Кристаллизуется германий в структуре алмаза, в элементарной ячейке которого имеется восемь атомов (рис. 39). Атомы германия, находящиеся в вершинах куба, принадлежат данной элементарной ячейке на $1/8$. Учитывая, что таких вершин 8, имеем $8 \cdot 1/8 = 1$, т. е. собственностью одной ячейки является 1 атом германия. Кроме того, в центре каждой из 6 граней куба имеется по одному атому, который только наполовину принадлежит данной ячейке: $6 \cdot 1/2 = 3$. Четы-

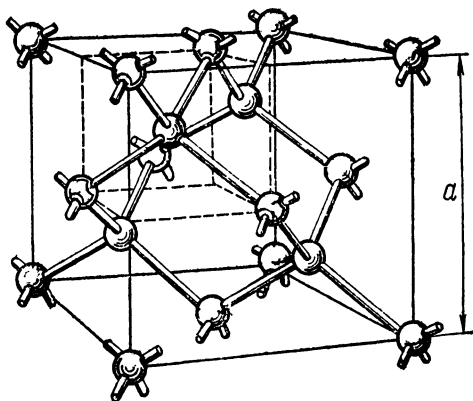
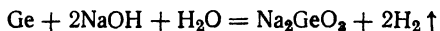


Рис. 39. Элементарная ячейка германия

ре атома германия расположены в центрах малых кубов (октантов) из восьми, чередующихся с пустыми. В итоге 8 атомов германия в элементарной ячейке складываются из 1 (в вершинах) $+3$ (в центрах граней) $+4$ (в малых октантах). Каждый атом окружен четырьмя другими атомами и образует четыре sp^3 -гибридизированные ковалентные связи. Таким образом, координационное число равно четырем.

В атмосфере сухого воздуха германий не изменяется внешне, хотя покрывается тонким слоем окислов. Толщина окисной пленки на монокристаллах составляет около 20 \AA . Во влажном воздухе германий постепенно тускнеет, особенно поликристаллический. Германий начинает заметно окисляться при 500°C .

В ряду напряжений германий расположен после водорода — между медью и серебром. Он не взаимодействует с водой и не растворяется в разбавленной и концентрированной соляной кислоте. Горячая концентрированная серная кислота медленно растворяет его с выделением SO_2 и образованием $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$. Подобно олову в азотной кислоте он образует осадок двуокиси германия неопределенного состава $x\text{GeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Хорошо растворяется германий в царской водке и смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Лучшим растворителем для германия является щелочной раствор перекиси водорода. Растворение германия в концентрированных щелочах протекает по уравнению



Расплавленные едкие щелочи также быстро растворяют германий с образованием германатов щелочных металлов, гидролизующихся водой.

Твердый германий не растворяет водорода и химически с ним не взаимодействует. Для двухвалентного германия водородные соединения не получены, а гидриды четырехвалентного германия плохо изучены. При действии кислот на германиды металлов (например, Mg_2Ge) выделяются германоводороды. Моногерман GeH_4 представляет собой бесцветный газ с температурой кипения — $88,9^\circ C$, а дигерман и тригерман при комнатной температуре жидкости. В химическом отношении германоводороды менее устойчивы, чем кремневодороды.

Для германия более характерными являются кислородные соединения. Здесь ярче проявляются оба главных валентных состояния германия, причем производные двухвалентного германия менее устойчивы.

Двуокись германия GeO_2 образуется при сильном прокаливании германия на воздухе, а также при прокаливании сульфидов. Она также может быть получена растворением элементарного германия в 3%-ной перекиси водорода в платиновом тигле с последующим выпариванием раствора и прокаливанием остатка. GeO_2 существует в двух полиморфных модификациях. Тетрагональная модификация $\alpha\text{-}GeO_2$ при $1033^\circ C$ превращается в гексагональную $\beta\text{-}GeO_2$. Подобно элементарному германию двуокись его не токсична. Плавится GeO_2 при $1115^\circ C$ с образованием прозрачного, как стекло, расплава.

Двуокись германия заметно растворяется в воде, давая германиевую кислоту H_2GeO_3 , не выделенную в свободном состоянии. Водные растворы GeO_2 хорошо проводят электрический ток. Двуокись трудно растворяется в кислотах, но очень легко переводится в раствор щелочами с образованием солей германиевой кислоты — германатов. При действии перекиси водорода на концентрированные растворы германатов получают соли надгерманиевых кислот, образующие кристаллогидраты (например, $Na_2GeO_5 \cdot 4H_2O$).

Моноокись германия GeO образуется при прокаливании германия с ограниченным доступом воздуха или как промежуточный продукт при восстановлении двуокиси. GeO — темный порошок, легко возгоняющийся выше $700^\circ C$. Он хорошо растворяется в кислотах с образованием солей двухвалентного германия. Все его производные — сильные восстановители.

При нагревании германий непосредственно взаимодействует (около $250^\circ C$) с галогенами, образуя GeX_4 . Из всех галогенидов наибольшее практическое значение имеет $GeCl_4$, который представляет собой главный промежуточный продукт при получении полупроводникового германия. Это соединение служит исходным веществом для всех способов получения чистейшего германия. В связи с получением чистейшего германия методом транспортных реакций возрастает роль GeI_4 . Тетраиодид германия представляет собой вещество желтого цвета, плавящееся при $146^\circ C$ (температура кипения $375^\circ C$). Галогениды германия (II) мало изучены. Все они неустойчивы по отношению к воде и при нагревании подвергаются реакциям диспропорционирования.

Белый осадок дисульфида GeS_2 можно выделить из сильноокислых растворов солей четырехвалентного германия пропусканием интенсивного тока сероводорода. Сухой способ синтеза основан на пропускании сероводорода при красном калении над GeO_2 . Дисульфид слабо растворяется в воде и гидролитически разлагается ею. Кристаллический GeS_2 образует белые чешуйки с перламутровым блеском. Его температура плавления 825°C . Расплав застывает в янтарно-желтую прозрачную массу. Он обнаруживает полупроводниковые свойства.

Известен моносulfид германия GeS в аморфном и кристаллическом состояниях. Кристаллический моносulfид имеет темно-серый цвет и плавится при 615°C . Получены также селениды и теллуриды германия. Все халькогениды германия (сульфиды, селениды и теллуриды) проявляют полупроводниковые свойства.

Описаны соединения германия с азотом. Нитрид германия (II) Ge_3N_2 — темно-коричневые кристаллы, легко подвергающиеся гидролизу. Его термический распад на элементы начинается при 500°C . Более устойчив Ge_3N_4 , который образуется при действии аммиака на элементарный германий при 750°C . Вода, щелочи и разбавленные кислоты на него не действуют, а распад на элементы начинается выше 1000°C . Известен также монофосфид германия GeP .

§ 4. Металлохимические свойства. Отношение германия и кремния к металлам во многом аналогично, а потому некоторые их металлохимические свойства рассмотрим одновременно.

И германий и кремний не образуют твердых растворов внедрения, в которых они являлись бы внедряющимися элементами в металлах-растворителях. Оба элемента образуют большое число соединений с металлами — германидов и силицидов. Большая часть германидов и силицидов характеризуется преимущественной металлической связью. В то же время некоторые силициды металлов проявляют полупроводниковые свойства.

При образовании твердых растворов замещения с металлами последние, как правило, значительно лучше растворяют германий и кремний. Это объясняется тем, что металлы с их ненаправленными и ненасыщенными связями являются хорошими растворителями других элементов. Германий и кремний, характеризующиеся пространственно направленными тетраэдрическими ковалентными связями, — плохие растворители металлов. Оба элемента ни с одним металлом не дают непрерывных твердых растворов. Лишь только между собой германий и кремний образуют непрерывные твердые растворы.

Для полупроводниковой техники представляют наибольший интерес твердые растворы замещения на основе германия и кремния*. С этой точки зрения большинство легирующих компонентов в германии и кремнии имеют так называемую обратную растворимость или ретроградный солидус (рис. 40). При ретроградном солидусе концентрация второго компонента в твердом растворе достигает максимума при температурах ниже температуры плавления растворителя. Поэтому равновесный твердый раствор состава x_B^s в температурном интер-

* Они являются «рабочим веществом» p — n -переходов.

вале между t_1 и t_2 становится неравновесным (пересыщенным) за пределами указанных температур. В результате происходит распад твердого раствора с выделением второй фазы.

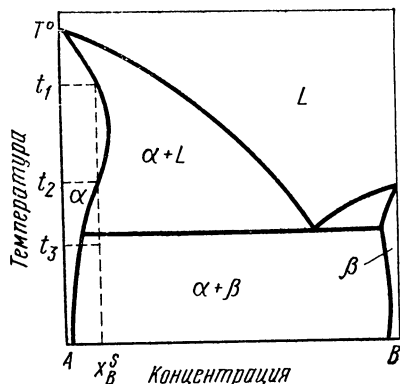


Рис. 40. Диаграмма состояния эвтектического типа с ретроградным солидусом

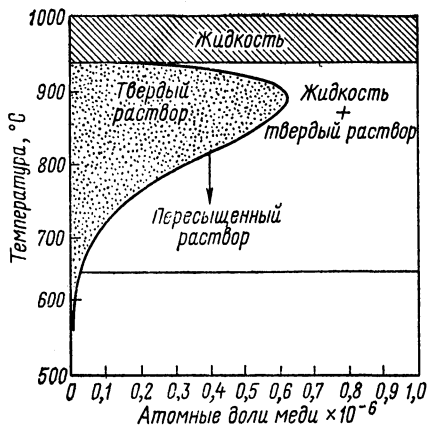


Рис. 41. Микродиаграмма состояния системы германий — медь

На рис. 41 приведена микродиаграмма состояния системы Ge—Cu со стороны германия. Анализ подобных диаграмм позволяет сравнивать растворимость различных металлов в германии и кремнии. В табл. 7 приведена растворимость различных металлов в германии и кремнии при некоторых выбранных температурах.

ТАБЛИЦА 7

Растворимость некоторых металлов в германии и кремнии при различных температурах

| Металл | Растворимость металлов, атом·см ⁻³ | | | |
|--------|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| | в германии | | в кремнии | |
| | 550°C | 850°C | 950°C | 1230°C |
| Al | $5,0 \cdot 10^{20}$ | $4,0 \cdot 10^{20}$ | $5,0 \cdot 10^{20}$ | $3,2 \cdot 10^{20}$ |
| Ga | $5,1 \cdot 10^{20}$ | $4,2 \cdot 10^{20}$ | $2,1 \cdot 10^{19}$ | $4,0 \cdot 10^{19}$ |
| Sn | $3,6 \cdot 10^{20}$ | $2,0 \cdot 10^{20}$ | $3,8 \cdot 10^{19}$ | $6,2 \cdot 10^{19}$ |
| As | — | $6,8 \cdot 10^{19}$ | — | $1,8 \cdot 10^{21}$ |
| Sb | $4,1 \cdot 10^{18}$ | $1,4 \cdot 10^{19}$ | $3,0 \cdot 10^{19}$ | $6,2 \cdot 10^{19}$ |
| Cu | — | $3,2 \cdot 10^{16}$ | $1,8 \cdot 10^{17}$ | $1,4 \cdot 10^{18}$ |
| Au | — | $7,0 \cdot 10^{15}$ | $6,0 \cdot 10^{15}$ | $1,0 \cdot 10^{17}$ |
| Zn | $1,2 \cdot 10^{18}$ | $2,3 \cdot 10^{18}$ | $2,2 \cdot 10^{15}$ | $4,3 \cdot 10^{16}$ |
| Fe | — | $1,5 \cdot 10^{15}$ | $3,8 \cdot 10^{15}$ | $2,5 \cdot 10^{16}$ |
| Co | — | — | — | $1,5 \cdot 10^{16}$ |
| Cr | — | — | — | $1,0 \cdot 10^{15}$ |

Как и следовало ожидать, в германии и кремнии (*sp*-элементах) лучше других растворяются *sp*-металлы: Al, Ga, Sn, As, Sb и др. Хуже других растворяются типические переходные металлы типа желе-

за, кобальта и хрома. Медь, цинк и золото, являющиеся промежуточными от переходных к простым металлам, по растворимости занимают также промежуточное положение. Такая же металлохимическая закономерность наблюдается и в отношении максимальной растворимости металлов при различных температурах. Этот факт еще раз свидетельствует о решающей роли физико-химических свойств компонентов при образовании твердых растворов замещения. А физико-химические свойства зависят от положения элементов в Периодической системе, которое в свою очередь определяется структурой и заселенностью орбиталей.

§ 5. Некоторые электрофизические свойства германия. Валентная зона в германии представляет собой результат наложения трех различных зон. Для валентной зоны максимум энергии находится в центре зоны Бриллюэна (рис. 42), когда $\vec{k}_0 = 0$ для всех трех полос. При этом в то-

где k_0 — все три зоны смыкаются так, что энергия в центре зоны Бриллюэна оказывается вырожденной. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что вырождение частично снимается — третья зона опущена на $E_{SO} = 0,28$ эв. Таким образом, приходим к существованию в германии нескольких сортов дырок: 1) легкие $m_d^* = 0,04$; 2) тяжелые $m_t^* = 0,34$ m . Средние дырки экспериментально не обнаруживаются.

В состоянии теплового равновесия, согласно закону действия масс,

$$np = n_0^2,$$

где n_0 для данного полупроводника зависит от температуры [см. уравнение (I.41)];

$$n_0 = \frac{2 (2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}. \quad (1.41a)$$

Для чистого германия с собственной проводимостью

$$np = 3,10 \cdot 10^{22} \cdot T^3 e^{-\frac{0,785}{kT}} = n_0^2, \quad (\text{III.1})$$

что дает при 300° К $n_0 = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Такой германий имеет удельное сопротивление 47 ом·см, т. е. на много порядков выше, чем метал-

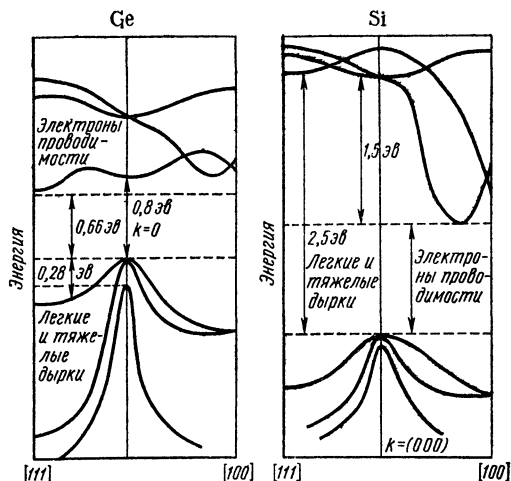


Рис. 42. Зонная структура энергетического спектра электронов германия и кремния

лы. Концентрация носителей $2,5 \cdot 10^{13}$ отвечает чистоте германия 99,99999999% и такие образцы уже при комнатной температуре обла- дают собственной проводимостью, т. е. остающиеся в них примеси не влияют на их электрофизические свойства.

При сравнении выражений (I.41) и (III.1) видно, что ширина за- прещенной зоны у германия при абсолютном нуле 0,785 эв. Она умень- шается с ростом температуры:

$$\Delta E = 0,785 - 3,5 \cdot 10^{-4} T \text{ [эв]}.$$

Температурная зависимость подвижности носителей в совершен- ных монокристаллах германия выражается формулами:

$$U_n = 4,90 \cdot 10^7 T^{-1,66} \text{ [см}^2/\text{в} \cdot \text{сек]}$$

и

$$U_p = 1,05 \cdot 10^9 T^{-2,33} \text{ [см}^2/\text{в} \cdot \text{сек]}.$$

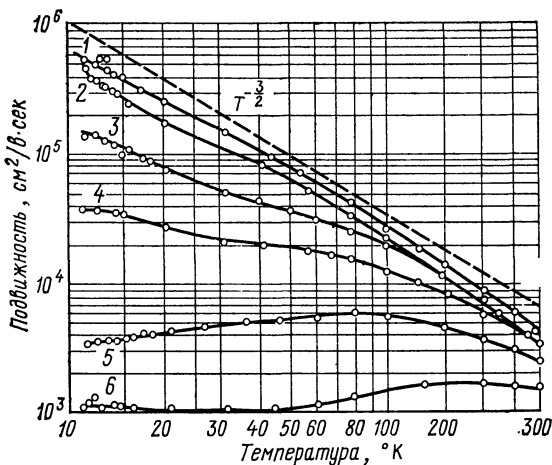


Рис. 43. Зависимость подвижности электронов в образцах германия, легированных мышьяком, от температуры

Таким образом, в германии изменение подвижности электронов в отличие от дырок почти точно следует закону $T^{-3/2}$. Зависимость подвижности от температуры различных образцов германия, легированного мышьяком, приведена на рис. 43. Теоретическая кривая соответствует закону $T^{-3/2}$. Степень отклонения от этой зависимости определяется чистотой образцов. Кривая 1 соответствует наиболее чистому германию с удельным сопротивлением около 40 ом·см. В противоположность ему кривая 6 соответствует образцу, содержащему наибольшее количество примесей и имеющему удельное сопротивление при 20° С 0,005 ом·см. В таких образцах подвижность растет с увеличением температуры, что характерно для рассеяния на примесных центрах. Кривые 2—5 относятся к образцам промежуточной чистоты.

При комнатной температуре холловские подвижности электронов и дырок в германии с содержанием примесей $10^{-8}\%$ составляют $U_n = 3900 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ и $U_p = 1900 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

На рис. 44 показана зависимость удельной проводимости от температуры тех же образцов германия, что и на рис. 43. Собственная проводимость в функции от $1/T$ представлена на рис. 44 пунктирной прямой. Для наименее чистого образца (кривая 6) проводимость почти не изменяется с температурой. Для остальных образцов характерны участки, где вплоть до наступления собственной проводимости с увеличением температуры электропроводность падает. Чем чище германий, тем при более низкой температуре начинается металлический ход проводимости. В более чистых образцах раньше наступает истощение примесными носителями и, начиная с этого момента, концентрация носителей тока становится постоянной. Тогда изменение электропроводности определяется лишь температурной зависимостью подвижности носителей.

В германий можно ввести большое число различного рода примесей, энергетические уровни которых расположены в запретной зоне. Эти примесные уровни могут быть донорными или акцепторными в зависимости от их химической природы. Расположение примесных уровней можно определить по температурной зависимости электропроводности, а также по измерениям оптического поглощения или спектрального распределения фотопроводимости.

Энергия активации примесей атомов III и V групп Периодической системы в германии составляет примерно $0,01 \text{ эв}$. Действие этих примесей удовлетворительно согласуется с водородоподобной моделью примесных центров. Согласно этой модели ионизированный примесный центр связан с зарядом противоположного знака кулоновскими силами. Тогда энергия ионизации примеси будет равна

$$E_{\text{пр}} = \frac{13,6}{\epsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m_0},$$

где $13,6 \text{ эв}$ — энергия ионизации атома водорода; ϵ — диэлектрическая постоянная (для германия $15,9$). В виду малой энергии активации элементов III и V групп они сильно влияют на электрические свойства германия даже при невысокой температуре.

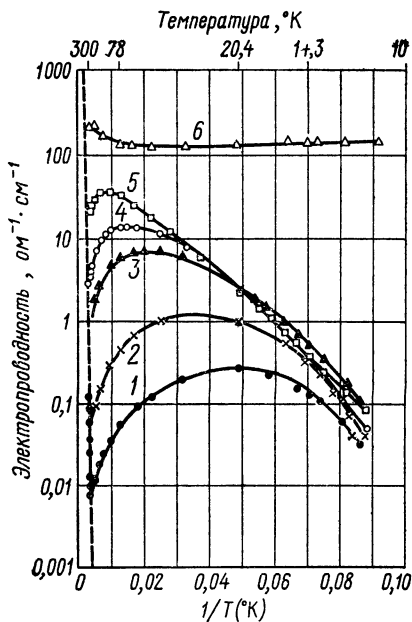


Рис. 44. Температурный ход электропроводности германия с примесями мышьяка

Характер расположения примесных уровней в запретной зоне зависит от положения этих атомов в Периодической системе. Так, элементы III группы являются одиночными акцепторами, примесные уровни которых лежат близко к валентной зоне. Переходные металлы с дефектной d -орбиталью, имеющие на внешней оболочке два s -электрона в основном состоянии, проявляют себя как двойные акцепторные центры. Атомы с заполненной d -оболочкой, имеющие внешнюю электронную конфигурацию s^1 , действуют как тройные акцепторы (например, Cu и Au).

Локализованные энергетические состояния в запрещенной зоне могут появиться не только от присутствия примесей чужеродных атомов в германии, но и в результате нарушения идеальности решетки. К ним относятся вакантные узлы и атомы германия в междоузлиях, различного типа дислокации, поверхностные состояния и т. п. Все они, как правило, создают дополнительные акцепторные уровни.

При изучении природы примесных центров подразумевалась небольшая концентрация примесей. Действительно, для большинства примесей ширина примесного уровня неизмеримо мала по сравнению с шириной запрещенной зоны германия. Это значит, что при малых концентрациях примесей исключается взаимодействие между ними и, следовательно, не происходит расщепления примесных уровней в зону. Однако при концентрации примесей более 10^{16} см^{-3} нельзя пренебрегать их химическим взаимодействием и надо учитывать примесные зоны, возникающие в результате расщепления примесных уровней. Если содержание примесей велико и примесная зона перекрывается с зоной проводимости германия, то последний превращается в металл. В таком германии из-за высокой концентрации носителей тока электронный газ вырожден, проводимость в примесной области падает с ростом температуры. Такой полуметалл можно снова превратить в полупроводник путем очистки.

Для химии полупроводников определенный интерес представляет диффузия примесей в германии. Коэффициент диффузии равен

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad [\text{см}^2/\text{сек}], \quad (\text{III.2})$$

где E — энергия активации при диффузии. Для большинства примесных элементов в германии $E \cong 2,5 \text{ эв}$. Исключение составляет только медь, для которой $E \cong 0,2 \text{ эв}$.

Анализ экспериментального материала по диффузии примесей в германии показывает, что их можно разделить на быстро диффундирующие и медленно диффундирующие. Первые (медь, серебро, литий и др.) диффундируют по междоузлиям, а вторые (фосфор, цинк, галлий и др.) — по вакантным узлам решетки германия*. Кроме того, акцепторы диффундируют медленнее доноров, так как первые имеют больший объем.

* Некоторые элементы диффундируют и по узлам и междоузлиям одновременно и, следовательно, имеют два коэффициента диффузии.

Интересно поведение германия при термообработке. Если *n*-германий нагреть до определенной температуры, выдержать некоторое время, а потом быстро охладить (закалить), то он превращается в германий *p*-типа. Температура заковки растет с увеличением концентрации примесей и лежит в пределах 550—700° С. Это явление называется термической конверсией типа проводимости. При аналогичной термообработке *p*-образца германия его удельное сопротивление уменьшается за счет появления дополнительного количества носителей тока. В том и другом случае образуются термоакцепторы. Концентрация термоакцепторов зависит от температуры заковки экспоненциально, т. е.

$$P_T = Ae^{-\frac{\omega}{kT}}, \quad (III.3)$$

где *A* — некоторая постоянная; ω — энергия активации термоакцепторов.

Отжиг закаленного образца при температуре, ниже конверсионной, восстанавливает не только тип проводимости, но и величину электропроводности. В целом термоконверсия обусловлена и изменением соотношения растворимостей доноров и акцепторов с температурой.

§ 6. Получение и очистка кремния. Кремний как полупроводник открыт и использован раньше германия. Со времени создания германиевого транзистора (1948 г.) применение кремния приостановилось, так как германий получить в чистейшем виде гораздо проще, чем кремний. Однако с конца 50-х годов кремний становится ведущим полупроводниковым материалом благодаря открытию бестигельной зонной очистки кремния (1958 г.). В настоящее время кремний — самый главный полупроводниковый материал как для создания дискретных приборов, так и в области микроэлектроники.

Преимущество кремния перед германием заключается в большей ширине запрещенной зоны. Поэтому кремниевые приборы могут работать при более высоких температурах. Если рабочая температура германиевых приборов не превышает 60—80° С, то кремниевые диоды могут работать вплоть до 200° С. Кроме того, кремний и GaAs — наиболее подходящие материалы для изготовления фотоэлементов, предназначенных для непосредственного превращения солнечной энергии в электрическую. К.п.д. полупроводниковых фотоэлементов достигает 15—20%. В противоположность германию кремний — один из самых распространенных элементов. По распространенности кремний занимает второе место после кислорода. Земная кора более чем наполовину состоит из кремнезема SiO₂, который и служит основным сырьем для получения технического кремния. Последний получают восстановлением кремнезема углеродом (кокс) в шахтных электропечах при 1500—1750° С. Кроме того, в металлургии чаще всего кремний получают в виде сплава с железом (ферросилиция). Для этого в шихту, помимо кремнезема и угля, добавляют железную руду, в результате чего восстановленное железо и кремний образуют сплав. Состав ферросилиция определяется соотношением кремнезема и железной руды в исходной шихте.

Очистить технический кремний до полупроводниковой чистоты практически невозможно, так как содержание Si в нем 93—99%. Гораздо проще подвергнуть глубокой очистке соединения кремния: галогениды, силаны, галогеносиланы и т. д. Поэтому технический кремний химическим путем переводят в какое-нибудь его производное, например в SiCl_4 , SiHCl_3 или SiH_4 , которые и подвергают глубокой очистке.

Сначала промышленность полупроводниковых материалов в основном базировалась на реакции восстановления тетрахлорида кремния

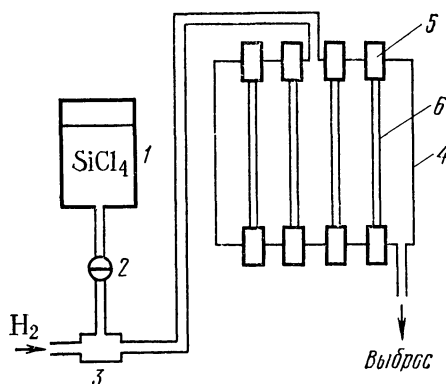
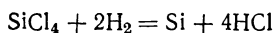


Рис. 45. Схема установки для восстановления кремния из тетрахлорида водородом:

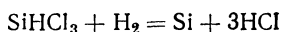
1 — бак с очищенным тетрахлоридом кремния;
2 — дозатор; 3 — испаритель-смеситель ($\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$); 4 — камера восстановления;
5 — тоководы; 6 — кремниевые стержни

1. Восстановление тетрахлорида водородом протекает по суммарному уравнению



при 1050—1100° С. Для полноты использования тетрахлорида и увеличения выхода кремния реакцию проводят при 50—60-кратном избытке водорода против стехиометрии. Восстановленный кремний осаждается на нагретых до 1050—1100° С стержнях из кремния (рис. 45). При восстановлении тетрахлорида водородом получается компактный кремний более высокой степени чистоты, чем при цинктермическом способе. Тетрахлорид кремния получают хлорированием технического кремния или высокопроцентного ферросилиция (до 90—96% Si) в стальной аппаратуре при 800—900° С. Технический тетрахлорид очищают ректификацией. Водород очищают пропусканием через платинированный асбест, силикагель и активированный уголь, охлаждаемый жидким азотом.

2. Восстановление трихлорсилана водородом может быть представлено уравнением реакции

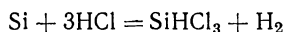


цинком (цинктермический способ). В меньшей степени использовалась реакция термического разложения тетраиодида кремния. Со временем сравнительно легко очищаемый водород вытеснил другие восстановители, а в качестве исходного вещества для термической диссоциации больше стали применять силан. Кроме того, в реакции восстановления водородом помимо тетрахлорида стал широко применяться трихлорсилан.

В настоящее время кремний-сырец получают тремя способами: 1) восстановлением тетрахлорида кремния водородом, 2) восстановлением трихлорсилана водородом, 3) термическим разложением силана.

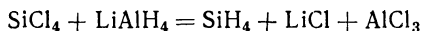
которая протекает при 1000—1100° С. Аппаратурное оформление реакции такое же, как и при восстановлении тетрахлорида (см. рис. 45). Как видно из уравнений реакций восстановления, трихлорсилановый метод требует меньшего расхода водорода и достигается при этом больший коэффициент использования газовой смеси. Практически восстановление проводят при 40—45-кратном избытке водорода против стехиометрии. Кроме того, скорость осаждения восстановленного кремния на стержнях гораздо выше, чем при восстановлении тетрахлорида.

Преимущество метода восстановления трихлорсилана заключается в том, что достигается более высокая чистота кремния, чем в методе с восстановлением тетрахлорида. Объясняется это более высокой чистотой исходного трихлорсилана, который получают действием сухого хлористого водорода на технический размолотый кремний при относительно низкой температуре 350—400° С по уравнению реакции

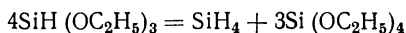


Поэтому технический трихлорсилан уже содержит меньше примесей по сравнению с тетрахлоридом, так как последний получают при значительно более высокой температуре. Очищают технический трихлорсилан также ректификацией. Существенный недостаток трихлорсилана — его взрывоопасность.

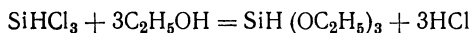
3. Реакция термического разложения моносилана* с достаточной скоростью протекает на нагретых до 600—700° С кремниевых стержнях. Исходный силан получают взаимодействием тетрахлорида кремния с алюмогидридом лития в эфирном растворе по уравнению реакции



Другим распространенным способом получения силана является разложение триэтоксисилана в присутствии металлического натрия:



Триэтоксисилан в свою очередь получают взаимодействием трихлорсилана со спиртом по реакции



Очищают силан сначала методом глубокого охлаждения, а затем низкотемпературной ректификацией. Главный недостаток способа термического разложения силана — его горючесть и взрывоопасность.

Чистота кремния-сырца, полученного тем или иным способом, недостаточна для выращивания легированных монокристаллов, используемых в полупроводниковом приборостроении. Поэтому для дальнейшей очистки кремния применяют вертикальную бестигельную зонную плавку, которую иногда называют методом плавающей зоны (рис. 46). Кремниевый стержень 1 помещают внутрь кварцевой трубы 3, в которой создается вакуум или атмосфера инертного газа. Образец кремния закрепляется между двумя штоками 2 и 4, которые вращаются для

* Моносилан обычно называют силаном.

контроля плавления зоны. Движение плавающей зоны 6 обеспечивается перемещением индуктора 5 снаружи кварцевой трубы. Выращивание легированных монокристаллов кремния с тем или иным типом проводимости, как правило, проводится методом вытягивания по Чохральскому. Для наращивания эпитаксиальных пленок кремния могут быть использованы все рассмотренные процессы получения кремния-сырца, а также обратимая реакция образования и разложения тетраиодида.

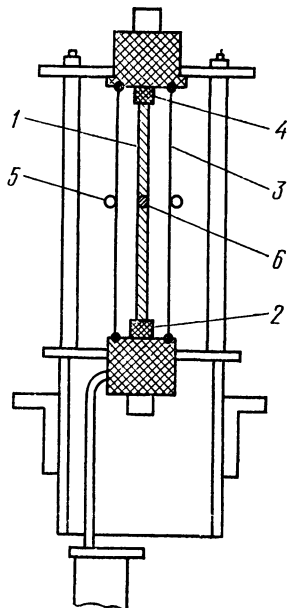


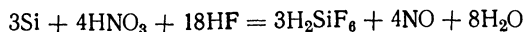
Рис. 46. Схема установки для бестигельной зонной плавки кремния

§ 7. Физические и химические свойства кремния. Чистый кремний темнее германия, хотя полированные образцы имеют блеск стали. Подобно германию кремний обладает значительной хрупкостью. Основные физические свойства кремния приведены в табл. 8.

Будучи одним из двух типических элементов IV группы Периодической системы, кремний преимущественно проявляет степень окисления +4. В то же время двухвалентное состояние для него не исключается, что объясняется электронной структурой кремния. В нормальном состоянии у него два холостых электрона. При возбуждении атома кремния происходит распаривание $3s^2$ -электронов с последующей sp^3 -гибридизацией. Однако энергия возбуждения четырехвалентного состояния кремния больше, чем германия.

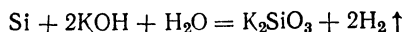
Кремний аналогично германию кристаллизуется в кубической решетке (структурный тип алмаза) с восемью атомами в элементарной ячейке. Постоянная решетки и минимальное расстояние между соседними атомами в кремнии меньше, чем в германии. Поэтому при образовании тетраэдрических ковалентных связей кремния перекрытие электронных облаков происходит сильнее. Ковалентная связь в кремнии более прочна по сравнению с германием, чем и обусловлена более высокая температура плавления и большая ширина запрещенной зоны кремния.

Кристаллический кремний представляет собой инертное вещество. Большую реакционную способность проявляет аморфный кремний. Для кремния характерно проявление большого сродства к фтору и кислороду, что в значительной мере определяет химию кремния. В кислотах кремний не растворим, даже в плавиковой кислоте. Хорошо растворяется кремний в смеси $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ по суммарному уравнению реакции:



Менее интенсивно он растворяется в азотной кислоте с добавками перекиси водорода и брома. В противоположность кислотам щелочи (раз-

бавленные и концентрированные растворы) легко растворяют кремний

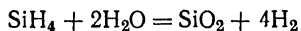


Присутствие перекиси водорода ускоряет процесс растворения кремния в щелочах.

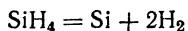
Для травления кремния можно применять щелочные и кислые травители. Макродефекты на монокристаллах легко выявляются травлением в кипящем водном растворе КОН или NaOH. Однако щелочные травители действуют сильнее, но труднее смываются. В связи с этим для химической полировки поверхности кремния, выявления дислокационных ямок травления и т. п. применяют кислые травители на основе смеси азотной и плавиковой кислот*.

Водород химически не взаимодействует с кремнием. Водородные соединения кремния — кремневодороды, или силаны, — можно получать действием соляной кислоты на силицид магния. Процесс разложения Mg_2Si кислотой протекает сложно: наряду с моносиланом SiH_4 выделяются водород и полисиланы вплоть до Si_6H_{14} . По своему строению и физическим свойствам силаны похожи на углеводороды гомологического ряда метана. Однако по химическим свойствам силаны резко отличаются от углеводородов жирного ряда. В противоположность последним силаны малоустойчивы, следовательно, реакционноспособны. Они легко окисляются на воздухе и тем лучше, чем больше их молекулярный вес. Все силаны имеют специфический запах и отличаются сильной ядовитостью.

Моносилан SiH_4 представляет собой бесцветный газ, вполне устойчивый в отсутствие воздуха. С воздухом образует взрывчатую смесь. Затвердевает при -185°C и кипит при $-111,9^\circ\text{C}$. Гидролизуетс водой по уравнению реакции



По сравнению с другими кремневодородами моносилан обладает наибольшей термической стойкостью, но при нагревании выше 400°C начинает разлагаться на кремний и водород:



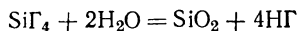
Эта реакция лежит в основе силанового метода получения чистейшего кремния.

Аналогично углеводородам силаны взаимодействуют с галогенами, последовательно замещая атомы водорода. В ряду замещенных силанов интерес представляет трихлорсилан или силикохлороформ SiHCl_3 , восстановлением которого получают чистый кремний. Трихлорсилан представляет собой прозрачную, легкоподвижную и горючую жидкость с удельным весом $1,35 \text{ г/см}^3$. Она очень летуча (температура кипения 32°C), сильно дымит на воздухе в результате гидролиза.

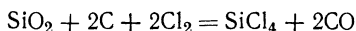
Галогидпроизводные кремния отвечают общей формуле SiF_4 и могут быть получены прямым синтезом из элементов. При этом фтор реаги-

* Специальные травители для кремния приведены в главе IX.

рует уже на холоду, а остальные галогены — при нагревании. Все они гидролизуются водой по обобщенному уравнению



Тетрахлорид кремния образуется непосредственно из элементов или действием хлора на нагретую смесь кремнезема и угля:

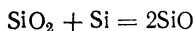


Он представляет собой прозрачную, бесцветную жидкость, сильно дымящую на воздухе. SiCl_4 плавится при -69 и кипит при $57,2^\circ\text{C}$, смешивается с эфиром, хлороформом, бензолом и бензином. Он является главным промежуточным продуктом при получении чистого кремния.

Бромид кремния SiBr_4 получается аналогично тетрахлориду. SiBr_4 — бесцветная жидкость, дымящая на воздухе, с температурой кипения 154°C .

Тетраиодид кремния SiI_4 — промежуточный продукт получения чистейшего кремния* иодидным способом — может быть синтезирован из элементов. Хорошо протекает реакция образования SiI_4 , если в качестве транспортирующего газа (для переноса паров иода) применять чистый и сухой CO_2 . Бесцветные кристаллы тетраиодида плавятся при $120,5^\circ\text{C}$. Температура кипения 290°C . Он хорошо растворяется в сероуглероде. При нагревании пары тетраиодида легко воспламеняются, сгорая на воздухе красным пламенем.

Аналогично углероду и германию кремний с кислородом образует два кислородных соединения: SiO и SiO_2 . Окись кремния SiO в природе не встречается, может быть получена восстановлением двуокиси при 1350°C :

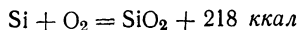


Моноокись также образуется при восстановлении кремнезема углеродом при 1500°C по уравнению реакции



SiO — порошок темно-желтого цвета с удельным весом $2,16 \text{ г/см}^3$. При нагревании до 1700°C монооксид кремния количественно возгоняется, а при более высоких температурах диспропорционирует на кремний и диоксид. Даже при светло-красном калении не проводит электрического тока. Под техническим названием «монокс» применяется как изоляционный материал. SiO взаимодействует с растворами щелочей, при этом выделяется водород и образуется силикат.

Одним из важнейших химических соединений кремния является его двуокись. Образование SiO_2 сопровождается выделением большого количества тепла:



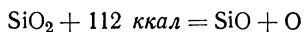
* В настоящее время этот метод используется в основном для эпитаксиального наращивания кремния.

а потому диоксид кремния весьма устойчив. Большим сродством кремния к кислороду объясняется и тот факт, что при нормальных условиях поверхность кремния всегда покрыта тонкой пленкой двуокиси ($\sim 30 \text{ \AA}$).

Двуокись кремния* — наиболее распространенное химическое соединение: земная кора более чем наполовину состоит из SiO_2 . Диоксид кремния существует в трех кристаллических модификациях, термодинамически устойчивых в определенных температурных интервалах: кварц, тридимит и кристобалит. В последнее время описаны волокнистая форма двуокиси кремния и очень плотный кремнезем с удельным весом $3,01 \text{ г/см}^3$.

Диоксид кремния (различные кристаллические формы и безводный аморфный кремнезем) представляет собой пространственный гетероцепной полимер Si_nO_{2n} , построенный на основе силоксановой связи —O—Si—O— . Каждый атом кремния находится в центре правильного тетраэдра, в вершинах которого координированы атомы кислорода. Кремнекислородные тетраэдры SiO_4 соединены между собой вершинами, т. е. каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния. Средняя длина химической связи Si—O , колеблющаяся для разных модификаций SiO_2 , равна $1,62 \text{ \AA}$, а средняя длина связи O—O , являющейся ребром тетраэдра, $\sim 2,65 \text{ \AA}$.

Равновесная температура плавления SiO_2 1723°C . Однако быстрым нагреванием можно расплавить кварц при 1610 , а тридимит при 1680°C . Жидкая двуокись кремния закипает при 2590°C , но в высоком вакууме заметно испаряется уже выше 1300°C . В парах диоксида кремния наблюдается сильная термическая диссоциация по схеме



При охлаждении расплавленного кремнезема получается прозрачное (и для ультрафиолетовых лучей) кварцевое стекло. Если в кристаллах SiO_2 кремнекислородные тетраэдры образуют правильную решетку, то в кварцевом стекле эти тетраэдры расположены неупорядоченно, с сохранением ближнего порядка в микрообъемах поперечником $10\text{—}100 \text{ \AA}$. Пленки, получающиеся при окислении кремния, также представляют собой кварцевое стекло. Эти пленки SiO_2 служат главным маскирующим и изолирующим средством при создании твердых интегральных схем. В исключительно перспективных МОП-структурах** пленки SiO_2 выполняют роль и активных элементов твердой схемы.

Кварцевое стекло — незаменимый вспомогательный материал в полупроводниковой технологии при получении и очистке вещества, а также в приборостроении. Кварцевая посуда и детали аппаратуры отличаются исключительной огнеупорностью и кислотоупорностью.

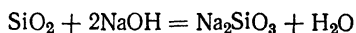
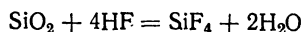
Преимуществом кварцевого стекла перед обычным является ничтожно малый термический коэффициент расширения. Он в 25 раз

* Иначе диоксид кремния, кремнезем, кремниевый ангидрид.

** Металл—окись—полупроводниковые структуры, в которых в качестве полупроводника функционирует кремний, а окиси, как правило, SiO_2 .

меньше, чем в обычном стекле, и почти не изменяется с температурой. Благодаря малому термическому коэффициенту расширения кварц можно нагреть докрасна и внести в холодную воду, при этом растрескивания не происходит. Если кварц некоторое время выдержать при 1200° С, то постепенно начинается раскристаллизация, в результате чего он покрывается густой сеткой трещин. Такой кварц становится механически непрочным. Кроме того, кварцевое стекло при температуре выше 200° С заметно пропускает водород, а при 1000° С начинает пропускать и другие газы.

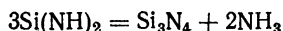
При низких температурах кварцевое стекло — вещество чрезвычайно инертное в химическом отношении. Вода, соли и кислоты практически не действуют на него. Растворяется кварц в плавиковой кислоте и щелочах:



Следы щелочи, кроме того, способствуют рекристаллизации кварцевого стекла. К недостатку кварцевого стекла относится его большая хрупкость по сравнению с обычным стеклом.

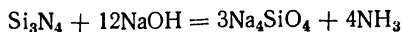
При нагревании смеси SiO_2 с углем в электропечи до 2000° С образуется карбид кремния SiC . Поскольку это вещество является интересным полупроводником, оно будет более подробно рассмотрено при обсуждении двойных полупроводниковых соединений.

Кремний с азотом образует единственное устойчивое соединение — нитрид кремния Si_3N_4 . При непосредственном взаимодействии компонентов выделяется большое количество тепла (180 ккал/моль), хотя реакция протекает лишь выше 1300° С. Нитрид кремния может быть получен также при взаимодействии SiCl_4 и NH_3 . При этом процессе в качестве промежуточного продукта сначала образуется имид кремния, термическим разложением которого получают Si_3N_4 :

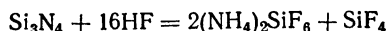


Нитрид кремния в свободном состоянии (не в виде пленки) представляет собой порошок белого цвета с пикнометрической плотностью 3,20 г/см³. При температуре плавления 1900° С сильно возгоняется. Электросопротивление Si_3N_4 при комнатной температуре порядка $10^{13} - 10^{14}$ ом·см, обладает полупроводниковым ходом проводимости. Ширина запрещенной зоны около 3,9 эв. Известны две кристаллические модификации Si_3N_4 .

Нитрид кремния характеризуется исключительной химической инертностью. До 1000° С на него не действуют кислород, водород и водяные пары. Si_3N_4 не растворяется в кислотах и растворах щелочей. Только расплавы щелочей и горячая концентрированная плавиковая кислота медленно разлагают нитрид кремния по схемам:



и



В настоящее время нитрид кремния широко применяется в микроэлектронике как диэлектрик наряду с двуокисью кремния.

При непосредственном взаимодействии компонентов выше 700°C могут быть получены игольчатые кристаллы монофосфида кремния SiP . Он также получается при взаимодействии силана с фосфином выше 600°C . Кроме того, известны арсенид SiAs и диарсенид кремния SiAs_2 . Все эти соединения представляют интерес как диффузаны для сообщения кремнию n -типа проводимости.

§ 8. Некоторые электрофизические свойства кремния. Валентная зона кремния имеет структуру, совершенно аналогичную структуре германия (см. рис. 42). В кремнии существуют два вида дырок: $m_{\tau}^* = 0,49 m$ и $m_{\text{л}}^* = 0,16 m$. Экспериментально дырки со средним значением массы не наблюдаются, поскольку соответствующая им полоса энергии опущена на $0,035 \text{ эв}$ по сравнению с энергией легких и тяжелых дырок. Максимальное энергетическое расстояние между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны (ширина запрещенной зоны) соответствует расстояниям, лежащим в разных точках зоны Бриллюэна (см. рис. 42).

Ширина запрещенной зоны у кремния при абсолютном нуле равна $1,21 \text{ эв}$ и с повышением температуры уменьшается:

$$\Delta E = 1,21 - 3,6 \cdot 10^{-4} T \text{ [эв]}.$$

Ввиду высокого значения ширины запрещенной зоны собственное сопротивление кремния составляет около $10^5 \text{ ом} \cdot \text{см}$, и кремний такой чистоты не должен содержать примесей более 10^8 см^{-3} . Эмпирическая зависимость холловской подвижности от температуры выражается

$$U_n = 4,0 \cdot 10^9 \cdot T^{-2,6} \text{ [см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}]$$

и

$$U_p = 1,5 \cdot 10^8 \cdot T^{-2,3} \text{ [см}^2/\text{в} \cdot \text{сек]}.$$

При 300°K $U_n = 1500$ и $U_p = 480 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Как видно из приведенных формул, температурная зависимость подвижности носителей тока в кремнии не подчиняется закону $T^{-3/2}$. Это связано со сложной структурой энергетических зон в кремнии. Поскольку подвижность электронов больше подвижности дырок, знак эффекта Холла и термоэ. д. с. в кремнии соответствует проводимости n -типа.

На рис. 47 приведена температурная зависимость удельного сопротивления кремния, легированного бором. При высоких концентрациях примесного бора наступает вырождение, а потому с ростом температуры сопротивление или не изменяется, или увеличивается.

Зависимость подвижности дырок от температуры представлена на рис. 48, где показано изменение подвижности тех же образцов, что и на рис. 47. Характер рассеяния дырок хорошо согласуется с уравнением (I. 45). При низких температурах преобладает рассеяние на ионах бора, в результате чего подвижность растет с температурой. При повышенных температурах происходит рассеяние на тепловых колебаниях решетки, которое уменьшает подвижность. Сравнение рис. 47 и 48 показывает, что положительный температурный

коэффициент сопротивления при повышенных температурах для образцов 2—6 (см. рис. 47) объясняется падением подвижности носителей в этой области. Концентрация же носителей тока не изменяется, так как примесные центры уже полностью истощены, а собственная проводимость еще не наступила.

Энергия ионизации одних и тех же примесей в кремнии больше, чем в германии. Элементы III группы (B, Al, Ga) создают в кремнии

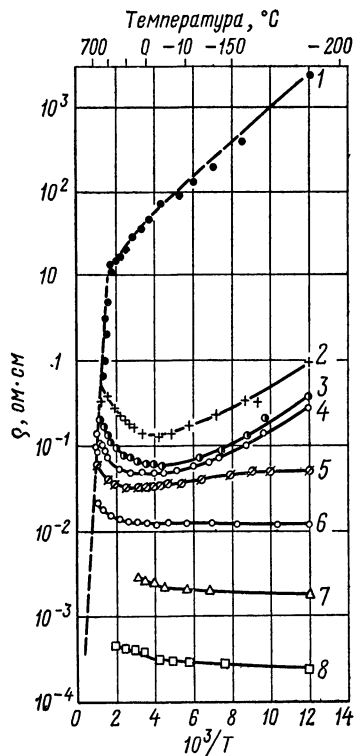


Рис. 47. Зависимость сопротивления кремния с малыми добавками бора от температуры:

1 — чистый Si; 2 — 0,0035 вес. % B;
3 — 0,001 вес. % B; 4 — 0,002 вес. % B;
5 — 0,005 вес. % B; 6 — 0,01 вес. % B;
7 — 0,1 вес. % B; 8 — 1,0 вес. % B

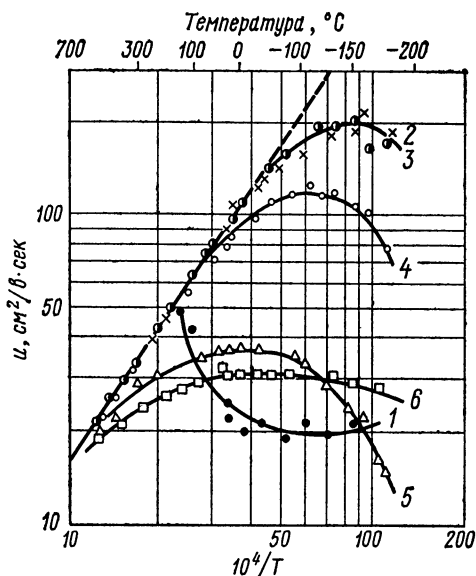


Рис. 48. Зависимость подвижности дырок в кремнии от температуры

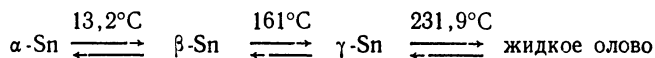
акцепторные уровни на расстоянии около 0,05 эВ от потолка валентной зоны. В то же время эти примеси в германии характеризуются энергией ионизации в 5 раз меньшей. Большая энергия ионизации примесей в кремнии объясняется меньшей диэлектрической постоянной по сравнению с германием. Вследствие этого силы притяжения между разноименными зарядами в кремнии должны быть больше в $15,9^2 : 11,9^2$ раз по сравнению с германием. Кроме того, влияет и увеличение эффективной массы, которая в кремнии ближе к массе свободного электрона.

Уже для германия характерно увеличение энергии ионизации акцепторов сверху вниз по Периодической системе от бора к индию. Это объясняется тем, что в ряду В—Al—Ga—In—Tl нарастают металлические свойства, а способность к захвату электрона закономерно падает и, следовательно, растет энергия активации. Для кремния увеличение энергии ионизации указанных акцепторов выражается более резко. Если у бора она равна 0,046 эв, то у In достигает 0,16 эв, а у таллия еще больше. В то же время трудно объяснить, почему энергия ионизации донорного висмута больше, чем у сурьмы. По всем данным висмут должен легче отдавать электрон по сравнению с сурьмой.

В отличие от германия в кремнии акцепторы диффундируют быстрее, чем доноры. При одних и тех же температурах коэффициенты диффузии примесей в кремнии на несколько порядков меньше, чем в германии, а энергия активации выше. У элементов III, IV и V групп Периодической системы наблюдаются наименьшие значения коэффициентов диффузии. Элементы указанных групп в германии и кремнии диффундируют по узлам решетки. Как в германии, примесные атомы меди, лития и некоторых других элементов I, II и VIII групп в кремнии диффундируют очень быстро. Возможно, что атомы указанных элементов диффундируют по междоузлиям.

§ 9. Серое олово. Из других элементов IV группы Периодической системы полупроводниковыми свойствами обладает серое олово.

Олово существует в трех полиморфных модификациях. Серое олово, кристаллизующееся в решетке алмаза, устойчиво до 13,2° С. При этой температуре серое олово или α -Sn превращается в обыкновенное металлическое белое олово, или β -Sn. Белое олово кристаллизуется в тетрагональной решетке. При нагревании выше 161° С оно переходит в ромбическую модификацию γ -Sn плотностью 6,60, которая отличается высокой хрупкостью. Взаимное превращение различных модификаций олова можно изобразить схемой



Как видно из схемы, ромбическая модификация олова непосредственно не может быть превращена в серое олово. А переход белого олова в серое сопровождается резким изменением плотности (от 7,298 до 5,846). Скорость перехода β -Sn в серую модификацию растет с переохлаждением и достигает максимума при — 34° С. Это превращение легче протекает при соприкосновении белого олова с серым*.

Скорость превращения белого олова в серое также зависит от чистоты β -Sn и увеличивается вместе с ней. Однако малые добавки некоторых металлов, например алюминия, резко увеличивают скорость. В то же время примесь десятых долей процента висмута в металлическом олове практически полностью задерживает процесс превращения. Переход белого олова в серое ускоряется также в присутствии

* Оловянные предметы или изделия из сплавов олова при соответствующих температурных условиях «заражаются» друг от друга и таким путем распространяется «оловянная чума».

$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$. Обычно для этого применяют 10%-ный спиртовой раствор этой соли и охлаждают систему до -5°C .

Серое олово может быть стабилизировано легированием германием. Установлено, что серое олово, содержащее 0,75% германия, переходит в белое с заметной скоростью только выше 60°C . Измерения электропроводности подтверждают отсутствие фазового превращения $\alpha\text{-Sn} \rightarrow \beta\text{-Sn}$ вплоть до 60°C .

Добавки кремния не способны стабилизировать серое олово.

Из-за резкого изменения объема при превращении белого олова в серое образцы последнего трудно получить в компактном состоянии. Чаше всего серое олово образуется в виде мелкокристаллического порошка. Лучшие кристаллы $\alpha\text{-Sn}$ получают в форме тонких нитей из проволок белого олова, подвешенных в стеклянных трубках. Монокристаллы серого олова выделяют непрерывной кристаллизацией из амальгамы, пересыщенной белым оловом при -30°C . Кристаллизация осуществляется в течение месяца при -55°C . При этом получают монокристаллы $\alpha\text{-Sn}$ размером до 2 см в длину с хорошо развитыми кристаллографическими гранями.

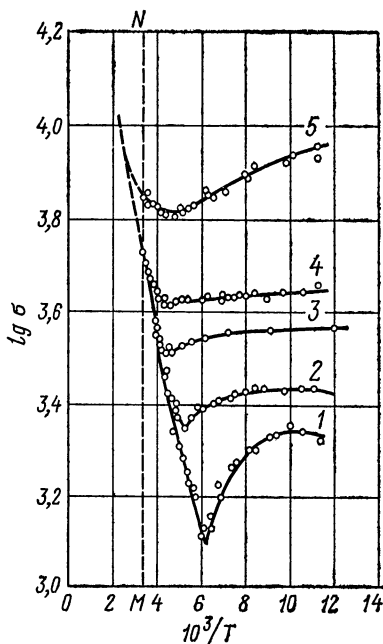


Рис. 49. Зависимость удельной проводимости серого олова, легированного алюминием, от температуры:

1 — чистое олово; 2 — 0,009 вес. % Al;
3 — 0,02 вес. % Al; 4 — 0,09 вес. % Al;
5 — 0,498 вес. % Al; MN — температура превращения

Термическая ширина запрещенной зоны в сером олове лежит в пределах от 0,064 до 0,094 эв при абсолютном нуле. Наиболее вероятной шириной запретной зоны серого олова является 0,08 эв. С ростом температуры ширина запрещенной зоны падает со скоростью $\Delta E = 0,08 - 5 \cdot 10^{-5} T$ эв.

Примесные атомы Al, Ga, In, Cd, Au, Zn действуют на тип проводимости серого олова как акцепторы; As, Sb, Bi — как доноры; Cu, Si, Ge, Se, Te, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni могут функционировать как акцепторы и как доноры в зависимости от условий. Алюминий до концентрации $1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ действует как донор, а образцы $\alpha\text{-Sn}$, содержащие большое количество алюминия, обладают p -проводимостью.

Были исследованы удельная проводимость и эффект Холла нитевидных образцов серого олова, содержащих $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ примесей, в интервале $70\text{--}270^\circ\text{K}$. При этом получена следующая зависимость подвижности носителей от температуры:

$$U_n = 3,02 \cdot 10^7 \cdot T^{-1,65} \text{ и } U_p = 2,18 \cdot 10^8 \cdot T^{-2,0},$$

что при комнатной температуре подвижность электронов составляет

2500 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. На рис. 49 показан температурный ход проводимости чистого серного олова и $\alpha\text{-Sn}$, легированного алюминием. С увеличением содержания алюминия растет не только проводимость, но и температура начала собственной проводимости.

При 0°C проводимость чистого серного олова оценивается порядком $2,16 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Малая ширина запрещенной зоны и высокие подвижности носителей тока обуславливают высокую проводимость серого олова. Полупроводниковое серое олово применяется в технике инфракрасных лучей.

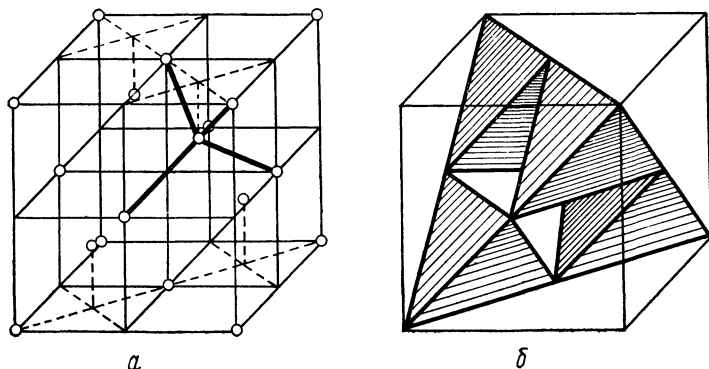


Рис. 50. Структура алмаза:

a — центры атомов; b — тетраэдры, в вершинах и центрах которых находятся атомы углерода

§ 10. Алмаз и графит. Аллотропические видоизменения углерода — алмаз и графит — в какой-то мере относятся к классу полупроводящих веществ. Алмаз — самый твердый из известных веществ, а графит — один из самых мягких. Алмаз плохо проводит тепло и электричество, а графит — очень хорошо. Поэтому алмаз стоит ближе к изолирующим кристаллам, а графит приближается к металлам. Графит непрозрачен и обладает металлическим блеском; алмаз, наоборот, прозрачен, пропускает световые лучи, сильно преломляя и рассеивая (алмазный блеск).

Различие свойств алмаза и графита объясняется различием в их структуре. Кубическая решетка алмаза (рис. 50, a) отличается от гранецентрированного куба тем, что углеродные атомы располагаются не только на гранях куба, но и в центрах малых кубов, чередующихся с пустыми малыми кубами. Каждый атом углерода имеет четыре ближайших соседа, расстояние между которыми $1,542\text{\AA}$. По отношению к любому атому углерода четыре ближайших соседних атома расположены в углах правильного тетраэдра. Поэтому структуру алмаза можно представить в виде комбинации тетраэдров (рис. 50, b), у которых в центре находится пятый атом. Каждая вершина тетраэдра является общей для четырех смежных тетраэдров.

Непрерывная трехмерная сетка ковалентных связей, которая в алмазе характеризуется наибольшей прочностью, определяет важнейшие

его свойства: высокую твердость при сильной хрупкости, плохую тепло- и электропроводность и т. п.

Структура графита существенно отличается от структуры алмаза. Атомы углерода в графите расположены отдельными слоями, образованными из плоских шестиугольников. Каждый атом углерода на плоскости окружен тремя соседями, расположенными вокруг него в виде правильного треугольника на расстоянии $1,421\text{\AA}$. Расстояние между ближайшими атомами двух соседних слоев равно $3,40\text{\AA}$ и более чем в два раза превышает кратчайшее расстояние между атомами углерода в плоском слое. Поэтому графит имеет меньшую плотность по сравнению с алмазом, легко расщепляется на тонкие чешуйки, характеризуется резко выраженной анизотропией многих свойств.

Химическая связь между атомами углерода внутри слоя носит ковалентный характер с ясно выраженной склонностью к металлизации. Углеродные атомы различных слоев связаны силами Ван-дер-Ваальса. Преимущественно ковалентная связь между атомами внутри слоя сближает графит с алмазом. Этим и объясняется сходство между ними: и тот и другой необычайно тугоплавки и обладает малой упругостью паров при нагреве.

В химическом отношении алмаз и графит при обычных условиях инертны. Сгорают они лишь в чистом кислороде при температуре около 800°C с образованием CO_2 . Обе модификации углерода устойчивы к действиям кислот и щелочей. Однако при длительном соприкосновении графита со смесью концентрированных серной и азотной кислот в присутствии сильных окислителей образуется графитовая кислота.

Удельное сопротивление алмаза порядка $10^8\text{ ом}\cdot\text{см}$. Оптическая ширина запрещенной зоны около $5,6\text{ эв}$. Поэтому проводимость алмаза обусловлена примесями, содержащимися в природных образцах. По наиболее надежным данным подвижность электронов 1800 и дырок $1200\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$. Как полупроводники алмазы применяются в качестве кристаллических счетчиков γ -квантов и ионизирующих частиц.

Монокристаллы графита до сего времени не получены, хотя он представляет собой термодинамически стабильную форму углерода при обычных условиях. Графит можно получить из сажи нагреванием до $2000\text{--}2500^{\circ}\text{C}$. Удельная проводимость графита при комнатной температуре порядка $10^3\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Она сильно зависит от происхождения материала и термообработки. Ширина запрещенной зоны графита меньше $0,1\text{ эв}$. Его электрические свойства сильно анизотропны. Графит применяется в полупроводниковой технологии как вспомогательный материал (тиглы, кассеты, лодочки и т. п.).

Были рассмотрены свойства полупроводников IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. С увеличением порядкового номера элемента сверху вниз закономерно меняются их физико-химические и полупроводниковые свойства. Если первый элемент группы примыкает к изоляторам, то последний — свинец — представляет собой металл. В ряду алмаз — серое олово наблюдается падение температуры плавления и ширины запрещенной зоны, увеличение удельной проводимости и длины химической связи. Последнее обстоятельство играет существенную роль, так как увеличение длины кова-

лентной связи уменьшает прочность и энергию этой связи. Закономерный рост сжимаемости и проводимости, а также уменьшение ширины запретной зоны, температуры плавления, микротвердости и характеристической температуры в рассматриваемом ряду являются следствием изменения энергии химических связей.

§ 11. Селен и теллур. Из элементов V группы Периодической системы при определенных условиях полупроводниковые свойства проявляют фосфор, мышьяк и сурьма. Однако полупроводниковые модификации данных элементов малодоступны и не представляют интереса с точки зрения их применения. Поэтому рассмотрим полупроводники VI группы Периодической системы селен и теллур. Первое в мире фотосопротивление было изготовлено из селена 100 лет тому назад, а история селеновых выпрямителей начинается с 1933 г. В настоящее время элементарный селен — один из важнейших полупроводниковых материалов. Кроме того, селен служит одним из главных полупроводниковоразующих элементов, на основе которого получают многочисленные селениды металлов.

Теллур как полупроводник самостоятельного применения в технике не находит. Но многочисленные соединения теллура — теллуриды — широко применяются в качестве полупроводниковых материалов.

Технический селен и теллур получают из отходов цветной металлургии и сернокислотной промышленности. При электролитическом рафинировании меди с медного анода выделяется шлам, который наряду с золотом, серебром и металлами платиновой группы содержит селен, теллур, мышьяк, сурьму, висмут и другие элементы. Этот анодный шлам и является основным источником для промышленного получения селена и теллура. Кроме того, в сернокислотном производстве пыль каналов и пылевых камер, а также ил промывных башен содержит селен и теллур.

Полученный из промышленных источников технический селен содержит 97,5—99% основного вещества, а технический теллур 95—99% Те. Для глубокой очистки технических продуктов сочетают химические и физические методы, причем последние используют на завершающей стадии очистки. Химические методы в основном предназначены для отделения селена и теллура друг от друга. К физическим методам относятся дистилляция в токе инертного газа или в вакууме, дистилляция соединений селена и теллура, зонная плавка и направленная кристаллизация.

Селен различают аморфный стеклообразный, растворимый, красный и серый кристаллический. Аморфный селен получается быстрым охлаждением его паров. Он представляет собой порошок кирпично-красного цвета. В темноте постепенно превращается в красную кристаллическую форму селена. Почти черного цвета стеклообразный селен получается при выливании расплавленного селена на холодную поверхность. При растирании стеклообразный селен превращается в красный аморфный селен. Растворимый селен получается восстановлением растворов селенистой кислоты. Стеклообразный, аморфный и растворимый селен иногда называется жидким селеном, так как эти разновидности не имеют определенной температуры плавления.

Наиболее устойчивой модификацией селена (от комнатной температуры до плавления) является серый гексагональный селен. Он получается из любых других модификаций селена при их расплавлении и очень медленном охлаждении. Гексагональный селен имеет плотность $4,8 \text{ г/см}^3$, плавится при 220°C и кипит 685°C . Теллур имеет две кристаллические полиморфные модификации: α - и β -Те. Модификацию α -Те с плотностью $6,25 \text{ г/см}^3$ называют гексагональным теллуром; его температура полиморфного превращения 354°C . Температура плавления теллура 452°C , а кипения 1390°C .

В гексагональных модификациях селена и теллура атомы расположены в узлах спиральных цепочек, в которых каждый атом связан с двумя ближайшими атомами по цепочке ковалентными

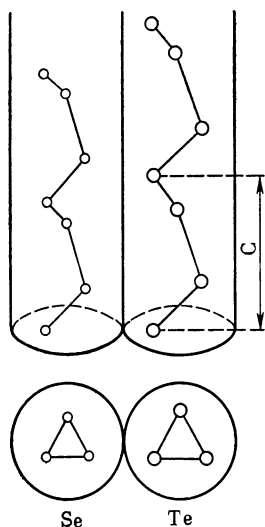


Рис. 51. Элементарная ячейка селена и теллура

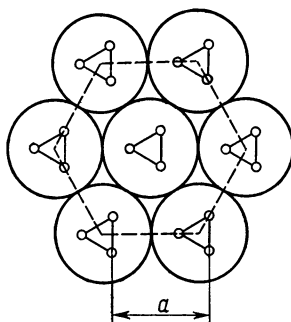


Рис. 52. Структура гексагонального селена и теллура

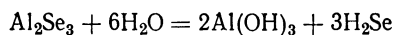
связями. Входящие в элементарную ячейку три атома составляют один «завиток» бесконечной спирали, тянущейся вдоль оси C . При этом каждый четвертый атом расположен точно над первым внутри цепочки, в результате чего проекция на плоскость, перпендикулярную оси C , представляет собой равносторонний треугольник (рис. 51). Спиральные цепочки расположены параллельно друг к другу по вершинам и в центре правильного шестиугольника (рис. 52). Поэтому селен и теллур относятся к гексагональной решетке. Между однотипными атомами соседних цепочек действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса, чем объясняются низкие температуры плавления селена и теллура (220 и 452°C).

Атомы селена и теллура в свободном состоянии имеют внешнюю электронную оболочку, состоящую из шести электронов s^2p^4 . Следовательно, в двух p -ячейках находится по одному неспаренному электрону. При образовании кристаллов селена и теллура, а также твердых растворов друг с другом спаренные s -электроны и два p -электрона с антипараллельными спинами не участвуют в возникновении валентных связей. Валентными часто могут быть только два холостых p -электро-

на. Однако при взаимодействии этих веществ с более электроотрицательными элементами они могут проявлять степень окисления +4 и +6.

Селен и теллур — химически активные элементы. При взаимодействии с металлами селен проявляет значительно большую химическую активность, чем теллур. Ввиду ярко выраженной неметаллической природы селена он дает с металлами соединения, образованные только по правилам валентности (селениды). Для теллура наряду с нормальными теллуридами известны его соединения с металлами, не подчиняющиеся обычной валентности. Подавляющее большинство селенидов и теллуридов представляют собой полупроводники, многие из которых нашли практическое применение.

При действии воды или кислоты на халькогениды* выделяется соответствующий халькогеноводород:



Халькогеноводороды можно получить также непосредственным взаимодействием элементов. При обычных условиях H_2Se и H_2Te — газы с неприятным запахом. Запах селеноводорода напоминает запах H_2S , но еще более ядовитый. Теллуристый водород по запаху похож на арсеноводород. Растворимость в воде растет от сероводорода к H_2Te . Водные растворы теллуrowодорода малоустойчивы; при соприкосновении с воздухом выделяют теллур. Восстановительные свойства падают от H_2Te к H_2Se .

Селеноводородная кислота дает кислые и средние соли. Кислые соли теллуrowодородной кислоты неизвестны. Средние соли щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Кислые сульфиды и селениды, как правило, хорошо растворимы в воде, а многие из них известны только в растворе и не выделены в свободном состоянии. При нагревании халькогениды легко окисляются.

При сгорании селена и теллура на воздухе или в токе кислорода образуются двуокиси. Двуокись селена представляет собой белое гигроскопическое твердое вещество плотностью 3,95. SeO_2 легко возгоняется: при 317°C упругость паров достигает атмосферного давления. Под давлением собственных паров при 340°C плавится без разложения. Пары SeO_2 имеют желтовато-зеленую окраску и ядовиты. Двуокись селена легко растворяется в воде с образованием селенистой кислоты.

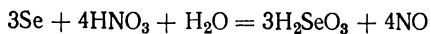
TeO_2 — белое негигроскопичное твердое вещество плотностью 5,75. В отличие от двуокиси селена TeO_2 менее летуч. При нагревании TeO_2 становится желтым и плавится около 733°C . Двуокись теллура малорастворима в воде, а водный раствор слабо окрашивает лакмусную бумажку в красный цвет. TeO_2 проявляет амфотерные свойства: растворяется в концентрированных кислотах и щелочах. В последнем

* В земной коре селен и теллур постоянно выступают в качестве спутников серы. Триаду S, Se и Te в геохимии называют халькогенами по аналогии с галогенами (халькос — земная кора). Отсюда халькогениды — соединения металлов с S, Se и Te.

случае образуются теллуриды — соли теллуристой кислоты H_2TeO_3 .

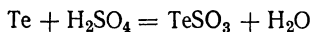
Галоидные соединения селена и теллура образуются при непосредственном взаимодействии элементов часто при нагревании. Все галоидиды селена и теллура неустойчивы по отношению к воде и постепенно гидролизуются.

В кислотах, которые не являются окислителями, селен и теллур не растворяются. Напротив, едкие щелочи легко переводят их в раствор с образованием селенитов и теллуридов. Соляная и слабая серная кислоты не действуют на селен и теллур. Азотная кислота окисляет селен и теллур до селенистой и теллуристой кислот:

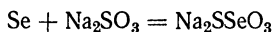


Смесь азотной и хромовой кислот переводит селен и теллур в селеновую и теллуговую кислоты. При растворении порошкообразного теллура в перекиси водорода также получается теллуровая кислота H_2TeO_4 .

Мелко растертые порошки селена и теллура растворяются в холодной концентрированной серной кислоте:

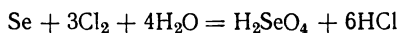


Раствор селена в серной кислоте окрашен в зеленый, а теллура — в красный цвет. Ввиду обратимости процесса растворения селена и особенно теллура при разбавлении водой происходит обратное выделение селена и особенно теллура. Селен растворяется в концентрированных растворах сульфита натрия с образованием селеносульфата натрия:



При подкислении и понижении температуры раствора снова выделяется растворенный селен. На этом основан один из методов химической очистки селена.

При обработке селена свежеприготовленной хлорной водой происходит его растворение по уравнению



В результате в растворе образуется смесь селеновой и соляной кислот.

Электропроводность селена, как и большинства полупроводниковых материалов, сильно зависит от его чистоты. Удельная проводимость технического селена (98,5%) порядка $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Тщательно очищенные поликристаллические образцы имеют проводимость $10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при той же комнатной температуре. Селен обладает высокой термо-э. д. с., равной 600 *мкв/град* при комнатной температуре. С повышением температуры термо-э. д. с. селена растет.

Температурный ход проводимости селена находится в прямой зависимости от его чистоты и термообработки. Для поликристаллического образца, многократно переплавленного в вакууме, наблюдается линейная зависимость $\sigma = f(1/T)$. Термическая ширина запрещенной зоны меняется от образца к образцу в зависимости от чистоты и термообработки в пределах 1,2—1,6 эв. При температуре плавления наблюдается небольшой скачок проводимости, но угловой коэффициент прямой

остается почти тот же, что и в твердом состоянии. Это свидетельствует о равенстве энергии диссоциации носителей тока в твердом и жидком состояниях и о сохранении структуры ближнего порядка при плавлении селена*.

Кристаллохимические особенности селена и теллура приводят к сильно выраженной анизотропии электрических свойств этих элементов. Для монокристаллов селена, выращенных из расплава, проводимость и подвижность в среднем в 5 раз больше вдоль оси *C*, чем в перпендикулярном направлении. В то же время термо-э. д. с. не обнаруживает анизотропию. Это указывает на то, что анизотропия электропроводности обусловлена анизотропией подвижности носителей тока.

Измерения постоянной Холла и термо-э. д. с. показали, что концентрация носителей тока с ростом температуры мало меняется. Поэтому возрастание проводимости селена с повышением температуры обусловлено увеличением подвижности носителей тока. Это значит, что главным препятствием на пути прохождения тока являются не колебания решетки, а ионизированные примеси. Подвижность дырок в селене при 20°C меньше $1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Электропроводность монокристаллов селена растет при увеличении давления. Это объясняется уменьшением ширины запрещенной зоны и пропорциональным падением энергии диссоциации примесей. В диапазоне давлений 5000—30 000 *атм* удельная проводимость растет приблизительно экспоненциально давлению. Результаты, полученные на поликристаллах, мало отличаются от данных для монокристаллов. При больших давлениях переходные сопротивления между зернами в поликристаллах становятся сравнимыми с сопротивлением самого зерна.

Селен относится к дырочным полупроводникам. Природа дырочной проводимости до конца не выяснена. Возможно, ρ -проводимость обусловлена дефектами решетки на концах спиральных цепочек. По-видимому, число этих дефектов значительно превышает концентрацию электронов донорных примесей в пределах растворимости последних в твердом селене.

Примеси галогенов (Cl_2 , Br_2 , I_2) увеличивают проводимость селена при комнатной температуре до определенного процентного содержания ($1\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ вес. %), выше которого проводимость снова начинает падать. Возрастание проводимости в присутствии небольших количеств примесей связано с ростом подвижности носителей тока. Концентрация же дырок при этом практически остается постоянной. С ростом концентрации примесей (больше $5 \cdot 10^{-4}$ вес. %) уменьшается подвижность и концентрация дырок.

Оптическая ширина запрещенной зоны селена, найденная по положению края полосы поглощения, лежит в интервале 1,7—1,9 эв. Положение края основной полосы поглощения аморфного селена (2,28 эв) приближается к энергии ковалентной связи Se—Se (2,48 эв). В от-

* При плавлении селена энергия активации проводимости несколько возрастает, что объясняется усилением внутрицепочечных сил за счет ослабления междоцепочечных.

ношении фотопроводимости селен отличается сильно выраженной инерциальностью. После освещения требуется определенное время, чтобы достичь значения проводимости, соответствующего равновесному состоянию.

Электрофизические свойства теллура доказывают его полупроводниковую природу. Ширина запрещенной зоны теллура меньше, чем у селена, и растет с ростом температуры: $\Delta E = 0,34 + 1,9 \cdot 10^{-4} \cdot T$ эв. Ввиду малой ширины запретной зоны чистый теллур уже при комнатной температуре обладает собственной проводимостью. Его удельная проводимость составляет десятки единиц.

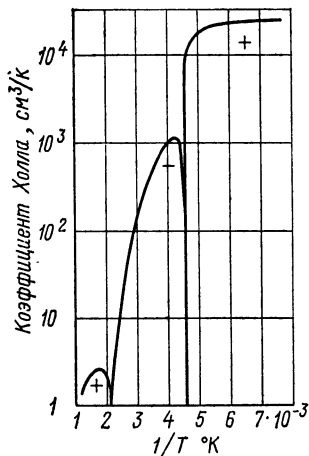


Рис. 53. Температурный ход постоянной Холла нелегированного теллура

В области примесной проводимости теллур всегда полупроводник *p*-типа. Подобно селену легирование не приводит к проводимости *n*-типа. При достижении температуры начала собственной проводимости знак эффекта Холла меняется с положительного на отрицательный. Это указывает на то, что в теллуре подвижность электронов превышает подвижность дырок. Температурная зависимость подвижности носителей тока в теллуре может быть выражена:

$$U_n = 6,1 \cdot 10^6 \cdot T^{-3/2} \text{ и } U_p = 2,9 \cdot 10^6 \cdot T^{-3/2},$$

что при 300°К дает: $U_n = 1700$ и $U_p = 1200 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. В противоположность селену дырки и электроны в теллуре рассеиваются колебаниями решетки, и их подвижности подчиняются закону $T^{-3/2}$.

Как и у селена, электрические и оптические свойства теллура анизотропны. Собственная проводимость теллура при 20°С в направлении *C*-оси в два раза больше, чем в перпендикулярном.

Давление уменьшает ширину запрещенной зоны теллура и увеличивает электропроводность. Давление около 30 000 атм превращает теллур в металл.

После плавления теллур в некотором температурном интервале продолжает сохранять полупроводниковый ход проводимости, затем она практически становится постоянной. Начиная приблизительно с 675°С, расплавленный теллур имеет металлический ход проводимости. Проводимость расплава теллура такого же порядка, что и расплавленных металлов.

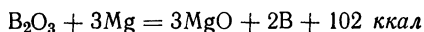
Интерес представляет зависимость постоянной Холла для теллура от температуры (рис. 53). Как видно из рис. 53, чистый монокристаллический образец теллура *p*-типа при нагревании меняет знак эффекта Холла. В области примесной проводимости при температурах намного ниже комнатных постоянная Холла имеет положительный знак. С наступлением собственной проводимости знак эффекта Холла меняется на отрицательный вследствие большей подвижности электронов по сравне-

нию с дырками. Однако выше 250°C постоянная Холла еще раз меняет знак, вновь становясь положительной. Если температура первой точки инверсии (с + на —) зависит от концентрации примесей, то вторая инверсионная точка (с — на +) не зависит от чистоты образца.

§ 12. Бор. Бор — единственный элементарный полупроводник — элемент III группы Периодической системы. Полупроводниковая природа бора доказывает близость химии бора и кремния.

Бор является перспективным полупроводником. Высокая температура плавления, значительная ширина запрещенной зоны, распространенность в природе (в 10 раз больше германия) — все это привлекает внимание исследователей к бору. Однако свойства бора исследованы недостаточно из-за трудности его получения в высокой степени чистоты и в виде монокристаллов. Вследствие недостаточной изученности бор пока не нашел широкого практического применения.

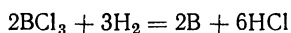
Бор получают классическим магнийтермическим способом по Муассану:



Главные примеси конечного продукта: субокись бора B_{13}O_2 и борид магния MgB_{12} . В настоящее время магнийтермический метод является наиболее распространенным способом получения аморфного бора.

Основные методы получения чистого бора: 1) восстановление галогенидов бора водородом; 2) пиролиз галогенидов бора и бороводородов.

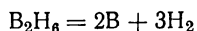
Хлорид BCl_3 служит основным источником получения бора восстановлением водородом. Он легче других получается и подвергается глубокой очистке. Фторид бора трудно восстанавливается. Суммарная реакция восстановления хлорида



Наилучший выход достигается при соотношении $\text{H}_2 : \text{BCl}_3 = 8 : 12$. Восстановленный бор осаждается на поверхности тугоплавких металлов, нагретых до 1000 — 1600°C. В качестве подложек используют нити из тантала, молибдена, вольфрама, титана, а также стержни из бора, изготовленные по методу Чохральского.

Для термического разложения лучше в качестве исходного вещества использовать иодид или бромид, так как при переходе от хлорида к иодиду температура термической диссоциации закономерно падает. При пиролизе BI_3 уже при 1000°C выход бора достигает 80%. При пиролизе трибромида бора при 1450°C на танталовой подложке выход чистого бора достигает 90%.

Пиролиз при 700°C наиболее распространенного бороводорода — диборана — протекает по уравнению



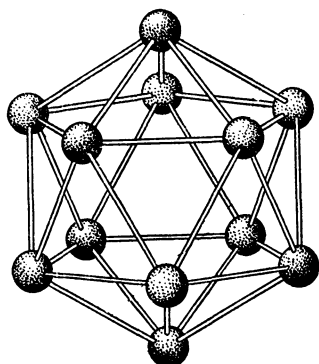
Бор оседает на стенках реактора в виде тонкого порошка. Преимущество бороводородов перед галогенидами бора заключается в их более низкой температуре термической диссоциации. Кроме того, для диборана известны простые и дешевые способы его синтеза.

Ниже приведена качественная оценка коэффициентов распределения для методов кристаллизационной очистки бора:

| | | | | | | | | |
|----------|------|------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|
| Примеси | C | Al | Si | Cu | Ti | Fe | Ni | Cr |
| κ | >1 | >1 | ≤ 1 | ≤ 1 | ≤ 1 | $\ll 1$ | $\ll 1$ | $\ll 1$ |

Таким образом, удаления углерода и алюминия кристаллизацией не происходит, а очистка от кремния, меди и титана происходит не эффективно ($\kappa \leq 1$). Наиболее эффективно очищаются переходные металлы типа железа, никеля и хрома ($\kappa \ll 1$).

Бор получен в виде нескольких кристаллических модификаций, из которых стабильны тетрагональная, α -ромбоэдрическая и β -ромбоэдрическая. Кроме того, известен аморфный бор.



● — атом бора

Рис. 54. Икосаэдр — фрагмент структуры кристаллического бора

Наиболее устойчивой формой бора является β -ромбоэдрический бор. Он получается из любых других модификаций бора при их кристаллизации из расплава. α -Бор переходит в β -бор при 1500°C , а аморфный бор превращается в β -бор выше 1400°C .

Характерной особенностью кристаллических структур бора и некоторых его соединений является образование группировок из 12 атомов бора, имеющих форму почти правильных икосаэдров (рис. 54). В элементарной ячейке тетрагонального бора 50 атомов. Каждый атом бора в икосаэдре связан с шестью соседними атомами. Параметры решетки: $a = 8,740$ и $c = 5,068 \text{ \AA}$. В α -ромбоэдрическом боре число атомов в элементарной ячейке 12. Структура может рассматриваться как образованная почти правильными икосаэдрами, центры которых находятся в узлах элементарной ячейки.

β -Ромбоэдрический бор обладает сложной атомной структурой. В элементарной ячейке пространственной группы находятся 105 атомов. Основную роль в решетке также играет икосаэдр, в вершинах которого находятся атомы бора (B_{12}). В отличие от α -бора, где икосаэдры B_{12} выполняют роль структурных единиц решетки, в β -боре роль структурной единицы выполняет группировка из 84 атомов бора.

Электронная формула бора $1s^2 2s^2 2p^1$. Из пяти электронов два входят в состав гелийной оболочки и в образовании валентных связей не участвуют. При возбуждении происходит распаривание $2s^2$ -электронов с переходом одного из них на вакантную $2p$ -ячейку. В результате у возбужденного атома бора три холостых электрона, чем и обусловлена его трехвалентность.

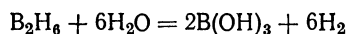
При обычных условиях бор химически неактивен. Лишь при высоких температурах бор непосредственно взаимодействует с кислородом, азотом, серой, хлором и другими активными элементами. В условиях комнатной температуры бор вполне устойчив к воздуху и воде. С во-

дяными парами он реагирует только при красном калении с выделением водорода и образованием B_2O_3 .

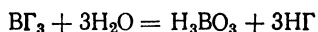
Бор растворяется в концентрированной азотной кислоте и царской водке. Концентрированная серная кислота действует на него лишь при сильном нагревании. С кислотами, не проявляющими окислительные свойства, бор не реагирует. При сплавлении с едкими щелочами в присутствии окислителей бор образует соли борной кислоты.

С металлами бор дает соединения — бориды металлов. При перекристаллизации бора из расплавленного алюминия в действительности выделяется не чистый бор, а борид алюминия состава AlB_{12} . Последний образует прозрачные кристаллы, напоминающие алмаз с сильным лучепреломлением и твердостью. Часто неправильно борид алюминия называют «кристаллическим» бором и приписывают бору свойства, присущие AlB_{12} .

Бор с водородом непосредственно не взаимодействует. Но при действии кислот на бориды активных металлов (например, Mg_3B_2) наряду с водородом выделяются бороводороды или бораны. Все бораны — бесцветные вещества, очень ядовитые, с резким запахом. Бораны похожи на силаны и отличаются высокой реакционной способностью. Водой бораны расщепляются быстрее силанов с выделением водорода:



Для бора характерны галоидные соединения общей формулы BG_3 , которые получаются взаимодействием из элементов при нагревании. Практически удобно получать галогениды бора прокаливанием B_2O_3 с чистым углем в атмосфере галоида. Галогениды бора представляют собой бесцветные вещества, легко гидролизующиеся водой,

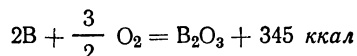


Поэтому галогениды бора дымят во влажном воздухе. BCl_3 представляет собой подвижную жидкость с сильным светопреломлением и высоким термическим коэффициентом расширения, ее плотность 1,35, кипит при $12,5^\circ C$.

Чистый BBr_3 — жидкость с высоким показателем преломления и большим коэффициентом теплового расширения. Т. пл. — $46,5$, т. кип. $90^\circ C$. Трибромид бора образует продукты присоединения с другими веществами.

Иодид бора BI_3 образует пластинчатые и гигроскопичные кристаллы, плавится при 43 и кипит при $210^\circ C$, растворяется в бензоле, сероуглероде и четыреххлористом углероде. Реакции присоединения не характерны. Легче других галогенидов бора подвергается термической диссоциации.

Наибольшим сродством бор обладает к кислороду. При высоких температурах бор отнимает кислород от окислов многих металлов с образованием борного ангидрида B_2O_3 . Последний получается также при сгорании бора на воздухе выше $700^\circ C$ с выделением большого количества тепла:



В лаборатории борный ангидрид получают прокаливанием борной кислоты H_2BO_3 . Борный ангидрид — бесцветная гигроскопическая стекловидная масса плотностью 1,8. Он не имеет определенной температуры плавления и около 500°C переходит в вязкую стеклообразную массу. Стеклообразная форма борного ангидрида обладает большой хрупкостью и твердостью. При нагревании выше 1200°C наблюдается сильное испарение B_2O_3 . Для большинства монокристаллов тетрагонального бора, полученного восстановлением хлорида водородом, удельное сопротивление при 300°K составляет порядка $10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$, которое уменьшается в 10^{10} раз при увеличении температуры до 1000°K . Термическая ширина запрещенной зоны 1,55 эв. Температурная зависимость термо-э. д. с. свидетельствует, что в тетрагональном боре подвижность дырок превышает подвижность электронов.

α -Ромбоздрический бор, называемый также «красным» бором (в проходящем свете имеет красный цвет), является полупроводником с оптической шириной запрещенной зоны около 2 эв. В температурном интервале от 0 до 500°C он обладает постоянством удельного сопротивления ($60\text{—}70 \text{ ом} \cdot \text{см}$), что свидетельствует о наличии в α -боре неглубоких примесных уровней. Оптические исследования показали, что кристаллы α -бора не только анизотропны, но и обладают дихроизмом.

В настоящее время разработана технология выращивания достаточно крупных и чистых монокристаллов β -бора, которая дает возможность получать стержни диаметром 2—3 мм при длине 10—15 см. Поэтому физические свойства этой полиморфной модификации бора изучены лучше, чем других модификаций бора.

Плотность β -бора $2,34 \text{ г/см}^3$, а твердость по шкале Мооса 9,3, т. е. по твердости уступает алмазу и кубическому нитриду бора. Температура плавления чистого бора (по наиболее достоверным данным) 2175 ± 20 , температура кипения 2550°C . Скрытая теплота плавления $5,3 \text{ ккал/г-атом}$, а удельная теплоемкость при 25°C $0,24 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$. Коэффициент термического расширения в интервале от 0 до 750°C $1,2\text{—}8,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Теплопроводность бора при 25°C $0,062 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{сек}$, а удельная магнитная восприимчивость при комнатной температуре $0,63 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Электропроводность зонно-плавленного β -бора практически не чувствительна к примесям и при комнатной температуре составляет $10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С ростом температуры проводимость резко возрастает: в диапазоне $230\text{—}1400^\circ\text{K}$ она увеличивается в 10^8 раз. Термическая ширина запрещенной зоны 1,45 эв. Термо-э. д. с. β -бора положительна и линейно уменьшается с ростом температуры. Термо-э. д. с. при 200°C около 700 мкв/град . Легирование бора другими элементами не изменяет знака термо-э. д. с. Подвижность дырок в β -боре больше подвижности электронов: при комнатной температуре подвижность дырок 55, а электронов $1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

По результатам оптического поглощения β -бора чистоты 99,9999% найдена ширина запрещенной зоны, равная 1,54 эв при комнатной температуре. Это значение оптической ширины запрещенной зоны соответствует самой крутой части кривой поглощения. Более пологая часть кривой собственного поглощения указывает на то, что в β -ромбоздрическом боре возможны не прямые оптические переходы.

§ 1. Общая характеристика. Общее число элементарных полупроводников невелико; их электрофизические свойства не настолько разнообразны, чтобы удовлетворить требования современной полупроводниковой техники. Число же полупроводниковых соединений практически неограничено 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 окислы металлов, сульфиды, селениды, теллуриды, нитриды, фосфиды, карбиды, силициды и т. п.

В основу классификации полупроводниковых соединений можно положить следующие принципы: кристаллохимический (по структуре), по расположению исходных элементов в Периодической системе (например, соединения $A^{III}B^{VI}$), по названию анионообразователя (силициды, арсениды и т. п.). Многие двойные соединения кристаллизуются в структурном типе сфалерита (кубическая решетка), а также в ромбической, тетрагональной, гексагональной и моноклинной ячейках. Независимо от принадлежности соединения к тому или иному структурному типу их координационные числа без исключения небольшие. В этом заключается еще одно отличие полупроводниковых соединений от металлов, для которых характерны решетки с высокой координацией. Изменение характера межатомной связи при переходе от металла к полупроводнику непосредственно сказывается на структуре твердого тела.

Классификация полупроводниковых соединений по названию анионообразователей чаще всего применяется для окислов, 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.

Удобна классификация полупроводниковых соединений по расположению исходных элементов в Периодической системе. Некоторые из них (например, $A_2^{III}B_3^{VI}$) начали синтезировать и исследовать в последние десятилетия. Другие же (например, $A^{III}B^{VI}$) давно известны в хи-

ми, хотя их полупроводниковые свойства начали изучаться в последнее время.

Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ образуются в результате взаимодействия элементов III и V групп Периодической системы. В III группе элементы бор и алюминий, а также металлы подгруппы галлия (исключение составляет таллий) образуют соединения типа $A^{III}B^V$. В V группе соединения типа $A^{III}B^V$ дают азот, фосфор, мышьяк и сурьма. Висмут не образует соединений рассматриваемого ряда.

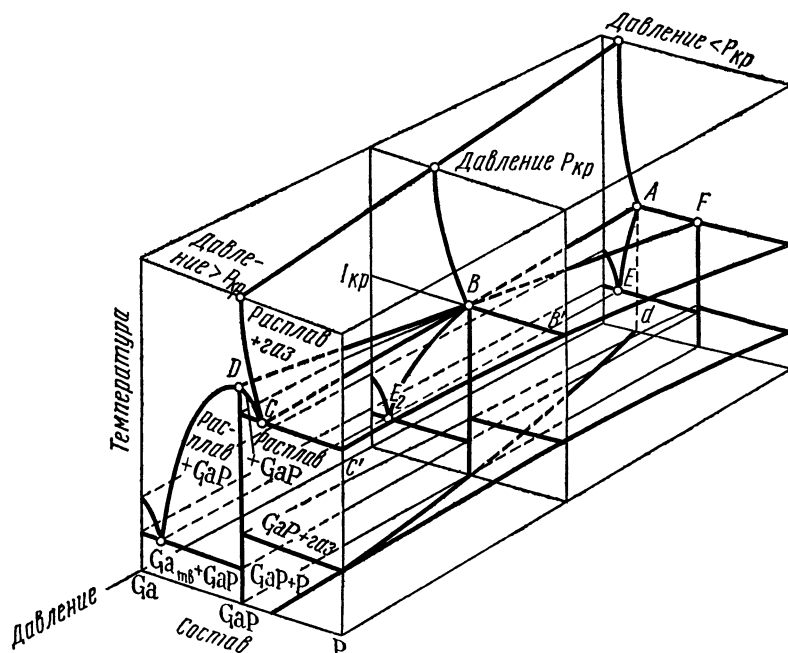


Рис. 55. Диаграмма состояния системы Ga—P

Из соединений $A^{III}B^V$ пока мало исследованы нитриды и соединения бора; почти совсем не изучено взаимодействие металлов подгруппы скандия, лантаноидов и актиноидов с элементами V группы Периодической системы. В этой главе в основном рассматриваются девять соединений $A^{III}B^V$, образующихся сочетанием, с одной стороны, Al, Ga, In и, с другой, — фосфора, мышьяка и сурьмы. Все они (AlP, GaP, InP, AlAs, GaAs, InAs, AlSb, GaSb, InSb) кристаллизуются в решетке цинковой обманки. На рис. 55 приведена полная P — T — x -диаграмма системы галлий—фосфор, построенная по данным отдельных изобарических разрезов. Эта диаграмма иллюстрирует постепенный переход (с увеличением давления) от инконгруэнтного плавления к конгруэнтному, когда давление системы становится больше критического. Диаграммы состояния систем A^{III} — B^V имеют однотипный характер и фиксируются по одному соединению. Для отмеченных девяти соединений вплоть до плавления не наблюдается полиморфизма.

При получении некоторых $A^{III}B^V$ в виде тонких пленок, кроме структуры сфалерита, могут быть обнаружены и другие. Так, для GaSb при определенных условиях получаются тонкие слои гексагональной модификации.

Около ординат соединений $A^{III}B^V$ на T - x -диаграммах не наблюдается видимых областей однородности. Однако с точки зрения микродиаграмм существуют микрообласти твердых растворов на основе $A^{III}B^V$. Поэтому соединения $A^{III}B^V$ представляют собой дальтониды, для которых характерен сингулярный максимум на кривых солидуса. По своей физико-химической природе эти дальтониды являются двусторонними фазами*, так как установлена их амфотерность типа проводимости при недостатке атомов компонентов против стехиометрии. Области однородности на основе $A^{III}B^V$ весьма узки. Например, образец GaAs, полученный в избытке мышьяка, имеет состав 49,991 ат. % Ga и 50,009 ат. % As, т. е. отклонение от стехиометрии порядка $10^{-3}\%$.

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. 56). Значит, структура $A^{III}B^V$ аналогична структуре алмаза с той только разницей, что центры малых кубов заняты атомами другого

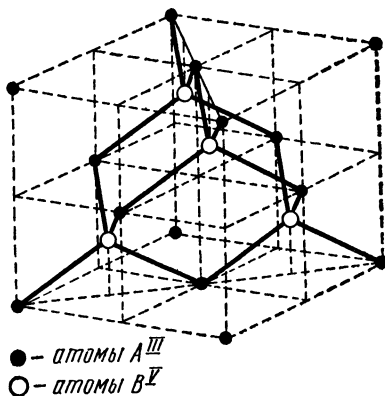


Рис. 56. Сфалеритная структура $A^{III}B^V$

вида по сравнению с вершинами и центрами граней большого куба.

В элементарной ячейке, показанной на рис. 56, 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 $\begin{array}{c} | \\ \text{III} \\ \text{A} - \text{B} \\ | \\ \text{V} \end{array}$, в которых кратчайшее расстояние между A^{III} и B^V зависит от природы этих атомов.

Для всей группы соединений $A^{III}B^V$ большой интерес представляет механизм возникновения и природа химической связи. Исходя из представлений ионной и ковалентной связи, проще всего объяснить формальный состав независимо от их кристаллохимии. У A^{III} на внешней электронной оболочке три валентных электрона, которые могут

* В отличие от соединений, в которых может быть недостаток атомов только одного сорта (односторонние фазы), двусторонние фазы — соединения с недостатком атомов обоих сортов против стехиометрии.

быть отданы V^V . А у V^V до образования октетной электронной оболочки недостает трех электронов. В результате отдачи и присоединения трех электронов можно мысленно представить ионное соединение $A^{III}B^{3-}$. С другой стороны, в возбужденном состоянии A^{III} имеет три неспаренных электрона (рис. 57, б), а V^V в нормальном состоянии характеризуется тремя холостыми p -электронами (рис. 57, в). Отсюда можно допустить образование $A^{III}B^V$ с тремя ковалентными связями за счет спаривания шести холостых электронов. Однако и в том и в другом случае валентность A^{III} и V^V равна трем.

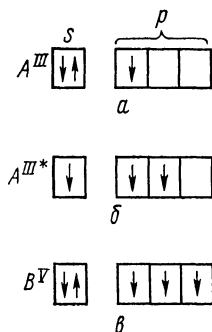


Рис. 57. Валентные состояния атомов A^{III} и B^V

a — нормальное состояние A^{III} ; *б* — возбужденное состояние A^{III} ; *в* — нормальное состояние B^V

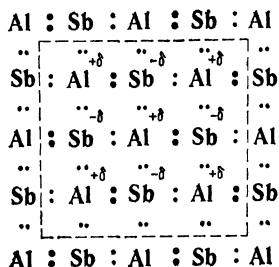


Рис. 58. Химические связи в $A^{III}B^V$ на примере $AlSb$

Между тем в структуре $A^{III}B^V$ каждый атом A^{III} валентно связан с четырьмя атомами B^V и наоборот. Поэтому правильная трактовка природы химической связи в $A^{III}B^V$ должна основываться на кристаллохимических особенностях этих соединений. Это значит, что A^{III} и B^V обязательно должны проявлять валентность, равную 4, в соответствии с их координационным числом. Причем эти четыре связи будут ковалентными, так как они обладают пространственной направленностью, что наблюдается в решетке цинковой обманки.

Согласно представлениям Музера и Пирсона, в соединениях $A^{III}B^V$ связь такая же, как и в элементарных полупроводниках IV группы, за исключением того, что один электрон от B^V переходит к A^{III} . Тогда у атома B^V на вакантную p -ячейку переходит один электрон после распаривания s^2 -электронов (см. рис. 57, в). В результате у атомов A^{III} (см. рис. 57, б) и B^V имеются по четыре электрона и создаются условия для sp^3 -гибридизации. Затем sp^3 -гибридизированные электроны с их тетраэдрически направленными электронными облаками образуют четыре ковалентные связи, характерные для структуры цинковой обманки.

Таким образом, по Музеру и Пирсону, в соединениях $A^{III}B^V$ элементы проявляют ковалентность 4 и электровалентность $+1$. Кроме

того, мало вероятен переход электрона от атома B^V к атому A^{III} . Электроотрицательность и ионизационный потенциал элементов пятой группы больше, чем у металлов третьей группы. Следовательно, в $A^{III}B^V$ скорее можно ожидать, что электрон будет склонен перейти от A^{III} к B^V , а не наоборот.

На основе результатов рентгеноспектральных исследований $A^{III}B^V$ предложена другая схема тетраэдрических ковалентных связей в соединениях $A^{III}B^V$ (на примере $AlSb$), которая показана на рис. 58. Как видно из рис. 58, каждый атом внутри пунктирного контура укомплектован восьмизлектронной оболочкой (октетом). Три пары электронов из четырех образуются за счет холостых электронов A^{III} и B^V (см. рис. 57, б и 57, в). Четвертая электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, поставляется атомом B^V за счет неподделенных $5s^2$ -электронов (см. рис. 57 в). Эти электроны на рис. 58 показаны крупными точками.

Таким образом, из четырех ковалентных связей, образуемых каждым из атомов A^{III} и B^V , одна связь имеет донорно-акцепторное происхождение (координативная связь). Для координационных решеток, к которым относятся соединения $A^{III}B^V$, образование одной из четырех связей за счет координативной вполне естественно. При этом необходимо учитывать, что донорно-акцепторная связь отличается от обычной ковалентной связи только лишь происхождением связующей электронной пары и в конечном итоге они совершенно однотипны. Рис. 58 отражает основное условие образования бинарных соединений типа АВ с тетраэдрической координацией атомов в структуре: среднее число валентных электронов на один атом равно четырем. Кроме того, четыре электронные пары октета вне зависимости от того, принадлежат они одному или нескольким атомам, стремятся расположиться в пространстве по углам правильного тетраэдра.

Как и в любом соединении между неодинаковыми атомами, химические связи в $A^{III}B^V$ должны характеризоваться определенной долей ионности. Электроотрицательность и ионизационный потенциал элементов пятой группы больше, чем у металлов третьей группы. Следовательно, в соединениях $A^{III}B^V$ электронные облака будут сильнее стянуты к узлам решетки, где находятся атомы B^V , в результате чего возникают эффективные заряды (см. табл. 1).

Методы синтеза, очистки и выращивания монокристаллов соединений $A^{III}B^V$ основаны на кристаллизации из расплава. Поэтому технология получения $A^{III}B^V$ в значительной мере определяется равновесным общим давлением пара над этими соединениями при температуре их плавления. Если для антимонида индия указанная упругость пара оценивается порядком 10^{-5} атм, то фосфид индия при температуре плавления имеет равновесное давление пара около 25 атм. Технология получения фосфидов сложнее по сравнению с получением антимонидов независимо от природы катионообразователя. Арсениды занимают промежуточное положение.

Во всех случаях целесообразно предварительно очищать исходные вещества. Для этого мышьяк и сурьму подвергают многократной возгонке в вакууме. Алюминий, индий и сурьму часто очищают зон-

ной плавкой, а галлий после зонной очистки рафинируют электроосаждением из раствора. Технический фосфор очищают многократной перегонкой.

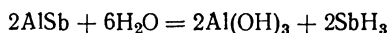
§ 2. Антимонид алюминия. Антимонид (сурьмянистый) алюминий является единственным соединением $\text{A}^{\text{III}}\text{BV}$, содержащим алюминий, полупроводниковые свойства которого более или менее изучены.

Антимонид алюминия получают прямым синтезом из элементов в откачанных ампулах или в атмосфере инертного газа. Нежелательно непосредственное соприкосновение реакционной смеси с кварцем, так как алюминий при высокой температуре восстанавливает кремнезем. Неподходящи и графитовые тигли из-за образования карбида алюминия Al_4C_3 . Лучше всего применять корундизовые тигли и лодочки из спеченного глинозема.

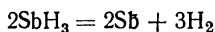
Реакция образования антимонида алюминия протекает медленно. Максимальная скорость наблюдается при температуре около 1200°C . Увеличению скорости процесса, а также получению хороших кристаллов способствует вибрационное перемешивание. Очищают антимонид алюминия зонной перекристаллизацией в лодочках из глинозема. При этом железо, медь, кремний, магний, свинец и кальций, составляющие основную примесь в исходных веществах, концентрируются на одном конце слитка. Монокристаллы антимонида алюминия получают по методу Чохральского.

Кристаллы антимонида алюминия темно-серого цвета, на изломе с темно-синим отливом и характерным металлическим блеском, плотность $4,15\text{ г/см}^3$, постоянная решетки $6,136\text{ \AA}$, микротвердость 400 кг/мм^2 , показатель преломления $3,2$ и диэлектрическая проницаемость $10,3$.

Антимонид алюминия, полученный из материалов технической чистоты, быстро разрушается на воздухе под воздействием водяных паров. При этом монокристаллы превращаются в порошок с образованием гидроокиси алюминия и выделением металлической сурьмы по схеме



и



Если изготовить AlSb из очень чистых металлов, он сохраняется длительное время без видимого разрушения. Нестойкость антимонида алюминия объясняется примесями посторонних атомов, а не отклонением от стехиометрии.

Электрические свойства антимонида алюминия исследованы недостаточно. Нелегированные поли- и монокристаллические образцы AlSb имеют дырочную проводимость. Объясняется это тем, что в AlSb имеются вакансии в субрешетке сурьмы, т. е. p -проводимость антимонида алюминия обусловлена избыточными против стехиометрии атомами Al . Посторонними акцепторными примесями являются цинк и кадмий. Медь в AlSb действует как акцептор и очень быстро диффундирует, как в германии.

Образцы AlSb дырочного типа проводимости можно перевести в *n*-тип легированием мышьяком, селеном и теллуром. Энергии активации последних двух примесей, которые получены по температурной зависимости проводимости и постоянной Холла, соответственно равны 0,27 и 0,13 эв.

Наиболее чистые образцы AlSb имеют удельное сопротивление около 200 ом·см при 20° С. Оптическая ширина запрещенной зоны при 0° К равна 1,7 эв и уменьшается со скоростью $3,5 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Термическая ширина запрещенной зоны равна 1,6 эв при 300° К. О расположении примесных уровней в запретной зоне известно очень мало. Подвижность электронов 200, а дырок 550 см²/в·сек; $\mu_n \sim T^{-3/2}$ и $\mu_p \sim T^{-\alpha}$, где $\alpha \leq 2$.

Антимонид алюминия — перспективный материал, который может найти применение в производстве выпрямителей и солнечных батарей. Важнейшее его преимущество заключается в сравнительно большой ширине запрещенной зоны при относительно невысокой температуре плавления. Кроме того, он получается из недорогих исходных металлов. Недостаток AlSb — невысокие подвижности носителей тока.

§ 3. Антимонид галлия. GaSb получают прямым синтезом из компонентов в откачанных кварцевых ампулах или в графитовой лодочке в атмосфере водорода. Монокристаллы получают по методу Чохральского и направленной кристаллизацией также в атмосфере водорода. В смысле очистки зонная плавка мало эффективна, а потому ее применяют главным образом для гомогенизации нелегированных образцов, а также выравнивания концентраций легирующих примесей.

Антимонид (сурьмянистый) галлий представляет собой светло-серое вещество с металлическим блеском, плавящееся при 712° С. Плотность антимонида галлия 5,65 г/см³, а микротвердость 450 кг/мм². Период идентичности решетки GaSb 6,096 Å. Показатель преломления и диэлектрическая проницаемость у антимонида галлия выше, чем у AlSb, и соответственно равны 3,7 и 14,44.

На воздухе антимонид галлия устойчив. Заметно начинает окисляться выше 400° С. Минеральные кислоты, концентрированные растворы щелочей и расплавы металлов медленно растворяют GaSb.

Нелегированные поли- и монокристаллические образцы антимонида галлия обычно имеют дырочную проводимость при концентрации акцепторов порядка 10^{17} атом·см⁻³. Легирование селеном и теллуром переводит дырочный тип проводимости антимонида галлия в электронный. На порядок меньшую концентрацию акцепторов имеют образцы антимонида галлия, полученные в избытке сурьмы. Так, при выращивании монокристалла GaSb из расплава, содержащего 70 ат. % сурьмы, получают образцы с концентрацией носителей $6,2 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Антимонид галлия, полученный из нестехиометрических расплавов с избытком сурьмы, наиболее близок к стехиометрическому составу.

Если антимонид алюминия по своим свойствам близок к кремнию, то электрические свойства GaSb напоминают германий. Термическая ширина запрещенной зоны антимонида галлия при комнатной температуре равна 0,79 эв и характеризуется температурным коэффициентом $3,0 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Существующие два акцепторных уровня в

антимониде галлия расположены выше потолка валентной зоны на расстояниях 0,02 и 0,03 эв. Подвижность электронов в GaSb составляет 4000, а подвижность дырок 1420 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Эти значения относятся к комнатной температуре. При повышенных температурах подвижность электронов следует закону $T^{-3/2}$, а при температурах ниже комнатной наблюдается сложная зависимость.

Антимонид галлия обладает хорошими выпрямляющими свойствами, но его ширина запрещенной зоны такая, как у германия. Поэтому рабочая температура приборов из GaSb не превышает 60—80°C, и он не обладает преимуществами перед германием. Возможно, GaSb найдет применение как материал для изготовления туннельных диодов.

§ 4. Антимонид индия. Из соединений класса $A^{III}B^V$ антимонид (сурьмянистый) индия изучен подробнее других. Это особенно касается электрофизических свойств этого вещества. Во-первых, InSb легко синтезируется из элементов и хорошо очищается методом зонной плавки. Во-вторых, он обладает рекордной величиной подвижности электронов, достигающей при комнатной температуре 100 000 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Получение InSb основано на синтезе из чистых веществ в кварцевых ампулах в атмосфере инертного газа. Монокристаллы получают методами Чохральского и Бриджмена. Зонная перекристаллизация поликристаллов мало эффективна, так как примеси концентрируются по границам зерна. При зонной плавке монокристалла в чистейшем водороде акцепторные примеси скапливаются в начале слитка, а доноры — в его конце. Максимальную чистоту InSb имеет в середине слитка. Коэффициенты распределения многих примесей сильно зависят от направления роста кристалла. Если направление роста кристалла совпадает с кристаллографической плоскостью $\langle 111 \rangle$, эффективный коэффициент распределения теллура на InSb составляет 0,6. При тех же условиях зонной перекристаллизации на других кристаллографических плоскостях эффективный коэффициент распределения теллура достигает 4,0.

Антимонид индия представляет собой вещество серого цвета (темнее GaSb) с металлическим блеском. Его плотность 5,78 $\text{г}/\text{см}^3$, а твердость 220 $\text{кг}/\text{мм}^2$. Антимонид индия обладает незначительной механической прочностью и довольно легко шлифуется. Его показатель преломления равен 3,96, а диэлектрическая постоянная — 15,68.

С водяными парами и кислородом воздуха InSb в обычных условиях не взаимодействует. При нагревании на воздухе незадолго до плавления (536°C) антимонид индия заметно окисляется.

Ширина запрещенной зоны антимонида индия при 0°K составляет 0,27 эв. Эта величина почти не изменяется до температуры жидкого азота, затем линейно падает, достигая при 300°K 0,18 эв. Благодаря небольшой ширине запрещенной зоны и малым значениям эффективных масс носителей электронный и дырочный газ в InSb уже при температурах значительно ниже комнатной вступает в область вырождения. Кроме того, при низких температурах коэффициент Холла почти не зависит от температуры. Это означает полную ионизацию примесей и малую энергию их активации в антимониде индия.

Лучшие образцы InSb, очищенные многократной зонной перекристаллизацией, имеют подвижность электронов $100\,000\text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре и концентрации примесей 10^{13} см^{-3} . Для образцов InSb с концентрацией доноров 10^{14} при 78°K подвижность электронов составляет $500\,000\text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Подобные сверхвысокие значения подвижности электронов не наблюдались ранее среди элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений.

Максимальная подвижность дырок в образце InSb с концентрацией акцепторов 10^{15} см^{-3} равняется $10\,000\text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 78°K . Средняя подвижность дырок при комнатной температуре составляет $750\text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Подвижность электронов в InSb падает с ростом температуры согласно $T^{-1,68}$, что свидетельствует о рассеянии электронов на акустических колебаниях решетки. Природа же рассеяния дырок (пропорционально $T^{-2,1}$) пока не выяснена. Представляет интерес возрастание подвижности дырок при температурах ниже 200°K , в то время как подвижность электронов при этих условиях падает вследствие их рассеяния на ионизированных примесях. Поэтому отношение подвижностей при низких температурах уменьшается по сравнению с комнатной. Если при комнатной температуре отношение подвижностей превышает 100, то при 78°K $b = 50$.

Антимонид индия отличается большой термо-э. д. с., особенно образцы с дырочной проводимостью при низких температурах. В этих условиях термо-э. д. с. достигает $+770\text{ мкВ/град}$, при комнатной температуре — 365 мкВ/град . Из термо-э. д. с. можно оценить значения эффективных масс носителей тока. По этим данным эффективная масса электронов равна 0,037, а дырок 0,18. Эффективная масса электронов растет с повышением температуры.

Интерес представляет теплопроводность антимонида индия. Как известно, теплопроводность вещества обусловлена двумя механизмами: переносом тепловой энергии электронами и переносом тепла атомными колебаниями решетки (решеточная теплопроводность). Поэтому не случайна корреляция между теплопроводностью и природой химической связи. Решеточная теплопроводность уменьшается с увеличением доли ковалентности связи.

Теплопроводность InSb при комнатной температуре имеет минимум. Ниже комнатной температуры преобладает решеточная теплопроводность, которая растет с понижением температуры. Выше комнатной температуры теплопроводность осуществляется электронами, а потому с повышением температуры она увеличивается.

Из оптических свойств антимонида индия следует отметить его аномальное поведение при поглощении света. Поглощение в чистых образцах InSb приходится на значительно более длинноволновую область спектра, чем в загрязненных. На рис. 59 и 60 приведены кривые основного края поглощения соответственно для загрязненного и чистого материала при различных температурах. С повышением температуры край основного поглощения смещается в длинноволновую сторону. Это связано с уменьшением ширины запрещенной зоны антимонида индия с повышением температуры. Аномальное же оптическое

поведение InSb объясняется очень малой эффективной массой электронов.

Благодаря малой эффективной массе электронов в антимониде индия с увеличением концентрации примесей быстро наступает вырождение электронного газа. Тогда уровень химического потенциала поднимается выше дна зоны проводимости, и все энергетические уровни в свободной зоне ниже уровня Ферми оказываются занятыми. Поэтому для перехода электронов с потолка валентной зоны в незанятые уровни зоны проводимости требуется энергия больше,

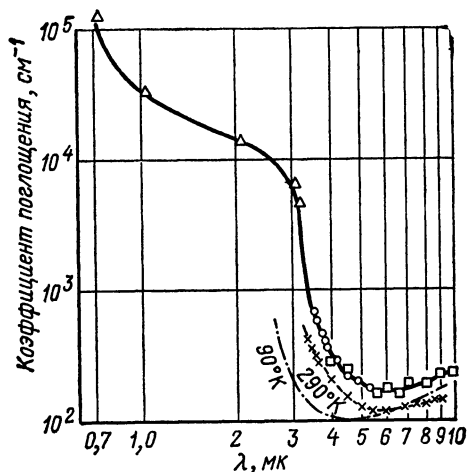


Рис. 59. Спектры поглощения загрязненного InSb

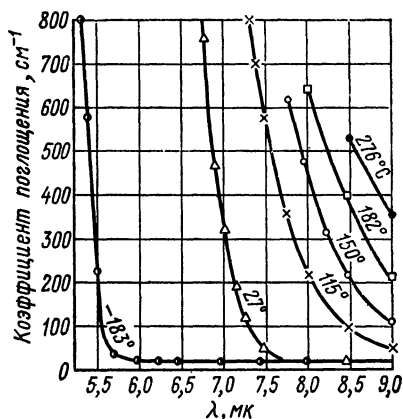


Рис. 60. Спектры поглощения чистого InSb

чем ширина запрещенной зоны InSb. Отсюда в загрязненных образцах антимонида индия смещение основного края поглощения происходит в сторону более коротких волн.

Малая ширина запрещенной зоны позволяет применять антимонид индия в качестве детектора в инфракрасной области. Применяется он также при изготовлении фотоэлементов с высокой чувствительностью и светофильтров с регулируемым краем поглощения при освещении инфракрасными лучами с длиной волны в интервале 2,0—7,5 мк. Кроме того, антимонид индия применяется как материал для датчиков эффекта Холла и в приборах, основанных на изменении сопротивления в магнитном поле. В антимониде индия можно обнаружить эффект Холла даже в магнитном поле Земли.

§ 5. Арсенид алюминия. Арсенид (мышьяковистый) алюминия представляет собой трудно синтезируемое соединение. Для получения этого вещества рассчитанные количества алюминия и мышьяка помещают в графитовый тигель, предварительно прокаленный в вакууме до 2000°C. Тигель с содержимым помещают в кварцевую ампулу, откачивают до 10^{-5} мм рт. ст. и затем запаивают. Для предохранения от возможного взрыва ампулы ее заключают в металлический

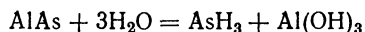
сосуд с тонко измельченным кварцевым песком. Нагревание ампулы проводят таким образом, чтобы создавался градиент температуры. Нижняя часть вначале нагревается выше температуры плавления алюминия, а верхняя часть имеет температуру меньше.

По мере взаимодействия алюминия и мышьяка температуру всей системы повышают, сохраняя температурный градиент. При этом происходит загустевание всей массы в результате образования AlAs. Процесс ведут медленно в течение 50—60 ч. Окончательная температура первого этапа получения арсенида алюминия 1200° С. Полученную массу потом расплавляют в графитовом тигле в высокочастотной печи. Во второй стадии синтеза AlAs упругость пара мышьяка неизмеримо меньше, так как над соединением летучесть мышьяка ниже, чем над элементом. Продолжительность прямого синтеза арсенида алюминия намного сокращается при применении вибрационного перемешивания.

Способы получения монокристаллов AlAs еще не описаны. Наиболее перспективны методы выращивания монокристаллов из нестехиометрических расплавов с большим избытком металлического алюминия и газотранспортных реакций.

Арсенид алюминия — серое вещество с металлическим блеском. Порошок его в зависимости от размера частиц имеет оттенок от коричневого до красно-бурого. Плотность 3,60. Плавится AlAs при 1700° С. Постоянная решетка 5,63 Å. Микротвердость колеблется в пределах 500—520 кг/мм².

Разбавленные кислоты быстро разлагают арсенид алюминия с выделением арсина и мышьяковистой кислоты. Водяными парами воздуха AlAs гидролизует по уравнению реакции



Поэтому образцы арсенида алюминия следует хранить в вакууме или в атмосфере инертного газа.

AlAs обладает дырочной проводимостью. Влияние примесей на тип проводимости не исследовано. Оптическая ширина запрещенной зоны 2,16 эв. В изученных образцах арсенида алюминия дырочный газ при комнатной температуре находится в вырожденном состоянии. Это подтверждается небольшой термо-э.д.с. (70 мкв/град). AlAs обладает выпрямлением на точечном контакте.

§ 6. Арсенид галлия. В настоящее время лидером среди полупроводниковых соединений по праву считается арсенид (мышьяковистый) галлия. Его универсальность по сравнению с германием и кремнием электрофизические свойства — большая ширина запрещенной зоны, малая эффективная масса и большая подвижность электронов и т. д. — определяют специфические области применения арсенида галлия. Он перспективен для изготовления туннельных и излучательных диодов, СВЧ-диодов и диодов Ганна, биполярных и полевых транзисторов, импульсных и переключающих приборов, варакторов и инжекционных лазеров и т. п. Интегральные схемы на основе арсенида галлия только начинают разрабатываться, но уже можно предположить,

что они будут иметь преимущество и в оптоэлектронике и СВЧ-технике.

Производят арсенид галлия методами направленной кристаллизации, вытягиванием из расплава по Чохральскому и зонной плавкой. Главным контейнерным материалом при получении и очистке GaAs служит плавленый кварц. Применяются также стеклоуглерод и нитрид алюминия.

Горизонтальная направленная кристаллизация для получения арсенида галлия проводится в двухтемпературной печи (рис. 61).

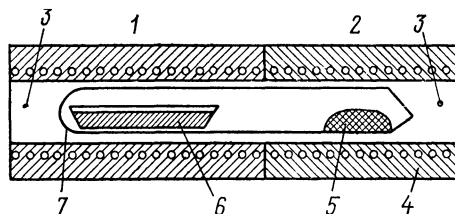


Рис. 61. Схема установки для двухтемпературного синтеза GaAs:

1 и 2 — температурные зоны; 3 — термодатчики; 4 — печь; 5 — мышьяк; 6 — лодочка с галлием; 7 — кварцевая ампула

В лодочку, расположенную в одном конце эвакуированной кварцевой ампулы, помещается навеска металлического галлия, а на другом конце — навеска мышьяка. Ампула затем устанавливается в секционную двухтемпературную печь так, что один конец ее с лодочкой находится в высокотемпературном участке 1, а другой конец с мышьяком — в низкотемпературном участке

2. Температура участка 2 должна быть такой, чтобы не происходила конденсация паров мышьяка и соответствовала 610°C . Участок 1 вначале имеет температуру 1050°C , а в конце чуть выше температуры плавления арсенида галлия (1238°C).

Выращивание монокристаллов арсенида галлия проводится по методу вытягивания из расплавов по Чохральскому. В этом методе требуются некоторые видоизменения, связанные с разложением арсенида галлия: 1) вытягивание должно происходить в закрытом сосуде; 2) все части установки, соприкасающиеся с парами мышьяка, должны иметь температуру выше температуры конденсации паров As; 3) при температурах $700\text{—}1300^{\circ}\text{C}$ пары мышьяка исключительно реакционноспособны, а потому части прибора, с которыми контактирует мышьяк, должны быть изготовлены из кварца или графита.

Все эти требования можно соблюсти в установке с внешним магнитным приводом, схема которой показана на рис. 62. Агрегат для выращивания монокристалла GaAs целиком запаен в откачанную кварцевую ампулу 1. Внутри ампулы из плавленого кварца находится графитовый тигель 6 с арсенидом галлия. Эта часть ампулы нагревается высокочастотным индуктором 5 выше температуры плавления GaAs.

Вся остальная часть ампулы нагревается до температуры 610°C при помощи вспомогательной печи 4. Кварцевый шток 7 с затравкой 8 в верхней части заканчивается сердечником из ферромагнитного сплава 3, имеющего точку Кюри выше 610°C . Вытягивание монокристалла осуществляется перемещением внешнего магнита 2 вдоль камеры выращивания. При вытягивании из расплава по Чохральскому температура расплава поддерживается около 1240°C .

Для очистки и получения монокристаллов арсенида галлия применяют бестигельную зонную плавку (метод «плавающей» зоны), которую проводят в герметизированной системе (рис. 63). Во избежание конденсации мышьяка внутри ампулы поддерживается температура 590—610°C. В методе плавающей зоны очищаемое вещество не соприкасается с материалом контейнера, следовательно, не загрязняется им. Для арсенида галлия этот фактор имеет существенное значение,

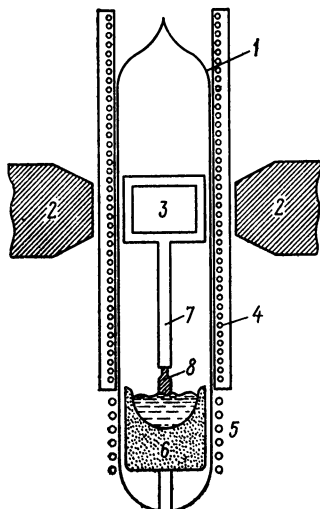


Рис. 62. Схема установки вытягивания монокристаллов разлагающихся соединений

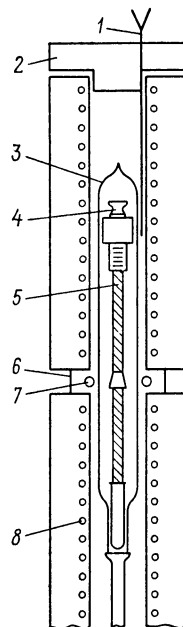


Рис. 63. Схема установки для вертикальной зонной плавки разлагающихся соединений:

1 — термopара; 2 — пробка; 3 — запаянная кварцевая ампула; 4 — держатель образца; 5 — образец; 6 — окошко из кварца; 7 — индуктор; 8 — вспомогательная печь

так как из-за его высокой температуры плавления любой материал сосуда в какой-то мере реагирует с ним.

Поэтому в результате бестигельной зонной очистки получают наиболее чистые монокристаллы арсенида галлия с концентрацией носителей порядка 10^{15} см^{-3} и подвижностью электронов $6000 — 8000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Направленной кристаллизацией и по методу Чохральского, как правило, получают монокристаллы арсенида галлия с концентрацией примесей $10^{16} — 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью электронов $4000 — 6000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}^*$.

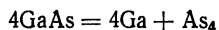
Разработаны методы получения эпитаксиальных слоев и тонких пленок арсенида галлия с использованием газотранспортных реакций.

* Температура комнатная.

В качестве реагента-переносчика могут применяться галогены, водяные пары, галогеноводороды. Во всех случаях газом-носителем служит водород. Однородность пленок, полученных методом транспортных реакций, превосходит однородность кристаллов. Кроме того, подвижность электронов в пленках достигает $9000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре. Это объясняется тем, что газотранспортный процесс осуществляется при более низких температурах, чем кристаллизационные методы получения монокристаллов. Поэтому уменьшается возможность загрязнения исходных материалов и конечного продукта. К тому же газотранспортные реакции создают условия для медленного и равномерного роста монокристаллических пленок.

Арсенид галлия — темно-серое вещество с металлическим блеском и фиолетовым оттенком. Рентгенографическая плотность $5,4 \text{ г/см}^3$, а твердость по Моосу—4,5. Микротвердость при нагрузке 50 г 750 кг/мм^2 . Его постоянная решетки $5,653 \text{ \AA}$, показатель преломления $3,3$, а диэлектрическая постоянная $10,9$.

Арсенид галлия на воздухе устойчив по отношению к водяным парам и кислороду. При нагревании начинает заметно окисляться около 600°C . В продуктах окисления наряду с оксидами галлия и мышьяка содержится арсенат галлия GaAsO_4 . Выше 600°C GaAs медленно диссоциирует на элементы по уравнению



Термическая ширина запрещенной зоны GaAs при комнатной температуре $1,40 \text{ эв}$, а оптическая ширина при 0°K составляет $1,52 \text{ эв}$ и падает с повышением температуры по уравнению

$$\Delta E = 1,52 - 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot T [\text{эв}].$$

Из-за большой ширины запрещенной зоны подвижности носителей тока в GaAs определялись при повышенных температурах. При 700°C подвижность электронов составляет $1100 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Если закон изменения подвижности $T^{-3/2}$ выполняется, то подвижность электронов при комнатной температуре достигает приблизительно $7000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Экспериментально найденная подвижность электронов при комнатной температуре для образцов с концентрацией доноров 10^{17} см^{-3} составляет $5000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Получены монокристаллы арсенида галлия с концентрацией примесей 10^{14} см^{-3} и подвижностью электронов при комнатной температуре $12\,000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Нелегированные монокристаллы GaAs имеют низкое удельное сопротивление и обладают электронной проводимостью. Для получения арсенида галлия p -типа проводимости легирование проводят цинком. Распространенной донорной примесью является селен. Эти примеси дают максимальную концентрацию носителей соответственно 10^{20} и 10^{19} см^{-3} . Акцепторные уровни цинка расположены выше потолка валентной зоны на расстоянии $0,08 \text{ эв}$.

Элементы IV группы Периодической системы кремний и германий в малых концентрациях (до 10^{17} см^{-3}) действуют как доноры, замещая атомы галлия. При более высоких концентрациях (10^{18} см^{-3}) эти элементы входят в решетку парами, одновременно замещая соседние

атомы галлия и мышьяка. В последнем случае указанные атомы выступают как нейтральные примеси. Наконец, при концентрациях кремния и германия порядка 10^{19} см^{-3} атомы этих элементов замещают мышьяк в узлах решетки и проявляют акцепторные свойства.

Магний при содержании ниже 10^{18} см^{-3} тоже функционирует как донор, а выше — как акцептор. Донорное действие магния объясняется образованием твердого раствора внедрения в GaAs. Таким образом, при растворении магния в арсениде галлия четко различаются две стадии. Сначала при малой концентрации растворенного магния происходит возникновение твердого раствора внедрения. Затем с увеличением содержания магния он начинает замещать атомы галлия в решетке GaAs, в результате чего арсенид галлия превращается в *p*-тип.

Термообработка арсенида галлия напоминает термообработку германия. Нагревание *n*-GaAs при 1000°C уменьшает концентрацию электронов, а более длительная обработка переводит арсенид в *p*-тип. Термическая инверсия типа проводимости в GaAs связана, вероятно, с диффузией атомов меди внутрь образца с поверхности, на которую она попадает в процессе технологической обработки. Поэтому после термической обработки сердцевина образца нередко обладает *n*-проводимостью. Инверсия знака проводимости не наблюдается, если кристаллы GaAs перед термообработкой протравить в спектрально чистом, относительно меди, травителе.

Измерены параметры диффузии акцепторных атомов цинка и кадмия в арсениде галлия. Анализ полученных данных свидетельствует о диффузии цинка и кадмия в GaAs по вакансиям в подрешетке галлия. Цинк при оптимальном содержании в мышьяковистом галлии образует арсенид цинка Zn_3As_2 . При диффузии цинка частично протекает реакция вытеснения галлия цинком.

§ 7. Арсенид индия. Арсенид (мышьяковистый) индия подобно InSb относится к числу интереснейших полупроводниковых соединений благодаря высокой подвижности носителей тока, малой эффективной массе и большому отношению подвижности носителей.

Технология синтеза и получения монокристаллов арсенида индия по методам и аппаратурному оформлению принципиально не отличается от таковой для мышьяковистого галлия. Благодаря тому, что равновесное давление паров при температуре плавления InAs равно $0,33 \text{ атм}$ (против 1 атм для GaAs), возможен прямой синтез арсенида индия в однозонной печи. Для этого эквивалентные количества индия и мышьяка в кварцевой откачанной ампуле сначала нагревают в течение нескольких часов при 600°C , а затем медленно поднимают температуру до 970°C , после чего расплав кристаллизуют. Зонная очистка эффективна только для примесей германия, олова и кадмия, равновесные коэффициенты распределения которых в арсениде индия соответственно равны 0,07, 0,09 и 0,13.

Эпитаксиальное наращивание пленок арсенида индия осуществляется при помощи газотранспортных реакций. В качестве транспортных реагентов чаще других применяются галогены — хлор и йод. Например, при применении в качестве транспортера йода условия

проведения процесса следующие: концентрация иода в ампуле 15—20 мг/см^3 , температуры подложки и источника 850 и 875° С соответственно.

Чистый InAs представляет собой темно-серое вещество с металлическим блеском, плавящееся при 943° С. Его плотность 5,68 г/см^3 . Микротвердость при нагрузке 50 г составляет 330 кг/мм^2 . Постоянная решетки 6,0584. Диэлектрическая постоянная арсенида индия 12,25, а показатель преломления 3,5.

InAs устойчив на воздухе при нормальных условиях. Окисление начинается выше 450°С. Начало термической диссоциации в вакууме около 700°С. Арсенид индия после синтеза, зонной очистки и вытягивания монокристаллов имеет электронную проводимость. Это обусловлено примесями серы и селена в исходном мышьяке. Коэффициенты распределения этих веществ в InAs соответственно равны 1,0 и 0,93.

Щелочные металлы, а также кальций не растворяются в InAs и, следовательно, не влияют на его электрические свойства. Как и в других соединениях $A^{III}B^V$, в арсениде индия элементы II группы функционируют в качестве акцепторов, VI группы — в качестве доноров. Энергия ионизации всех примесей меньше 0,005 эв, а потому примеси сильно влияют на свойства InAs уже при низких температурах. Примесные элементы IV группы (Si, Ge и Sn) в InAs действуют как доноры.

Наибольшая подвижность электронов для кристаллов с концентрацией доноров 10^{16} см^{-3} равна 33 000 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. При высоких температурах она уменьшается по закону рассеяния на колебаниях решетки. Максимальная подвижность дырок в InAs 500 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Различие между InAs и InSb объясняется разными значениями ширины запрещенной зоны у этих соединений. Термическая ширина запрещенной зоны у InAs при 0° К равна 0,47 эв и уменьшается с ростом температуры на $4 \cdot 10^{-4} \text{ эв/град}$. Оптическая ширина запрещенной зоны InAs при 0°С составляет 0,43 эв и падает с ростом температуры со скоростью $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ Тэв}$.

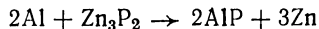
Исследован температурный ход поперечного и продольного эффектов Нернста—Эттингсгаузена на монокристаллических образцах арсенида индия. Оба эффекта при низких температурах имеют отрицательный знак вследствие рассеяния носителей на ионизированных примесях. При высоких же температурах наблюдается положительный знак указанных эффектов, который свидетельствует о рассеянии электронов на фононах. Это означает, что в арсениде индия преобладающую роль играет ковалентная связь.

На арсениде индия были получены $p-n$ -переходы, которые дают значительные по величине фото-э. д. с. Постоянная времени фотозлемента, изготовленного из InAs, равна 7 мксек . В качестве датчика Холла InAs имеет преимущества перед антимонидом индия, которые обусловлены большой шириной запрещенной зоны. Следует учитывать, что InAs и InSb являются самыми перспективными материалами для изготовления сверхвысокочастотных транзисторов, которые могут работать при низких температурах. Кроме того, арсенид

индия — один из лучших материалов для термоэлектрогенераторов и инфракрасных детекторов.

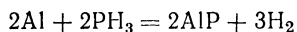
§ 8. Фосфид алюминия. Соединения типа $\text{Al}^{\text{III}}\text{P}$ изучены меньше, чем арсениды и антимониды. Это вызвано трудностью их синтеза и получения совершенных монокристаллов.

Ввиду того, что фосфид алюминия плавится около 2000°C , трудно получить его кристаллизацией из расплава стехиометрического состава. Впервые AlP был получен сплавлением метафосфата натрия с порошком алюминия в запаянной ампуле. Другим косвенным способом синтеза фосфида алюминия может служить реакция вытеснения:



Исходный фосфид цинка получают медленным нагреванием рассчитанных количеств компонентов в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Смесь порошкообразных алюминия и Zn_3P_2 (1:1) в кварцевой лодочке выдерживают в течение нескольких часов при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ в слабом токе аргона. Экспозиция в течение 5 ч дает выход 94% от теоретического. Этими методами AlP получается в виде мелкодисперсной массы.

Светло-желтые кристаллы AlP образуются в процессе вытеснения водорода из фосфина алюминием:



Реакцию проводят в корундизовой трубе пропусканием сухого чистого фосфина над расплавленным алюминием при высокой температуре. Истинный механизм процесса состоит в том, что сначала фосфин термически диссоциирует и свежевыделенный фосфор соединяется с алюминием. В результате AlP получается в виде компактной массы и даже отдельных монокристаллов, достигающих длины более 1 мм при толщине 0,2 мм.

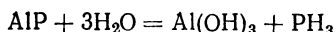
Трудность синтеза фосфида алюминия определяется прежде всего трудностью выбора подходящего контейнерного материала. Разработан бесконтейнерный способ получения AlP . При помощи высокочастотного генератора создается электромагнитное поле определенной конфигурации, в котором расплавленный токами высокой частоты алюминий находится в состоянии невесомости. Если окружить алюминиевую каплю парами фосфора, атомы последнего диффундируют в жидкий металл, в результате при определенных температурных условиях образуется фосфид алюминия. Благодаря интенсивному перемешиванию в электромагнитном поле образования AlP происходит в объеме капли. Так как AlP является полупроводниковым соединением, его удельное сопротивление при высоких температурах сравнимо с сопротивлением металлов. Поэтому образовавшийся фосфид алюминия также остается в состоянии невесомости. На рис. 64 показана схема установки и ее температурный профиль для бесконтейнерного синтеза AlP .

Надежные методы получения монокристаллов AlP пока не разработаны. Небольшие, но совершенные монокристаллы фосфида алюми-

ния можно получать при газотранспортных реакциях с транспортерами: хлором и иодом.

Порошок фосфида алюминия представляет собой рыхлую желтовато-серую массу с удельным весом $2,42 \text{ г/см}^3$. Кристаллы AlP светло-желтого цвета, постоянная решетки $5,43 \text{ \AA}$, твердость по Моосу 5,5.

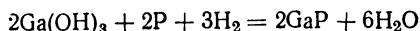
Химическая стойкость AlP меньше, чем арсенида алюминия. Водяными парами воздуха AlP гидролизуется:



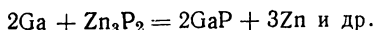
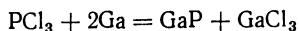
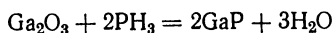
В то же время образцы AlP , полученные бесконтейнерным методом, сохранялись на воздухе без видимых изменений. По аналогии с антимонидом алюминия можно полагать, что коррозионное поведение AlP также зависит от его чистоты. Фосфид алюминия легко разлагается кислотами и щелочами с выделением фосфина.

Ширина запрещенной зоны AlP при 0°K равна $3,0 \text{ эв}$. С ростом температуры она падает и при комнатной температуре составляет $2,42 \text{ эв}$. Сера и селен создают донорные, а цинк и кадмий — акцепторные уровни в AlP . Максимум фотопроводимости наблюдается при длине волны падающего света $5000\text{—}5150 \text{ \AA}$. Обнаружены выпрямление, электро- и фотолюминесценция на фосфиде алюминия.

§ 9. Фосфид галлия. Впервые фосфид галлия был получен пропусканием паров фосфора в токе водорода над нагретым до 500°C гидроксидом галлия:



Существует много других косвенных способов получения GaP , например:



Недостатком всех этих способов является то, что конечный продукт представляет собой мелкодисперсный порошок GaP .

При синтезе и выращивании монокристаллов фосфида галлия из расплавов стехиометрического состава встречается ряд трудностей, связанных с высокой температурой плавления (1467°C) и большим

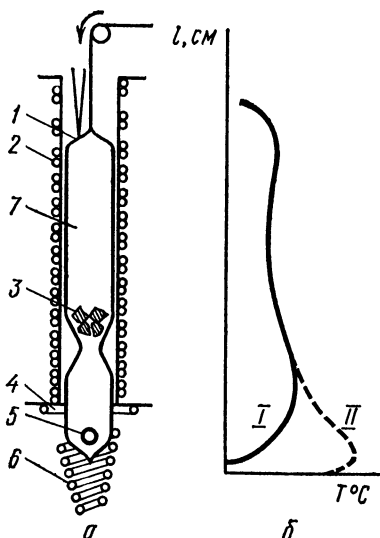


Рис. 64. Схема установки для бесконтейнерного синтеза AlP (а) и распределение температуры в ампуле (б):

1 — термопара; 2 — печь сопротивления; 3 — фосфор; 4 — замкнутое кольцо; 5 — алюминий; 6 — индуктор; 7 — кварцевая ампула; I — до включения электромагнитного поля; II — при включении электромагнитного поля

равновесным давлением паров (около 20 атм). В качестве контейнерного материала применяется графит, хотя примеси углерода создают акцепторные уровни и ухудшают оптические свойства фосфида галлия. Перспективны контейнеры из нитридов бора, алюминия, а также стеклоуглерода.

Ввиду того, что практическое осуществление методов направленной кристаллизации и вытягивания кристаллов по Чохральскому из расплава стехиометрического состава сопряжено с созданием установок высокого давления, для фосфида галлия получили наибольшее распространение кристаллизационные способы из расплавов нестехио-

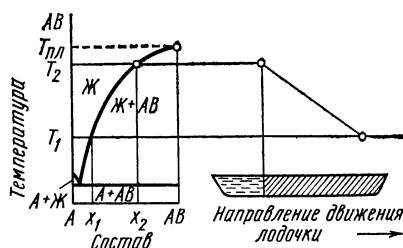


Рис. 65. Процесс кристаллизации соединения $A_{III}BV$ из расплава нестехиометрического состава перемещением лодочки вдоль неподвижного температурного градиента

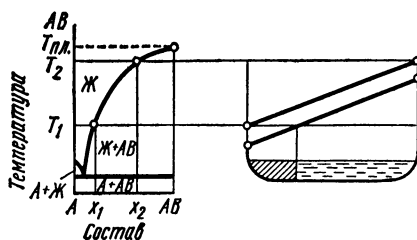
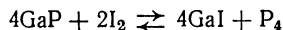


Рис. 66. Процесс кристаллизации соединения $A_{III}BV$ из расплава нестехиометрического состава изменением положения температурного градиента при неподвижной лодочке

метрического состава. Направленная кристаллизация из нестехиометрических расплавов может осуществляться двумя способами: перемещением лодочки вдоль неподвижного температурного градиента (рис. 65) и изменением положения температурного градиента при неподвижной лодочке (рис. 66). Скорости перемещения лодочки зависят от давления паров фосфора в ампуле: низким давлениям паров фосфора должны отвечать небольшие скорости движения лодочки.

Наиболее чистые монокристаллы фосфида галлия получают беситиговой зонной плавкой. При скорости перемещения расплавленной зоны 1—2 см/ч и при равновесном давлении фосфора в ампуле получают совершенно прозрачные слитки фосфида галлия. GaP, полученный методом плавающей зоны, содержит значительно меньше примесей и особенно углерода.

Монокристаллы различных морфологических форм, эпитаксиальные слои и тонкие пленки фосфида галлия получают в зависимости от условий проведения газотранспортных реакций. Реагентами-транспортёрами для фосфида галлия могут быть Cl_2 , I_2 , HCl , H_2O , хлориды некоторых металлов. Довольно крупные кристаллы GaP могут быть получены газотранспортной реакцией



Температура в зоне исходного фосфида галлия поддерживается в пределах 900—1000, а в зоне осаждения его около 700—800°C.

Газотранспортные реакции получили большое распространение для получения пленок в методе малых промежутков («сэндвич-метод»). В этом методе расстояние между исходным материалом и подложкой составляет от сотых долей до нескольких миллиметров. Пластины подложки и исходного поликристалла фосфида галлия расположены параллельно. Кроме того, для сэндвич-метода характерно вертикальное направление температурного градиента, который составляет $20\text{--}30^\circ$.

Оранжевые прозрачные кристаллы фосфида галлия плотностью $4,10 \text{ г/см}^3$ имеют период идентичности $5,45 \text{ \AA}$. Твердость по шкале Мооса 5, а микротвердость 945 кг/мм^2 . Показатель преломления GaP в видимой области света 3,37, а диэлектрическая проницаемость 10,2.

Лучшим растворителем для фосфида галлия является соляная кислота с добавками окислителей. На воздухе GaP вполне устойчив. При нагревании заметное окисление фосфида галлия начинается в области 700°C . В вакууме начинает диссоциировать при 1000°C .

Кристаллы фосфида галлия обладают дырочной проводимостью, легирование серой переводит их в n -тип. Оптическая ширина запрещенной зоны, найденная по основному краю полосы поглощения, $2,25 \text{ эв}$ и с ростом температуры падает со скоростью $5,0 \cdot 10^{-4} \cdot T \text{ эв}$. Из-за большой ширины запрещенной зоны в GaP собственная проводимость не обнаруживается даже при 1000°K . Подвижность электронов при 20°K $300 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, дырок — $150 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. С увеличением температуры подвижность падает пропорционально $T^{-3/2}$.

Монокристаллы фосфида галлия обнаруживают электролюминесценцию: при пропускании тока испускается оранжевый свет. Интенсивность света экспоненциально возрастает с напряжением. Установлено, что электролюминесценция является результатом рекомбинации пары электрон — дырка на центрах, находящихся вблизи потолка валентной зоны. Если фосфид галлия легировать цинком, свечение имеет темно-красный цвет.

Несмотря на малую изученность GaP, уже сейчас не вызывает сомнения его перспективность как материала высокотемпературных выпрямителей, квантовых генераторов и усилителей.

§ 10. Фосфид индия. Из девяти соединений типа $A^{III}B^V$ синтез и выращивание монокристаллов InP представляет наибольшую трудность вследствие высокого равновесного давления пара при температуре плавления. Равновесное давление пара при температуре плавления InP равно 25 атм .

Как и для фосфида галлия, многочисленные не прямые методы получения фосфида индия приводят к мелкодисперсному конечному продукту. Однако фосфид индия можно получить и из смеси компонентов стехиометрического состава при условии медленного проведения реакции. Для этого в толстостенную кварцевую ампулу загружают рассчитанные количества фосфора и индия, откачивают до $10^{-3} \text{ мм рт. ст}$ и запаивают. В течение 5 ч ампулу с содержимым нагревают до 600°C , выдерживают при этой температуре 2—3 ч, а затем поднимают температуру до 1200°C . По достижении этой температуры

включают вибрационное перемешивание (2ч), а потом медленно охлаждают в течение 6—8 ч. Получаются поликристаллы InP.

Подобно арсениду галлия лучшим методом получения поликристаллов фосфида индия является его синтез из элементов в печи с двумя температурными зонами (см. рис. 61). При этом температуру зоны печи с фосфором медленно доводят до 485°C, а высокотемпературная зона с индием имеет температуру 1060°C.

Определенный интерес для InP представляет направленная кристаллизация из расплава нестехиометрического состава. Обычно проводят кристаллизацию из расплава с 37 ат. % фосфора, равновесное давление фосфора над которым равно всего около 5 атм. Это давление позволяет работать с предотвращением взрыва с кварцевыми ампулами толщиной стенок около 1 мм. Опыты по кристаллизации InP из расплава (рис. 65) показали, что при очень малых скоростях кристаллизации порядка 0,7 мм/ч слитки оказываются поликристаллическими. При еще меньшей скорости кристаллизации этим способом можно получить монокристаллы, но работа с очень малыми скоростями роста влечет за собой ряд технических трудностей.

Методом градиентной кристаллизации (см. рис. 66) можно получать монокристаллы фосфида индия из расплава стехиометрического состава. При скоростях роста InP порядка 1,3—1,5 мм/ч получают монокристаллы диаметром 10—12 мм и практически любой длины. Однако указанные скорости роста фосфида индия все еще очень малы. Для увеличения скорости роста монокристаллов InP проводят кристаллизацию из нестехиометрических расплавов с избытком фосфора.

Получение монокристаллов InP из раствора в расплаве легкого компонента имеет преимущества перед кристаллизацией его из стехиометрического расплава и из раствора в расплаве индия. Переход избыточного компонента в газовую фазу при кристаллизации расплава InP+P определяет более высокие скорости роста монокристаллов, чем из расплава InP+In. При этом стехиометрия InP обеспечивается при менее жестких условиях контроля температуры и давления, чем это требуется при кристаллизации из стехиометрического расплава.

Для получения монокристаллов фосфида индия из расплавов InP + P можно использовать горизонтальный метод зонной плавки разлагающихся соединений (рис. 67). Нагревательная система с заданным распределением температуры перемещается относительно неподвижной кварцевой трубы, в которой находится эвакуированная кварцевая ампула с поликристаллическим фосфидом индия в кварцевой лодочке*. Давление паров фосфора, создаваемое внутри ампулы, равнялось 28 атм. Применялись кварцевые ампулы, покрытые изнутри пироуглеродом, диаметром 15—20 мм, толщиной стенок 2—3 мм и длиной 150 мм.

* В ампулу также загружается рассчитанное количество фосфора, необходимое для создания нужного давления пара.

Описанным методом наиболее воспроизводимые результаты получаются при выращивании монокристаллов InP при перепаде температуры в зоне кристаллизации 120° и при обеспечении слабо вогнутого в сторону расплава фронта кристаллизации. При этих условиях оптимальная скорость кристаллизации без применения затравки составляет $0,1 \text{ мм/мин}$, что в 4—5 раз превышает скорость роста из стехиометрических расплавов. Выращенные монокристаллы имели концентрацию носителей порядка 10^{16} см^{-3} и подвижность электронов при комнатной температуре $6000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

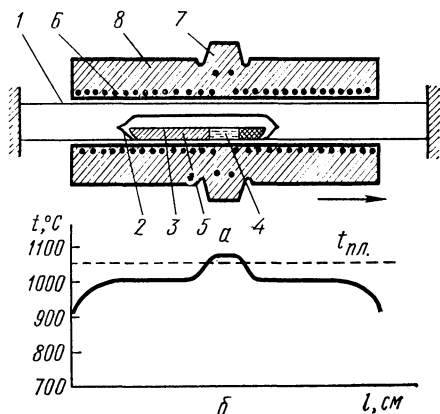
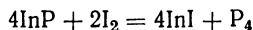


Рис. 67. Схема установки для зонной плавки InP (а) и распределение температуры по длине печи (б):

1 — неподвижная кварцевая труба; 2 — evacuated quartz ampoule; 3 — quartz boat; 4 — melt of InP; 5 — polycrystalline InP; 6 — furnace coil; 7 — zone; 8 — thermal insulation

Наиболее чистый фосфид индия можно получить методом бестигельной зонной плавки. Однако из-за небольшого поверхностного натяжения жидкого InP необходимы значительные скорости прохода зоны для поддержания ее стабильности. Поэтому фосфид индия, выращенный методом плавающей зоны, при высокой его чистоте не отличается совершенством кристаллической структуры. Вытягивание кристалов InP по Чохральскому из нестехиометрических расплавов с избытком индия дает крупнокристаллические слитки. А выращивание монокристаллов из расплава стехиометрического состава этим же методом проводят под слоем флюса в автоклаве, а также под высоким давлением инертного газа.

Небольшие монокристаллы, пленки и тонкие слои фосфида индия можно получить методом газотранспортных реакций. В случае применения в качестве транспортера свободного иода равновесная газотранспортная реакция



смещается влево при понижении температуры.

Фосфид индия — темно-серое вещество со смолистым блеском и плотностью $4,74 \text{ г/см}^3$. Постоянная решетки InP $5,87 \text{ \AA}$, микротвердость 410 кг/мм^2 , а температура плавления 1055°C . Его показатель преломления 3,1, а диэлектрическая проницаемость 9,61.

Кристаллы InP на воздухе устойчивы: они не разрушаются и не изменяют своего внешнего вида. Кажущаяся химическая активность фосфида объясняется тем, что InP часто содержит диспергированный белый фосфор. При нагревании на воздухе выше 550°C кристаллы

InP постепенно теряют блеск, темнеют и рассыпаются. Выше 600° С наблюдается заметное окисление фосфида индия на воздухе.

Фосфид индия в воде не растворяется. Не действует на него и концентрированная азотная кислота. При взаимодействии с другими минеральными кислотами и царской водкой при нагревании медленно выделяется фосфористый водород. Лучшим растворителем InP является соляная кислота. Растворы щелочей на фосфид индия не действуют. При сплавлении InP с едкими щелочами выделяется металлический индий.

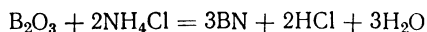
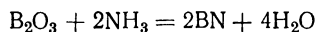
Термическая ширина запрещенной зоны у InP при 0° К равна 1,34 эв. Оптическая ширина составляет 1,41 эв и падает с повышением температуры со скоростью $4,6 \cdot 10^{-4} \cdot T$ эв, что при 300° С отвечает 1,28 эв. Собственная проводимость наступает выше 500° С. Примесные уровни расположены очень близко к границам соответствующих зон (около 0,01 эв).

Подвижность электронов и дырок в InP, найденная на монокристаллах с концентрацией примесей порядка 10^{16} см^{-3} , равна соответственно 6000 и 650 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Эффективная масса электронов составляет 0,06 m_0 и дырок 0,2 m_0 .

Фосфид индия наряду с арсенидом галлия может считаться одним из самых перспективных полупроводниковых материалов для практического применения. Но InP, почти не уступая арсениду галлия по ширине запрещенной зоны и подвижности носителей тока, обладает некоторыми преимуществами. Так, температура плавления InP ниже температуры плавления арсенида галлия, что важно в технологии выращивания монокристаллов. Не следует забывать и экономические соображения. Если распространенность индия и галлия приблизительно одинакова, то земная кора содержит фосфора в 250 раз больше, чем мышьяка.

Велькер в первых работах, посвященных фосфиду индия, описал возможность приготовления диодов и триодов на его основе. Поверхностно-диффузионный транзистор, впервые изготовленный из фосфида индия, доказал возможность создания на его основе прибора, усиливающего электрическую мощность. Эффективность InP как материала для солнечных батарей выше эффективности кремния, антимонида алюминия и сульфида кадмия. Предпринимались попытки измерения интенсивности нейтронных потоков при помощи фосфида индия. Кроме того, InP перспективен как материал для квантовых генераторов.

§ 11. Другие соединения типа $A^{III}B^V$. Нитрид бора BN получают азотированием окиси бора азотом из аммиака или хлорида аммония:



Очень чистый нитрид бора может быть получен при взаимодействии трибромида бора с аммиаком по уравнению реакции



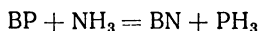
В токе водорода к жидкому аммиаку, взятому в избытке, приливают по каплям трибромид бора. После испарения аммиака оставшуюся массу постепенно нагревают до 750°C при беспрерывном пропускании сухого газообразного аммиака. При этом промежуточные продукты (борамид и боримид) переходят в чистый BN с теоретическим выходом.

Нитрид бора представляет собой белый чешуйчатый порошок, похожий на тальк. Он трудно растворим в воде, хотя при кипячении с водой медленно разлагается. Кристаллизуется в гексагональной решетке, похожей на структуру графита. Поэтому его часто называют «белым графитом». С ростом температуры сопротивление нитрида бора резко уменьшается:

| | | | | |
|-----------------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|
| Температура, °C . . . | 25 | 500 | 1000 | 1500 |
| Сопротивление, ом·см | $1,7 \cdot 10^{13}$ | $2,3 \cdot 10^{10}$ | $3 \cdot 10^4$ | $6 \cdot 10^2$ |

Ширина запрещенной зоны нитрида бора 4,8 эв. Благодаря высокой температуре плавления (около 3000°C) и исключительной химической инертности нитрид бора в настоящее время является важным контейнерным материалом.

Существует другая модификация нитрида бора, кристаллизующаяся в структуре цинковой обманки, которая называется боразоном. Он получается нагреванием гексагонального нитрида бора в интервале температур 1200—2000° и давлении 45 000—75 000 атм в присутствии катализаторов (нитриды лития или магния). Другой способ получения боразона — азотирование фосфида бора, кристаллизующегося в алмазоподобной решетке, по уравнению реакции



По твердости боразон не уступает алмазу и сохраняет твердость при высоких температурах. Боразон — одно из самых индифферентных в химическом отношении веществ.

Фосфид бора можно получить: а) взаимодействием в газовой фазе соединений бора с фосфором; б) медленным охлаждением расплава, содержащего В и Р в индифферентном веществе; в) взаимодействием аморфного бора и красного фосфора в эвакуированных кварцевых ампулах при 1100°C; г) пропусканием фосфина над нагретым до 1000°C порошком бора; д) термическим разложением $\text{VBg}_3 \cdot \text{PH}_3$ и $\text{BCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$; е) разложением галогидных соединений бора в присутствии PH_3 .

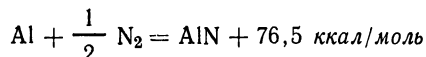
Фосфид бора имеет решетку цинковой обманки с периодом 4,54 Å. Расстояние между атомами бора и фосфора 1,96 Å.

Кристаллы ВР прозрачны и имеют красноватую окраску. Они обладают высокой твердостью, режут стекло. Плотность 2,89. Показатель преломления 3,3. Фосфид бора растворяется лишь в расплавах щелочей. При нагревании на воздухе до 1000°C не изменяется. ВР плавится около 2500°C.

ВР является высокотемпературным полупроводником с очень большой шириной запрещенной зоны, равной 5,8 эв. Основной край оптического поглощения лежит около 6 эв. Образцы ВР, полученные

при газофазной реакции соединений бора с фосфором, обладают *n*-проводимостью, а кристаллизацией из индифферентного раствора — дырочной проводимостью. Для очищенных образцов ВР подвижность дырок при 20° С около 70 см²/в.сек. Термо-э. д. с. фосфида бора порядка 300 мкв/град. Обнаружено выпрямление в контакте с металлическим острием на образцах ВР электронного и дырочного типа. Перспективен фосфид бора как материал для высокотемпературных выпрямителей.

Поликристаллические образцы нитрида алюминия можно приготовить прокаливанием металла в атмосфере аммиака при 1400—1500° С. Кроме того, нитрид алюминия получают непосредственно из элементов по уравнению реакции



которую проводят выше 800° С. Для очистки измельченный порошок обрабатывают в течение короткого времени сухим хлористым водородом при красном калении. При этом непрореагировавший алюминий удаляется из нитрида в виде AlCl₃.

Нитрид алюминия — вещество голубовато-белого цвета с плотностью 3,26. Кристаллизуется по типу вюртцита с периодами *a* = 3,11 и *c* = 4,975 Å. Температура плавления нитрида алюминия 2200° С. Нитрид алюминия неустойчив на воздухе, медленно разлагается с выделением аммиака. При сплавлении с едкими щелочами также выделяется аммиак. С кислородом не взаимодействует до 1200° С, после чего заметно начинает окисляться.

AlN обнаруживает типично полупроводниковый ход температурной зависимости электропроводности. Спектральное распределение оптического поглощения показало, что ширина запрещенной зоны у нитрида алюминия около 3,8 эв.

Нитрид галлия получают взаимодействием галлия с аммиаком. Реакцию проводят в корундизовой лодочке при 1100° С. Его также можно получить по уравнению реакции



При 900° С над нагретым гексафторогаллатом аммония пропускают ток сухого и очищенного аммиака. Нитрид галлия, полученный взаимодействием металла с аммиаком, имеет светло-серый цвет, а из гексафторогаллата — желтый. Он кристаллизуется в решетке вюртцита с периодами *a* = 3,186 и *c* = 5,176 Å. Рентгенографическая плотность 6,10, а теплота образования из элементов 30 ккал/моль. Температура плавления нитрида галлия около 1500° С.

На воздухе нитрид галлия устойчив. При нагревании около 800° С GaN начинает сильно сублимироваться. Медленно растворяется в горячей серной кислоте и горячем концентрированном растворе едкого натра. В концентрированных соляной и азотной кислотах, а также в царской водке нитрид галлия не растворяется.

Нитрид галлия является полупроводником. По спектрам пропускания определена ширина запрещенной зоны, равная при комнатной

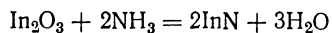
Некоторые свойства соединений типа $A^{III}B^V$

| Соединение | Формульный вес | Плотность, g/cm^3 | Микротвердость, kg/mm^2 | Постоянная ре- шетки, Å | Температура плавления, °C | Температуропроводность кал/см·сек·град при 300 К. | Температура Дебая, °K | Показатель пре- ломления | Диэлектрическая постоянная | Энергия атомиза- ции, ккал/моль | Ширина запрещен- ной зоны при 300°K, эв | Подвижность носителей тока, $см^2/в сек$ | | Характер оптического разрешенного перехода в точке $k=0$ |
|------------|----------------|---------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|---|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------------|---|--|-------|--|
| | | | | | | | | | | | | элект- роно в | дырок | |
| AlP | 57,95 | 2,42 | 5,5(M)* | 5,43 | 2000 | 0,22 | 588 | — | — | 190 | 2,42 | — | — | — |
| GaP | 100,65 | 4,10 | 945 | 5,45 | 1467 | 0,18 | 446 | 3,37 | 10,2 | 170 | 2,25 | 300 | 150 | Непрямой |
| InP | 145,79 | 4,74 | 410 | 5,87 | 1055 | 0,16 | 321 | 3,1 | 9,61 | 159 | 1,28 | 6000 | 650 | Прямой |
| AlAs | 101,96 | 3,6 | 520 | 5,63 | 1700 | 0,20 | 417 | — | — | 170 | 2,16 | — | — | — |
| GaAs | 144,64 | 5,4 | 750 | 5,65 | 1237 | 0,11 | 344 | 3,3 | 10,9 | 146 | 1,40 | 12000 | 400 | Прямой |
| InAs | 189,74 | 5,68 | 330 | 6,05 | 943 | 0,064 | 249 | 3,5 | 12,25 | 130 | 0,46 | 33000 | 500 | » |
| AlSb | 148,73 | 4,15 | 400 | 6,136 | 1070 | 0,14 | 292 | 3,2 | 10,3 | 160 | 1,6 | 200 | 550 | Непрямой |
| GaSb | 191,47 | 5,65 | 448 | 6,09 | 712 | 0,08 | 265 | 3,8 | 14,44 | 134 | 0,79 | 4000 | 1420 | Прямой |
| InSb | 236,57 | 5,78 | 220 | 6,48 | 536 | 0,04 | 202 | 3,96 | 15,68 | 121 | 0,18 | 100000 | 750 | » |
| Ge | 72,60 | 5,323 | 6(M) | 5,65 | 937 | 0,14 | 365 | — | 15,9 | 178 | 0,78 | 3900 | 1900 | Непрямой |
| Si | 28,06 | 2,328 | 7(M) | 5,43 | 1421 | 0,26 | 661 | — | 11,9 | 204 | 1,21 | 1500 | 480 | » |

* M — твердость по Моосу.

температуре 3,26, а при абсолютном нуле — 3,34 эв. С добавками различных активаторов нитрид галлия обнаруживает люминесценцию.

Нитрид индия получают в виде черного порошка разложением $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ при 600° С. Он также получается при взаимодействии окиси индия с аммиаком при высокой температуре по уравнению реакции



Нитрид индия кристаллизуется в структуре вюртцита, плавится при 1200° С. Ширина запрещенной зоны 2,4 эв.

§ 12. Обзор соединений типа

$\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Были рассмотрены методы получения, физические, химические и электрические свойства, а также применение полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

В табл. 8 приведены данные по свойствам полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, куда для сравнения включены также германий и кремний. Соединения-аналоги сгруппированы по принципу постоянства анионообразователя.

Прежде всего наблюдается закономерное изменение ширины запрещенной зоны в пределах соединений-аналогов. С увеличением атомной массы элементов, входящих в состав $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, ширина запрещенной зоны уменьшается (рис. 68). По мере передвижения сверху вниз по группе Периодической системы в рассматриваемых соединениях связи становятся все больше металлическими. Это не означает, что электроны переходят в собственность всей решетки, а происходит все большее размывание электронных облаков ковалентных связей.

Внутри каждой группы соединений-аналогов наблюдается четкая линейная зависимость температуры плавления от суммарного порядкового номера $\text{A}^{\text{III}} + \text{B}^{\text{V}}$ (рис. 69). С уменьшением суммарного порядкового номера, т. е. с передвижением вверх внутри группы Периодической системы, наблюдается линейный рост температуры плавления $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Следует отметить, что температуры плавления фосфидов являются прямым продолжением температур плавления антимонидов. Это значит, что зависимость температур плавления антимонидов и фосфидов от суммарного порядкового номера исходных компонентов описывается математически одним и тем же уравнением.

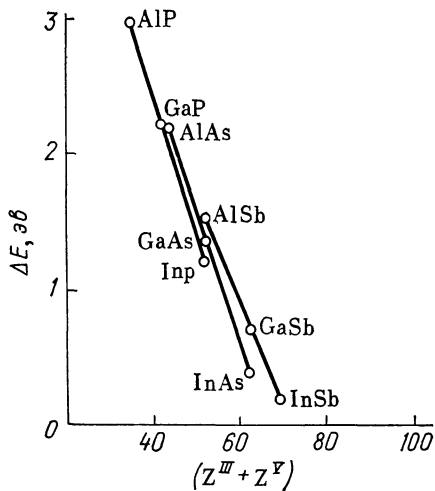


Рис. 68. Зависимость ширины запрещенной зоны $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ от суммарного атомного номера $\text{A}^{\text{III}} + \text{B}^{\text{V}}$

Поскольку ширина запрещенной зоны и температура плавления линейно зависят от суммарного порядкового номера, то между первыми двумя характеристиками полупроводников должна существовать также линейная зависимость. На рис. 70 показано изменение ширины запрещенной зоны $A^{III}B^V$ в зависимости от их температур плавления. Таким образом, чем больше ширина запрещенной зоны, тем выше температура плавления и наоборот.

В пределах соединений-гомологов вместе с температурой плавления и шириной запрещенной зоны симбатно изменяется и энергия атомизации*. Это вполне понятно, так как энергия атомизации ха

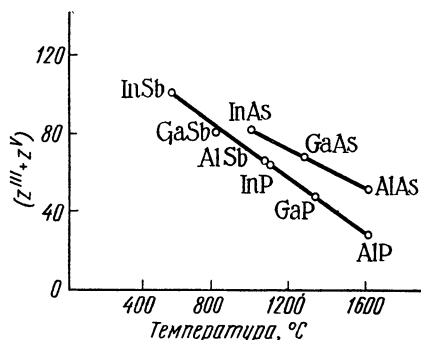


Рис. 69. Зависимость температуры плавления $A^{III}B^V$ от суммарного атомного номера $A^{III} + B^V$

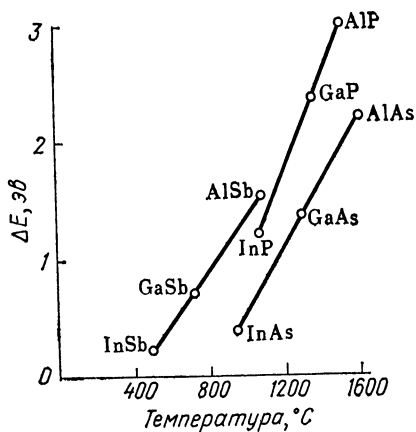


Рис. 70. Зависимость ширины запрещенной зоны $A^{III}B^V$ от температуры плавления

актеризует энергетическую прочность кристаллов с преимущественной ковалентной и металлической связью. В рамках тетраэдрических полупроводниковых фаз, к которым относятся полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$, уменьшение ширины запрещенной зоны, энергии атомизации и температуры плавления сверху вниз по Периодической системе (относительно A^{III} и B^V) закономерно. Только падение ширины запрещенной зоны с ростом суммарного атомного номера ($A^{III} + B^V$) происходит быстрее, чем уменьшение энергии атомизации. Это объясняется усилением в этом ряду металлической составляющей связи.

Строго говоря, закономерный характер изменения ширины запрещенной зоны с ростом суммарного порядкового номера составляющих элементов должен быть только при прямых оптических переходах в зонной структуре энергетического спектра электронов. Для многих соединений $A^{III}B^V$ еще однозначно не установлено, какие именно переходы (прямые или непрямые) являются определяющими

* Энергия сублимации простых веществ и химических соединений (с ковалентной или металлической связью) с образованием одноатомного пара.

в зонном спектре. На рис. 71 приведены схемы энергетических зон в соединениях $A^{III}Sb$. Цифры у экстремумов означают эффективные массы носителей, а значения ΔE отвечают температуре 0°C . Структура валентной зоны в принципе одинакова для всех соединений $A^{III}B^V$, в то время как структура зоны проводимости различается. Сравнение с зонной структурой германия и кремния показывает, что некоторые из состояний, которые в элементарных полупроводниках дважды вырождены, в соединениях $A^{III}B^V$ подвергаются расщеплению. Расщепленные уровни располагаются парами, причем степень разделения их в разных точках зоны Бриллюэна различна.

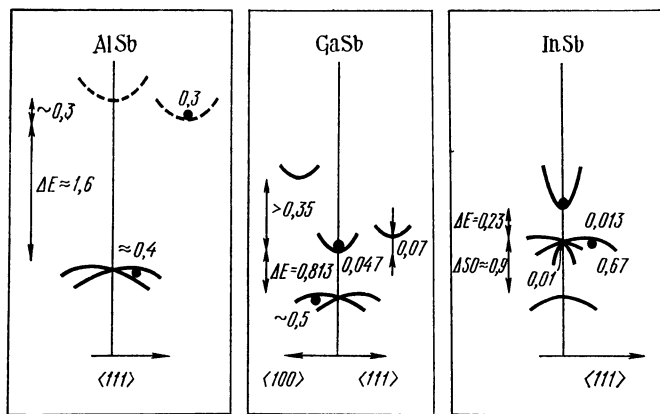


Рис. 71. Качественная схема энергетических зон в $A^{III} Sb$

Исключительно важен вопрос о закономерностях изменения подвижности носителей тока в соединениях $A^{III}B^V$. На примерах германия и кремния было видно, что с ростом ширины запрещенной зоны падает подвижность носителей тока. В соединениях $A^{III}B^V$, за редким исключением, также наблюдается эта корреляция. Она, по-видимому, является общей для всех классов полупроводниковых веществ и можно ее обосновать следующим образом.

Ширина запрещенной зоны непосредственно зависит от характера химической связи. В полупроводниковых соединениях наряду с преимущественно ковалентным характером связи существует определенная доля ионности. А с ростом доли ионной связи увеличивается степень асимметрии электронного облака, смещение его в сторону анионообразователя, что приводит к большей разнице между максимумом и минимумом периодического потенциала в поле кристалла. Поскольку ширина запрещенной зоны прямо пропорциональна этой разнице, то с увеличением доли ионной связи ширина запрещенной зоны растет. Для веществ с ковалентной связью периодическое изменение потенциала поля сильно выравнивается из-за существования электронных мостиков.

Итак, в полупроводниковых соединениях увеличение ширины запрещенной зоны обусловлено ростом ионной доли химической связи. Вместе с увеличением ионности растет роль оптической ветви колебания решетки, рассеивающей носители тока значительно сильнее, чем акустические колебания или фононы. Поэтому с увеличением ширины запрещенной зоны в пределах одного и того же класса веществ наблюдается закономерное уменьшение подвижности носителей тока.

Особенно большими значениями подвижности носителей должны обладать полупроводниковые вещества с непрерывной пространственной сеткой тетраэдрических ковалентных связей, к которым относится большинство соединений $A^{III}B^V$. У них, во-первых, амплитуды тепловых колебаний атомов решетки малы вследствие жесткого каркаса тетраэдрических связей. Во-вторых, эффективная масса электронов также мала из-за того, что электронная плотность по тетраэдрическим направлениям не падает до нуля, как это бывает в ионной связи.

Таким образом, ширина запрещенной зоны и подвижность носителей зависят прежде всего от характера химической связи. Большая доля ионной связи обуславливает меньшую подвижность и увеличивает ширину запрещенной зоны. Если ширина запрещенной зоны находится в линейной зависимости от суммарного порядкового номера, то и подвижность носителей также будет зависеть от этой суммы.

Существует следующая зависимость подвижности электронов и дырок в атомной решетке:

$$\mu = \frac{2 \sqrt{2\pi e} \hbar^4 \rho c_i^2}{3m_{n,p}^{5/2} (kT)^{3/2} E_{1,2}}, \quad (IV.1)$$

где \hbar , k и e — универсальные константы. В уравнении (IV. 1) при переходе от одного вещества к другому меняются три величины: 1) произведение плотности на квадрат скорости продольных акустических колебаний ρc_i^2 ; 2) эффективная масса электронов и дырок m_n и m_p ; 3) энергия края зоны проводимости или валентной зоны $E_{1,2}$. Произведение ρc_i^2 растет пропорционально с увеличением упругих констант решетки или (что равносильно) с повышением прочности кристаллической решетки. А прочность в координационных решетках целиком определяется прочностью химических связей. Исходя из уравнения (IV.1), можно считать, что во многих соединениях $A^{III}B^V$ подвижность электронов превышает подвижность их в элементарных полупроводниках $A^{IV}A^{IV}$ из-за большого произведения ρc_i^2 . Прочность химических связей в $A^{III}B^V$ больше, чем в элементарных полупроводниках типа германия и кремния. Кроме того, $E_{1,2}$ уменьшается при переходе к структурам из неодинаковых атомов в решетке. Наконец, эффективные массы электронов в $A^{III}B^V$ меньше, чем в $A^{IV}A^{IV}$.

Однако формула (IV.1) применима для рассеяния носителей на акустических колебаниях решетки и не учитывает оптических колебаний, значительно сильнее рассеивающих электроны и дырки. Между тем, в соединениях $A^{III}B^V$ представлена определенная доля ионной связи. Об этом свидетельствует характер плоскости спайности в них. Оказывается, плоскости спайности в этих веществах совпадают с плоскос-

тиями $\langle 110 \rangle$, как в ZnS, а не с плоскостями $\langle 111 \rangle$, как в германии и кремнии. Спайность вдоль плоскостей $\langle 111 \rangle$ отсутствует вследствие электростатического притяжения между атомами III и V групп, образующими чередующиеся плоскости, каждая из которых заполнена только атомами одного вида. В то же время более тщательные исследования показали, что в таких соединениях, как InSb, InAs и GaSb, кроме спайности по $\langle 110 \rangle$, существует еще спайность по $\langle 111 \rangle$. Это указывает на большую ковалентность данных соединений по сравнению с остальными.

Определенная доля ионной связи, различная в разных соединениях $A^{III}B^V$, в какой-то степени понижает в них подвижность носителей тока. При небольшой доле ионности произведение ρc_i^2 определяет подвижность и тогда можно пренебречь рассеянием носителей на оптической ветви колебаний решетки. К таким соединениям относятся InSb, InAs, GaSb, GaAs, InP. Для соединений AlAs, AlSb и т. п., в которых представлена значительная ионность, определяющим является рассеяние на оптической ветви колебания решетки.

Некоторые соединения $A^{III}B^V$ — InP, GaAs, AlSb — обладают большей шириной запрещенной зоны, чем кремний, но плавятся ниже его температуры плавления. А антимонид галлия, имеющий большую ширину запрещенной зоны по сравнению с германием, плавится на 225° ниже германия. Чем ниже температура плавления вещества, тем проще технология очистки и получения монокристаллов.

Относительное понижение температуры плавления в веществах $A^{III}B^V$ по сравнению с $A^{IV}A^{IV}$ происходит благодаря наличию определенной доли ионной связи. С ионностью химической связи неразрывно связана поляризация ионов, увеличивающая гомеополарность. Поэтому в результате поляризации ионов уменьшается ионность связи и соответственно растет ковалентность. Кроме того, поляризация ионов всегда действует в направлении понижения температуры плавления: решетка сама по себе уже оказывается более «нагретой».

По Фольберту, поляризация в $A^{III}B^V$ количественно оценивается равенством

$$P = \frac{E_{\text{ион}}}{E_{\text{ков}}} (z^{III} + z^V)^{3/2}, \quad (\text{IV.2})$$

где $E_{\text{ион}}$ — энергия ионной связи; $E_{\text{ков}}$ — энергия доли ковалентной связи; z^{III} и z^V — порядковые номера элементов III и V групп. Помимо соотношения $E_{\text{ион}}: E_{\text{ков}}$, которое определяется степенью ионности соединения, величина поляризации зависит от суммарного порядкового номера. С увеличением этой суммы поляризация растет.

Отсюда становится понятным, почему такое соединение, как InSb, обладает колоссальной подвижностью электронов и в то же время плавится сравнительно низко. В этом веществе вследствие большой суммы порядковых номеров поляризация значительна. А это ведет к понижению температуры плавления и росту ковалентной связи, вместе с которой увеличивается подвижность носителей.

Как видно из проведенного анализа $A^{III}B^V$, стремление связать кристаллохимические, энергетические и электрические свойства их с природой химической связи приводят к вполне определенным результатам. Эти закономерности позволяют не только осмыслить опытный материал, но и предвидеть характер изменения полупроводниковых свойств в рядах соединений-аналогов. При этом на изменение всех свойств влияет положение элементов A^{III} и B^V в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Среди бинарных полупроводниковых соединений важнейшее место занимают соединения металлов с кислородом, серой, селеном и теллуром. Многие окислы даже при умеренных температурах обладают электронной или дырочной проводимостью и поэтому могут рассматриваться как полупроводники. Некоторые окислы могут иметь как *p*-, так и *n*-проводимость в зависимости от природы введенных примесей (амфотерные полупроводники). В настоящее время многие окисные полупроводники нашли разнообразное техническое применение.

Халькогениды представляют собой обширную группу полупроводниковых веществ с интересными электрическими и оптическими свойствами. При переходе от одного халькогенида к другому удельная проводимость его может меняться от 10^{-9} (CdS) до 10^4 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (PbTe). Кроме того, халькогениды обладают высокой fotocувствительностью в широком диапазоне спектральных частот в зависимости от их природы.

На примере окиси меди (I) впервые В. П. Жузе и Б. В. Курчагов экспериментально показали существование примесной и собственной областей проводимости.

§ 1. Окись меди (I). В 1926 г. был создан меднозакисный выпрямитель. Этим было положено начало широкого применения окиси меди (I) как важнейшего полупроводникового материала. Позже из окиси меди (I) стали изготавливать вентильные фотоэлементы и фотосопротивления.

При изготовлении меднозакисных выпрямителей пластины из чистой металлической меди определенной геометрической формы толщиной около 1 мм нагревают в течение 5 мин при 1040°C . На поверхности пластин образуется тонкий слой окиси меди (I). Чтобы окись меди (I) обладала *p*-проводимостью, необходим избыток кислорода против стехиометрии. Поэтому пластины вторично прогревают до 600°C в течение 10 мин. В результате термообработки на поверхности окиси меди (I) частично образуется CuO темно-серого цвета, который протравливают в соляной кислоте. Затем одну сторону пластин механически очищают до чистой меди, которая и служит одним из электродов. В качестве другого электрода служит слой металла, наносимый на окись меди (I). Слой же Cu_2O , непосредственно прилегающий к медной пластинке, имеет *n*-проводимость из-за избытка атомов меди против стехиометрии. Так, между металлическими

электродами создается $p-n$ -переход из окиси меди (I) различной химической природы.

Для получения Cu_2O точного стехиометрического состава медную пластинку сначала нагревают до 800°C в атмосфере сухого и чистого азота. Затем пропускают технический азот, содержащий до 1% кислорода. В токе технического азота пластинку нагревают в течение суток при 1000°C . В результате исходная медь превращается в чистую окись меди (I).

Окись меди (I) кристаллизуется в кубической решетке структурного типа Cu_2O . На рис. 72 показаны восемь элементарных ячеек решетки окиси меди (I). Атомы кислорода находятся в центре и вершинах ячейки, а медь расположена по тетраэдру в центрах октантов. Атом кислорода окружен четырьмя атомами меди, а атомы меди — двумя атомами кислорода. Интересно отметить,

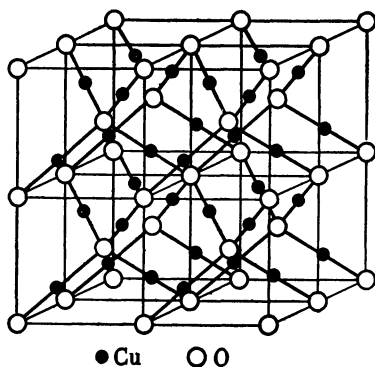


Рис. 72. Структурный тип окиси меди (I)

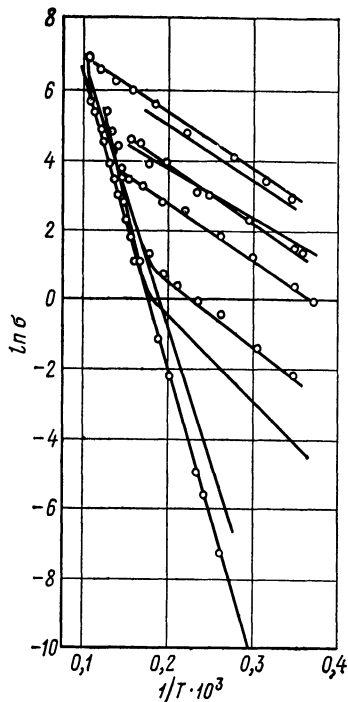


Рис. 73. Проводимость окиси меди (I) как функция температуры

что для природного куприта период решетки $a = 4,28-4,29$, тогда как при окислении металлической меди образуется Cu_2O с $a = 4,25-4,26$.

Плотность окиси меди (I) 6,11. Теплота образования 39,4 ккал/моль при 20°C , молярная теплоемкость 14,69 кал/моль·град. Плавится Cu_2O при 1235°C , заметно разлагается около 1800°C . Теплота плавления 6,8 ккал/моль.

Окись меди (I) практически не растворима в воде, но растворится в концентрированном аммиаке с образованием бесцветного раствора. Cu_2O растворяется также в концентрированных галогеноводородных кислотах и едких щелочах. Разбавленные кислоты растворяют окись меди (I), при этом выделяется металлическая медь.

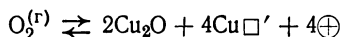


На рис. 73 приведена зависимость логарифма проводимости от обратной температуры. Кривые на рис. 73 указывают на существование собственной проводимости в полупроводниках. Температурный ход проводимости может быть записан в виде уравнения (I. 44), где ΔE_0 одинакова для всех образцов и равна 1,5 эв; энергия активации примесей меняется в интервале 0,3—0,6 эв. Эти данные удовлетворительно подтверждаются оптическими свойствами окиси меди (I). Граница собственного поглощения и начало внутреннего фотоэффекта наблюдаются приблизительно около 0,8 мк, что соответствует 1,55 эв. В инфракрасной области спектра вблизи $\lambda = 2$ мк (0,63 эв) наблюдается второй фотоэффект, отвечающий примесной проводимости.

Окись меди (I) — дырочный полупроводник. Подвижность дырок $U_p^{20^\circ} = 60 - 80$ см²/в.сек. С ростом температуры подвижность падает быстрее $T^{-3/2}$. Экспериментальные данные по температурному ходу подвижности дырок: при 300°K $U_p \sim T^{-5/2}$, в интервале 300—423°K $U_p \sim T^{-5}$, а в области температур 423—763°K $U_p \sim T^{-7}$. Термо-э. д. с. окиси меди (I) составляет 700 мкв/град при комнатной температуре. В интервале 90—355°С термо-э. д. с. Cu₂O не зависит от температуры.

Дырочная проводимость окиси меди обусловлена избыточным содержанием кислорода против стехиометрии. Механизм отступления от стехиометрического состава можно представить следующим образом. Сначала молекула кислорода хемосорбируется на поверхности Cu₂O. Силы хемосорбции разрывают эту молекулу на атомы при участии четырех электронов из Cu₂O, в результате чего атомы кислорода превращаются в псевдоионы. Одновременно четыре иона Cu⁺ переходят из объема окиси меди (I) на поверхность, образуя там с ионами кислорода продолжение решетки Cu₂O. Таким образом, каждой хемосорбированной молекуле O₂ внутри кристалла окиси меди (I) отвечают вакансии четырех ионов Cu⁺ и четырех электронов, т. е. возникают четыре дырки.

Пользуясь обозначениями Шоттки для реакций твердых тел, описанный процесс можно выразить уравнением



где Cu□' — вакансии в подрешетке Cu⁺; \oplus — дырки.

Применяя закон действия масс к уравнению разупорядоченности окиси меди (I), получим

$$K = \frac{[Cu\square']^4 [\oplus]^4}{[O_2]} \quad (V.1)$$

Согласно механизму достраивания решетки Cu₂O и уравнению разупорядоченности (V.1), концентрация вакансий Cu□' и концентрация дырок равны, поэтому

$$[Cu\square'] = [\oplus] = KP_{O_2}^{1/8},$$

где молярная концентрация кислорода заменена его парциальным давлением P_{O₂}. Проводимость окиси меди (I) приблизительно можно

считать пропорциональной концентрации дырок. Поэтому зависимость удельной проводимости от давления кислорода в Cu_2O выразится

$$\sigma = \text{const} [\oplus] = \text{const } P_{\text{O}_2}^{1/8}.$$

Найденная опытным путем зависимость электропроводности окиси меди (I) от давления кислорода имеет вид

$$\sigma = \text{const } P_{\text{O}_2}^{1/7},$$

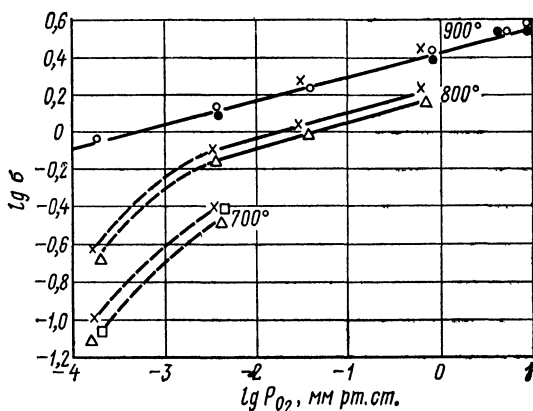


Рис. 74. Зависимость электропроводности окиси меди (I) от давления кислорода при 700—900°C

что хорошо согласуется с механизмом разупорядоченности в кристаллах Cu_2O . На рис. 74 проводится зависимость электропроводности Cu_2O от парциального давления кислорода. Рост электропроводности с увеличением парциального давления кислорода характерен для окислов с дырочной проводимостью. Измерения эффекта Холла и термо-э. д. с. подтверждают это.

Избыток кислорода в Cu_2O при 1000° С и $P_{\text{O}_2} = 33$ мм рт. ст. может быть определен объемным анализом. При этих условиях оказалось, что примерно 10^{-3} г-атома кислорода приходится на 1 моль окиси меди (I). Избыток кислорода или дефицит атомов меди при 1000° С приблизительно пропорционален корню пятой степени из парциального давления кислорода.

Окись меди (I) при обычных условиях находится в термодинамически неравновесном (закаленном) состоянии, что обуславливает избыточное против стехиометрии содержание кислорода и дырочную проводимость. Электропроводность окиси меди (I) в области ее стабилизации (в равновесном состоянии) сильно уменьшается. Понижение проводимости свидетельствует о том, что в стабильной окиси меди (I) наблюдается меньшая концентрация сверхстехиометрических атомов кислорода. Кроме того, в равновесных с кислородом усло-

виях ширина запрещенной зоны Si_2O больше и равна 1,9—2,0 эв. Все это подтверждает то, что в условиях стабилизации состав окиси меди (I) более близок к стехиометрическому.

§ 2. Окись цинка. На основе кристаллов окиси цинка созданы выпрямители, каналные триоды, преобразователи и усилители ультразвуковых колебаний, термосопротивления. Кроме того, монокристаллы ZnO — исключительно перспективный полупроводниковый материал для акустоэлектроники, обладающий большим коэффициентом электромеханической связи.

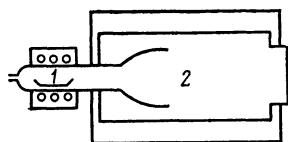


Рис. 75. Схема установки для получения монокристаллов окиси цинка

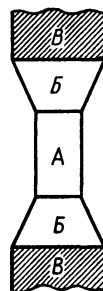


Рис. 76. Схема получения монокристаллов окиси цинка методом Фрича

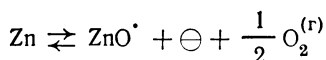
Монокристаллы ZnO можно выращивать окислением паров цинка кислородом воздуха, а также конденсацией окиси из паровой фазы. На рис. 75 приведена схема установки для получения монокристаллов окиси цинка окислением его паров. Металл помещается в лодочку 1 и нагревается до 600°C . Этой температуре отвечает давление паров цинка 16 мм рт. ст. Затем в качестве транспортирующего газа над нагретым цинком пропускают чистый сухой азот, содержащий около 1% водорода. Азот переносит пары цинка в камеру 2 с воздухом, нагретым до 1150°C . По этому методу получают преимущественно длинные и тонкие монокристаллы ZnO , которые кристаллизуются по краям воронкообразной входной трубки.

На рис. 76 показана схема получения монокристаллов окиси цинка рекристаллизацией из паровой фазы методом Фрича. Оригинальность метода заключается в том, что не применяются специальные контейнеры и подогреватели, которые в условиях высокой температуры загрязняют выращиваемые кристаллы. Столбик из окиси цинка А одновременно служит и нагревательным элементом и источником паров ZnO . Он с двух сторон прижимается коническими секциями Б из ZnO , на которых происходит рост кристаллов. Через столбики А и Б пропускают переменный ток, который подводится железными электродами В, охлаждаемыми водой. При этом столбик А нагревается сильнее конических секций Б и при температуре около 1500°C ZnO испаряется из столбика А и конденсируется на более холодных секциях Б. Так, в течение 10 ч можно вырастить монокри-

сталлы ZnO размером $10 \times 7 \times 3$ мм. Большие монокристаллы (длина 40 мм при сечении 12 мм^2) окиси цинка выращиваются в процессе парофазного гидролиза его хлорида.

Кристаллы ZnO прозрачны и имеют плотность 5,42. Оксид цинка возгоняется с частичной диссоциацией на элементы при $1850\text{--}1900^\circ \text{C}$. Температура плавления 1975°C (52 атм). Кристаллизуется окись цинка в гексагональной решетке вюртцита. В тонких слоях может быть получена в форме сфалерита. ZnO не восстанавливается водородом до металла, растворимость в воде при 20°C 3 мг/л. Растворяется в кислотах, щелочах и в растворе хлорида аммония.

Оксид цинка является полупроводником *n*-типа, донорами в котором служат избыточные против стехиометрии атомы цинка. Наиболее вероятный механизм диссоциации окиси цинка, объясняющий его тип проводимости и падение электропроводности с повышением давления кислорода, может быть представлен уравнением



где ZnO^\cdot — однозарядный ион цинка в междоузлии; \ominus — электрон.

Применяя закон действия масс к уравнению диссоциации, получаем

$$K = [\text{ZnO}^\cdot] [\ominus] [\text{O}_2]^{1/2} \quad \text{или} \quad [\text{ZnO}^\cdot] [\ominus] = K P_{\text{O}_2}^{-1/2}.$$

Поскольку концентрация электронов проводимости $[\ominus]$ равна концентрации одновалентных ионов цинка в междоузлиях, то

$$[\ominus]^2 = K P_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad \text{и} \quad [\ominus] = K P_{\text{O}_2}^{-1/4}.$$

Так как электропроводность пропорциональна концентрации электронов проводимости $[\ominus]$, то удельная проводимость в интервале температур, в котором действует описанный механизм диссоциации, должна зависеть от давления кислорода, т. е. $\sigma = \text{const } P_{\text{O}_2}^{-1/4}$. Между 500 и 700°C экспериментально получена зависимость $\sigma \approx P_{\text{O}_2}^{-1/5}$ (до $P_{\text{O}_2}^{-1/5}$).

В качестве донорных примесей в ZnO могут быть также атомы водорода, алюминия и индия. Литий при низких температурах образует растворы внедрения. При высоких температурах он дает дефекты замещения, а потому функционирует как акцептор. Энергия ионизации примесных атомов цинка и водорода равна 0,02 эв.

Ширина запрещенной зоны у окиси цинка при комнатной температуре равна 3,2 эв, а потому ZnO стехиометрического состава стоит ближе к изоляторам. С повышением температуры ширина запрещенной зоны закономерно падает.

Холловская подвижность электронов в монокристаллах окиси цинка порядка 1000, а в прессованных образцах не превышает $100 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Подвижность носителей тока, найденная из поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена для поликристаллов, не отличается от подвижности монокристаллов, что объясняется малой чув-

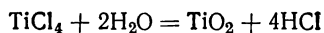
ствительностью термомагнитных эффектов к переходным слоям. Следовательно, подвижность по Нернсту—Эттингсгаузену для полукристаллических тел ближе к истинной по сравнению с подвижностью, вычисленной из эффекта Холла.

§ 3. Оксиды переходных металлов. В последние годы окислы переходных металлов все больше применяются в производстве полупроводниковых термосопротивлений в качестве элементов электрических и магнитных цепей.

Оксиды переходных элементов представляют определенный интерес благодаря наличию в них *d*- или *f*-зоны электронов. Последняя существует в оксидах лантаноидов и актиноидов, например, в двуокиси урана.

Двуокись титана. Природные кристаллы TiO_2 применялись в качестве детекторов в радиотехнике. В электронной технике TiO_2 —материал для малообъемных керамических конденсаторов и высокотемпературных выпрямителей.

Очень чистый препарат TiO_2 получают гидролизом TiCl_4 в большом количестве горячей воды по уравнению реакции



Преимуществом этого метода является то, что тетрахлорид титана представляет собой жидкость с температурой кипения 136°C , которая легко очищается дистилляцией. Двуокись титана получают также сжиганием металла в токе чистого кислорода.

Двуокись титана представляет собой белоснежный аморфный порошок с плотностью 4,2. Искусственно синтезируемые кристаллы в форме прозрачного рутила обладают большим коэффициентом лучепреломления.

Рекристаллизацию TiO_2 в виде рутила можно проводить из расплавленного криолита $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$. Порошок TiO_2 плавят в графитовом тигле в присутствии криолита и выдерживают при 1100°C до достижения однородности расплава. В процессе медленного охлаждения расплава выделяются крупные кристаллы TiO_2 .

Рутил кристаллизуется в тетрагональной решетке. Каждый атом титана окружен шестью атомами кислорода, которые образуют почти правильный октаэдр. Каждый такой октаэдр TiO_6 имеет по два ребра, общих для соседних октаэдров. TiO_2 способен существовать и в форме брукита и анатаза. Переходы брукит \rightarrow рутил и брукит \rightarrow анатаз монокотропны, в то время как рутил и анатаз взаимно превращаются энантиотропно. Наиболее устойчивая модификация двуокиси титана — рутил.

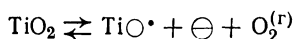
Двуокись титана в воде практически не растворима, не растворяется также в соляной и разбавленной серной кислотах даже при кипячении. Нагревание в концентрированной серной кислоте медленно переводит TiO_2 в $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Двуокись титана хорошо растворяется в бисульфате, в расплавах щелочей и плавиковой кислоте.

Проводимость двуокиси титана исключительно зависит от нарушения стехиометрического состава. Образцы двуокиси титана, близкие к составу TiO_2 , обладают проводимостью при комнатной температуре

$10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, которая быстро растет с температурой. При 300°C удельная проводимость составляет $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а при 1000°C она увеличивается еще на 5 порядков. С ростом степени восстановления электропроводность растет за счет избыточных атомов титана. Сравнение рентгенографической и пикнометрической плотностей указывает на существование вакансий в подрешетке кислорода.

Исследование зависимости электропроводности от парциального давления кислорода при различных температурах выявляет природу разупорядоченности в кристаллах двуокиси титана. При всех температурах с ростом парциального давления кислорода электропроводность падает, что указывает на электронный механизм проводимости. Это же подтверждают измерения эффекта Холла и термо-э. д. с.

При средних температурах (около 600°C) основную роль в разупорядочении кристаллов TiO_2 играют находящиеся в междоузлиях ионы титана. Уравнение разупорядоченности можно представить

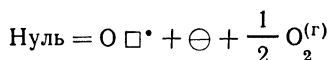


откуда

$$K = [\text{TiO}^\bullet] [\ominus] [\text{O}_2]$$

Концентрация ионов титана в междоузлиях TiO^\bullet равна концентрации электронов $[\ominus]$, $[\ominus] = K P_{\text{O}_2}^{-1}$ и $[\ominus] = K P_{\text{O}_2}^{-1/2}$. Удельная проводимость пропорциональна концентрации электронов проводимости $\sigma = \text{const } P_{\text{O}_2}^{-1/2}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

При высоких температурах более вероятным следует считать разупорядочение за счет вакансий в подрешетке кислорода. В соответствии с этим символическое уравнение разупорядоченности кристаллов TiO_2 может быть записано:



откуда

$$K = [\text{O} \square^\bullet] [\ominus] [\text{O}_2]^{1/2}.$$

Здесь «нуль» означает электронейтральность решетки. С учетом равенства концентраций кислородных вакансий $[\text{O} \square^\bullet]$ и электронов $[\ominus]$ получаем, что электропроводность $\sigma = \text{const } P_{\text{O}_2}^{-1/4}$. На рис. 77 приведена зависимость $\lg \sigma = f(\lg P_{\text{O}_2})$. При 800 и 900°C наблюдается зависимость, близкая к теоретической, полученной постулированием вакансий в кислородной подрешетке.

Ширина запрещенной зоны двуокиси титана, полученная по кривой спектрального распределения фотопроводимости при комнатной температуре, равна $3,05 \text{ эв}$. Термическая ширина запрещенной зоны выше 1200°K составляет $3,67 \text{ эв}$. Большая ширина запрещенной зоны позволяет изготавливать диоды из TiO_2 , устойчиво работающие при высоких температурах.

Подвижность электронов в TiO_2 при комнатной температуре

около $1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Подвижности носителей тока поли- и монокристаллических образцов почти не отличаются между собой. Незначительная подвижность носителей в сочетании с большими значениями ширины запрещенной зоны и статической диэлектрической проницаемости в TiO_2 указывает на значительную долю ионной составляющей связи.

Оксид никеля (II). Чистая NiO получается термическим разложением многократно перекристаллизованного нитрата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Эту соль нагревают в платиновом тигле в течение 6 ч при $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$, а затем охлаждают в токе чистого аргона. По другому методу в вертикальной трубчатой печи подвешивают на платиновых проволоках пластину из никеля и нагревают ее до 1000°C в токе азота, содержащего только 1% кислорода. Подогрев и охлаждение проводят в атмосфере чистейшего аргона. Монокристаллы окиси никеля (II) получают рекристаллизацией из пара.

Окраска окиси никеля (II) зависит от состава. Наиболее близкая к стехиометрическому составу NiO светло-желтого цвета при нагревании становится бурой. Если NiO нагревать в течение нескольких часов в высоком вакууме при 1000°C , а затем быстро охладить, получается окись (II) желто-зеленого цвета. Напротив, при нагревании NiO в атмосфере чистого кислорода до 800°C получается окись (II) от темно-оливкового зеленого до черного цвета.

Кристаллизуется окись никеля (II) в ромбоэдрической ячейке. Ее температура плавления 1990°C . Полученная при высоких температурах NiO почти не растворяется в кислотах и щелочах. Чем ниже температура, при которой она получена, тем больше она растворима, особенно в аммиаке и горячей азотной кислоте.

Удельная проводимость NiO , наиболее близкой к стехиометрическому составу, при комнатной температуре равна приблизительно $10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ширина запрещенной зоны лежит в интервале $1,7\text{--}1,9 \text{ эв}$. NiO обладает дырочной проводимостью в примесной и собственной областях. Акцепторный уровень, обусловленный дефектами решетки, лежит выше потолка валентной зоны на расстоянии $0,75 \text{ эв}$. Подвижность дырок $0,1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, а подвижность электронов еще меньше.

Исследование зависимости электропроводности от парциального давления кислорода подтвердило p -проводимость окиси никеля (II). Уравнение разупорядоченности кристаллической решетки окиси никеля (II) может быть представлено следующим образом:

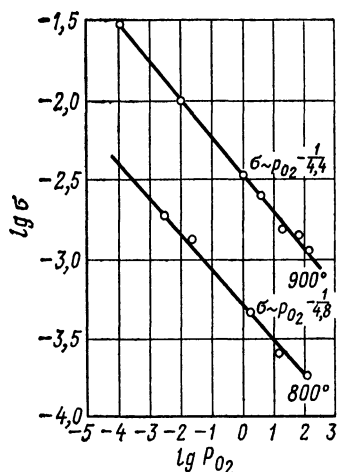
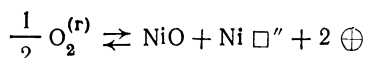


Рис. 77. Зависимость проводимости TiO_2 от парциального давления кислорода при 800 и 900°C



Нарушение стехиометрии в окиси никеля (II) обусловлено не избытком кислорода, а вакансиями в подрешетке никеля с образованием эквивалентного количества дырок.

Окись железа (II). Окись железа FeO получают осторожным нагреванием оксалата FeC_2O_4 при 450°C в кварцевом сосуде. Получают также FeO восстановлением красной окиси Fe_2O_3 в токе чистейшего водорода, содержащего только пары воды.

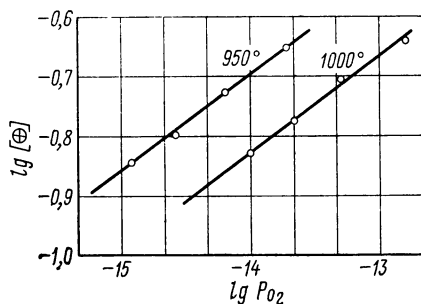
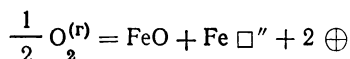


Рис. 78. Зависимость концентрации дырок в FeO от парциального давления кислорода при 950 и 1000°C

Окись железа (II) кристаллизуется в решетке поваренной соли с $a = 4,332 \text{ \AA}$. Это значение относится к стехиометрическому составу FeO. Для образцов с нарушенной стехиометрией постоянная решетки лежит в пределах от 4,28 до 4,30 \AA . Температура плавления окиси железа (II) также зависит от состава: 1378°C для $\text{Fe}_{0,932}\text{O}$, 1382°C для $\text{Fe}_{0,910}\text{O}$ и 1387°C для $\text{Fe}_{0,890}\text{O}$. Теплота образования FeO 64,5 ккал/моль.

FeO является дырочным полупроводником. Это объясняется недостатком атомов железа по сравнению со стехиометрическим составом. Разупорядочение в решетке FeO осуществляется за счет вакансий Fe^{2+} в соответствии с уравнением



откуда

$$K = \frac{[\text{Fe} \square''] [\oplus]^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \text{и} \quad KP_{\text{O}_2}^{1/2} = [\text{Fe} \square''] [\oplus]^2. \quad (\text{V.2})$$

Так как, согласно уравнению разупорядочения, концентрация дырок в два раза больше концентрации вакансий $\text{Fe} \square''$, тогда $[\oplus] = KP_{\text{O}_2}^{1/6}$. На рис. 78 приведена зависимость логарифма концентрации дырок от логарифма парциального давления кислорода. Из наклона прямых при 950 и 1000°C получаем зависимость между концентрацией дырок и проводимостью согласно уравнению разупорядочения (V.2).

Удельная электропроводность различных образцов окиси железа (II) в зависимости от нарушения стехиометрического состава колеблется в пределах $100\text{--}200 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1000°C .

Окись железа (III). Окись железа Fe_2O_3 , спектрально чистую, можно получить из многократно перекристаллизованного

нитрата $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. При перекристаллизации из бидистиллята отбрасывают маточные растворы и используют только первые фракции кристаллов. Чистейший нитрат растворяют в бидистилляте, насыщают газообразным аммиаком. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ промывают, просушивают, прокаливают при 500°C и получают $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Оксид железа(III) представляет собой блестящий красный порошок плотностью 5,16. Fe_2O_3 плавится при 1565°C , возгоняется около 2000°C . Теплота образования 195,2 ккал/моль. Почти не растворима в кислотах. Кристаллизуется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ромбоэдрической ячейке структурного типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Атомы кислорода образуют почти не искаженную гексагональную упаковку. Железо находится в октаэдрических пустотах.

Полупроводниковые свойства Fe_2O_3 напоминают свойства окиси никеля (II), если не считать его амфотерность. Как показали измерения эффекта Холла и термо-э. д. с., $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от обработки в окислительной или восстановительной среде может быть электронным или дырочным полупроводником. Это же подтверждается тем, что электропроводность Fe_2O_3 при 1000°C не зависит от парциального давления кислорода. При окислении Fe_2O_3 n -типа происходит переход в p -тип за счет возникновения вакансий в подрешетке железа, играющих роль акцепторных уровней. В чистой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ преобладает собственная разупорядоченность и собственная проводимость, которая при малейших нарушениях стехиометрии уступает место электронной или дырочной проводимости. Ширина запрещенной зоны окиси железа (III) около 1,5—1,6 эв, а донорные уровни расположены на расстоянии 0,7 эв от дна зоны проводимости.

Из других окислов переходных металлов пятиокись ванадия V_2O_5 исследовалась в температурном интервале от -160 до 30°C . Электропроводность пятиокиси ванадия при комнатной температуре порядка 10^{-2} — 10^{-3} ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Относительно высокая удельная проводимость V_2O_5 обусловлена примесями других металлов и нарушением стехиометрии. Температурный ход удельной проводимости полупроводниковый. V_2O_5 является полупроводником n -типа, в решетке которого существует недостаток атомов кислорода против стехиометрии. Однако длительный отжиг в атмосфере кислорода не приводит к существенному изменению проводимости при комнатной температуре, но в области низких температур энергия активации увеличивается, а проводимость уменьшается. Энергия активации на прямолинейном участке кривой зависимости логарифма проводимости от обратной температуры меняется от образца к образцу V_2O_5 в пределах 0,2—0,3 эв. Холловская подвижность, измеренная при комнатной температуре, равна $2 \cdot 10^{-2}$ см 2 /в·сек.

Пятиокись ниобия $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ состава, близкого к стехиометрическому, имеет положительный температурный коэффициент удельной проводимости. Исследована в интервале 300 — 900°C при постоянном давлении кислорода. Термическая ширина запрещенной зоны равна 1,65 эв. Пятиокись ниобия — полупроводник n -типа. По механизму проводимости сходна с двуокисью титана. Полученные соотношения между проводимостью и парциальным давлением кислорода

могут быть обоснованы существованием дефектов в подрешетке кислорода.

Трехокись молибдена MoO_3 тоже обнаруживает недостаток кислорода против стехиометрии и обладает электронной проводимостью. Проводимость чувствительно зависит от концентрации избыточных атомов молибдена и меняется от 10^{-15} до $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С температурой удельная проводимость растет экспоненциально. При этом энергия активации с увеличением избытка молибдена падает от 0,5 до 0,2 эв.

Трехокись вольфрама, по-видимому, обладает полупроводниковыми свойствами, близкими к MoO_3 .

Двуокись урана UO_2 всегда содержит избыток кислорода против стехиометрии, а потому является дырочным полупроводником. Знак термо-э. д. с. подтверждает дырочную проводимость UO_2 . В интервале температур 500—1150° С двуокись урана характеризуется только одной энергией активации, равной 0,30 эв. Окисление UO_2 мало влияет на эту энергию. Термо- э. д. с. сильно зависит от температуры выше 1100° С. Двуокись урана применяется в качестве рабочего тела термисторов благодаря сравнительно высокому температурному коэффициенту электропроводности и большой стабильности его.

Двуокись марганца MnO_2 (пиролюзит) — полупроводник n -типа проводимости. Зависимость между проводимостью и температурой носит экспоненциальный характер с энергией активации в примесной области 0,13—0,19 эв. При комнатной температуре постоянная Холла равна $-0,14 \text{ см}^3/\text{к}$, а концентрация электронов $4,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Подвижность электронов около $1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

§ 4. Оксиды простых металлов. В окислах переходных металлов в образовании валентной связи участвуют ds -электроны металлических элементов. А твердые тела, химические связи в которых возникают с участием ds -электронов хотя бы одного из компонентов, характеризуются заметной областью гомогенности уже при относительно низких температурах. Поэтому оксиды переходных металлов относятся к типичным полупроводникам за счет нарушения стехиометрического состава. В окислах простых металлов за межатомную связь ответственны sp -электроны, в результате чего они проявляют свойства диэлектриков. Но поскольку разница между полупроводниками и диэлектриками не качественная (см. гл. I), окислы простых металлов в условиях высоких температур становятся типичными полупроводниками.

Оксид магния скорее всего относится к диэлектрикам. Однако в ней при высоких температурах происходит нарушение стехиометрии, и проводимость обусловлена глубоколежащими донорными уровнями избыточного магния.

CaO — ярко выраженный амфотерный полупроводник. BaO и отчасти твердые растворы $\text{BaO} + \text{SrO}$ широко применяются для изготовления катодов электронных ламп. Полупроводниковые свойства окиси стронция исследованы плохо.

Общий способ получения окислов магния и щелочноземельных металлов основан на прокаливании их легко разлагающихся соеди-

нений: карбонатов, нитратов, оксалатов и т. п. Для магния, кальция и стронция чаще всего используют карбонаты, как наиболее доступные и легко термически диссоциирующие. Чистую окись бария можно получить осторожным нагреванием многократно перекристаллизованного нитрата бария. Окись стронция также получают прокаливанием $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 1100°C или обезвоживанием гидроокиси при 850°C .

Ввиду тугоплавкости окислов щелочноземельных металлов монокристаллы получают обычно рекристаллизацией из паровой фазы. Получение монокристаллов рассмотрим на примере окиси бария. Для

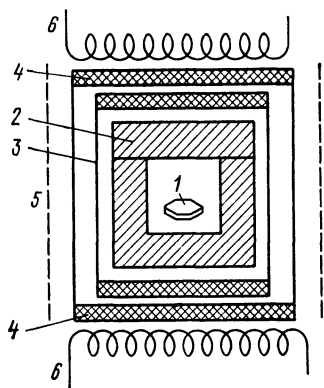


Рис. 79. Схема установки для выращивания монокристаллов BaO из паровой фазы

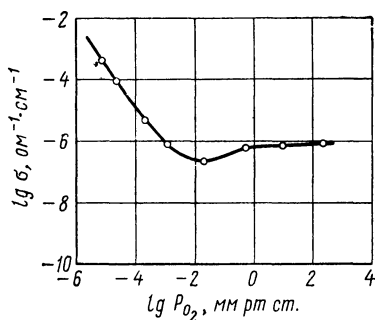


Рис. 80. Зависимость проводимости CaO от парциального давления кислорода

этого используют ящик из спеченной окиси бария 2 (рис. 79). Внутри этого ящика помещается затравка 1. Ящик 2 окружается платиновыми или молибденовыми экранами 3, которые сверху и снизу закрываются пробками из окиси магния 4. Обогрев ящика 2 осуществляется при помощи системы двух нагревателей. Основной молибденовый нагреватель 5 нагревает систему до 1400°C . Два дополнительных нагревателя 6 создают по вертикали градиент температуры около 20° . Кристаллизация BaO из пара происходит медленно. Были выращены кристаллы размером $10 \times 10 \times 1,5 \text{ мм}$ со скоростью около 1 мм за 40 ч.

Еще никто не наблюдал собственную проводимость окиси магния, а потому термическая ширина запрещенной зоны неизвестна. Оптическая ширина запрещенной зоны MgO равна $7,3 \text{ эв.}$

Подобно галогенидам щелочных металлов окись магния окрашивается в парах металлического магния. Окрашенные образцы с избытком магния имеют проводимость n -типа. Избыток кислорода (обработка MgO в кислороде при 1300°C) не создает примесных уровней. Вероятно, для MgO не характерно разупорядочение решетки с избытком кислорода против стехиометрии. Нет надежных данных относительно подвижности носителей в окиси магния.

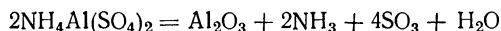
Сведений о полупроводниковых свойствах окислов кальция и стронция очень мало, так как они не изучались в виде монокристаллов. Оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок окиси стронция приблизительно 5,7 эв. Ширина запрещенной зоны СаО такого же порядка. Удельная проводимость СаО зависит от способа его приготовления, скорости нагрева и при 1000° К составляет $10^{-6} \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Энергия активации примесей в высокотемпературной области 1,2 эв. Термо-э. д. с. в интервале 750—900° К равна 2,5 мв/град.

Амфотерная природа окиси кальция (изменение типа проводимости) проявляется в ее поведении в зависимости от парциального давления кислорода. На рис. 80 приводится зависимость электропроводности спеченных образцов СаО от парциального давления кислорода при 600° С. При увеличении парциального давления кислорода выше 10^{-2} мм рт. ст. наблюдается рост электропроводности СаО, что указывает на дырочный тип проводимости. При давлении около 10^{-2} мм рт. ст. кривая логарифма удельной проводимости проходит через минимум, а при дальнейшем понижении давления электропроводность сильно возрастает, что подтверждает электронный механизм проводимости.

По знаку эффекта Холла окись бария является полупроводником *n*-типа проводимости. При изучении термо-э. д. с. в интервале 500—1100° К горячий спай всегда положителен, что также доказывает электронный тип проводимости ВаО. Донорные уровни создаются за счет избыточных атомов бария против стехиометрии. Эти уровни расположены ниже дна зоны проводимости на расстоянии 2 эв. Подвижность электронов в интервале 600—800° К равна 3—9 см²/в·сек.

В электрических конденсаторах окись алюминия выполняет роль диэлектрика; наряду с другими окислами применяется в производстве термосопротивлений. В настоящее время рубин (Al₂O₃ с примесями хрома) является основой квантовых генераторов.

Чистый Al₂O₃ получают разложением квасцов по уравнению реакции



Сначала алюмоаммонийные квасцы обезвоживают нагреванием в фарфоровой чашке при 100—200° С, затем прокалывают в трубчатой электропечи при 1250—1300° С. Получают Al₂O₃ и прокаливанием гидроокиси алюминия выше 950° С, при этом образуется α-Al₂O₃, практически устойчивая до 1500° С. Окись алюминия плавится при 2050 и кипит при 2980° С.

Прокаленная Al₂O₃ не растворяется в кислотах. В растворимое состояние можно перевести сплавлением со щелочами и бисульфатом калия. Водородом окись алюминия не восстанавливается.

При комнатной температуре окись алюминия практически не проводит тока. Выше 1000° С начинает заметно проводить электричество и проявляет полупроводниковые свойства. С повышением температуры электропроводность растет экспоненциально. Удельная проводимость Al₂O₃ при 1300° С значительно выше, чем у ZnO. По знаку термо-

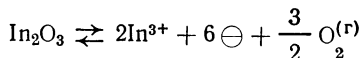
э. д. с. обладает электронной проводимостью, вероятно, в результате отщепления атомов кислорода. Ширина запрещенной зоны около 2,5 эв. Al_2O_3 при высоких температурах обладает выпрямляющими свойствами.

Несмотря на высокую температуру плавления Al_2O_3 , можно получить и монокристаллы в виде корунда или рубина по методу Вернейля (рис. 81). Этот способ является общим для большинства окислов.

Поликристаллический материал в виде порошка помещают в контейнер 1, откуда по мере надобности он попадает в поток водорода, входящего в отверстие 2. Кислород поступает в систему через отверстие 3 и смешивается с водородом, содержащим мелкие кристаллы окисла. У сопла 4 гремучая смесь поджигается, и пламя направляется на затравку 5, лежащую на тугоплавкой керамической подставке. Затравка сначала имеет поликристаллическую структуру, но при дальнейшем ее росте выживает один какой-либо кристалл, который растет в виде монокристалла. Пламя регулируют так, что верхняя часть затравки расплавляется и сцепляется с остальной частью благодаря поверхностному натяжению. По мере роста расплавленной зоны добавляют порошок из контейнера 1, медленно передвигая затравку вместе с подставкой вниз.

Оксид индия In_2O_3 можно получить окислением металла кислородом, а также прокаливанием гидрооксида. In_2O_3 представляет собой желтый порошок, который растворяется тем легче, чем ниже была температура прокалывания. При продолжительном прокалывании на воздухе In_2O_3 превращается в In_3O_4 . Кристаллизуется In_2O_3 в кубической решетке структурного типа Mn_2O_3 . Температура плавления окиси индия около 2000°C . Теплота образования составляет 240 ккал/моль.

Оксид индия обладает электронной проводимостью. Равновесие между кислородом и дефектами решетки может быть представлено уравнением



Согласно закону действия масс получаем $\sigma \approx P_{\text{O}_2}^{-3/16}$, что находит хорошее экспериментальное подтверждение в виде $\sigma \approx P_{\text{O}_2}^{-0,187}$. Длинноволновая граница собственного поглощения In_2O_3 лежит около 0,35 мк, что соответствует 3,54 эв.

Оксид висмута Bi_2O_3 исследовалась в виде образцов, полученных прессованием порошка, спеканием порошка и кристаллизацией из

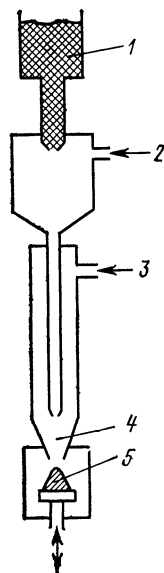


Рис. 81. Схема установки Вернейля для бестигельного выращивания кристаллов тугоплавких веществ

расплава. Наибольшим сопротивлением обладала Bi_2O_3 , полученная прессованием порошка, а наименьшим — кристалл из расплава. Для всех образцов температурный ход проводимости типично полупроводниковый. Термическая ширина запрещенной зоны около 2 эв. По знаку термо-э.д.с. окись висмута имеет электронную проводимость. Донорные уровни создаются избыточными против стехиометрии атомами висмута. Это подтверждается возрастанием проводимости на порядок после выдерживания Bi_2O_3 в восстановительной атмосфере окиси углерода.

Получены пленки Bi_2O_3 толщиной от 10 до 100 мк. Они имеют орторомбическую структуру. Проводимость их при 500°K $10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Оптическая ширина запрещенной зоны 2,85 эв при 300°K .

Двуокись германия GeO_2 исследовалась в виде монокристаллов, полученных сублимацией порошка в эвакуированной кварцевой трубке. Гексагональные кристаллы двуокиси растут в холодном конце трубки по оси C . Монокристаллы бесцветны и прозрачны. Сопротивление кристаллов при 400°C порядка $10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$. Ширина запрещенной зоны, определенная по положению длинноволнового края поглощения, 5,5 эв.

Небольшие монокристаллы двуокиси олова получены газотранспортной реакцией с водяным паром. Температура зоны испарения 1570°C , а зоны кристаллизации $1520\text{—}1550^\circ\text{C}$. Бесцветные или светло-фиолетовые кристаллы SnO_2 имели форму шестигранных призм и реже тетрагональных бипирамид.

Двуокись олова кристаллизуется в тетрагональной решетке рутила, в которой атомы олова расположены по вершинам и в центре ячейки. Решетка характеризуется параметрами $a = 4,73$ и $c = 3,19 \text{ \AA}$. Кристаллы SnO_2 стойки к действию водных растворов кислот, щелочей и солей. Плавится SnO_2 около 2000°C .

SnO_2 — широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,4—3,6 эв. Наиболее достоверное значение эффективной массы электрона $0,35 m_0$. Подвижности достигают $300 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре. Легирование SnO_2 можно осуществлять окислами Sb_2O_3 и Cr_2O_3 . Двуокись олова характеризуется малой теплопроводностью.

Окись свинца PbO в форме желтой модификации (массикот) при комнатной температуре является полупроводником n -типа проводимости. При нагревании на воздухе выше 160°C становится дырочным полупроводником. Свойства кристаллов PbO с течением времени изменяются, что связано с диффузией кислорода внутрь кристалла. Удельная проводимость свежих кристаллов PbO лежит в пределах $2,4\text{—}2,7 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. На кристаллах окиси свинца наблюдался транзисторный эффект.

§ 5. Халькогениды металлов подгруппы цинка. Халькогениды металлов подгруппы цинка — типичные представители полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$. Халькогениды металлов подгруппы цинка давно известны в химии и применяются многие как кристаллофосфоры. Соединения $A^{II}B^{VI}$ интенсивно изучаются благодаря их интересным электрофизическим и оптическим свойствам.

Соединения $A^{II}B^{VI}$ кристаллизуются в основном в структурах сфалерита и вюртцита. Эти структуры очень близки между собой и характеризуются одинаковыми координационными числами не только в первой (где оно 4), но и во второй координационной сферах. По существу разница между структурами сфалерита и вюртцита сводится к положению атомов в третьей координационной сфере, где межкатомные расстояния в сфалерите больше, чем в вюртците. Именно из-за близости обоих типов структур многие соединения $A^{II}B^{VI}$, например сульфиды цинка и кадмия, характеризуются политипией*. С кристаллохимической точки зрения существует непрерывный переход от структуры сфалерита к структуре вюртцита. Для всей -группы соединений $A^{II}B^{VI}$ сфалерит является низкотемпературной модификацией, а вюртцитная структура — высокотемпературной.

В структурных типах сфалерита и вюртцита каждый атом окружен четырьмя атомами другого вида, расположенными по тетраэдрическим направлениям. Поэтому атомы A^{II} и B^{VI} проявляют одинаковую валентность, равную четырем. Это достигается за счет возникновения двух координативных связей, электронная пара которых на рис. 82 обозначена более темными точками. Таким образом, разница между $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ заключается в том, что в первом имеется одна координативная связь, а во втором — две.

Как и у соединений $A^{III}B^V$, электронные облака в $A^{II}B^{VI}$ стянуты в сторону анионообразователя B^{VI} . Однако в силу большей электроотрицательности B^{VI} по сравнению с B^V соединения $A^{II}B^{VI}$ более ионны по сравнению с $A^{II}B^{VI}$. Об этом свидетельствуют эффективные заряды атомов и весь комплекс электрофизических и оптических свойств $A^{II}B^{VI}$. Кроме того, в отличие от соединений $A^{III}B^V$ во многих соединениях $A^{II}B^{VI}$ со структурой сфалерита наблюдается дополнительная спайность по плоскостям куба $\langle 100 \rangle$, характерная для веществ с большей долей ионности химической связи.

С увеличением порядкового номера катионо- и анионообразователя на ковалентно-ионную межатомную связь в $A^{II}B^{VI}$ накладывается определенная доля металлической связи, т.е. происходит все большее размывание электронных облаков ковалентных связей, несколько смещенных в сторону атомов B^{VI} . При этом рост металлической связи происходит в основном за счет уменьшения доли ионной связи. Именно это обеспечивает внутри одной гомологической группы веществ постепенный переход от почти диэлектрика ZnS к полуметаллу $HgTe$.

Диаграммы состояния систем $A^{II}-B^{VI}$ изучены далеко недостаточно. Сульфидные системы почти совсем не изучены. Намного луч-

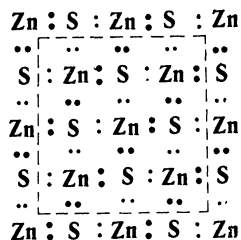


Рис. 82. Химические связи в сульфиде цинка

* Модификации, отличающиеся типом плотнейшей упаковки при одном и том же координационном числе.

ше исследованы системы с участием селена и теллура. В сульфидных и селенидных системах часто наблюдается полное или частичное расхождение в жидком состоянии. Объясняется это исключительно сильно выраженной разницей в свойствах металлов подгруппы цинка, с одной стороны, и селеном и серой — с другой.

Установлено, что во всех системах $A^{II} - B^{VI}$ халькогениды металлов подгруппы цинка являются единственными соединениями. В этом отношении системы $A^{II} - B^{VI}$ похожи на системы $A^{III} - B^V$, где также фиксируется эквимолярное соединение $A^{III}AV$. Кроме того, системы $A^{II} - Te$ очень напоминают системы $A^{III} - B^V$. В качестве

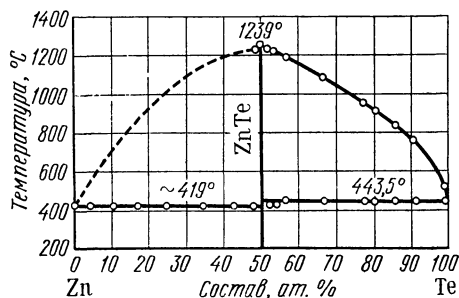


Рис. 83. Диаграмма состояния системы Zn—Te

примера на рис. 83 приведена диаграмма состояния системы Zn — Te с вырожденной эвтектикой со стороны чистых компонентов. В то же время около ординат соединений $A^{II}B^{VI}$ наблюдаются области гомогенности большей протяженности, чем для $A^{III}B^V$. Поэтому многие соединения $A^{II}B^{VI}$ имеют более или менее хорошо экспериментально определяемые области однородности, чего нельзя сказать относительно соединений

$A^{III}B^V$. Бóльшее нарушение стехиометрического состава соединений $A^{II}B^{VI}$ (по сравнению с $A^{III}B^V$) накладывает отпечаток на физико-химические и особенно электрофизические свойства этих веществ.

Получение поликристаллов и порошков соединений $A^{II}B^{VI}$ не представляет трудностей, так как для этого применяются методы препаративной химии. Сульфиды осаждаются из водных растворов растворимых солей соответствующими осадителями. Теллуриды получают непосредственным сплавлением исходных компонентов. Селениды могут быть получены и тем и другим способами. А мелкокристаллический порошок сульфида ртути (II) сфалеритной структуры образуется при смешивании эквимолярных количеств серы и ртути в условиях комнатной температуры.

Монокристаллы соединений $A^{II}B^{VI}$ получают в основном двумя способами: кристаллизацией из расплавов и выращиванием из паровой фазы. Каждому из этих методов присущи свои преимущества и недостатки (см. гл. II). Очень крупные монокристаллы сульфидов и селенидов цинка и кадмия можно получить нормальной направленной кристаллизацией из расплавов стехиометрического состава под давлением паров благородного газа. Выращивают также монокристаллы $A^{II}B^{VI}$ из нестехиометрических расплавов с избытком металла подгруппы цинка или из расплавов других металлов и солей.

Выращивание монокристаллов из газовой фазы может быть осуществлено прежде всего непосредственным взаимодействием паров компонентов (см. рис. 25). Кроме того, в парах может быть проведе-

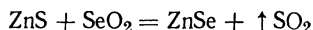
на реакция вытеснения. Так, например, получают монокристаллы сульфида кадмия взаимодействием паров металлического кадмия с сероводородом. Для получения монокристаллов $A^{IV}B^{VI}$ из газовой фазы также применяются методы сублимации и транспортных реакций. В газотранспортной реакции в качестве транспортера обычно применяют иод, хлористый водород и хлорид аммония.

Халькогениды цинка. Ввиду высокой температуры плавления и большой упругости паров монокристаллы ZnS чаще всего выращивают из паровой фазы. Для этого необходимо иметь порошок сульфида цинка. Его получают осаждением из раствора сульфата цинка сероводородом при нагревании и непрерывном взбалтывании. В качестве буфера применяют ацетат аммония. Осадок промывают 2%-ным раствором уксусной кислоты, насыщенным сероводородом. Для предупреждения окисления фильтрование, промывание и высушивание проводят без доступа воздуха.

Полученный таким путем белый порошок сульфида цинка почти не растворяется в воде, но хорошо растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Плотность обеих модификаций (сфалерита и вюртцита) 4,08. Сульфид цинка заметно начинает возгоняться при $1150^{\circ}C$. Температура плавления ZnS почти не зависит от давления паров серы и при 100—150 атм составляет $1800\text{—}1900^{\circ}C$. При растяжении неустойчивый при комнатных условиях вюртцит переходит в сфалерит. На солнечном свете сульфид цинка постепенно темнеет. При длительном пребывании во влажном воздухе ZnS превращается в сульфат цинка.

Селенид цинка по сравнению с сульфидом более устойчив на воздухе, а теллурид совершенно не изменяется при длительном соприкосновении с парами воды и кислорода. При окислении селенидов образуются селениты металлов, в то время как $A^{IV}S$ окисляются до сульфатов.

Селенид цинка получают из сульфида по уравнению реакции



Кроме того, $ZnSe$ можно получить осаждением из раствора сульфата цинка селеноводородом в присутствии ацетата аммония. Теллурид цинка получают или сплавлением компонентов, или взаимодействием их паров.

Удельное сопротивление кристаллов сульфида цинка, полученных различными способами, колеблется в пределах $10^8\text{—}10^{14}$ ом·см. Оптическая ширина запрещенной зоны составляет 3,58, а энергия активации, определенная из кривой температурного хода собственной проводимости, — 3,67 эв. Эта термическая ширина запрещенной зоны относится к вюртцитной модификации сульфида цинка. Кристаллы ZnS кубической структуры обладают несколько меньшей термической шириной запретной зоны. Таким образом, по проводимости и ширине запрещенной зоны сульфид цинка близок к изоляторам. В то же время сульфид цинка можно отнести к широкозонным полупроводникам, который трудно легировать до нужных значений проводимости n - или p -типа.

Обычно чистые нелегированные образцы ZnS обладают электронной проводимостью. Кристаллы сульфида цинка, легированные медью, обладают *p*-проводимостью. Для этих кристаллов холловская подвижность дырок равна $5 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ (при 700°K), а акцепторный уровень меди расположен на 1,2 эв выше края валентной зоны. Подвижность электронов в сульфиде цинка при комнатной температуре составляет $140 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Селенид цинка во многих отношениях сходен с ZnS, однако свойства первого более контролируемы. Ширина запрещенной зоны ZnSe $2,7 \text{ эв}$ при 300°K . Легирование медью приводит к кристаллам *p*-типа проводимости с подвижностью дырок $28 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре. Акцепторный уровень меди расположен на расстоянии $0,75 \text{ эв}$ от потолка валентной зоны. Нелегированный селенид цинка с концентрацией электронов $6,9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ характеризуется их подвижностью около $700 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 300°K . Основным механизмом рассеяния носителей — взаимодействие с оптическими фононами — свидетельствует о наличии значительной доли ионной связи в ZnSe.

Удельное сопротивление монокристаллов теллурида цинка колеблется в пределах $10^4 — 10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Термическая ширина запрещенной зоны $2,12 \text{ эв}$, а оптическая $2,26 \text{ эв}$ при комнатной температуре. Теллурид цинка — односторонняя фаза с недостатком атомов цинка против стехиометрии. Вакансии цинка функционируют как дважды заряженные акцепторные центры, а потому ZnTe обладает *p*-проводимостью. Электронного типа проводимости ZnTe получить очень трудно. Однако кристаллы теллурида цинка *n*-типа проводимости были выращены из расплава с избытком цинка (до 20 ат. %) при легировании алюминием (0,3 ат. %) под давлением аргона ($30—50 \text{ атм}$) в условиях быстрого охлаждения. Полученные кристаллы при комнатной температуре обладали сопротивлением порядка $10^5 — 10^7 \text{ ом} \cdot \text{см}$ и подвижностью электронов $350 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Вне температурной области, где действует примесное рассеяние, подвижность носителей вплоть до 1000°K строго пропорциональна $T^{-3/2}$. Таким образом, в интервале температур $100—1000^\circ \text{K}$ происходит рассеяние на акустических фононах, которое свидетельствует о доминирующей роли ковалентной межатомной связи в ZnTe.

Халькогениды кадмия. Монокристаллы сульфида кадмия можно получить теми же способами, что и ZnS. Кроме того, CdS синтезируют непосредственным взаимодействием компонентов в паровой фазе, а также кристаллизацией из расплава под большим давлением благородного газа. В последнем случае практически можно получать монокристаллы любого размера.

Синтез порошкообразного сульфида кадмия основан на реакции осаждения из раствора растворимой соли сероводородом. При осаждении из раствора CdSO_4 , подкисленного серной кислотой, получается мелкий кристаллический осадок сфалеритной структуры. Если осаждать сульфид кадмия из раствора хлорида, образуется вюртцитная модификация, которую трудно отмыть от следов исходного хлорида. Лимонно-желтый сульфид кадмия получают осаждением его из сильно разбавленного нейтрального раствора CdSO_4 из-

бытком раствора сульфида натрия при постоянном перемешивании. Осадок CdS тщательно отмывают до исчезновения сульфат-ионов.

Окраска осадка CdS зависит от различной величины и свойств поверхности частиц. В воде он растворяется мало, хорошо растворим в концентрированных или в теплых разбавленных минеральных кислотах. При нагревании в парах серы между $700\text{--}800^\circ\text{C}$ кубическая модификация переходит в гексагональную. Плавится сульфид кадмия при 1750°C под давлением паров около 100 атм. При атмосферном давлении возгонка сульфида кадмия начинает быть заметной при температуре около 1000°C .

Кристаллы CdS подобно ZnS окрашиваются (темнеют) под действием ультрафиолетового света. При этом одновременно наблюдается значительное возрастание их поверхностной электропроводности. Световое излучение переводит электроны из валентной зоны в зону проводимости, что равносильно передаче электронов от анионообразователя к катионообразователю. В результате этого происходит восстановление сульфидов с образованием металлического слоя и свободной серы, что доказано рентгеноструктурным анализом. Этот процесс восстановления сульфидов на свету необратим. Наблюдающееся просветление при хранении объясняется окислением поверхностных металлических слоев до окиси.

Селенид и теллурид кадмия также можно получить взаимодействием паров кадмия с H_2Se и H_2Te . Кроме того, монокристаллы CdSe и CdTe получают из компонентов взаимодействием в парообразном состоянии. Для селенида кадмия необходимо строго выдерживать постоянство соотношения компонентов в газовой смеси. Более однородные кристаллы получаются при введении в реакционное пространство водорода или селеноводорода. Теллурид кадмия лучше всего получать непосредственным сплавлением компонентов в толстостенных кварцевых ампулах. Последующая направленная кристаллизация по схеме разлагающихся соединений позволяет получать чистые монокристаллы CdTe .

Удельная проводимость CdS под влиянием различных факторов (примеси, температура, световое и ионизирующее излучение и т. п.) может быть изменена от 10^{-9} до $10\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Поэтому сульфид кадмия не только является самым чувствительным фотосопротивлением в видимой области спектра, но и используется для счета ядерных частиц, рентгеновских и γ -лучей. При этом квантовый выход часто достигает 10 000 электронов на один поглощенный фотон, чем и объясняется высокая фоточувствительность.

Оптическая ширина запрещенной зоны сульфида кадмия $2,4\text{ эв.}$ В настоящее время нет еще надежных данных по термической ширине запрещенной зоны. Подвижность электронов в CdS при комнатной температуре составляет $350\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек.}$ С понижением температуры она растет и при 40°K достигает $3000\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек.}$

Сульфид кадмия всегда получается n -типа проводимости вследствие недостатка серы против стехиометрии, т. е. CdS по своей физико-химической природе является односторонней фазой. Надежного доказа-

тельства существования сульфида кадмия p -типа не имеется. Кристаллы CdS , нагретые в парах кадмия, сильно увеличивают проводимость. При этом чем выше давление пара кадмия, тем больше электропроводность кристаллов сульфида кадмия. Образцы CdS , обработанные в парах серы, — изоляторы с сопротивлением порядка $10^9 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Электрические свойства селенида кадмия еще недостаточно изучены. Термическая ширина запрещенной зоны равна 1,88, что хорошо согласуется с оптической шириной запретной зоны 1,83 эв. Подобно сульфиду кадмия, CdSe представляет собой полупроводник n -типа. Как и в CdS , собственными донорными центрами в CdSe являются вакансии анионообразователя. Для кристаллов CdSe с концентрацией носителей порядка 10^{17} см^{-3} подвижность электронов при комнатной температуре составля-

ет $600 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Длительный отжиг образцов CdSe n -типа с подвижностью дырок $50 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 300° К .

Теллурид кадмия — двусторонняя фаза, для которой характерна довольно узкая область однородности как со стороны кадмия, так и со стороны теллура (около $10^{17} \text{ атом} \cdot \text{см}^{-3}$).

На рис. 84 приведена микродиаграмма состояния системы

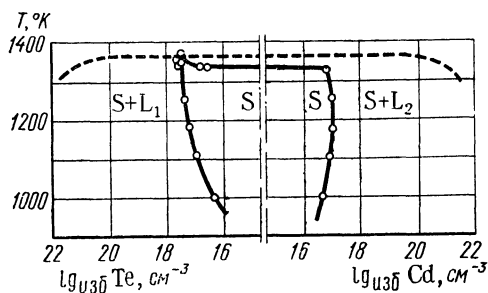


Рис. 84. Диаграмма состояния системы $\text{Cd}-\text{Te}$ в области соединения CdTe

системы $\text{Cd}-\text{Te}$ в области теллурида кадмия. Максимум температуры плавления смещен от стехиометрического состава в сторону избытка теллурида, а состав, отвечающий формуле CdTe , плавится приблизительно на 30° ниже максимальной температуры на кривой ликвидуса.

Физико-химическая природа теллурида кадмия определяет основные электрофизические свойства. Отклонение состава в ту и другую сторону от стехиометрического приводит к тому, что CdTe может быть в одинаковой степени электронным и дырочным полупроводником. Измерения термо-э. д. с. и постоянной Холла на кристаллах, нагретых до 900° С с последующей закалкой при различных давлениях паров кадмия, показали, что CdTe обладает n -типом проводимости при $P_{\text{Cd}} > 560 \text{ мм рт. ст.}$. Если давление паров кадмия меньше этой величины, то кристаллы теллурида кадмия имеют дырочную проводимость.

Из температурного хода удельной проводимости найдено, что в области собственной проводимости CdTe энергия активации колеблется в пределах 1,43—1,57 эв. Спектральные кривые фоточувствительности имеют резкий пик при $0,79 \text{ мк}$, что соответствует 1,57 эв. Энергия активации, вычисленная из результатов оптического поглощения края полосы, меняется от 1,45 до 1,42 эв. Образец CdTe толщиной $0,2 \text{ мм}$ пропускает свет при энергии фотона 1,51 эв. При комнатной

температуре теллурид кадмия обладает энергией активации собственных носителей тока $1,51 \text{ эв}$. При 1000° К ширина запрещенной зоны уменьшается до $1,17 \text{ эв}$.

Подвижность дырок в CdTe для образца с концентрацией носителей порядка 10^{14} см^{-3} достигает $600 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре. Для теллурида кадмия, очищенного зонной плавкой с концентрацией электронов 10^{15} см^{-3} , наблюдается подвижность электронов $60\,000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при температуре жидкого азота. Термо-э. д. с. CdTe при комнатной температуре 820 мкВ/град , а при 450° С падает до 350 мкВ/град .

Электрические и оптические свойства теллурида кадмия показывают, что химическая связь в нем в отличие от сульфидов Cd и Zn близка к ковалентной. Это подтверждается большой подвижностью электронов и температурной зависимостью изменения подвижности, которая пропорциональна $T^{-3/2}$. Кроме того, в CdTe практически совпадают термическая и оптическая ширина запрещенной зоны. Для веществ с большой долей ионной связи указанные величины сильно различаются. Наконец, в теллуриде наблюдается хорошее совпадение между низкочастотной диэлектрической постоянной (статическая диэлектрическая проницаемость) и оптической диэлектрической проницаемостью. Эти величины при 290° К и длине волны $0,903 \text{ мк}$ соответственно равны 11,8 и 12,0.

Халькогениды ртути. Из халькогенидов ртути HgS как полупроводник исследован плохо. Сульфид ртути отличается от селенида и теллурида: ширина запрещенной зоны у HgS больше, а подвижность электронов значительно меньше, чем у HgSe и HgTe. Если температуры плавления селенида и теллурида ртути не очень сильно разнятся между собой (799 и 670° С), то сульфид ртути плавится под давлением собственных паров лишь при 1450° С . Однако все три вещества кристаллизуются в кубической решетке цинковой обманки. Сульфид ртути имеет также низкотемпературную модификацию со структурой киновари, характеризующейся тригональной ячейкой. Температура полиморфного превращения киновари в сфалерит 345° С . Киноварь обладает электронной проводимостью и термической шириной запретной зоны $1,8 \text{ эв}$.

Селенид и теллурид ртути готовят в виде крупных кристаллов из компонентов в толстостенных откачанных кварцевых ампулах. Сначала смесь ртути и халькогена растирают до тонкого порошка, затем тщательно перемешивают в ампуле. Последняя помещается в толстостенный медный стакан, который закрывается крышкой. Главное условие синтеза HgSe и HgTe состоит в том, что вся ампула должна иметь одну и ту же температуру в процессе нагревания и охлаждения. Температуру печи поднимают медленно ($6\text{—}8^\circ \text{ С}$) и доводят до 800 в случае селенида и до 675° С для теллурида ртути. При этих температурах выдерживают $20\text{—}30 \text{ мин}$, затем медленно охлаждают в закрытой печи. В конечных продуктах отсутствует свободная ртуть. Продолжительность синтеза сокращается с применением вибрационного перемешивания. К тому же получают более совершенные кристаллы.

Монокристаллические образцы селенида и теллурида можно получить из поликристаллов методом Бриджмена. При этом температурный градиент вдоль ампулы осуществляется так, чтобы более холодные части были нагреты выше температуры конденсации паров халькогенидов, селена и теллура. Очистку и выращивание монокристаллов теллурида ртути можно осуществить методом зонной плавки.

Селенид ртути 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 эв, хотя в литературе встречаются указания как в сторону увеличения, так и меньше указанной величины. Для кристаллов HgSe с концентрацией электронов не менее $3,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ подвижность их достигает 18 500 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 300°K. 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 — полуметалл, хотя раньше считали его полупроводником с очень малой шириной запретной зоны (порядка 0,01 эв). HgTe может быть *n*- и *p*-типа проводимости. Дырочная проводимость, которая обычно наблюдается в теллуриде ртути, обусловлена вакансиями в подрешетке ртути. Поэтому образцы HgTe *p*-типа при отжиге в парах ртути становятся *n*-типа проводимости. Максимальная подвижность электронов для образцов теллурида, близких к стехиометрии, составляет 25 000 при комнатной температуре и 80 000 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 77°K. Изучение температурной зависимости подвижности электронов, знака и температурного хода поперечного и продольного эффектов Нернста — Эттингсгаузена показывают, что HgTe обладает ковалентным типом химической связи. Этим и объясняются наблюдаемые высокие значения подвижности носителей тока среди соединений $A^{II}B^V$.

В табл. 9 приведены физические и физико-химические свойства соединений $A^{II}B^V$. В пределах каждой группы соединений-гомологов наблюдается закономерное изменение важнейших свойств в зависимости от роста порядковых номеров компонентов в периодической системе. При переходе от сульфидов к селенидам и теллуридам симбатно температуре плавления уменьшаются энергия атомизации, теплота образования и ширина запрещенной зоны $A^{II}B^V$. Но уменьшение ширины запрещенной зоны, как и в соединениях $A^{III}B^V$, происходит намного быстрее, чем энергия атомизации и другие свойства. 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. Суль-

Некоторые свойства соединений $A^{II}B^{VI}$

| Соединение $A^{II}B^{VI}$ | Формульный вес | Плотность, $г/см^3$ | Микро- твердость, $кг/мм^2$ | Температура плавления, $^{\circ}C$ | Параметры решетки, Å | Теплота образования при 298°K, ккал/моль | Удельная тепло- емкость, кал/моль·град | Температура Дебая, °K | Энергия атомизации, ккал/моль | Ширина запрещенной зоны при 298°K, эв | Подвижность носителей тока при 298°K, $см^2/в·сек$ | | Длина ринеская по- стоянная высокочас- отная | Характер оптиче- ского пере- хода в точке $K=0$ |
|------------------------------|----------------|------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---|--|--------------------------|----------------------------------|--|---|-------|--|---|
| | | | | | | | | | | | элект- ронов | дырок | | |
| ZnS | 97,43 | 4,08 | 178 | 1830 | 5,4109(C)** | 48,6 | 9,37(188,6°K) | 315(80°K) | 146 | 3,67 | 140 | 5 | 8 | Непрямой |
| ZnSe | 144,34 | 5,26 | 135 | 1515 | 5,668 (C) | 39,0 | 3,18(80°K) | 400(80°K) | 114 | 2,7 | 700 | 28 | 8,1 | Прямой |
| ZnTe | 192,99 | 5,7 | 100 | 1295 | 6,101 (C) | 26,0 | 7,33(80°K) | 250(80°K) | 109 | 2,12 | 1450 | 300 | 10,1 | » |
| CdS | 144,46 | 4,82 | — | 1750 | 5,83 (C) | 38,0 | 7,8(123°K) | — | 127 | 2,4 | 350 | — | 9,0 | » |
| CdSe | 191,36 | 5,81 | 90 | 1258 | 6,05 (C) | 32,6 | 4,0(80°K) | 230(80°K) | 101 | 1,88 | 600 | 50 | 10,0 | » |
| CdTe | 240,0 | 5,86 | 60 | 1098 | 6,48 (C) | 23,8 | 4,5(80°K) | 200(80°K) | 96 | 1,51 | 1800 | 600 | 11,0 | » |
| HgS | 232,65 | 7,73 | — | 1450 | 5,85 (C) | 13,8 | — | — | 94 | 1,8 | 250 | — | 30,7 | — |
| HgSe | 279,55 | 8,26 | 2,5(M) | 800 | 6,074 (C) | 14,0 | 4,3(80°K) | 212(80°K) | 84 | 0,2 | 18500 | — | 25,6 | — |
| HgTe | 328,19 | 8,42 | 35 | 670 | 6,46 (C) | 12,0 | — | 242(300°K) | 74 | 0,01 | 25000 | 100 | 48,0 | Прямой |
| | | | 1,9(M) | | | | | | | | | | | |

* M — Твердость по Моосу.

** C — Сфалеритная структура.

фиды, в которых представлена значительная доля ионной связи, характеризуются небольшими подвижностями электронов; теллуриды, наоборот, имеют весьма значительные подвижности носителей вследствие малой доли ионности. Селениды металлов подгруппы цинка занимают промежуточное положение.

§ 6. Халькогениды элементов подгруппы германия. Монохалькогениды германия, олова и свинца относятся к полупроводниковым соединениям $A^{IV}B^{VI}$. Формально они похожи на полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$, так как атомы A^{IV} в них (как и A^{II} в $A^{II}B^{VI}$) находятся в степени окисления $+2$. Соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ обладают

интересными выпрямительными и фотоэлектрическими свойствами.

Диаграммы состояния систем элементов подгруппы германия с халькогенами изучены лучше и полнее по сравнению с системами $A^{II}-B^{VI}$. Объясняется это прежде всего тем, что соединения $A^{IV}B^{VI}$ характеризуются более низкими температурами плавления по сравнению с $A^{II}B^{VI}$. Теллур с элементами подгруппы германия образует только эквивалентные соединения $A^{IV}Te$ — монотеллуриды. Из-за небольшой электроотрицательности теллура он не может окислить германий, олово и свинец до

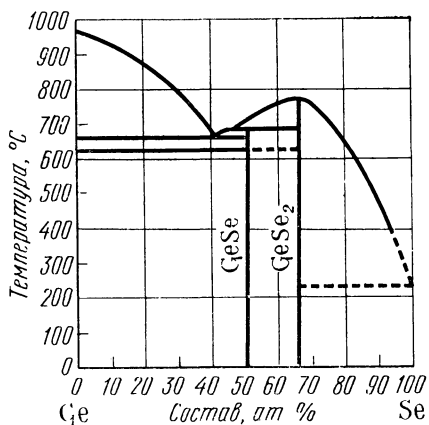


Рис. 85. Диаграмма состояния системы Ge—Se

более высоких степеней окисления, чем $+2$.

Свинец с серой, селеном и теллуром также образует по одному соединению PbB^{VI} в системах $Pb-B^{VI}$. Здесь главную роль играет хорошо известный в неорганической химии эффект «инертной пары Сиджвика», благодаря которому для металлов II—V групп Периодической системы сверху вниз происходит стабилизация низших степеней окисления. Поэтому для свинца инертной становится электронная пара $6s^2$, а в образовании валентных связей участвуют преимущественно $6p^2$ -электроны. Только такой сильный окислитель, как кислород, вызывает окисление свинца до более высоких степеней окисления, чем халькогены.

Германий с серой и селеном образует как моно-, так и дихалькогениды. На рис. 85 приведена диаграмма состояния системы Ge—Se, в которой моноселенид образуется по перитектической реакции, а диселенид германия представлен открытым максимумом. В системе олово—селен также фиксируются только два соединения: моно- и диселенид олова. Наиболее сложно взаимодействие в системе олово—сера: помимо моно- и дисульфида олова образуются промежуточные сульфиды Sn_2S_3 и Sn_3S_4 . Объясняется это большим сродством олова к сере. А последнее служит еще одним доказательством вторичной перио-

дичности — немонотонного изменения свойств по вертикали Периодической системы.

С точки зрения отклонения от стехиометрического состава соединения $A^{IV}B^{VI}$ похожи на полупроводники $A^{IV}B^{VI}$. Некоторые из них являются односторонними фазами, а другие — двусторонними. Последние представляют собой амфотерные полупроводники, в которых избыток A^{IV} против стехиометрии ведет к электронной, а избыток халькогена — к дырочной проводимости.

По типу кристаллической решетки монокхалькогениды элементов подгруппы германия делятся на две группы. Высокотемпературная модификация GeTe, халькогениды свинца и SnTe кристаллизуются в решетке поваренной соли. Ко второй группе монокхалькогенидов, кристаллизующихся в орторомбической решетке, относятся GeS, GeSe, SnS и SnSe. Между указанными двумя группами структур нет принципиального отличия. По существу орторомбическая решетка представляет собой деформированную решетку поваренной соли, в которой каждый атом имеет координационное окружение в виде сильно искаженного октаэдра. Низкотемпературная полиморфная форма теллурида германия имеет ромбоэдрическую структуру. Температура фазового перехода зависит от состава и колеблется в пределах 390—460°C. Вероятно, SnTe также характеризуется низкотемпературной ромбоэдрической модификацией, наблюдающейся при температурах намного ниже комнатной.

Поликристаллы соединений $A^{IV}B^{VI}$ можно получить сплавлением необходимых количеств компонентов в откачанных кварцевых ампулах. Из-за частого растрескивания ампул при кристаллизации расплавов синтез лучше проводить в двойных эвакуированных ампулах. Сульфид свинца предпочтительнее получать осаждением из раствора. При осаждении сульфида свинца в кислой среде сероводородом получают аморфные или частично кристаллические осадки, которые легко окисляются и трудно фильтруются.

Однородные по величине кристаллов осадки PbS получают взаимодействием раствора плюмбита натрия с тиомочевинной при нагревании. Для этого 25 г кристаллического свинцового сахара растворяют в 300 мл дистиллированной воды и добавляют к раствору твердый едкий натр до растворения осадка $Pb(OH)_2$. В другом сосуде готовят раствор, содержащий 6 г чистой тиомочевины в 300 мл воды. Равные объемы обоих растворов сливают вместе и нагревают до кипения при тщательном перемешивании. После кипячения в течение 10 мин кристаллы PbS полностью отделяются от маточного раствора. Осадок отсасывают, промывают ледяной водой до отсутствия щелочной реакции и высушивают в атмосфере инертного газа.

Монокристаллы соединений $A^{IV}B^{VI}$ получают кристаллизацией из расплавов и из газовой фазы. В первом случае применяют методы Бриджмена и Чохральского. Последний способ устраняет сильные внутренние напряжения в кристаллах $A^{IV}B^{VI}$, полученных направленной кристаллизацией. Но при вытягивании монокристаллов из расплавов по Чохральскому необходимо бороться с высокими упругостями паров халькогенов. Часто прибегают к вытягиванию под

флюсом борного ангидрида B_2O_3 . Выращивание монокристаллов из газовой фазы сводится или к пересублимации поликристаллов, либо к газотранспорту. Так, например, монокристаллы моносulfида олова были получены методом газотранспорта с иодом в качестве транспортера.

При выращивании монокристаллов их состав регулируется: а) созданием нужного давления пара над жидкой фазой при кристаллизации из расплава; б) регулированием упругости пара халькогена в процессе роста кристалла в методе пересублимации. Для примера рассмотрим получение монокристаллов халькогенидов свинца направленной кристаллизацией и метод пересублимации селенида свинца.

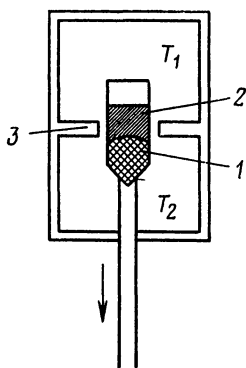


Рис. 86. Схема установки для выращивания монокристаллов разлагающихся соединений по способу Бриджмена:

1 — кристалл; 2 — расплав; 3 — перегородка

Монокристаллы халькогенидов свинца получают по методу Бриджмена на установке, схема которой приведена на рис. 86. Поликристаллическое вещество помещают в откачанную и запаянную кварцевую ампулу с заостренным нижним концом. Эта ампула перемещается с определенной скоростью внутри печи с двумя температурными зонами T_1 и T_2 . При выращивании монокристалла sulfида свинца $T_1 = 1150$, а $T_2 = 1000^\circ\text{C}$. Кристаллизация начинается в заостренном конце ампулы и при соответствующей скорости перемещения ее получается монокристалл. Рост кристалла определяется скоростью, с которой ампула проходит через перегородку 3. Перегородка стабилизирует температурный градиент между верхней и нижней зонами печи. Скорость нарастания массы PbS составляет в среднем 10^{-5} г/сек. Монокристаллы PbS свинцово-серого цвета с металлическим блеском.

Чтобы вырастить монокристалл $PbSe$ рекристаллизацией из пара в контролируемых условиях, чистый поликристаллический селенид свинца помещают в высокотемпературную зону ампулы (рис. 87) слева от заслонки 2. Чистый элементарный селен находится в боковом отростке 1 и нагревается с точностью до $0,02^\circ$ для регулирования давления пара в системе. Источник паров $PbSe$ нагревается до 775°C . В начале процесса заслонка 2 закрыта и между $PbSe$ и зоной кристаллизации 3 устанавливается температурный градиент 30° . Когда образуется зародыш и происходит кристаллизация, давление в этой части аппаратуры уменьшается из-за медленного переноса через «закрытую» заслонку. Это исключает возникновение лишних центров кристаллизации. Постепенно между частями, находящимися по обе стороны от заслонки, уменьшается температурный градиент до 1° , и заслонка открывается. При этом монокристалл продолжает расти. Преимущество этого метода — выращивание монокристалла в условиях, близких к равновесным, благодаря чему он более совершенен. Монокристаллы $PbSe$ светло-серого цвета с металлическим блеском.

Монохалькогениды германия. Кристаллический моносульфид германия — вещество темно-серого цвета, в проходящем свете окраска меняется от желтовато-красной до красной. На воздухе начинает заметно окисляться при 440°C с образованием смеси GeO_2 , GeSO_4 и SO_2 . GeS характеризуется полупроводниковым ходом электропроводности и имеет термическую ширину запрещенной зоны $1,5\text{—}2,0$ эв. Оптическая ширина запрещенной зоны $1,8$ эв. Для GeS характерно высокое значение термо-э. д. с. порядка 10^3 мкв/град при 300°K .

Селенид германия представляет собой серое вещество с голубоватым оттенком с плотностью $5,3$ г/см³. Термическая ширина запрещенной зоны $1,0$ эв, а термо-э. д. с. при 298°C 600 мкв/град. Все иссле-

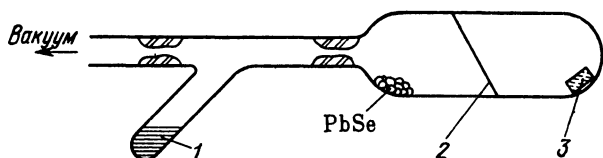


Рис. 87. Схема установки для выращивания монокристаллов из паровой фазы

дованные образцы GeSe обладали p -проводимостью. Природа дефектов не исследована. Зависимость подвижности носителей от температуры для монокристаллов близкого стехиометрического состава подчиняется закону $\mu \sim T^{-2}$, что связано с рассеянием как на оптических, так и на акустических фононах. Характер рассеяния свидетельствует о преимущественном ионно-ковалентном характере химической связи в GeSe .

По внешнему виду GeTe похож на металл и обладает металлической зависимостью электропроводности от температуры. Полупроводниковый ход проводимости наступает на 50° ниже температуры плавления. Приблизительно термическая ширина запрещенной зоны в области полупроводникового хода проводимости составляет $0,5\text{—}1,0$ эв. Теллурид германия является односторонней фазой с избытком атомов теллура против стехиометрии, а потому обладает дырочным типом проводимости. Высокая концентрация дырок и природа дефектов сводится к вакансиям атомов германия, связанным с нарушением стехиометрического состава.

Монохалькогениды олова. Сульфид и селенид олова представляют собой односторонние фазы с избытком халькогена против стехиометрии, а потому обладают p -типом проводимости. Преобладающими дефектами в кристаллах указанных соединений служат дважды ионизированные вакансии олова. Легирование селенида олова сурьмой приводит к получению материала n -типа. В этом случае сурьма замещает атомы олова в решетке селенида олова. Термическая ширина запрещенной зоны для сульфида олова равна $1,2$ эв. Оптическая ширина запрещенной зоны сульфида и селенида олова соответственно составляет $1,1$ и $0,9$ эв.

Подобно теллуриду германия SnTe обладает отрицательным температурным коэффициентом электропроводности и большой концентрацией дырок. Теллурид олова также является односторонней фазой с избытком теллура по сравнению со стехиометрическим составом. Поскольку это нарушение стехиометрии более сильно выражено, чем у сульфида и селенида олова, SnTe обладает металлическим ходом проводимости. В качестве основного типа точечных

дефектов в SnTe функционируют ионизированные вакансии атомов олова. Максимальная подвижность дырок в теллуриде олова $1000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре. Особенности электрофизических свойств теллурида олова объясняются сложной зонной структурой этого вещества.

Халькогениды свинца.

Амфотерная полупроводниковая природа халькогенидов свинца особенно подробно исследовалась на сульфиде свинца. По измерениям электропроводности, термо- э. д. с., эффекта Холла было установлено, что при повышенных давлениях паров серы над PbS наблюдается дырочная проводимость. В высоком вакууме или в присутствии паров металлического свинца PbS приобретает *n*-тип проводимости. Можно изменять состав кристаллов PbS, нагревая их до 500°C при различных значениях упругости паров серы от вспомо-

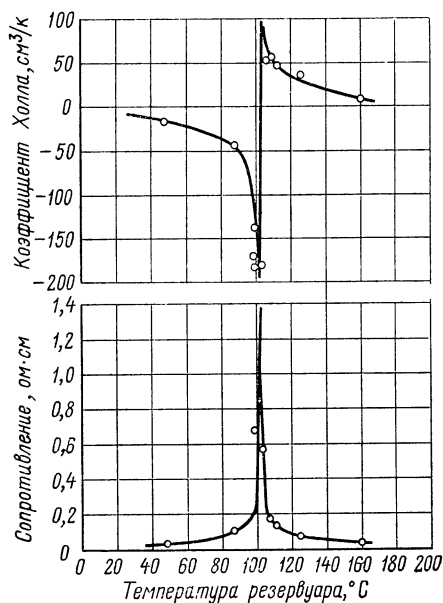


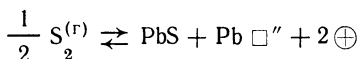
Рис. 88. Зависимость постоянной Холла и сопротивления PbS, измеренных при комнатной температуре, от давления паров серы в процессе термообработки

могательного источника, после чего резко охлаждая образцы до комнатной температуры. Затем на закаленных образцах, в которых фиксировано равновесие при 500°C между кристаллами PbS и парами серы при различных давлениях, измеряли удельное сопротивление и коэффициент Холла (рис. 88).

Если давление паров серы мало, сопротивление PbS незначительно. При этом образец обладает электронным типом проводимости. С повышением температуры сопротивление растет, а постоянная Холла падает. При дальнейшем увеличении давления паров серы кривая изменения постоянной Холла проходит через минимум, а сопротивление — через острый максимум. Состав PbS, соответствующий этой точке по измерениям коэффициента Холла и термо- э. д. с., обладает смешанной проводимостью, осуществляющейся и электронами, и дырками. Наконец, сильное падение сопротивления с дальнейшим уве-

личением давления паров серы при одновременной перемене знака постоянной Холла с отрицательного на положительный указывает на преобладание дырочной проводимости.

Механизм разупорядочения решетки при избытке атомов серы против стехиометрии связан с возникновением вакансий в субрешетке свинца. Это подтверждается возрастанием скорости самодиффузии свинца при увеличении концентрации сверхстехиометрической серы. Поэтому внедрение избыточных атомов серы можно изобразить следующим символическим уравнением разупорядоченности:



При этом можно предполагать, что дырки представлены ионами свинца в степени окисления +4 (рис. 89). Поэтому Вагнер предложил интерпретировать избыток серы в решетке PbS как твердый раствор дисульфида PbS₂ в сульфиде свинца. Применяя закон действия масс, получаем

$$K = \frac{[Pb \square''] [\oplus]^2}{[S_2]^{1/2}}, \text{ или } [Pb \square''] [\oplus]^2 = K P_{S_2}^{1/2}$$

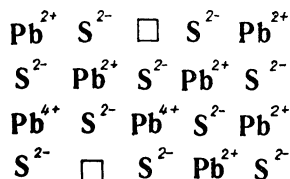
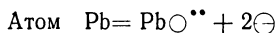


Рис. 89. Разупорядоченность PbS с избытком серы

С учетом, что концентрация дырок в два раза больше концентрации вакансий ионов свинца $[Pb \square'']$, будет $[\oplus] = K P_{S_2}^{1/6}$. Так как электропроводность в p -PbS пропорциональна концентрации дырок, то $\sigma = \text{const } P_{S_2}^{1/6}$.

При избытке атомов свинца по сравнению со стехиометрическим составом образование дефектов происходит по Френкелю. При этом в качестве доноров выступают междоузельные ионы свинца. Уравнение дефектов при постоянстве термодинамической активности атомов свинца имеет вид



откуда

$$K = [Pb \circ^{**}] [\ominus]^2.$$

Из константы равновесия K видно, что проводимость сульфида свинца повышается с ростом концентрации избыточных атомов свинца вследствие одновременного увеличения числа электронов проводимости. На каждый междоузельный атом свинца приходится по два электрона проводимости.

При оптимальной концентрации сверхстехиометрических атомов свинца электронный газ вырождается и в примесной области наступает металлический ход проводимости. Для очень большого количества избыточных атомов свинца возникают металлические мостики в сульфиде свинца. Такие образцы PbS в электрическом отношении ведут себя как металлический свинец. Для них, например, наблюдается сверхпроводимость, выражающаяся в крутом спаде сопротивления при

7,26° К (температура перехода свинца в сверхпроводящее состояние).

Обширные исследования по физической химии сульфида свинца провела голландская школа физико-химиков (Блум, Крегер и др.). Чистые и легированные кристаллы PbS нагревали при различных температурах и давлениях паров серы. Чем выше температура, тем быстрее достигалось состояние термодинамического равновесия.

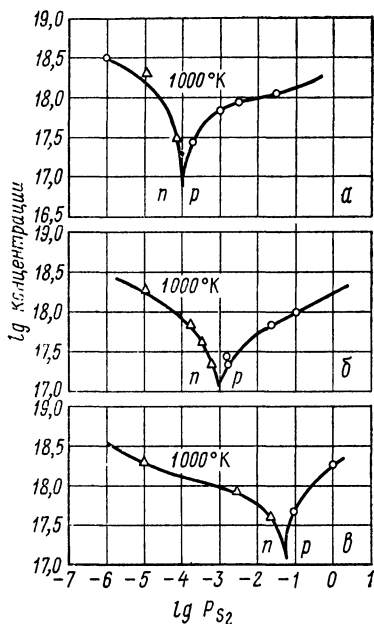


Рис. 90. Зависимость концентраций дырок и электронов, полученных при комнатной температуре, для нелегированного PbS (б) и с примесями серебра (а) и висмута (в), от давления паров серы, поддерживаемого во время нагревания монокристаллов при 1000°К

Так, при 1000° К равновесие наступало за 3 ч, а при 800° К — за 20 ч. Затем кристаллы быстро охлаждали до комнатной температуры и измеряли эффект Холла и термо-э. д. с., откуда определялась концентрация носителей и тип проводимости. На рис. 90 приведены результаты измерений при 1000° К для чистого PbS и образцов, легированных серебром и висмутом.

Как видно из рис. 90, концентрация носителей тока в PbS имеет резкий минимум при оптимальном давлении паров серы для каждого образца. Левее этого минимума наблюдается электронная проводимость, правее — дырочная. Тогда минимальная точка будет характеризоваться смешанной проводимостью. Для примесных атомов висмута (рис. 90, в) минимум смещается вправо по сравнению с чистым PbS (рис. 90, б), т. е. в сторону более высоких парциальных давлений паров серы. Это значит, что парциальное давление паров серы, необходимое для получения PbS, обладающего собственной проводимостью, повышается при легировании его висмутом. Это может произойти только тогда, если висмут в PbS действует как донор. Когда в качестве примеси вводится серебро (рис. 90, а),

то упругость паров серы, отвечающая соединению с собственной проводимостью, уменьшается, откуда следует, что серебро в PbS является акцептором.

Термическая ширина запрещенной зоны PbS, полученная из наклона температурного хода постоянной Холла, равна 0,37 эв. Концентрация доноров и акцепторов в PbS изменяется необратимо, если исследуемые образцы нагреваются выше 800° К. Кроме того, серия точных экспериментов показала наступление необратимых изменений в стехиометрии сульфида свинца выше 500° К. Эти изменения заключаются в испарении серы, что приводит к росту количества вакансий серы в решетке сульфида свинца.

Некоторые свойства соединений типа $A^{IV}B^{VI}$

| Соединение $A^{IV}B^{VI}$ | Формульный вес | Плотность, $г/см^3$ | Микротвердость, $кг/мм^2$ | тип решетки | Температура плавления, °C | Теплота образования при 298°K, $ккал/моль$ | Удельная теплоемкость, $кал/моль·град$ | Температура Дебая, °K | Энергия атомизации, $ккал/моль$ | Подвижность носителей при 298°K, $см^2/в·сек$ | | Диффузическая постоянная | Ширина запрещенной зоны, эв |
|------------------------------|----------------|------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------|---|---|-----------------------|---------------------------------|---|-------|--------------------------|-----------------------------|
| | | | | | | | | | | электрон | дырок | | |
| GeS | 104,65 | 4,01 | — | Орторомбическая | 665 | 21,4 | 11,8(298°K) | — | 169,8 | — | — | — | 1,8 |
| GeSe | 151,55 | 5,52 | 2(M)* | » | 670 | 19,7 | — | — | 160,6 | — | 70 | — | 1,16 |
| GeTe | 200,19 | 6,19 | 2,5(M) | NaCl | 725 | 8,0 | — | — | 142,0 | — | 100 | — | 0,5—1,0 |
| SnS | 150,75 | 5,08 | — | Орторомбическая | 881 | 25,1 | 7(80°K) | 270 | 163,6 | — | c-90 | — | 1,08 |
| SnSe | 197,65 | 6,12 | — | » | 860 | 21,5 | 8,6(80°K) | 210 | 138,6 | 800 | c-110 | — | 0,9 |
| SnTe | 246,29 | 6,45 | — | NaCl | 806 | 14,2 | 10,6(80°K) | 140 | 132,8 | 500 | 400 | 64 | 0,26 |
| PbS | 239,25 | 7,61 | — | » | 1119 | 22,5 | 11,8(298°K) | 227 | 133,8 | 300 | 200 | 17 | 0,37 |
| PbSe | 286,15 | 8,15 | — | » | 1076 | 18,0 | 11,9(240°K) | 138 | 115,6 | 1800 | 930 | 21 | 0,26 |
| PbTe | 334,79 | 8,16 | 60 | » | 917 | 16,6 | 12,0(260°K) | 125 | 104,8 | 1400 | 1100 | 28,5 | 0,32 |
| GeS ₂ | 136,71 | 3,01 | 2,5(M) | CdI ₂ ** | 840 | 37,8 | — | — | — | — | — | — | 3,6 |
| GeSe ₂ | 230,51 | 4,68 | 2(M) | » | 740 | — | — | — | — | — | — | — | 2,3 |
| SnS ₂ | 183,35 | — | — | CdI ₂ | 870 | 40,0 | — | — | — | — | — | — | 2,21 |
| SnSe ₂ | 276,61 | — | — | » | 675 | 36,4 | — | — | — | — | — | — | 1,0 |

* M — твердость по Моосу.

** Решетка CdI₂ деформированная.

Однако, прогревая кристаллы PbS в парах серы, легко ввести в решетку серу и сравнять концентрации доноров и акцепторов так, чтобы при комнатной температуре образцы имели собственную проводимость. На таких равновесных образцах и была получена термическая ширина запрещенной зоны, равная 0,37 эв. Указанная величина хорошо согласуется с оптической шириной запрещенной зоны. Для селенида и теллурида свинца термическая ширина запрещенной зоны, определенная без специальных мер предосторожностей, удовлетворительно совпадает с оптической шириной запрещенной зоны. Значения

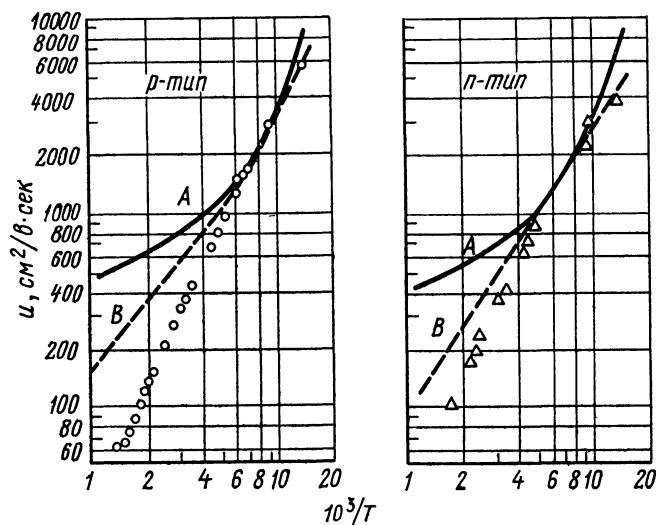


Рис. 91. Сравнение опытных и теоретических данных по подвижности носителей в сульфиде свинца:
○, △ — экспериментальные данные

ширины запрещенной зоны для халькогенидов свинца при комнатной температуре, определенные из края оптического поглощения: PbS 0,39; PbSe 0,26; PbTe 0,32 эв. Неожиданным является то, что ширина запрещенной зоны селенида меньше, чем теллурида свинца.

От сульфида к теллуриду свинца подвижность носителей тока растет (табл. 10). У всех трех соединений подвижность электронов и дырок точно подчиняется закону $T^{-3/2}$, который не поддается пока теоретическому обоснованию. Петриц и Сканлон попытались представить температурную зависимость подвижности как результат комбинированного рассеяния носителей на акустических и оптических колебаниях решетки. Результаты их расчета и опытные данные приведены на рис. 91 для сульфида свинца *p*-и *n*-типа. Расчетная кривая *A* получена в предположении рассеяния носителей только на оптических колебаниях решетки. Кривые же *B* рассчитаны на основе допущения такой комбинации рассеяния на акустических и оптических колебаниях, которая наилучшим образом отвечает опытным данным. Как видно из рис. 91, экспериментальные точки еще до достижения комнатной

температуры ложатся ниже не только кривой A , но и B . Это особенно заметно для температурной зависимости подвижности дырок, т. е. рассеяние на акустических колебаниях решетки значительно больше, чем это постулируется при расчетах. Это значит, что в сульфиде свинца преобладает ковалентная связь, не говоря уже о PbSe и PbTe .

Для различных типов химической связи современная теория твердого тела предсказывает различный механизм рассеяния носителей тока. У кристаллов с преобладанием ковалентной связи носители тока рассеиваются акустическими колебаниями решетки (фононами), а у ионных кристаллов, в основном, — оптическими колебаниями, сопровождающимися поляризацией вещества.

В полупроводниках с высокими подвижностями электронов и дырок, к которым и относятся халькогениды свинца, рассеяние носителей тока можно описать через длину свободного пробега l , которая связана с подвижностью и скоростью v соотношением

$$\mu = \frac{\bar{l}}{v} \cdot \frac{e}{m^*}, \quad (\text{V.3})$$

где \bar{l} и \bar{v} — средние величины. Для большинства изученных типов рассеяния с достаточным приближением можно считать, что

$$l = \Phi(T) \epsilon^r, \quad (\text{V.4})$$

а при постоянной температуре $l = \text{const} \cdot \epsilon^r$, или

$$l \sim \epsilon^r, \quad (\text{V.5})$$

где $\Phi(T)$ — функция, непосредственно не зависящая от энергии ϵ ; r — дробное или целое число. Для любого механизма рассеяния величина r лежит между 0 и 2. При рассеянии носителей на ионах $r = 2$, на нейтральных атомах примесей $r = 1/2$ и на акустических колебаниях решетки $r = 0$.

На основе измерений термомагнитных эффектов сульфида свинца и его аналогов было установлено, что в области температур, где носители тока взаимодействуют с колебаниями решетки, $r = 0$. В рассеянии носителей тока преобладают акустические колебания, и, следовательно, доминирующим типом связи в этих веществах является ковалентная связь. К подобному же заключению можно прийти при интерпретации данных по теплопроводности халькогенидов свинца.

Значение ковалентной связи в халькогенидах свинца можно качественно обосновать на основе поляризационных представлений. Поляризация ионов, как известно, всегда уменьшает ионность и соответственно увеличивает ковалентность. В халькогенидах свинца имеются благоприятные условия для того, чтобы происходила сильная поляризация ионов. Двухзарядный катион свинца обладает поляризующей силой, значительно большей, чем у щелочных и щелочноземельных металлов. Деформируемость халькоген-анионов значительно больше галоген-анионов. Ионы серы, теллура и селена относятся к числу наиболее легко деформируемых. Все это приводит к тому, что реаль-

ные химические связи в халькогенидах свинца приближаются к ковалентным. Об этом же свидетельствуют значения эффективных зарядов халькогенидов свинца, которые равны: 0,26 для PbS, 0,21 для PbSe и 0,18 для PbTe.

§ 7. Халькогениды элементов подгруппы мышьяка. Халькогениды общей формулы A_2B_3 делятся на $A_2^{III}B_3^{VI}$ и $A_2^V B_3^{VI}$. Таким образом, разница между ними заключается в том, что в первом случае халькогениды образуются металлами III группы, а во втором — металлами V группы Периодической системы. У металлов V группы — мышьяка,

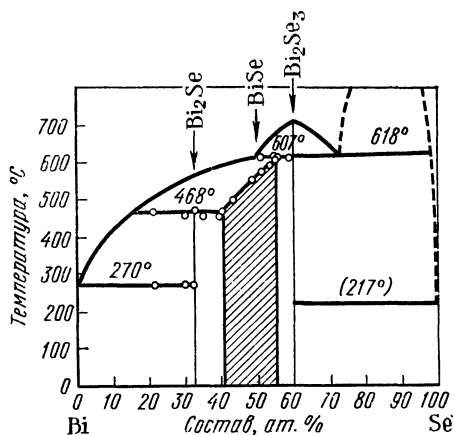


Рис. 92. Диаграмма состояния системы Bi—Se

сурьмы и висмута — в нормальном состоянии атомы имеют по три неспаренных p -электрона, которые в соединениях $A_2^V B_3^{VI}$ функционируют как валентные. В результате указанные элементы, несмотря на их принадлежность к V группе, выступают как трехвалентные металлы.

Поэтому на всех диаграммах состояния систем $A^V — B^{VI}$ наиболее выпукло представлены именно соединения $A_2^V B_3^{VI}$. Они же представляют несомненный интерес с точки зрения химии, физики и техники полупроводников. Помимо этих соединений на соответствующих диаграммах состояния фиксируется образование фаз, более бедных по составу халькогеном. На рис. 92 приведена диаграмма состояния системы Bi — Se, изученная Н. Х. Абрикосовым с сотрудниками. На диаграммах состояния систем As — S и Sb — S не обнаруживаются сульфиды As_2S_5 и Sb_2S_5 , хотя они осаждаются из водных растворов солей в результате обменного разложения. Здесь проявляется различие между химией водных растворов и химией конденсированного твердого состояния.

Соединения $A_2^V B_3^{VI}$ характеризуются кристаллической структурой с низкой симметрией, поэтому обнаруживают сильно выраженную анизотропию свойств. Девять соединений $A_2^V B_3^{VI}$ по различию их кристаллических структур делятся на три группы: 1) соединения с моноклинной решеткой — As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 ; 2) соединения с ромбической решеткой — Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2S_3 ; 3) соединения с ромбоэдрической решеткой типа природного тетрадимита $Bi_2Te_2S — Sb_2Te_3$, Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 . Все три группы структур являются типичными примерами слоистых и цепочечных решеток. Внутри слоев и цепочек атомы связаны при помощи ковалентной связи, а межатомные связи, действующие между слоями и цепочками, в основном базируются на силах Ван-дер-Ваальса. Поэтому все соединения $A_2^V B_3^{VI}$ имеют сравнительно низкие температуры плавления.

Основной метод получения соединений $A_2^V B_3^{VI}$ — синтез из элементов в эвакуированных и отпаянных кварцевых ампулах. Нагрев осуществляется очень медленно, особенно выше 200°C . Сульфиды также можно получить осаждением из раствора соли очищенным сероводородом. Полученный мелкокристаллический осадок переплавляют или используют как материал для напыления в вакууме.

Монокристаллы соединений $A_2^V B_3^{VI}$ получают направленной кристаллизацией по Бриджмену. Для предотвращения потерь летучих компонентов свободную часть ампулы заполняют благородным газом или водородом. Зонная плавка может быть использована как для получения монокристаллов, так и для очистки соединений $A_2^V B_3^{VI}$. Монокристаллы менее летучих соединений, например Bi_2Te_3 , можно получить вытягиванием по Чохральскому, если предварительно камеру заполнить водородом под давлением.

Халькогениды мышьяка. As_2S_3 и As_2Se_3 при кристаллизации из расплавов склонны к стеклообразованию, что совсем не характерно для As_2Te_3 . Ширина запрещенной зоны кристаллических образцов As_2S_3 и As_2Se_3 соответственно равна 2,5 и 2,1 эв. У сульфида мышьяка возрастает фотопроводимость от длинноволновой границы в сторону коротких волн. Теллурид мышьяка является полупроводником n -типа с энергетическим зазором между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости в 1 эв.

Халькогениды сурьмы. Sb_2S_3 обладает высокой фоточувствительностью и применяется в создании передающих телевизионных трубок с фотопроводящей мишенью. Оптическая ширина запрещенной зоны 1,64 эв при комнатной температуре. Кристаллы сульфида сурьмы в зависимости от содержания серы могут быть n -и p -типа проводимости. Sb_2S_3 обладает высоким значением термо-э. д. с. — 1000 мкв/град.

Селенид сурьмы — вещество светло-серого цвета с удельной проводимостью около $10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и термо-э. д. с. + 1200 мкв/град. Монокристаллы Sb_2Se_3 имеют слоистую структуру с удельной проводимостью вдоль слоев $5 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Термическая ширина запрещенной зоны 1,2, а ΔE , определенная по красной границе фотоэффекта, 1,15 эв. Из исследований электрических свойств Sb_2Se_3 n - и p -типа определено, что энергии активации доноров и акцепторов в Sb_2Se_3 соответственно равны 0,03 и 0,04 эв. Подвижность электронов при комнатной температуре около $100 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Sb_2Te_3 — дырочный полупроводник с высокой концентрацией носителей порядка $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Устойчивый положительный знак постоянной Холла и термо-э. д. с., а также наблюдающаяся высокая концентрация дырок обусловлены нарушением стехиометрии Sb_2Te_3 в сторону избытка сурьмы — элемента с меньшим числом валентных электронов. Ширина запрещенной зоны 0,19 эв, термо-э. д. с. + 100 мкв/град и максимальная подвижность дырок $360 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Халькогениды висмута. Bi_2S_3 является электронным полупроводником с термической шириной запрещенной зоны 1,2 эв, а оптической 1,3 эв. Удельная проводимость сульфида висмута порядка $10^{-6} - 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и термо-э. д. с. около 700 мкв/град. Подвижность

электронов при комнатной температуре $200 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при концентрации их $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Селенид висмута при комнатной температуре представляет собой электронный полупроводник с шириной запрещенной зоны $0,36 \text{ эв}$ и концентрацией носителей порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Подвижность носителей при комнатной температуре $600 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, а термо-э. д. с. $300 \text{ мкВ}/\text{град}$.

Bi_2Te_3 — полуметалл: в примесной области обладает металлическим ходом электропроводности, а в собственной — полупроводниковым.

Собственная проводимость наступает выше 400°C и характеризуется термической шириной запрещенной зоны $0,15 \text{ эв}$ при 300°K . Оптическая ширина запрещенной зоны меняется в пределах $0,13 - 0,18 \text{ эв}$.

Как видно из диаграммы состояния системы $\text{Bi}-\text{Te}$ вблизи соединения Bi_2Te_3 (рис. 93), максимум температуры плавления смещен в сторону избытка висмута по сравнению со стехиометрическим составом. Поэтому кристаллы теллурида висмута, выращенные из расплава стехиометрического состава, содержат избыток атомов висмута, что и обуславливает дырочную проводимость. Образцы Bi_2Te_3

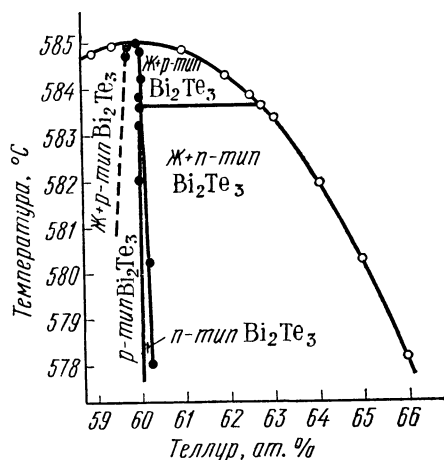


Рис. 93. Диаграмма состояния системы $\text{Bi}-\text{Te}$ в области соединения Bi_2Te_3

стехиометрического состава находятся в равновесии с расплавом, содержащим 63 ат. % Te , и имеют n -тип проводимости. Сплавы, полученные из расплавов, более богатых теллуром, также обладают электронной проводимостью. Таким образом, в теллуриде висмута избыток висмута создает акцепторные уровни, а избыточный теллур — донорные. Иод в теллуриде висмута также является донорной примесью. Подобное поведение теллурида висмута и, по-видимому, других соединений $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VVI}}$ сближает их с полупроводниковыми соединениями $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Это указывает на ковалентный характер химических связей в рассматриваемых соединениях, в частности в теллуриде висмута.

Полупроводниковые свойства теллурида висмута близки к свойствам халькогенидов свинца. Однако по механизму изменения типа проводимости теллурид висмута ведет себя противоположно халькогенидам свинца. На рис. 94 приведена зависимость концентрации носителей тока в твердой фазе Bi_2Te_3 от состава жидкой фазы. Принципиальная разница между теллуридом висмута и сульфидом свинца видна при сравнении рис. 94 и 90, б. В сульфиде свинца избыточные против стехиометрии атомы серы переводят PbS в полупроводник дырочного типа. Значит, механизм влияния сверхстехиометричных атомов на тип проводимости у этих веществ различен.

Точка, в которой происходит инверсия знака проводимости в теллуристом висмуте, не соответствует стехиометрическому составу (см. рис. 94). Стехиометрический состав отвечает 60 ат. % Te, а две кривые *p*- и *n*-проводимости сливаются вблизи 63 ат. % Te.

Максимальное значение подвижности электронов и дырок в монокристаллических образцах Bi_2Te_3 достигает 1150 и 440 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Подвижность электронов падает с ростом температуры пропорционально $T^{-1,72}$, а дырок $T^{-1,94}$. Bi_2Te_3 обнаруживает сильно выраженную анизотропию. Проводимость в направлении, параллельном плоскости спайности, приблизительно в 3—4 раза больше, чем в перпендикулярном направлении. Параллельно плоскости спайности теплопроводность равна 0,0175, а перпендикулярно этой плоскости — 0,0075 $\text{вт}/\text{см} \cdot \text{град}$. Теплопроводность у теллурида висмута очень мала, а потому это вещество характеризуется высокой термоэлектрической добротностью, достигающей $2,2 - 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ при комнатной температуре. На этом основано применение теллурида висмута в качестве материала для термоэлектрогенераторов.

В табл. 11 приведены основные свойства соединений $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$. Для халькогенидов сурьмы и висмута характерно закономерное изменение свойств внутри каждой группы соединений. Так, при переходе от сульфидов к теллуридам уменьшается ширина запрещенной зоны. Одновременно с этим происходит рост удельной проводимости и подвижности носителей тока. Однако халькогениды сурьмы ведут себя аномально в отношении температуры плавления. Подобно халькогенидам серебра более тяжелые соединения плавятся выше. В противоположность им в халькогенидах висмута от сульфида к теллуриду температура плавления падает. В этом же направлении уменьшаются и теплоты образования. Все это вместе свидетельствует об уменьшении доли ионной связи при переходе от сульфида к теллуриду висмута. Также изменяется природа химической связи в халькогенидах сурьмы. Температуры плавления их зависят от кристаллохимических особенностей твердого тела. Непосредственная взаимосвязь между типом межатомной связи и температурой плавления может быть установлена только для координационных решеток.

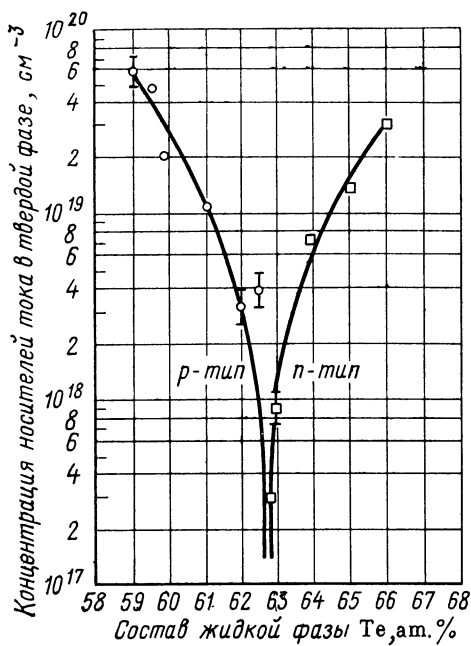


Рис. 94. Равновесная диаграмма твердая фаза — жидкость для Bi_2Te_3

Основные свойства соединений $A_2^V B_3^{VI}$

| Соединение $A_2^V B_3^{VI}$ | Формульный вес | Кристаллическая решетка | Температура плавления, °С | Температура Дебая, °К | Расчетная энергия атомизации, ккал/моль | Тип проводимости | Термо- э. д. с., мкв/град | Ширина запрещенной зоны, эв | Подвижность, см ² /в·сек | |
|--------------------------------|----------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|---|------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------|
| | | | | | | | | | электронов | дырок |
| As_2S_3 | 246,02 | Моноклинная | 325 | 590 | 148,2 | — | — | — | — | — |
| As_2Se_3 | 386,72 | » | 360 | — | — | — | — | — | — | — |
| As_2Te_3 | 532,64 | » | 362 | — | — | <i>n</i> | — | 1,0 | 170 | 80 |
| Sb_2S_3 | 339,68 | Ромбическая | 546 | 310 | 143,2 | <i>n</i> | —1000 | 1,64 | — | — |
| Sb_2Se_3 | 480,38 | » | 612 | 240 | 120,6 | <i>p</i> | +1200 | 1,2 | 100 | 45 |
| Sb_2Te_3 | 626,30 | » | 621 | 160 | 111,2 | <i>p</i> | +100 | 0,1 | 360 | — |
| Bi_2S_3 | 514,14 | » | 750 | 435 | 133,0 | <i>n</i> | —700 | 1,2 | 200 | — |
| Bi_2Se_3 | 654,84 | » | 706 | 180 | 112,2 | <i>n</i> | —300 | 0,36 | 600 | — |
| Bi_2Te_3 | 800,76 | » | 585 | 145 | 101,8 | <i>p</i> | +230 | 0,15 | 1150 | 440 |

§ 8. Халькогениды алюминия, галлия и индия. При химическом взаимодействии алюминия и металлов подгруппы галлия с халькогенами на соответствующих диаграммах состояния наибольший интерес представляют соединения $A_2^{III} B_3^{VI}$. Но указанные соединения $A_2^{III} B_3^{VI}$, в которых элементы III группы находятся в степени окисления +3, не получают такого развития в системах с участием таллия. Здесь опять же сказывается эффект инертной пары Сиджвика, в результате чего для таллия характерной степенью окисления является +1, а не +3.

Соединения $A_2^{III} B_3^{VI}$ представляют собой группу дефектных полупроводников. Все до сих пор рассмотренные нормальные полупроводники обладали «биографическими» дефектами. Это значит, что в зависимости от способа получения и предыдущей обработки полупроводник может иметь различную концентрацию дефектов кристаллической решетки: вакансии, атомы в междоузлиях, микронеоднородности и т. п.

Соединения же $A_2^{III} B_3^{VI}$ обладают природными дефектами, обусловленными особенностями их кристаллохимии. Большинство из них кристаллизуется в решетке цинковой обманки или вюртцита, в которой 1/3 позиций для атомов A^{III} вакантна. Атомы A^{III} распределяются в структуре статистически, занимая лишь 2/3 мест в элементарной ячейке, которые предназначены для них. В результате каждый третий узел в подрешетке катионообразователя является вакантным. Это видно из сравнения общих формул $A_3^{III} B_3^V$ ($A^{III} B^V$) и $A_2^{III} B_3^{VI}$: у соединений $A_2^{III} B_3^{VI}$ не хватает 1/3 атомов A^{III} в той же структуре цинковой обманки или другой тетраэдрической структуре вюртцита. Существование этих вакансий и их концентрация определяются кристалло-

химическими условиями в $A_2^{III}B_3^{VI}$ и поэтому они называются стехиометрическими вакансиями.

Стехиометрические вакансии принципиально отличаются от термически активируемых дефектов Шоттки и Френкеля. Стехиометрические вакансии сохраняются и при температуре абсолютного нуля. Кроме того, концентрация стехиометрических вакансий может превышать концентрацию термоактивируемых вакансий на много порядков, что позволяет надежно исследовать их специфические особенности. Исследования показывают, что стехиометрические вакансии необходимо рассматривать как структурный компонент кристалла и формулу соединений с собственными дефектами правильнее записывать в виде $A_2^{III} \square B_3^{VI}$, где \square — стехиометрическая вакансия.

В соединениях $A_2^{III}B_3^{VI}$ концентрация собственных дефектов или стехиометрических вакансий достигает порядка 10^{21} см^{-3} . В результате нарушается периодичность решетки и сильно искажается потенциальное поле кристалла, что сказывается в первую очередь на уменьшении подвижности носителей тока. Кроме того, для этих веществ характерна неэффективность вводимых примесей для их электрических свойств. Эффект электрической пассивности соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ к примесям сближает их со стеклообразными полупроводниками.

Общий способ получения халькогенидов металлов III группы основан на синтезе из элементов в откачанных и отпаянных кварцевых ампулах при медленном нагревании, особенно выше 200°C . Однако более удобным является следующий двухтемпературный способ получения этих соединений. В запаянную с одной стороны кварцевую трубку необходимого размера вносят отвешенное количество A^{III} , после чего оттягивают трубку на расстоянии 50 мм от нижнего конца до диаметра 2 мм и сгибают ее в этом месте под прямым углом. В свободное колено теперь вводят рассчитанное количество халькогена и запаивают под вакуумом. Затем ту часть изогнутой трубки, в которой находится халькоген, нагревают до такой степени, чтобы вся трубка была наполнена парами халькогена. Упругость его паров можно найти по таблицам, если точно контролировать температуру этого колена. Чтобы A^{III} начал реагировать с халькогеном, другое колено трубки нагревают до более высокой температуры.

После того как халькоген полностью прореагирует с A^{III} , ту часть трубки, в которой образовался $A_2^{III}B_3^{VI}$, охлаждают водой для конденсации остатка халькогена. Далее реакционную трубку запаивают у места сгиба, а затем нагревают выше температуры плавления $A_2^{III}B_3^{VI}$ и медленно охлаждают. После вскрытия трубки из нее легко отделяется монолит халькогенида.

Монокристаллы соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ можно получить методами нормальной направленной кристаллизации, а также зонной перекристаллизацией. Кроме того, для получения небольших монокристаллов используют сублимацию поликристаллов и метод транспортных реакций. Например, методом газотранспорта с иодом в качестве транспорта были получены октаэдрические кристаллы In_2S_3 размером до 5 мм. Процесс проводился при температурах 950 и 450°C (соответствен-

но температуры «горячей» и «холодной» зон) и концентрации нота 5 мг на 1 см³ ампулы.

Свойства соединений $A_{2/3}^{III}B_3^{VI}$ можно рассмотреть на примере теллурида индия In_2Te_3 — лучше изученного представителя этой группы веществ. Теллурид индия плавится конгруэнтно при 667°C и представляет собой фазу переменного состава с отклонением от стехиометрии в сторону избытка атомов индия. In_2Te_3 существует в двух модификациях: α — низкотемпературной и β — высокотемпературной.

При нагревании низкотемпературного α - In_2Te_3 происходит фазовое превращение $\alpha \rightarrow \beta$ около 550°C с уменьшением плотности от 5,79 до 5,73 г/см³. Высокотемпературная модификация β - In_2Te_3 обладает структурой цинковой обманки со статистическим распределением вакансий по тетраэдрическим пустотам в подрешетке катионообразователя. α -Модификация In_2Te_3 , устойчивая ниже 550°C, характеризуется упорядоченным расположением атомов индия и вакантных узлов. Поэтому превращение $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается выделением тепла, что естественно для перехода от неупорядоченной структуры к упорядоченной.

На кривой температурного хода электропроводности стехиометрического состава α - In_2Te_3 отсутствует область примесной проводимости (рис. 95). Угловой коэффициент графической зависимости проводимости от обратной температуры не изменяется вплоть до температуры плавления. Это указывает на наличие собственной проводимости и что ширина запрещенной зоны обеих модификаций теллурида индия одинакова. Термическая ширина запрещенной зоны равна 1,15 эв при абсолютном нуле. Оптическая ширина α -и β -модификаций In_2Te_3 одинакова и равна 1,2 эв. Температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны в интервале 0 — 300°K равен — $3,4 \cdot 10^{-4}$ эв/град.

Стехиометрические образцы α - In_2Te_3 обладают проводимостью n -типа. На рис. 96 показан температурный ход постоянной Холла, электропроводности и произведения $|R|\sigma$. Это произведение, которое для собственной проводимости называется эффективной подвижностью, не зависит от температуры (прямая АВ). А постоянство эффективной подвижности указывает на независимость от температуры u_n и u_p , если в исследуемой области не изменяется отношение подвижностей. Постоянство u_n и u_p в широком интервале температур объясняется рассеянием носителей на нейтральных примесях. Такими нейтральными центрами рассеяния служат пустые узлы решетки, в которых отсутствует A^{III} . В других полупроводниках концентрация нейтральных примесей редко превышает $10^{18} — 10^{19}$ см⁻³, поэтому рассеяние нейтральными примесями существенно сказывается лишь при низких температурах. В дефектных же полупроводниках концентрация собственных дефектов или нейтральных центров рассеяния близка к числу атомов. Поэтому рассеяние на таких нейтральных примесях играет ведущую роль по сравнению с другими типами рассеяния и при высоких температурах.

In_2Te_3 мало чувствителен к легированию другими примесными атомами. С трудом удается создавать примесную проводимость n -типа

висмутом и дырочную проводимость введением атомов иода. Введение же примесных атомов магния, цинка, кадмия, ртути, кремния, германия, олова, сурьмы и меди до 1 ат. % в In_2Te_3 не создает примесной проводимости. При этом не возникает вторая самостоятельная фаза. Это показывает, что неэффективность посторонних примесей в In_2Te_3 нельзя объяснить малой их растворимостью.

Малую эффективность большинства примесей в In_2Te_3 можно объяснить на основе представлений, развитых Фишером для интерпрета-

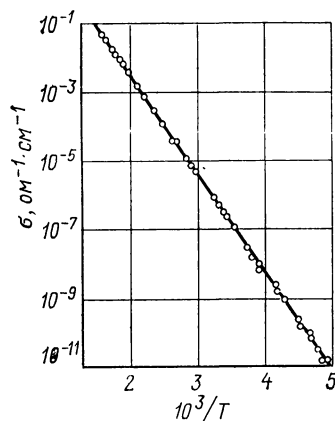


Рис. 95. Зависимость электропроводности $\alpha\text{-In}_2\text{Te}_3$ от температуры

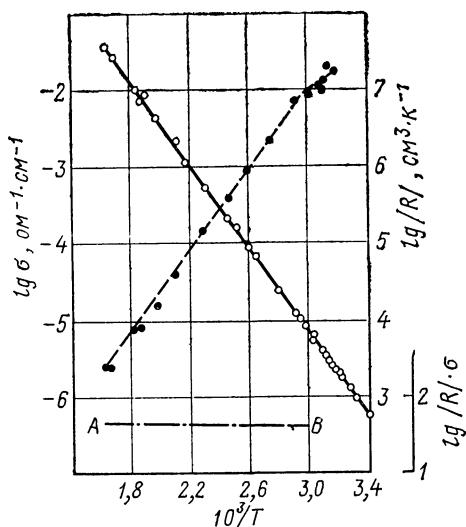


Рис. 96. Зависимость электропроводности, коэффициента Холла и эффективной подвижности в In_2Te_3 от температуры

ции электрической неактивности примесей в стеклообразных и аморфных полупроводниках. Образование донорных и акцепторных уровней невозможно, если величина добавочного электрического поля, возникающего в решетке дефектного кристалла, превышает энергию активации примесных центров. Ввиду аномально большой концентрации собственных дефектов в соединениях $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ следует учитывать значительное превышение дополнительного электрического поля над энергией диссоциации многих примесных атомов. Тогда электрическая активность примесных атомов висмута и иода объясняется их большой энергией активации в In_2Te_3 .

В табл. 12 приведены свойства соединений $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$. В пределах каждой группы соединений-гомологов температура плавления и теплота образования закономерно падает от сульфидов к теллуридам. Все это вместе с наблюдаемыми величинами ширины запрещенной зоны свидетельствует о ковалентно-ионном характере природы химической связи в соединениях $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$. Кроме того, химические связи направлены

под углами, близкими 109° , что отвечает sp^3 -гибридизации электронных орбиталей обоих сортов атомов. Соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$ являются истинно тетраэдрическими фазами.

Как видно из табл. 12, соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$ отличаются не только ано-

ТАБЛИЦА 12

Основные свойства соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$

| Соединение $A_2^{III}B_3^{VI}$ | Формулярный вес | Кристаллическая решетка | Температура плавления, $^\circ\text{C}$ | Теплота образования, ккал/моль | Теплопроводность при 300°K , $10^3 \cdot \text{ккал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ | Тип проводимости | Удельное сопротивление, ом·см | Ширина запрещенной зоны при 300°K , эВ | Подвижность носителей при 300°K , $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ | |
|-----------------------------------|-----------------|-------------------------|---|--------------------------------|---|------------------|-------------------------------|--|---|-------|
| | | | | | | | | | электронов | дырок |
| Al_2S_3 | 96,18 | Гексагональная | 1100 | 172,9 | — | — | — | 4,1 | — | — |
| Al_2Se_3 | 290,84 | » | 980 | 135,5 | — | <i>n</i> | 10^7-10^8 | 3,1 | — | — |
| Al_2Te_3 | 436,86 | » | 895 | 78,0 | — | <i>n</i> | 10^{-3} | 2,2 | — | — |
| Ga_2S_3 | 235,72 | » | 1125 | 136,8 | — | <i>n</i> | 10^9 | 2,7 | 28 | — |
| Ga_2Se_3 | 376,32 | Кубическая | 1020 | 105,0 | 1,22 | <i>p</i> | 10^8 | 1,9 | — | 10 |
| Ga_2Te_3 | 522,24 | » | 792 | 65,0 | 1,12 | <i>p</i> | 10^7-10^8 | 1,4 | — | 50 |
| In_2S_3 | 327,44 | » | 1090 | 101,6 | — | <i>n</i> | 10^6 | 2,4 | — | — |
| In_2Se_3 | 466,52 | Гексагональная | 900 | 82,2 | 2,5 | <i>n</i> | 10 | 1,2 | 125 | — |
| In_2Te_3 | 612,44 | Кубическая | 667 | 47,4 | 1,66 | <i>n</i> | 1—10 | 1,0 | 50 | — |

мально малыми значениями подвижности носителей тока, но и ничтожно малой теплопроводностью. Это объясняется тем, что стехиометрические вакансии в подрешетке катионообразователя представляют собой центр эффективного рассеяния носителей тока и фононов. С точки зрения возможного практического применения соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ исключительно важно, так как их электрофизические характеристики необычайно устойчивы по отношению к ионизирующему излучению.

В системах $A^{III}-B^{VI}$ помимо соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ образуются монохалькогениды $A^{III}B^{VI}$, являющиеся типичными полупроводниковыми фазами. Некоторые свойства указанных монохалькогенидов приведены в табл. 13. Ряд монохалькогенидов $A^{III}B^{VI}$ и все халькогениды $A_2^{III}B_3^{VI}$, где A — редкоземельные элементы, обладают полупроводниковыми свойствами. Как и для других классов полупроводниковых соединений, свойства халькогенидов редкоземельных элементов чувствительно зависят от степени отклонения их состава от стехиометрического. Халькогениды редкоземельных элементов характеризуются высокими температурами плавления и сравнительно низкой теплопроводностью. Именно сочетание этих качеств дает возможность использовать халькогениды редкоземельных элементов как материалы для термоэлектрических генераторов.

Некоторые свойства соединений A^{III} B^{VI}

| Соединения A ^{III} B ^{VI} | Формульный вес | Плотность, г/см ³ | Кристаллическая решетка | Температура плавления, °С | Проводимость, ом ⁻¹ .см ⁻¹ | Тип проводимости | Концентрация носителей тока, см ⁻³ | Ширина запрещенной зоны, эв | Подвижность, см ² /в.сек | Термо-э. д. с., мкв/град |
|--|----------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------|---|------------------|--|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| AlS | 59,05 | — | — | 1200 | — | — | — | — | — | — |
| GaS | 101,79 | 3,48 | Гексагональная | 1025 | 10 ⁻¹⁰ | p | 10 ¹⁶ | 2,5 | 10 | 150 |
| GaSe | 148,68 | 5,03 | Гексагональная (3) | 960 | 10 ⁻³ | p | 10 ¹⁶ | 2,0 | 20 | 200 |
| GaTe | 197,33 | 5,50 | » | 835 | 10 ⁻² | p | 10 ¹⁵ | 1,65 | 40 | 1000 |
| InS | 146,89 | 5,18 | Ромбоэдрическая | 692 | — | — | — | — | — | — |
| InSe | 193,78 | 5,60 | Гексагональная | 660 | 10 ⁻⁶ | n | 10 ¹³ | 1,2 | 900 | 500 |
| InTe | 242,43 | 6,29 | Тетрагональная | 696 | 10 ² | p | — | — | — | 100 |
| TlS | 236,46 | 7,61 | » | 250 | — | — | — | — | — | — |
| TlSe | 283,35 | 8,31 | » | 300 | 10 ⁻² | p | 10 ¹³ | 0,67 | — | 400 |

§ 9. Халькогениды других металлов. Ниже вкратце рассмотрим полупроводниковые халькогениды других металлов Периодической системы. В 1941 г. в Академии наук УССР был создан фотоэлемент из Ag₂S. В настоящее время фотоэлемент из сульфида серебра (ФЭСС) широко применяется в науке и технике.

Халькогениды серебра можно получить: 1) сплавлением стехиометрических количеств исходных компонентов в вакуированных и отпаянных ампулах; 2) конденсацией из паровой фазы; 3) двухтемпературным синтезом из компонентов в присутствии транспортирующего газа; 4) осаждением из раствора солей серебра. Последний метод применим только для сульфида и селенида. При этом для осаждения Ag₂S пропускают сероводород в аммиачный раствор нитрата серебра. В случае селенида серебра необходимо предупреждать возможную термическую диссоциацию селеноводорода.

Ag₂S и Ag₂Se представляют собой черные кристаллические вещества, а теллурид серебра — кристаллическое вещество черно-серого цвета. Температуры плавления рассматриваемых веществ возрастают от сульфида к теллуриду и соответственно равны 838, 897 и 959°C. Все три халькогенида характеризуются полиморфизмом: низкотемпературные β-модификации кристаллизуются в ромбической, а высокотемпературные α-модификации — в кубической системе. Все эти вещества очищаются зонной перекристаллизацией.

Низкотемпературная форма сульфида серебра является полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны при 0° К 1,3 эв. При комнатной температуре запретная зона имеет ширину около 1 эв. Проводимость Ag₂S зависит от концентрации серы подобно тому, как присутствие кислорода сильно влияет на электропроводность окиси меди (1).

При переходе $\beta \rightarrow \alpha$ проводимость увеличивается в 1000 раз, а высокотемпературная форма сульфида серебра имеет металлический ход проводимости. Поведение $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ аналогично поведению металла с малой концентрацией свободных электронов. Низкотемпературная форма Ag_2S обладает подвижностью электронов около $50 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре.

Изучена проводимость и постоянная Холла селенида серебра в интервале от температуры жидкого воздуха до 500°C . Модификация $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$, существующая ниже 133°C , представляет собой полупроводник n -типа с энергией активации собственных носителей тока $0,075 \text{ эв}$. При переходе в высокотемпературную модификацию удельная проводимость возрастает скачкообразно и ее температурная зависимость становится металлической. Резко изменяется и постоянная Холла, уменьшаясь при температуре полиморфного превращения примерно в 3 раза. Выше точки превращения постоянная Холла перестает зависеть от температуры. Подвижность электронов при комнатной температуре $2000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Теллурид серебра по характеру температурной зависимости проводимости и постоянной Холла противоположен Ag_2Se : низкотемпературная фаза характеризуется большей электропроводностью. От температуры жидкого азота до 250°K проводимость и постоянная Холла почти не изменяются с ростом температуры, а затем медленно убывают и при 423°K (точка перехода) постоянная Холла возрастает, а проводимость убывает примерно в два раза. Ширина запрещенной зоны, вычисленная из температурной зависимости постоянной Холла, составляет $0,17 \text{ эв}$.

Низкотемпературная форма $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ обладает n -проводимостью при избытке атомов серебра и дырочной при избытке теллура. Из длинноволновой границы оптического поглощения определено, что $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ имеет запрещенную зону $0,67 \text{ эв}$. Энергия активации примесей примерно $0,025 \text{ эв}$. Максимальная подвижность электронов около 10 000 и дырок $1800 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Из других халькогенидов одновалентных металлов интерес представляет сульфид меди Cu_2S , который обладает дырочной проводимостью и используется для изготовления выпрямителей. Хорошая проводимость Cu_2S позволяет получать плотность тока $5 - 10 \text{ а/см}^2$ вместо $0,05 - 0,1 \text{ а/см}^2$ в селеновых и меднозакисных выпрямителях. Недостатком выпрямителей из Cu_2S считается небольшой к. п. д.

Сульфид меди (I) получают сплавлением рассчитанных количеств элементов в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Cu_2S представляет собой вещество черно-синего цвета, очень трудно растворимое в соляной кислоте. В обычных условиях встречается кубическая модификация Cu_2S , которая стабильно существует выше 91°C . Именно для этой формы характерно избыточное содержание серы против стехиометрии, чем и обусловлена дырочная проводимость этого вещества. В отличие от Cu_2O , в Cu_2S недостаток атомов меди по сравнению со стехиометрическим составом выражен сильнее, а потому проводимость его значительно больше окиси меди (I). Формула реально существующего сульфида $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$.

Селенид меди (I) также представляет собой полупроводник, механизм проводимости которого объясняется отступлением от стехиометрического состава. Получают его таким же способом, что и селенид серебра. Cu_2Se — черное вещество, плавящееся конгруэнтно выше 1100°C . Это вещество является фазой переменного состава с избытком атомов селена против стехиометрии. Поэтому оно имеет дырочную проводимость. Методом кулонометрического титрования установлена область гомогенности фазы Cu_2Se на диаграмме состояния ($\text{Cu} : \text{Se}$ от 1,9975 до 1,8651).

Исследованы электрические свойства поликристаллов Cu_2Se в интервале от -183 до 800°C . Установлено, что селенид меди (I) относится к примесным полупроводникам с шириной запрещенной зоны 1,1 — 1,2 эв при комнатной температуре. Примесные уровни, обусловленные сверхстехиометричными атомами селена, расположены выше потолка валентной зоны на расстоянии 0,15 эв. Подвижность дырок при комнатной температуре в поликристаллах достигает $750 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Термо-э. д. с. при комнатной температуре 80, а при 600°C достигает $220 \text{ мкВ}/\text{град}$.

Помимо монохалькогенидов, известны дихалькогенидные полупроводниковые соединения. Сюда относится, например, пирит или дисульфид железа FeS_2 . Это вещество изучалось на естественных кристаллах: доказана его полупроводниковая природа. Дисульфид железа — амфотерный полупроводник, в котором разный тип проводимости можно создать нарушением стехиометрии или введением посторонних примесей. Ширина запрещенной зоны у него 1,25 эв при комнатной температуре. Холловская подвижность электронов $160\text{—}200 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ на кристаллах с концентрацией носителей 10^{17} см^{-3} . В природе встречаются кристаллы пирита с концентрацией носителей 10^{15} см^{-3} по данным эффекта Холла.

Аналогом пирита служит диселенид железа FeSe_2 . На рис. 97 приведена температурная зависимость электропроводности для двух образцов FeSe_2 . На кривых хорошо видны два изгиба, которым отвечает различная энергия активации. Эти изгибы обусловлены разрывом двух видов химических связей в решетке диселенида железа: слабых $\text{Se} - \text{Se}$ (0,60 эв) и более прочных $\text{Fe} - \text{Se}$ (0,95 эв).

Кроме рассмотренных соединений железа, полупроводниковыми свойствами обладают дихалькогениды переходных металлов: марганца, хрома, кобальта и др. В последнее время изучаются дисульфиды германия и олова.

Характеристика свойств дихалькогенидов железа, марганца и хрома приведена в табл. 14.

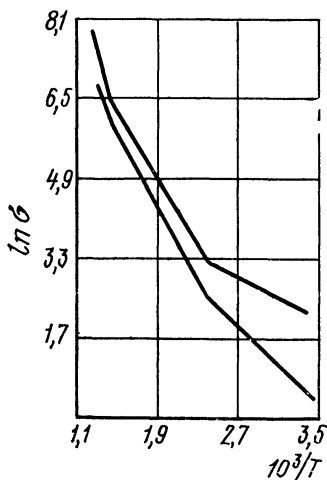


Рис. 97. Зависимость проводимости для двух образцов диселенида железа от температуры

Некоторые свойства дихалькогенидов Fe, Mn и Cr

| Свойства | FeSe ₂ | FeTe ₂ | MnTe ₂ | CrTe ₂ |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| σ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | 2,0 | 65 | 5,0 | 185 |
| α , мкв/град | 62 | 64 | 439 | 125 |
| ΔE , эв | 0,95 | 0,46 | 0,48 | 0,17 |
| Температура начала кристал- лизации*, °C | 910 | 742 | 881 | 1194 |

*Приведены температуры начала кристаллизации, так как указанные дихалькогениды образуются по перитектической реакции и, следовательно, плавятся с разложением.

§ 1. Соединения $A^I B^V$. При взаимодействии щелочных металлов с элементами V группы — мышьяком, сурьмой и висмутом, как правило, образуются два типа соединений: $A_3^I B^V$ и $A^I B^V$. На рис. 98 показана диаграмма состояния системы Na—Sb. Соединение Na_3Sb плавится при более высокой температуре, чем интерметаллид NaSb. Системы с участием мышьяка почти не изучены, но в них образуются те же типы соединений, что и для сурьмы с щелочными металлами. Висмут также дает интерметаллиды $A_3^I Bi$ и $A^I Bi$. Однако соединения последнего типа образуются по перитектической реакции.

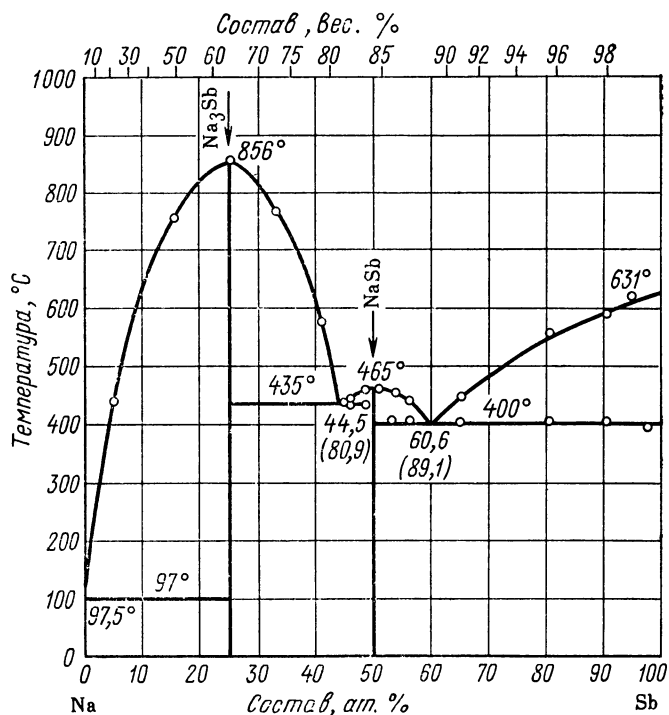


Рис. 98. Диаграмма состояния системы Na—Sb

Из полупроводниковых соединений щелочных металлов с элементами V группы лучше других исследованы соединения цезия. В частности, антимоиды цезия используются как фотокатоды. В качестве фотокатодов применяются и полупроводниковые фазы в системе $\text{Li} - \text{Sb}$ и $\text{K} - \text{Sb}$, а также твердые растворы $(\text{Na}, \text{K})_3\text{Sb}$. Однако более исследованы сурьмяноцезиевые фотокатоды на основе Cs_3Sb .

Чтобы получить массивные (литые) образцы соединений щелочных металлов с элементами V группы, вначале щелочные металлы очищают от корок под слоем бензола или бензина, а затем удаляют остатки растворителя в вакууме. Для получения соединений лития отвешенные количества компонентов помещают в тигель из двуокиси циркония, который покрыт изнутри фторидом лития и герметически вмазан в железный тигель. Последний наполняют аргоном и приваривают к нему железную крышку. Затем нагревают выше температуры плавления синтезируемого соединения, выдерживают некоторое время и медленно охлаждают.

Соединения натрия и калия получают в трубчатых железных тиглях, наполненных аргоном. Тигли закрываются железными крышками, которые привариваются. Обычно нагревают выше температуры плавления получаемого соединения на $50-100^\circ \text{C}$. После выдержки при этой температуре (лучше при вибрационном перемешивании) медленно охлаждают, содержимое извлекают в атмосфере инертного газа шпателем. Хрупкость, цвет и блеск синтезированного таким способом интерметаллида зависит от его состава. Соединения калия более хрупки и отличаются меньшим блеском и сильнее окрашены по сравнению с соединениями натрия.

Тип проводимости соединений $\text{A}_3\text{B}^{\text{I}}$ зависит от нарушения стехиометрии. Избыток щелочного металла против стехиометрии всегда создает донорные уровни, а избыток элементов V группы — акцепторы. Во всех исследованных соединениях $\text{A}_3\text{B}^{\text{I}}$ соотношение компонентов отличается от стехиометрического, что соответствует максимуму эмиссионной способности. Это имеет важное значение для получения стабильных фотоэмиттеров с высокой эффективностью.

Интерметаллические полупроводники $\text{A}_3\text{B}^{\text{I}}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}$ мало растворяют примеси. Поэтому в примесной области проводимости всегда имеют положительный температурный коэффициент электропроводности; т. е. эти соединения не обладают полуметаллическими свойствами. Максимальная растворимость посторонних примесных атомов в Cs_3Sb оценивается порядком 10^{16} см^{-3} . Малая растворимость объясняется ярко выраженной ионностью антимоида цезия, в котором с трудом растворяются металлы с металлическим типом связи.

Антимоид цезия, согласно измерениям эффекта Холла и термоэ. д. с., имеет дырочную проводимость. При изучении температурной зависимости удельной электропроводности получены два значения для энергии диссоциации носителей тока: $0,2 - 0,3$ ниже комнатной и $0,7 - 0,8 \text{ эв}$ для температур выше комнатной. Обе величины относятся к примесной области, так как ширина запрещенной зоны, полученная измерением оптического поглощения и фотопроводимости, колеблется в пределах $1,6 - 2,0 \text{ эв}$.

Подвижность носителей тока в соединениях типа A_3B^V небольшая вследствие большой доли ионной составляющей химической связи. В соединениях, образованных не по правилам валентности, подвижности больше. Так, CsSb обладает подвижностью $500 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ и она приблизительно следует закону $T^{-3/2}$. Подвижность дырок в этом соединении около $100 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Ширина запрещенной зоны соединения NaSb меньше, чем у KSb. Это объясняется тем, что соединение KSb имеет большую долю ионной связи по сравнению с NaSb, так как электроотрицательность калия меньше натрия. Поэтому разность электроотрицательностей для KSb равна 1,1 а для NaSb — 1,0 (электроотрицательность сурьмы принята равной 1,9). Отсюда KSb характеризуется большей шириной запрещенной зоны, чем NaSb.

Существующая корреляция между ионностью связи и шириной запрещенной зоны подтверждается соединениями Li_3Sb и Na_3Sb . Последнее соединение имеет большую ширину запретной зоны из-за более выраженного ионного характера, который объясняется меньшим значением электроотрицательности натрия по сравнению с литием.

Из других полупроводниковых соединений $A^I B^V$, образованных элементами I и V групп Периодической системы, интерес представляет дифосфид меди (I). CuP_2 получают прямым синтезом из элементов. Монокристаллический дифосфид меди — серое вещество, по внешнему виду похожее на кремний. Кристаллизуется он в моноклинной решетке. Температура плавления 891°C , а рентгеновская плотность $4,31 \text{ г/см}^3$. Оптическая ширина запрещенной зоны CuP_2 1,4 эв.

§ 2. Соединения $A_2^{II}B^{IV}$. К этой группе относятся полупроводниковые соединения, образованные магнием и кальцием с элементами IV группы Периодической системы — кремнием, германием, оловом и свинцом. Все они подчиняются правилам классической валентности и на исследованных диаграммах представлены ярко выраженным максимумом. В отличие от магния кальций с элементами IV группы образует не одно, а несколько соединений.

Получение соединений $A_2^{II}B^{IV}$ основано на их синтезе из элементов. При взаимодействии магния и кальция с элементами IV группы выделяется большое количество тепла, и реакционная смесь разогревается до высокой температуры. При этих условиях магний и кальций восстанавливают кремнезем и, следовательно, проводить реакцию в кварцевых ампулах без принятия соответствующих мер предосторожности не рекомендуется. Лучше всего синтезировать эти вещества в тиглях из окиси магния или кальция, которые помещают в откачанные кварцевые ампулы.

Соединения Mg_2B^{IV} кристаллизуются в кубической решетке структурного типа антифлюорита. Кремний, германий и олово образуют плотнейшую кубическую упаковку, в которой атомы магния занимают все тетраэдрические пустоты. Атом элемента IV группы окружен восемью атомами магния, а последние в свою очередь окружены четырьмя атомами другого вида. Соединения Ca_2B^{IV} образуют тетрагональную решетку.

Соединения Mg_2B^{IV} очищают зонной плавкой. Они взаимодействуют с парами воды из воздуха. Силицид и станнид магния корродируют только с поверхности, в то время как Mg_2Ge и Mg_2P парами воды разрушаются полностью и превращаются в порошок. Соединения кальция химически нестабильны и постепенно разрушаются на воздухе.

Большая часть электрических измерений для Mg_2B^{IV} проведена на поликристаллических образцах. Монокристаллы этих соединений можно получить методом направленной кристаллизации.

Mg_2B^{IV} непосредственно после синтеза, зонной плавки, а также монокристаллы, полученные направленной кристаллизацией, обладают электронной проводимостью; p -проводимость можно создать легированием атомами серебра и золота.

Значения ширины запретной зоны, полученные из температурного хода проводимости, не согласуются с теми, которые получены из температурной зависимости эффекта Холла, причем последние больше. Это различие объясняется тем, что подвижности не подчиняются закону $T^{-3/2}$ или нелинейным изменением ширины запрещенной зоны от температуры. Подвижности носителей тока в соединениях магния изменяются пропорционально температуре от $T^{-2,5}$ до T^{-3} . В Mg_2Sn соотношение подвижностей при всех температурах равно 1,2 — 1,4. В этом соединении наибольшее значение подвижности электронов $1600 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 77° K , а при комнатной температуре — всего лишь $320 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

В образцах силицида магния разной чистоты значение термо-э. д. с. колеблется в пределах 600—2000 мкВ/град . Большая термо-э. д. с. является результатом увеличения электронов фононами в соединениях типа $A_2^{II}B^{IV}$. Увлечение фононами электронов вызвано тем, что фононы, переносящие тепло, рассеивают электроны преимущественно в направлении своего движения. Поэтому возникает электрическое поле, уравновешивающее эффект увлечения и направленное в сторону роста термо-э. д. с.

§ 3. Соединения $A^{II}B^V$. Эти вещества — первые интерметаллические соединения, полупроводниковые свойства которых были открыты задолго до германия и кремния. В 1911 г. Смит исследовал проводимость, эффект Холла, термо-э. д. с., магнетосопротивление на сплавах сурьмы с кадмием и цинком и установил полупроводниковую природу интерметаллидов $ZnSb$ и $CdSb$. Позднее были полнее исследованы электрические свойства этих соединений, выяснена структура, предложена возможная схема химических связей в этих веществах. Некоторые из соединений $A^{II}B^V$, например $ZnSb$ и Cd_3As_2 , широко применяются.

В системах $A^{II} — B^V$ существует несколько соединений. Кроме того, для большого числа промежуточных фаз характерны полиморфные превращения в твердом состоянии, что в сочетании с летучестью ряда компонентов затрудняет технологию получения стехиометрических кристаллов.

Именно многим соединениям $A_3^{II}B^V$ свойственны фазовые превращения в твердом состоянии. Соединения $A^{II}B^V$ не испытывают поли-

морфных превращений, но зато интерметаллиды $A_4^{II}B_3^V$ отличаются богатством полиморфных модификаций. Соединения $A^{II}B_2^V$ обладают способностью сильно переохлаждаться ниже температуры затвердевания. А диарсенид кадмия $CdAs_2$ легко получается в стеклообразном состоянии.

Соединения в системах $A^{II}-P$. Диаграммы состояния систем $A^{II}-P$ в большинстве случаев не исследованы. Наличие промежуточных фаз установлено в основном рентгеноструктурным анализом.

В системе $Zn-P$ надежно установлено образование двух соединений: Zn_3P_2 и дифосфида ZnP_2 . Нормальный фосфид цинка Zn_3P_2 обладает тетрагональной структурой и плавится при $1180^\circ C$. Дифосфид цинка имеет две модификации: тетрагональную (красную) и моноклинную (черную).

Zn_3P_2 и ZnP_2 получают из элементов в толстостенной запаянной кварцевой ампуле. Zn_3P_2 также получается при пропускании паров красного фосфора над расплавом цинка, нагретым до $700^\circ C$. Дифосфид цинка получают также в печи с двухтемпературными зонами при действии паров красного фосфора на Zn_3P_2 . Небольшие монокристаллы этих фосфидов получают при пересублимации поликристаллов.

Zn_3P_2 — вещество темно-серого цвета с плотностью $4,54 \text{ г/см}^3$. При обработке минеральными кислотами выделяет фосфин. Массивные образцы Zn_3P_2 обладают электронной проводимостью, а возогнанные слои имеют p -проводимость. Образцы с высоким сопротивлением ($10^5 \text{ ом}\cdot\text{см}$), состав которых близок к стехиометрическому, характеризуются энергией активации примесей $0,30$ и $0,60 \text{ эв}$. Энергия активации в области собственной проводимости $1,15 \text{ эв}$.

Обе модификации дифосфида цинка устойчивы к действию минеральных кислот, причем более устойчива красная модификация. Электрические свойства полиморфных разновидностей дифосфида цинка резко различны. Так, черный ZnP_2 имеет удельное сопротивление порядка $10 \text{ ом}\cdot\text{см}$ и ширину запрещенной зоны $1,33 \text{ эв}$, а красная модификация характеризуется высоким сопротивлением (порядка $10^8 \text{ ом}\cdot\text{см}$) и $\Delta E = 2,05 \text{ эв}$.

В системе $Cd-P$ существуют три соединения: Cd_3P_2 , CdP_2 и CdP_4 . Все они полупроводники.

Cd_3P_2 может быть получен в эвакуированных кварцевых ампулах прямым синтезом из элементов по следующему режиму: выдерживание ампулы при $450^\circ C$ в течение 10 ч , затем плавное повышение температуры до $700^\circ C$ в течение 10 ч и медленное охлаждение до комнатной температуры.

Для Cd_3P_2 применяют мокрый способ, при котором образуются образцы стехиометрического состава. Суспензию окиси кадмия в концентрированном растворе KOH с бензольным раствором белого фосфора кипятят в колбе с обратным холодильником в течение нескольких часов. При этом выпадает объемистый светло-коричневый осадок, который после фильтрования промывают водой, спиртом и сероуглеродом и высушивают в вакуум-эксикаторе. После обработки в токе водорода при температуре приблизительно $500^\circ C$ получают чистый Cd_3P_2 . При этом одновременно выделяется фосфин.

Высшие фосфиды кадмия получают из Cd_3P_2 насыщением его парами фосфора. Для получения дифосфида кадмия рассчитанная навеска $\text{Cd}_3\text{P}_2 + \text{P}$ нагревается в откачанных кварцевых ампулах 18—20 ч при 850°C . Тетрафосфид кадмия CdP_4 получают при насыщении парами фосфора Cd_3P_2 или CdP_2 под давлением 6—10 атм. Синтез проводят в вакуумированных кварцевых ампулах, в одном конце которых помещается исходный фосфид при температуре около 700°C , а в другом — красный фосфор при температуре 500— 540°C .

Cd_3P_2 представляет собой серые блестящие игло- и лепесткообразные кристаллы, растворимые в соляной кислоте с выделением фосфина. С концентрированной азотной кислотой вступает в реакцию со взрывом. Кристаллизуется фосфид кадмия в тетрагональной решетке и изоморфен с Zn_3P_2 . Плавится Cd_3P_2 при 739°C .

Нормальный фосфид кадмия Cd_3P_2 — электронный полупроводник с термической шириной запрещенной зоны 0,52 эв. Обладает довольно высокой проводимостью порядка 100 ом·см (при концентрации носителей $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и значительной подвижностью носителей $1900 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре.

CdP_2 и CdP_4 являются полупроводниками p -типа и при комнатной температуре имеют ширину запрещенной зоны 1,93 и 1,0 эв. Оба соединения характеризуются большим коэффициентом термо-э. д. с. ($+700 \text{ мкВ/град}$) и обладают фото-и электролюминесцентными свойствами.

Соединения в системах $\text{As}^{\text{II}} - \text{As}$. Цинк и кадмий образуют с мышьяком по два соединения: Zn_3As_2 , ZnAs_2 и соответственно Cd_3As_2 и CdAs_2 . Оба арсенида цинка получают нагреванием эквивалентных количеств цинка и мышьяка в откачанной кварцевой ампуле. Лучшие результаты получаются, если рассчитанные количества компонентов предварительно помещают в графитовый тигель или лодочку. Монокристаллы получают направленной кристаллизацией и зонной плавкой.

Zn_3As_2 — вещество серого цвета с температурой плавления 1015°C . При взаимодействии даже со слабыми кислотами выделяет арсин. Низкотемпературная форма Zn_3As_2 , существующая до 672°C , кристаллизуется в тетрагональной решетке. Атомы мышьяка образуют искаженную плотнейшую кубическую упаковку; атомы же Zn находятся в тетраэдрических пустотах. Каждый атом цинка находится в центре искаженного тетраэдра из атомов As, а каждый атом мышьяка окружен шестью атомами цинка. Структура высокотемпературной β -модификации не изучена.

Поли-и монокристаллы Zn_3As_2 непосредственно после синтеза и зонной очистки имеют дырочную проводимость. Собственная проводимость наступает при 500°C . Отступление от стехиометрического состава в ту или иную сторону не влияет на тип проводимости.

Легирование селеном и теллуром приводит к компенсации материала с последующим переходом в n -тип проводимости.

Термическая ширина запрещенной зоны Zn_3As_2 1,1 эв. Для монокристаллов с концентрацией дырок $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ подвижность их 800— $1000 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре. Высокотемпературная

модификация Zn_3As_2 также обладает p -типом проводимости, а термическая энергия активации для нее равна 0,56 эв.

Интерметаллид ZnAs_2 серо-черного цвета с температурой плавления 771°C . Кристаллизуется в моноклинной системе. По отношению к минеральным кислотам более устойчив по сравнению с нормальным арсенидом цинка.

Нелегированные монокристаллы диарсенида цинка обладают p -типом проводимости. При концентрации дырок порядка 10^{14} см^{-3} подвижность их $80\text{--}100\text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре. При легировании селеном и теллуром удается получить ZnAs_2 n -типа проводимости с концентрацией электронов 10^{16} см^{-3} и их подвижностью $240\text{--}500\text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре.

В системе $\text{Cd}\text{--}\text{As}$ также образуется два полупроводниковых соединения: полновалентный нормальный арсенид Cd_3As_2 и диарсенид CdAs_2 . Кристаллическая решетка первого соединения тетрагональная и плавится оно при 721°C . При 578°C Cd_3As_2 испытывает полиморфное превращение. Диарсенид кадмия также обладает тетрагональной структурой с единственной c -осью симметрии 4-го порядка. Его температура плавления 621°C .

Получают поли- и монокристаллы арсенида кадмия теми же методами, что и аналогичные соединения цинка. Хорошие кристаллы Cd_3As_2 получают при сплавлении диарсенида кадмия с рассчитанным количеством металлического кадмия в эвакуированных кварцевых ампулах.

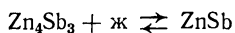
Кристаллы Cd_3As_2 серого цвета, хрупкие, с металлическим блеском. Микротвердость 115 кг/мм^2 , коэффициент теплопроводности $0,109\text{ вт/град} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}$. При действии кислот на Cd_3As_2 выделяется мышьяковистый водород.

В отличие от Zn_3As_2 нормальный арсенид кадмия обладает электронной проводимостью с шириной запрещенной зоны 0,43 эв. Высокотемпературная модификация Cd_3As_2 имеет p -тип проводимости и энергию активации $\Delta E = 0,25\text{ эв}$. Нелегированные монокристаллы Cd_3As_2 при концентрации электронов $8 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ имеют подвижность $18\,000\text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре.

CdAs_2 серо-черного цвета, имеет плотность $4,83\text{ г/см}^3$ и микротвердость 330 кг/мм^2 . Нелегированные образцы диарсенида кадмия имеют n -тип проводимости, а легирование галлием и германием приводит к дырочной проводимости. Термическая ширина запрещенной зоны 1,14 эв. Монокристаллы n -типа при концентрации носителей порядка 10^{14} см^{-3} имеют подвижность $2500\text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре. Установлено, что рассеяние электронов происходит на фононах и лишь в малой степени на примесных центрах.

Соединения цинка с сурьмой. Диаграмма состояния системы $\text{Zn}\text{--}\text{Sb}$ представлена на рис. 99. В ней фиксируются три соединения: ZnSb , Zn_4Sb_3 и Zn_3Sb_2 .

Моноантимонид ZnSb образуется по перитектической реакции



при 546°C . Кристаллизуется ZnSb в ромбической решетке с 16 атома-

ми в элементарной ячейке. Структура ZnSb представляет собой сильно деформированную структуру цинковой обманки. В решетке ZnSb каждый атом окружен четырьмя другими, из которых один такой же, как и центральный. Окружающие атомы, образующие первую координационную сферу, расположены в вершинах деформированного тетраэдра. Межатомные расстояния в решетке (Å): Zn—Zn 2,58; Sb—Sb 2,81; Zn—Sb 2,66, 2,69 и 2,74.

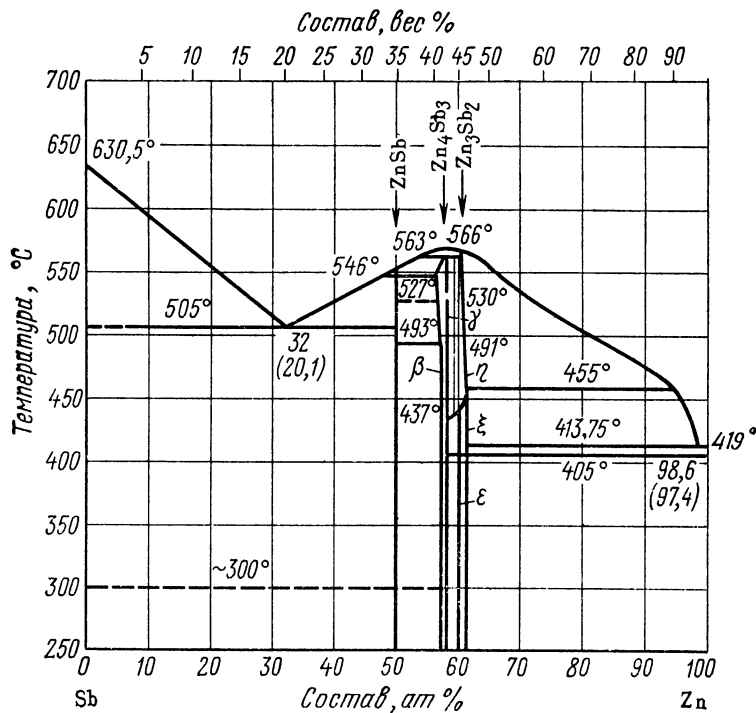


Рис. 99. Диаграмма состояния системы Zn—Sb

На рис. 100 приведена схема валентных связей в ZnSb. В ней каждый атом цинка образует две связи с двумя ближайшими атомами сурьмы, а каждый атом Sb связан с тремя ближайшими атомами. При этом у атома сурьмы остается по одной паре неподеленных электронов. Следовательно, связи образуются только между атомами, которым соответствуют наименьшие межатомные расстояния. Эти связи образуют непрерывную сетку ковалентных связей (с небольшой долей ионности), охватывающую весь кристалл. Свободные связи Zn—Zn и Zn—Sb с межатомными расстояниями 2,58 и 2,74 Å не дают непрерывной сетки в кристалле, так как они располагаются изолированно друг от друга. По этой схеме s- и p-орбитали валентных оболочек сурьмы полностью заполнены. Наличие пустых металлических орбиталей у цинка не нарушает полупроводимости, так как атомы цинка не связаны между собой.

Трудность получения стехиометрического ZnSb состоит в том, чтобы во время синтеза провести до конца приведенную выше перитектическую реакцию. Получению однородных поликристаллов ZnSb способствует продолжительный отжиг выше температуры эвтектики 505°C . Монокристаллы ZnSb можно получить из расплава, обогащенного сурьмой, используя метод направленной кристаллизации. Получающиеся монокристаллы ограничены в длине появлением второй фазы, когда расплав (по мере кристаллизации ZnSb) все больше обогащается эвтектикой.

Наиболее удобный метод для получения монокристаллов ZnSb — это использование зонной плавки с применением затравочных кристаллов. Введение затравки позволяет резко увеличить скорость протекания перитектической реакции и сделать ее сравнимой со скоростью прохождения расплавленной зоны.

ZnSb — полупроводник p -типа. Легирование различными элементами не приводит к электронной проводимости. Дырочная проводимость этого соединения обусловлена несовершенством кристаллической решетки, ее сильной деформированностью. Концентрация дефектов, создающих акцепторные уровни, превосходит концентрацию электронов от донорных примесей.

Серебро, свинец, и теллур увеличивают концентрацию дырок, а кадмий, индий и висмут уменьшают ее. Малые количества олова в ZnSb довольно резко увеличивают подвижность дырок. Это указывает на то, что оптимальные количества примесных атомов могут совершенствовать кристаллическую решетку основного полупроводника, в результате чего подвижность возрастает.

Результаты электрических измерений, полученные на массивных поли- и монокристаллических образцах ZnSb , очень чувствительны к методике синтеза, и значение ширины запрещенной зоны колеблется от 0,44 до 0,7 эв. А ширина запрещенной зоны, найденная оптическими методами, составляет 0,53 эв.

Монокристаллы ZnSb обладают заметной анизотропией электрофизических свойств. Объясняется это тем, что монокристаллы ZnSb обнаруживают две плоскости спайности: одну ярко выраженную, а другую, перпендикулярно расположенную к ней, выраженную менее ярко.

Соединение ZnSb при нагревании выше 150°C показывает невоспроизводимость результатов электрических измерений. Проводимость после охлаждения образца ZnSb возрастает, а постоянная Холла уменьшается. При этом изменения проводимости и постоянной Холла про-

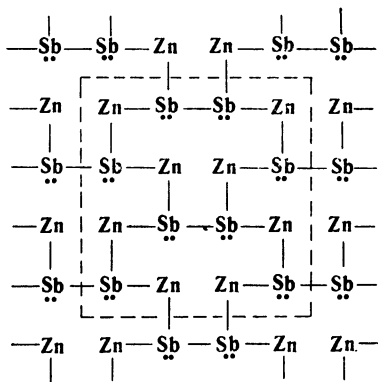


Рис. 100. Химические связи в ZnSb

исходят в таком соотношении, что холловская подвижность после нагревания падает.

Кристаллы ZnSb в примесной области характеризуются металлическим ходом электропроводности. В интервале $80\text{--}100^\circ\text{C}$ происходит переход металлической проводимости в полупроводниковую. Удельная электропроводность при комнатной температуре для разных плоскостей спайности составляет от 2,8 до $4,6\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Максимальная подвижность дырок для монокристаллов ZnSb при их концентрации $5\cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ составляет $575\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ при 20°C .

Температурная зависимость подвижности дырок в ZnSb подчиняется закону $\mu \sim T^{-1,5}$. Знак продольного и поперечного эффектов Нернста — Эттингсгаузена соответствует преимущественному рассеянию носителей тока на акустических колебаниях решетки. Все это позволяет сделать вывод о преимущественно ковалентном характере химической связи в ZnSb .

Соединение Zn_4Sb_3 также плавится инконгруэнтно. Температура перитектической реакции 563°C . Zn_4Sb_3 существует в β - и γ -полиморфных формах. В свою очередь γ -модификация при $527\text{--}530^\circ\text{C}$ претерпевает превращение без изменения микроструктуры. Низкотемпературная β -модификация моноклинной структуры существует до 493°C . Однако было найдено, что ниже 12°C , по-видимому, осуществляется переход $\beta \rightarrow \alpha$.

Получение монокристаллов $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ осложняется двумя факторами: во-первых, из-за полиморфного превращения при 493°C необходимо в области фазового перехода очень плавно понижать температуру; во-вторых, как видно из рис. 99, Zn_4Sb_3 образует твердый раствор с сурьмой. Поэтому при проведении направленной кристаллизации из расплава, обогащенного сурьмой (как и у ZnSb), в интервале температур $546\text{--}563^\circ\text{C}$ образуются монокристаллы твердых растворов $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 + \text{Sb}$. Лучше всего монокристаллы Zn_4Sb_3 получать зонной перекристаллизацией введением затравочного кристалла. В качестве загрузки используют поликристаллический слиток $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, полученный очень медленным охлаждением расплава. При этом начальная переплавленная часть слитка выполняет роль затравки.

$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ — дырочный полупроводник с термической шириной запрещенной зоны $1,25\text{ эв}$. Легирование различными элементами и отступление от стехиометрического состава не приводит к электронной проводимости. В отличие от ZnSb прогретые образцы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ отличаются воспроизводимостью всех электрических измерений. Это свидетельствует или об отсутствии, или об очень малом количестве электрически активных дефектов в решетке $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, возникающих при нагревании кристаллов.

Термо-э. д. с. и холловская подвижность при комнатной температуре для образца $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ с концентрацией носителей 10^{17} см^{-3} соответственно равны 157 мкв/град и $980\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$. Термо-э. д. с. всегда имеет положительный знак, что говорит о большей подвижности дырок. Отношение подвижности носителей $\mu_n/\mu_p = 0,55$.

В области собственной проводимости коэффициент поперечного эффекта Нернста — Эттингсгаузена $Q^+ < 0$, если рассеяние носителей

тока происходит на фононах (акустическая ветвь), при условии $b = \mu_n/\mu_p$ удовлетворяет приближенному неравенству

$$b < 8 + \frac{2\Delta E}{kT}.$$

Так как $b = 0,55 < 1$, то отрицательный знак Q^\perp в смешанной и собственной областях проводимости, характерный для Zn_4Sb_3 , свидетельствует о ковалентной межатомной связи в нем. В пользу этого утверждения говорит и температурная зависимость подвижности $\mu \sim T^{-3/2}$.

При -12°C было обнаружено аномальное поведение сопротивления образцов Zn_4Sb_3 , что объясняется возможным фазовым превращением при этой температуре. Кроме того, температурная зависимость электросопротивления вблизи этой температуры характеризуется петлей гистерезиса, т. е. изменение сопротивления при нагреве и охлаждении не укладывается на одну общую кривую.

Zn_3Sb_2 — единственное конгруэнтно плавящееся соединение в системе $Zn-Sb$. Нормальный антимонид цинка имеет три модификации: ϵ , ζ и η . До сих пор не получены монокристаллы низкотемпературной модификации ϵ - Zn_3Sb_2 .

ϵ - Zn_3Sb_2 является дырочным полупроводником с шириной запрещенной зоны $0,24$ эв. У поликристаллов с концентрацией дырок $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ подвижность достигает $350 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при комнатной температуре. Температурная зависимость поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена и холловской подвижности свидетельствуют о том, что основной механизм рассеяния тока носителей — это рассеяние на акустических колебаниях кристаллической решетки. Этот результат вместе с данными рентгеноспектрального исследования по определению эффективных зарядов говорит в пользу преимущественной ковалентной связи в Zn_3Sb_2 .

При температуре 405°C , отвечающей фазовому переходу ϵ -модификации в ζ - Zn_3Sb_2 , наблюдается скачок дифференциальной термо-э. д. с. При этой же температуре изменяется и наклон прямолинейного участка кривой $\lg \sigma = f(10^3/T)$. Фазовый переход ζ - Zn_3Sb_2 в η - Zn_3Sb_2 , происходящий при 437°C , легко обнаруживается на температурной зависимости термо-э. д. с.: она убывает будучи наибольшей при 437°C . Однако этот фазовый переход на кривой $\lg \sigma = f(10^3/T)$ не выявляется.

Соединения кадмия с сурьмой. Кадмий с сурьмой образует три соединения: стабильный $CdSb$ и метастабильные Cd_4Sb_3 и Cd_3Sb_2 . Диаграмма состояния системы $Cd-Sb$ представлена на рис. 101. В отличие от $ZnSb$ моноантимонид кадмия плавится конгруэнтно при 456°C . Он кристаллизуется в интервале концентраций 8—59 вес. % Sb при медленном охлаждении. При получении монокристаллов методом зонной перекристаллизации температура расплавленной зоны не должна превышать $15-20^\circ$ температуры плавления $CdSb$. Перегрев приводит к зарождению метастабильных фаз. $CdSb$ кристаллизуется в ромбической решетке с 16 атомами в элементарной ячейке, т. е. восемь формульных единиц на ячейку. Межатомные расстояния в решетке $CdSb$ (Å): $Sb-Sb$ 2,81; $Cd-Cd$ 2,99; $Cd-Sb$ 2,80, 2,81 и 2,91.

Схема валентных связей в CdSb такая же, как и для Zn—Sb . Химические связи возникают только между атомами, которым отвечают наименьшие межатомные расстояния (2,80 и 2,81 Å). Они образуют

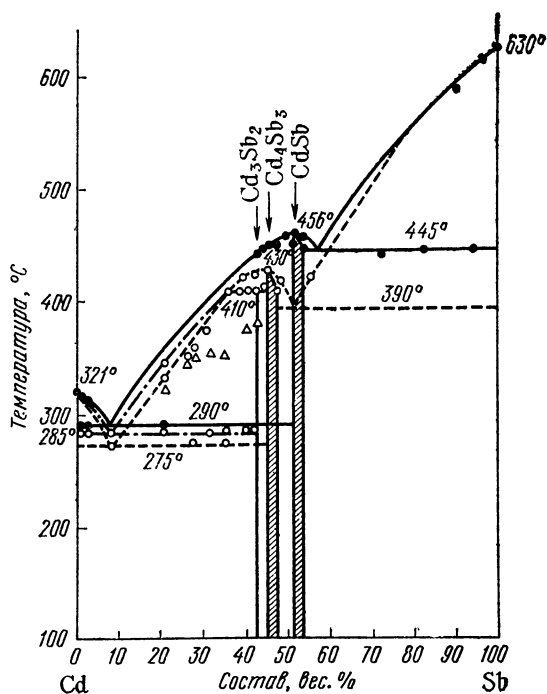


Рис. 101. Диаграмма состояния системы Cd—Sb

непрерывную трехмерную сетку почти ковалентных связей, охватывающую весь кристалл. Каждый атом кадмия образует две связи — по одной с каждым соседним атомом сурьмы. Два смежных атома кадмия остаются химически не связанными, что исключает металлический характер соединения CdSb . Большое расстояние Cd—Cd , равное 2,99 Å подтверждает это.

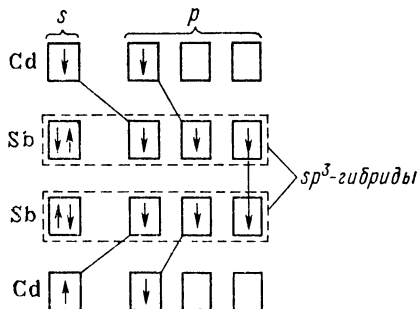


Рис. 102. Возникновение химических связей в CdSb

Углы между тремя связями, образуемые атомом сурьмы с другим атомом Sb и двумя атомами кадмия, равны 100, 100 и 112° и близки к тетраэдрическому (109°). Это позволяет предположить sp^3 -гибридизацию при образовании CdSb . Как видно из рис. 102, атом сурьмы функционирует с sp^3 -гибридизированными валентными электронами и с учетом образуемых связей имеет законченный октет из восьми электронов. Поэтому нетру-

дно понять валентные связи в CdSb , в котором имеется нечетное число суммарных валентных электронов ($2 + 3 = 5$).

Термическая ширина запрещенной зоны для CdSb составляет 0,56 эв. $E_{\text{опт}} = 0,46$ (при 300°K) и 0,585 эв при 78°K . Если предположить, что выполняется линейная зависимость $\Delta E = f(T)$, т. е. $\Delta E = \Delta E_0 - at$, тогда $a = 5,4 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Подвижность дырок для монокристаллов CdSb с концентрацией носителей $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при 90°K ; $u_{11} = 980$; $u_{22} = 1980$ и $u_{33} = 890 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Элементы I и IV группы Периодической системы в CdSb служат акцепторами, а Cu, Ge и Sn в малых концентрациях упорядочивают основную решетку. Элементы III и VI групп функционируют как доноры, причем в малых концентрациях являются компенсирующими примесями, но вместе с тем уменьшают подвижность. Это обусловлено нарушениями основной решетки CdSb , вызываемыми атомами галлия, индия, селена и теллура при внедрении в междоузлия или при замещении кадмия галлием и индием, а сурьмы — селеном и теллуром.

Был исследован зонный спектр в CdSb измерением магнитной восприимчивости, пьезосопротивления, коэффициента поглощения. Установлено, что существует полная аналогия между зонным спектром в CdSb и в кремнии. Разница состоит только в том, что интерметаллид CdSb — анизотропный кристалл, поэтому здесь ковалентные связи и долины в зоне Бриллюэна неэквивалентны.

Соединение Cd_4Sb_3 получается при быстром охлаждении расплавов, нагретых выше 500°C . При отжиге выше 140°C Cd_4Sb_3 распадается на CdSb и Cd , а при комнатной температуре вполне устойчив. Монокристаллы Cd_4Sb_3 можно получать при условии большого температурного градиента между расплавленной зоной и фоном (до 300°C).

Cd_4Sb_3 кристаллизуется в ромбоэдрической решетке, образует твердый раствор с сурьмой. Твердый раствор на основе Cd_4Sb_3 при комнатной температуре содержит 1,3% Sb, а при 410°C растворимость увеличивается до 2,2%. Кадмий в Cd_4Sb_3 практически не растворяется.

Соединение Cd_4Sb_3 является полупроводником с термической шириной запрещенной зоны 1,25 эв. Примеси, за исключением теллура, не меняют знака носителей тока Cd_4Sb_3 , обладающего дырочной проводимостью. Обращает на себя внимание относительно высокое значение холловской подвижности дырок в Cd_4Sb_3 , достигающей $900 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 300°K . Поскольку вплоть до 280°C не наблюдается перемены знака термо-э. д. с., можно считать, что в области собственной проводимости подвижность дырок превышает подвижность электронов.

Величина теплопроводности при 300°K для Cd_4Sb_3 лежит в пределах от $0,94 \cdot 10^{-2}$ до $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ вт/см} \cdot \text{град}$. Наибольшая термоэлектрическая добротность $Z = (\alpha^2 \sigma) / \chi = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$.

Поликристаллические слитки Cd_3Sb_2 получают закалкой от 390°C , предварительно выдержав сплав 1—2 ч при этой температуре. При длительном хранении поликристаллы Cd_3Sb_2 даже при комнатной температуре постепенно превращаются в CdSb и Cd . Кристаллы Cd_3Sb_2 относятся к тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 11,44$ и $c = 11,35 \text{ \AA}$.

Cd_3Sb_2 обладает полупроводниковыми свойствами. Ширина запрещенной зоны 0,1 эв при комнатной температуре. Удельная электропроводность порядка $400 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а коэффициент термо-э. д. с. 150 мкВ/град .

Антимониды других металлов II группы Периодической системы. Среди других антимонидов металлов II группы лучше изучен Mg_3Sb_2 . Это вещество обладает диморфизмом: до 930°C устойчива α -модификация, выше этой температуры вплоть до плавления (1228°C) существует β - Mg_3Sb_2 . Низкотемпературная фаза кристаллизуется в гексагональной решетке структурного типа полупроводников лантаноидов. Атомы магния образуют искаженную кубическую плотнейшую упаковку, а сурьма размещается в октаэдрических пустотах так, что два слоя заполнены, а один слой пустой.

Электрические свойства α - Mg_3Sb_2 зависят от нарушения стехиометрического состава. Образцы, близкие к стехиометрическому составу, характеризуются большим сопротивлением, постоянной Холла и термо-э. д. с.

Ширина запрещенной зоны Mg_3Sb_2 около 1 эв. В этом веществе подвижность дырок больше подвижности электронов и при комнатной температуре подвижности соответственно равны 100 и $20 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Эти значения подвижностей относятся к поликристаллам антимонида магния. Температурная зависимость подвижности носителей подчиняется закону $T^{-3/2}$ только при высоких температурах. Для образцов Mg_3Sb_2 , наиболее близких к стехиометрическому составу, термо-э. д. с. при комнатной температуре составляет около 600 мкВ/град .

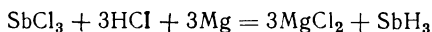
Литые образцы Ca_3Sb_2 до сих пор не были получены и, следовательно, не изучены. Был получен антимонид кальция в тонких слоях методом напыления в вакууме по способу С. А. Векшинского. Ca_3Sb_2 в тонких слоях представляет собой прозрачную пленку оранжевого цвета в проходящем свете. Прозрачность и цвет пленки указывают на упорядоченное расположение атомов и неметаллический характер химических связей между атомами кальция и сурьмы. В зависимости от толщины пленки цвет ее становится более интенсивным.

Удельное сопротивление Ca_3Sb_2 при комнатной температуре порядка $10^4 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Из температурной зависимости электропроводности найдена ширина запрещенной зоны Ca_3Sb_2 . Она равна 1,4 эв и превышает энергию активации собственных носителей тока антимонида магния. Объясняется это большей химической активностью кальция по сравнению с магнием.

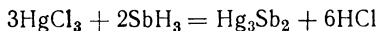
Наблюдалась также фотопроводимость пленок Ca_3Sb_2 . При этом фотопроводимость непосредственно после его приготовления небольшая. После хранения в системе без вакуума фотопроводимость резко увеличивается, что связано с образованием на поверхности соединения оксидной пленки. В то же время прозрачная пленка соединения на воздухе не изменяется в течение длительного времени, т. е. сформированные слои соединения Ca_3Sb_2 вполне устойчивы на воздухе.

Химическим аналогом соединений Zn_3Sb_2 и Cd_3Sb_2 является антимонид ртути Hg_3Sb_2 . Прямой синтез этого вещества не удалось осуществить. Нельзя получить Hg_3Sb_2 и методом Векшинского. Hg_3Sb_2

был синтезирован пропусканием стибина SbH_3 через смесь HgCl_2 с сахаром. Стийбин лучше всего получать взаимодействием солянокислого раствора SbCl_3 с металлическим магнием:



Сурьмянистый водород реагирует с хлоридом ртути (III) по уравнению



После промывания от сахара и остатка хлорида ртути (II) 50%-ным раствором спирта на воронке остается серый осадок Hg_3Sb_2 .

При нагревании на воздухе антимонид ртути разлагается на ртуть и окислы сурьмы. Температура начала термического разложения около 400°C . Нагревание этого вещества в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. ведет к частичной возгонке и разложению на элементы, наблюдаемому выше 450°C . Антимонид ртути практически не растворяется в воде, щелочах и соляной кислоте. Частично он растворяется в концентрированной азотной кислоте, но хорошо растворяется в кипящей серной кислоте и особенно царской водке.

Удельное сопротивление прессованных образцов Hg_3Sb_2 при комнатной температуре порядка 10^{12} ом·см. Так как проводимость прессованных образцов, как правило, на порядок меньше, чем литых образцов, то антимонид ртути при комнатной температуре имеет проводимость 10^{-11} ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. По знаку термо-э. д. с. Hg_3Sb обладает дырочной проводимостью. Термическая ширина запрещенной зоны Hg_3Sb_2 равна 3,8 эв при комнатной температуре.

В табл. 15 приведены некоторые свойства соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$.

§ 4. Антимониды переходных металлов. Зонная теория твердого тела в общем виде исключает образование полупроводниковых соединений в системах с участием переходных металлов. Наличие у атомов переходных металлов дефектных d -оболочек должно привести к перекрытию валентных зон и зон проводимости. Однако опыты подтвердили полупроводниковые свойства соединений, в состав которых входят атомы переходных металлов. Так как вырождение энергетических состояний электронов в зону происходит при химическом взаимодействии, которое может наблюдаться при каком-то критическом расстоянии между атомами, был предложен следующий критерий для определения состояния d -электронов в соединениях переходных металлов. В качестве основной характеристики выбора коэффициент

$$\Delta \% = \frac{(A - A) - d_A}{(A - A)} 100,$$

где $(A - A)$ — кратчайшее расстояние между атомами переходных металлов в соединении; d_A — диаметр атомов металлов.

Сопоставление вычисленных значений Δ с характером проводимости (металлической или полупроводниковой) ряда соединений показывает, что скачкообразный переход энергетического спектра d -электронов от непрерывного к дискретному происходит при оптимальной ве-

Некоторые свойства $A^{II}B^V$

| Соединение $A^{II}B^V$ | Формульный вес | Кристаллическая решетка | Температура плавления °C | Тип проводимости | Ширина запрещенной зоны, эв | Подвижность при 300°K, $cm^2/v \cdot сек$ | Термо-э. д. с., мкв/град |
|---------------------------|----------------|----------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------------|--|-----------------------------|
| Zn_3P_2 | 258,05 | Тетрагональная | 1180 | p | 1,15 | 10 | +1200 |
| ZnP_2 (черн.) | 127,31 | Моноклиная | — | p | 1,33 | — | — |
| ZnP_2 (кр.) | 127,31 | Тетрагональная | — | n | 2,05 | 1500 | — |
| Cd_3P_2 | 399,14 | » | 739 | n | 0,52 | 1900 | —150 |
| CdP_2 | 174,34 | — | — | p | 1,93 | — | +700 |
| CdP_4 | 296,29 | — | — | p | 1,0 | 250 | +700 |
| Zn_3As_2 | 347,95 | Тетрагональная | 1015 | p | 1,1 | 1000 | +980 |
| $ZnAs_2$ | 215,21 | Моноклиная | 771 | p | 1,2 | 100 | — |
| Cd_3As_2 | 487,64 | Тетрагональная | 721 | n | 0,43 | 18000 | —400 |
| $CdAs_2$ | 262,24 | » | 621 | n | 1,14 | 2500 | —650 |
| $ZnSb$ | 187,12 | Ромбическая | 546 | p | 0,44 | 575 | +500 |
| Zn_3Sb_3 | 626,73 | Моноклиническая | 563 | p | 1,25 | 980 | +157 |
| Zn_3Sb_2 | 439,61 | » | 566 | p | 0,24 | 350 | — |
| $CdSb$ | 234,15 | Ромбическая | 456 | p | 0,56 | 1980 | +600 |
| Cd_4Sb_3 | 814,85 | Ромбоэдрическая | — | p | 1,25 | 900 | +470 |
| Cd_3Sb_2 | 570,7 | Тетрагональная | — | p | 0,1 | — | +150 |
| Mg_3Sb_2 | 315,43 | Гексагональная | 1228 | p | 1,0 | 100 | +600 |
| Ca_3Sb_2 | 363,74 | — | — | — | 1,4 | — | — |
| Hg_3Sb_2 | 845,27 | — | — | p | 3,8 | — | — |

личине Δ (около 14,5%). При $\Delta < 14,5\%$ перекрываются волновые функции d -электронов и дискретные уровни вырождаются в зону. При этом независимо от природы связей $A_{пер} - B$ электроны в d -зоне обуславливают металлическую проводимость соединения. При $\Delta \geq 14,5\%$ d -электроны образуют дискретные энергетические уровни, а поэтому в проводимости не участвуют. Следовательно, при насыщении ковалентных связей $A_{пер} - B$ в соединении с $\Delta > 14,5\%$ должно обладать полупроводниковыми свойствами.

Величина Δ как признак, определяющий характер проводимости соединений переходных металлов, подтверждается на примерах многочисленных окислов, халькогенидов, силицидов, антимонидов и других веществ. В табл. 16 приведено изменение величины Δ для соедине-

ТАБЛИЦА 16

Изменение Δ от температуры для соединения $CrSb$

| Температура, °C | Период решетки c , Å | Δ , % | Характер электро- проводности |
|-----------------|---------------------------|--------------|----------------------------------|
| 20 | 5,46 | 10,6 | Металл |
| 100 | 5,51 | 11,5 | » |
| 200 | 5,55 | 12,2 | » |
| 300 | 5,62 | 13,2 | » |
| 400 | 5,74 | 14,9 | Полупроводник |
| 600 | 5,81 | 16,1 | » |

ния CrSb в зависимости от температуры. Моноантимонид хрома CrSb кристаллизуется в гексагональной решетке структурного типа никельарсенида. Для CrSb достигается оптимальное значение Δ , при котором наступает полупроводимость, около 400°C . Экспериментально было показано, что CrSb , обладающий металлической проводимостью до температуры магнитного превращения (около 400°C), выше этой температуры приобретает положительный температурный коэффициент электропроводности, характерный для полупроводников. Аналогич-

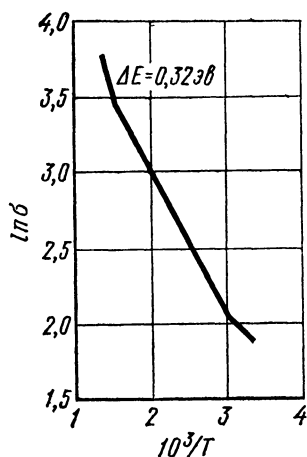


Рис. 103. Температурный ход проводимости CrSb_2

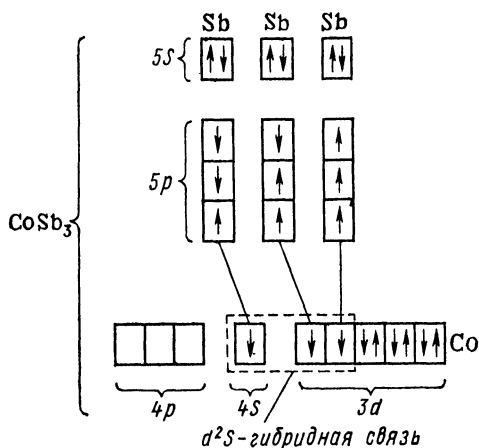


Рис. 104. Химические связи в триантимониде кобальта

ные превращения металла в полупроводник можно осуществить и легированием соответствующих соединений. Необходимо, чтобы при образовании твердых растворов на основе этих соединений постоянные решетки изменялись так, чтобы энергетический спектр не участвующих в валентных связях d -электронов переходных металлов видоизменялся от зонного к дискретному.

В системе Cr—Sb , помимо моноантимонида, существует еще диантимонид хрома CrSb_2 , образующийся по перитектической реакции при 676°C . Это вещество кристаллизуется в ромбической ячейке структурного типа марказита и относится к полупроводникам. На рис. 103 показан температурный ход проводимости соединения CrSb_2 . Помимо области примесной проводимости, имеются два прямолинейных участка: первый в интервале $40—350$, а второй — выше 350°C . Энергии активации носителей тока, отвечающие этим участкам, соответственно равны $0,16$ и $0,32$ эВ. Как и для диселенида железа (см. рис. 97), меньшая энергия активации отвечает более слабым связям Sb—Sb , а более высокая — сильным связям хрома с сурьмой.

Для полупроводникового диантимонида железа FeSb_2 не наблюдается такая сложная температурная зависимость электропроводности.

Здесь, кроме низкотемпературной области примесной проводимости, имеется линейный участок, продолжающийся до 450°C. Прямолинейный участок не соответствует разрыву химических связей железа с сурьмой. Для соединения CrSb_2 энергия разрыва связей Sb—Sb равна 0,16 эв, энергия активации 0,17 эв для диантимонида железа также отвечает разрыву связей между атомами сурьмы.

Интерес представляют антимониды кобальта. Моноантимонид с широкой областью однородности не проявляет полупроводниковых свойств и представляет собой металл. В противоположность ему диантимонид CoSb_2 (β -фаза) с узкой областью однородности является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,2 эв.

Триантимонид кобальта CoSb_3 (ϵ -фаза) образуется по перитектической реакции при 859°C и кристаллизуется в кубической решетке структурного типа скуттерудита CoAs_3 .

Соединение CoSb_3 обладает n -проводимостью и имеет ширину запрещенной зоны 0,5 эв. Подвижность электронов при комнатной температуре около $300 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, а решеточная теплопроводность оказалась равной $12,3 \cdot 10^{-3} \text{ кал/град} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}$.

На рис. 104 показана схема химических связей в триантимониде кобальта, соответствующая его кристаллохимическим и электрическим свойствам. Два спаренных $5s$ -электрона атомов сурьмы остаются неподеленными. Три холостых $5p$ -электрона образуют химические связи: одну с кобальтом и две с ближайшими атомами сурьмы. Атом кобальта в свободном состоянии имеет девять электронов, способных участвовать в образовании химических связей: два электрона на $4s$ -орбитали и семь на $3d$ -ячейке. В состоянии возбуждения происходит распаривание $4s^2$ -электронов с последующей d^2s -гибридизацией. Эти гибридизированные электроны с неспаренными $5p$ -электронами сурьмы образуют гибридные ковалентные связи.

Пустые $4p$ -орбитали атома кобальта заполняются при перераспределении трех d^2s -гибридизированных связей между шестью положениями (в соответствии со структурой CoSb_3), что превышает координационное число кобальта (6) над валентностью (3). Одновременно координационное число сурьмы относительно кобальта возрастает до 2, и образуется непрерывная трехмерная сетка связей. Действительно, в решетке CoSb_3 атомы кобальта октаэдрически окружены шестью атомами сурьмы. Каждый же атом сурьмы имеет четыре ближайших соседа: два атома кобальта на расстоянии 2,58 Å и два атома сурьмы на расстоянии 2,70 Å.

Приведенная валентная схема объясняет появление дырочной проводимости в CoSb_3 при избытке сурьмы против стехиометрии (недостаток атомов кобальта в решетке).

Отсутствие в решетке атома кобальта приводит к образованию в валентной зоне трех дырок, так как электроны сурьмы, участвующие в образовании связей с этим атомом, остаются связанными с соседними атомами кобальта.

§ 5. Силициды и карбиды. Силициды можно классифицировать: а) образованные по правилам валентности; б) моносилициды и в) дисилициды. Все силициды, образованные по правилам классической ва-

лентности, являются полупроводниками. К ним относятся, например, силициды магния Mg_2Si и кальция Ca_2Si . Однако электрофизические и оптические свойства этих веществ почти не изучены.

Моносилициды переходных металлов (например, $CrSi$, $MnSi$, $FeSi$, $CoSi$ и др.) имеют металлическую природу, хотя $FeSi$ является полупроводником ниже комнатной температуры с энергией активации носителей тока порядка 0,05 эв. Электропроводность силицидных фаз в системах $A_{пер}-Si$ подчиняется определенной закономерности. С увеличением содержания кремния она падает в тех системах, где высший силицид представляет собой полупроводник, и растет, когда силицид проявляет металлические свойства.

Многие из дисилицидов обладают полупроводниковыми свойствами. К полупроводникам относятся $CrSi_2$, $MnSi_2$ (точнее Mn_4Si_7), низкотемпературная модификация $FeSi_2$, $ReSi_2$, $CaSi_2$, $BaSi_2$ и дисилициды лантаноидов. Это объясняется увеличением содержания кремния в формульном составе по сравнению с моносилицидами. Истинно полупроводниковый кремний как бы придает соединению неметаллический характер.

Дисилицид хрома $CrSi_2$ получен сплавлением компонентов в индукционной печи в тиглях из окиси магния. Его можно также получить методом горячего прессования смеси компонентов в графитовых пресс-формах при 1100—1300°C. Кристаллы $CrSi_2$ получают при выращивании из газовой фазы восстановлением $SiCl_4$ водородом над порошкообразным хромом или нагретой хромовой проволокой.

Дисилицид хрома принадлежит к гексагональной сингонии. Микротвердость около 1100 кг/мм². В примесной области обладает дырочной проводимостью. Собственная проводимость наступает выше 400° С. Термическая ширина запрещенной зоны 1,3 эв. Термо-э. д. с. 87 мкВ/град. Подвижность дырок очень мала.

Практически интересным полупроводником является дисилицид рения $ReSi_2$. Это вещество стойко против окисления вплоть до температур 1650—1700°C. Приготавливают его спеканием порошков Re и Si в атмосфере аргона при 1300° С. Микротвердость дисилицида рения 1500 кг/мм². Термическая ширина запрещенной зоны около 0,13 эв. Проводимость при комнатной температуре 100 ом⁻¹·см⁻¹. Термо-э. д. с. при 20°С 174 мкВ/град. В области собственной проводимости знак термо-э. д. с. меняется на обратный, т. е. превалирует *n*-проводимость.

Подобно дисилициду рения полупроводниковыми свойствами обладает $MnSi_2$ (точнее Mn_4Si_7). Это вещество представляет собой вырожденный полупроводник с дырочной проводимостью и обладает преимущественно ковалентной связью. Исследованы температурные зависимости электропроводности и термо-э. д. с. На указанных кривых отсутствуют изломы начала собственной проводимости.

Дисилицид железа $FeSi_2$ существует в двух полиморфных модификациях. Высокотемпературная модификация α - $FeSi_2$ плотностью 6,76 г/см³, кристаллизующаяся в тетрагональной решетке, является металлом. Ниже 970° С стабильно существует β - $FeSi_2$, пикнометрическая плотность которого 4,87 г/см³.

Низкотемпературная форма FeSi_2 — полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,9 эв. По своей физико-химической природе $\beta\text{-FeSi}_2$ представляет собой двустороннюю фазу с областью гомогенности 64,72 — 67,17 ат.% Si. Однако синтезированные поликристаллы $\beta\text{-FeSi}_2$ обладают p -типом проводимости. Электропроводность, термо-э.д.с. и постоянная Холла сильно зависят от содержания примесей в образцах $\beta\text{-FeSi}_2$.

Из полупроводниковых карбидов наибольший интерес представляют карбиды кремния и бора. Карбид кремния применяется для изго-

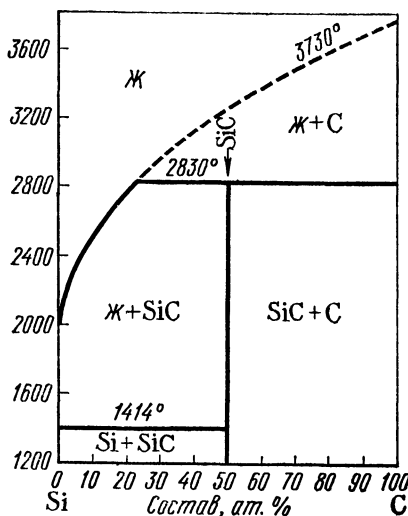


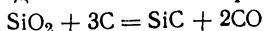
Рис. 105. Диаграмма состояния системы Si—C

товления нелинейных полупроводниковых сопротивлений-варисторов, электропроводность которых сильно растет от напряженности электрического поля. На этом основано применение их в грозовых разрядниках. Технический карбид кремния является материалом с неконтролируемыми электрофизическими свойствами.

На рис. 105 приведена диаграмма состояния системы Si—C изученной под давлением аргона в 100 атм. Согласно рис. 105 карбид кремния образуется по перитектической реакции между расплавом, обогащенным кремнием, и углеродом. При обычных условиях атмосферного давления карбид кремния не плавится, а возгоняется. Температура начала возгонки около 2000°, однако интенсивная сублимация наблюдается выше 2500° C.

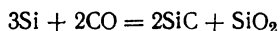
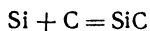
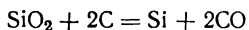
Карбид кремния существует в двух модификациях: $\beta\text{-SiC}$ и $\alpha\text{-SiC}$. Кристаллы $\beta\text{-SiC}$ имеют кубическую структуру сфалерита, в которой каждый атом углерода тетраэдрически связан с четырьмя атомами кремния и наоборот. Для $\alpha\text{-SiC}$ характерна политипия (около 20 форм политипных) в пределах гексагональной решетки. Причиной образования многочисленных политипных форм гексагонального карборунда являются примеси и дефекты роста кристаллов. Монотропный переход низкотемпературной β -модификации в высокотемпературный $\alpha\text{-SiC}$ наблюдается при 2100°C. В то же время $\alpha\text{-SiC}$ практически неограниченно долго может существовать и при низких температурах.

Получают карбид кремния в промышленности нагреванием смеси кварцевого песка с углем до высоких температур в электропечи:



В действительности эта реакция протекает в две стадии: сначала двуокись кремния восстанавливается до элементарного кремния, а

затем пары кремния взаимодействуют с углем или с окисью углерода с образованием конечного продукта:



Можно вырастить чистые монокристаллы карбида кремния из кремнеуглеродистого расплава с избытком кремния против стехиометрии. Ввиду того, что прочность химической связи Si—C значительно превышает прочность связей Si—Si и C—C, происходит кристаллизация только карбида кремния. Этому способствует также высокая растворимость карбида кремния в жидком кремнии при 1700—1800°C и резкое ее падение с понижением температуры. Кристаллизацию проводят в графитовых тиглях, снабженных карбидкремневыми монокристаллическими покрытиями. При выращивании монокристаллов карбида из кремниевых расплавов обычно получают кристаллы *n*-типа благодаря наличию в них сверхстехиометричных атомов кремния.

Небольшие монокристаллы карбида кремния высокой чистоты получают при осаждении из паровой фазы в результате реакций термической диссоциации и восстановления. Так, смесь бензола и силана при пиролитическом разложении на раскаленной угольной нити образует монокристаллы SiC. Хорошо идет пиролиз смеси тетрахлорида кремния и толуола при соотношении 1 : 2 на нагретой до 2000°C графитовой нити. Эта же смесь может служить источником получения карбида кремния при восстановлении водородом. SiC также образуется при термическом разложении некоторых соединений, содержащих одновременно углерод и кремний. При пиролизе соединений типа CH_3SiCl_3 (метилтрихлорсилан) при 1500° С в токе водорода образуются кристаллы карбида кремния вюрцитной формы.

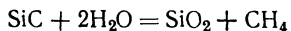
Крупные кристаллы SiC можно получить выращиванием в контейнере, изготовленном из карбида кремния. В этом методе сублимации используют свойство карбида кремния улетучиваться и разлагаться выше 2000°C. Тигель из карбида кремния, наполненный графитом, нагревают в графитовой печи в течение 6—8 ч при 2500 — 2600°C в атмосфере аргона, водорода или окиси углерода. Конструкция печи должна обеспечить создание вдоль тигля необходимого температурного градиента для роста кристалла. Тип проводимости кристалла можно регулировать введением в защитную атмосферу азота или фосфора (*n*-тип), бора или алюминия (*p*-тип). Для легирования можно использовать и соединения указанных элементов, например, окислы азота, бора и алюминия, AlCl_3 , Na_3PO_4 и др.

Химически чистый карбид кремния бесцветен, а SiC с примесями окрашен от зеленого до сине-черного цвета. Промышленные образцы карборунда содержат много примесей, особенно железа, алюминия и магния. Зеленые кристаллы содержат донорные примеси и обладают проводимостью *n*-типа. Донорами могут быть Fe, Bi, Sb, As, P, N. Образцы SiC *p*-типа имеют голубую окраску, в качестве акцепторов в них

функционируют металлы II и III групп Периодической системы. Влияние примесей на тип проводимости в карбиде кремния такое же, как и в элементарном германии и кремнии, т. е. SiC — амфотерный полупроводник.

Карбид кремния отличается химической инертностью, особенно по отношению к кислотам, включая плавиковую. Он не разлагается кислотами, за исключением смеси плавиковой и азотной кислот. Однако SiC разлагается фосфорной кислотой при температуре выше 200°C с выделением геля кремнезема и углерода.

Кислородом воздуха карбид кремния медленно окисляется при 800°C. Скорость окисления зависит от содержания примесей. Водяной пар окисляет его до двуокиси кремния при 1300—1400°C:

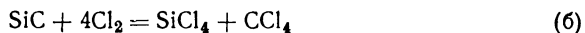


Двуокись серы SO₂ действует на SiC активнее паров воды, а с парами серы начинается химическое взаимодействие выше 1100°C. Инертен он в среде водорода, окиси и двуокиси углерода.

В зависимости от температурных условий карбид кремния взаимодействует с хлором по реакциям:

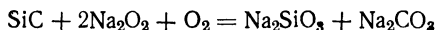
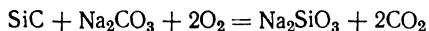
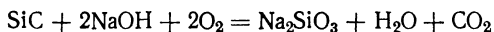


и



В то время как реакция (б) протекает при 1000°C, первая идет при температурах, близких к 100°C. Поэтому карбид кремния неустойчив в среде газообразного хлора уже при низких температурах.

Расплавленные едкие и углекислые щелочи, а также перекиси легко разлагают карбид с образованием соответствующих метасиликатов:



Кроме того, при высоких температурах карбид кремния разлагается под действием окислов магния и щелочноземельных металлов, а также окиси бора, буры и щелочных сульфатов.

Электрофизические свойства карбида кремния относятся только к α-модификации. Хотя β-SiC образуется довольно легко (при 1700—1800°C), он не образует крупных кристаллов, на которых можно было проводить измерения. При любых известных способах синтеза размеры кристаллов β-SiC не превышают 1 мм. Поэтому о свойствах β-модификации карбида кремния практически не имеется никаких сведений.

Электропроводность карбида кремния меняется в широких пределах от 10⁻¹³ до 5 ом⁻¹.см⁻¹ в зависимости от степени загрязнения и нарушения стехиометрии. Температурная зависимость проводимости карбида кремния типична для примесных полупроводников. Примерно до 600°C электропроводность растет с температурой за счет увели-

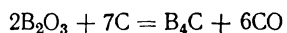
чения концентрации носителей тока от примесных атомов. Затем проводимость не изменяется, так как рост концентрации носителей компенсируется падением их подвижности. Дальнейшее увеличение температуры приводит к металлическому ходу, так как проводимость определяется падением подвижности при постоянной концентрации носителей. В зависимости от чистоты образцов SiC собственная проводимость начинается в интервале 1400—1500°C.

Ширина запрещенной зоны карбида кремния зависит от политипных форм и колеблется 2,9—3,3 эв при комнатной температуре. При этих условиях подвижность электронов 500 и дырок 50 см²/в·сек.

Статическая диэлектрическая постоянная SiC равна 10,2, что больше оптической диэлектрической проницаемости (6,8). Это свидетельствует об определенной доле ионной связи в карбиде кремния. Поскольку первый ионизационный потенциал углерода (11,24 эв) больше, чем у кремния (8,14 эв), роль анионообразователя выполняют атомы углерода, степень смещения электронного облака к которым и определяет долю ионности связи.

Карбид кремния служит материалом для изготовления полупроводниковых диодов и транзисторов, способных работать при высокой температуре. Кроме того, тонкие слои карбида кремния могут надежно защищать электроннодырочные переходы приборов. Хорошо зарекомендовала себя высокотемпературная термопара карбид кремния — карбид бора, которая даже при 2000°C развивает термо-э.д.с. до 600 мкв/град.

Карбид бора B₄C получают спеканием порошкообразных компонентов в атмосфере аргона или термическим восстановлением углеродом окиси бора:



По твердости карбид бора уступает лишь алмазу и превышает твердость карбида кремния.

Удельное сопротивление B₄C при комнатной температуре около 1 ом·см. Термо-э.д.с. равна 300 мкв/град. По знаку термо-э. д. с. B₄C обладает дырочной проводимостью. Энергия активации примесей около 0,7, а термическая ширина запрещенной зоны около 1,64 эв. Начало собственной проводимости относится к 1750°C, а выше 2350°C B₄C разлагается на элементы.

Карбид бора используется в автоматике и электронике для изготовления стабильных сопротивлений. Кроме того, из карбида бора получают полупроводниковые зажигатели для игнитронов.

Создание новых полупроводниковых материалов с заданными свойствами связано с исследованиями систем из полупроводников. Важное значение имеет физико-химический анализ, разработанный Н. С. Курнаковым и развитый многочисленными его учениками.

Физико-химический анализ изучает физические свойства равновесных химических систем в зависимости от состава. Функциональная зависимость между составом систем и физическими свойствами изображается в виде диаграмм состав — свойство. Геометрический анализ диаграмм позволяет установить характер химического взаимодействия компонентов, выявить области устойчивого существования отдельных фаз и их поведение при изменении условий равновесия.

Кроме того, изучение физических, особенно электрических, свойств при исследовании систем позволяет установить закономерности их изменения в зависимости от физико-химической природы компонентов. Зная эти закономерности, можно проводить синтез новых веществ с оптимальными свойствами, нужными для практики.

Классическое учение о гетерогенном равновесии, которое органически входит в состав физико-химического анализа, рассматривает в основном конденсированные системы без учета свойств газо- и паровой фазы. Поэтому в физико-химическом анализе доминирующую роль играют T — x -диаграммы, называемые диаграммами состояния.

§ 1. Способы изображения макро- и микроучастков диаграмм состояния. Свойства полупроводниковых фаз чрезвычайно чувствительны к исчезающе малым изменениям состава, проявляющимся во введении легирующей примеси или в нарушении стехиометрического соотношения компонентов химического соединения. Эта чувствительность достигает 10^{-6} — 10^{-8} ат.%. Отсюда следует, что вблизи ординат компонентов и химического соединения масштаб по оси концентраций должен быть изменен в 10^5 — 10^6 раз для того, чтобы можно было судить о характере фазовых превращений в очень узкой области концентраций. Это позволяет определять области твердых растворов и судить о протяженности области однородности полупроводниковой фазы. Таким образом, приходится иметь дело как с обычной макродиаграммой, которая дает общее представление о фазовых равновесиях в системе, так и с микроучастками этой же диаграммы, которые углубляют представления о термодинамических характеристиках фаз и компонентов системы.

На практике часто пытаются совместить макродиаграмму с ее микроучастками. Так, на рис. 106 представлена диаграмма плавкости системы с образованием конгруэнтно плавящегося химического соединения, причем участки вблизи ординаты этого соединения и компонентов изображены крупномасштабно, т. е. содержание компонентов на оси концентраций откладывается через 10^{-6} ат. %. Так как вся диаграмма в таком масштабе построена быть не может (концентрационная ось при этом растянулась бы на чрезвычайно большую длину), то большая часть диаграммы вырезается, а между пунктирными линиями отмечается только характер диаграммы в этих

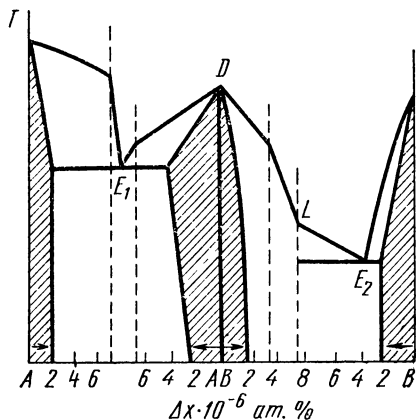
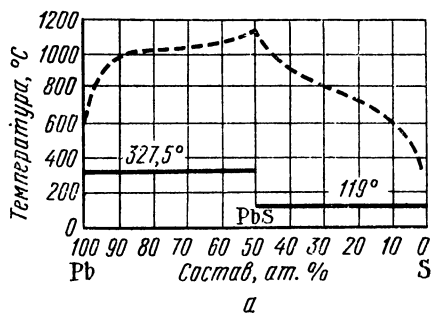


Рис. 106. Диаграмма состояния с крупномасштабными участками вблизи ординат соединения и компонентов

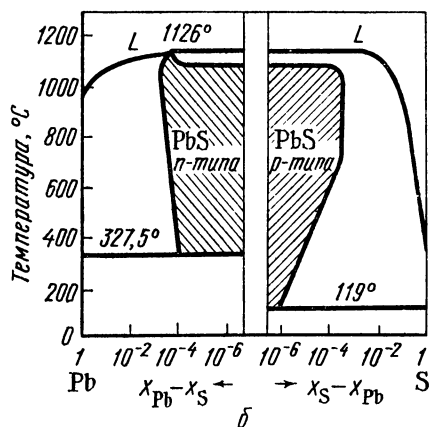


Рис. 107. Диаграмма состояния системы Pb—S с обычной (а) и логарифмической (б) шкалой концентраций

областях. Такой способ построения диаграмм состояния имеет один недостаток: отсутствие полных кривых фазового равновесия не дает возможности проведения термодинамического расчета параметров фаз и компонентов.

Другой метод совмещения макро- и микродиаграмм заключается в использовании логарифмической шкалы оси концентраций (рис. 107, б). По обе стороны от ординаты соединения откладывается разность содержания компонентов (Δx), т. е. избыток одного из них. Например, первое деление на оси концентраций справа от ординаты соединения PbS соответствует $\Delta x = x_S - x_{Pb} = 10^{-6}$, т. е. содержание серы в этой точке равно 50,0000005 ат. %, а содержание свинца — 49,9999995 ат. %.

Недостаток этого метода заключается в самой логарифмической шкале — ее неравномерности, искажающей форму фазовой диаграммы. Для сравнения на рис. 107, а приведена макродиаграмма той же системы в обычном масштабе. Как видно из рис. 107, изображение одной и той же диаграммы с использованием различных масштабов дает наиболее полную характеристику фазовых превращений в системе.

§ 2. Изобарические сечения P — T — x -диаграмм. Полупроводниковые соединения очень часто содержат летучий компонент (или компоненты), что предопределяет разложение соединения при нагреве на конденсированный продукт (жидкий или твердый) и газообразный. Так, например, при нагревании фосфида индия одновременно протекают следующие процессы:

$$\ln P_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \ln p + \frac{1}{4} P_{\text{газ}} \quad (\text{а})$$

$$\ln p + y \ln P_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons (\ln \cdot y \ln P)_{\text{ж}} \quad (\text{б})$$

где $0 < y < 1$.

Образующийся при разложении фосфида индия свободный индий [см. уравнение (а)] растворяет определенное количество фосфида индия до образования насыщенного раствора [см. уравнение (б)]. Таким образом, нагревание кристаллов полупроводникового соединения в общем случае приводит к разложению их на элементарные компоненты и образовавшийся расплав представляет собой раствор, обогащенный металлическим компонентом. Однако термическую диссоциацию соединения возможно предотвратить, создавая в закрытой реакционной системе противодействие летучего компонента.

Такое противодействие можно определить только на основе полной P — T — x -диаграммы состояния, учитывающей зависимость фазового равновесия в системе как от температуры, так и от давления. Объемная P — T — x -диаграмма для системы галлий — фосфор, построенная в координатах давление — температура — состав, приведена на рис. 55. Анализ трехмерной диаграммы обычно проводится рассмотрением отдельных ее сечений при $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$ (T — x -или P — x -сечения). На рис. 108 показан ряд изобарических сечений, представляющий набор привычных T — x -диаграмм, причем каждая из них построена при вполне определенном и постоянном давлении пара летучего компонента. В данном случае состав паровой фазы практически целиком состоит из молекул летучего компонента и поэтому кривая, характеризующая состав пара, отсутствует (она сливается с ординатой летучего компонента В). Такое допущение оправдано только для некоторых систем, в частности для систем $\text{Al}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, у которых в паровой фазе не было обнаружено ни компонента А, ни молекул соединения.

При анализе T — x -сечений видно различие характера плавления соединения в зависимости от давления летучего компонента в системе. Так, при относительно высоком давлении P_1 соединение АВ плавится конгруэнтно, т. е. состав первых порций образовавшегося расплава совпадает с составом кристаллов соединения. При относительно низком давлении P_7 , соответствующем, например, нагреванию кристаллов соединения в запаянной ампуле большого объема, ниже температуры

плавления происходит разложение кристаллов АВ (на жидкость состава Q и пар компонента В). Таким образом, в этих условиях фазовая

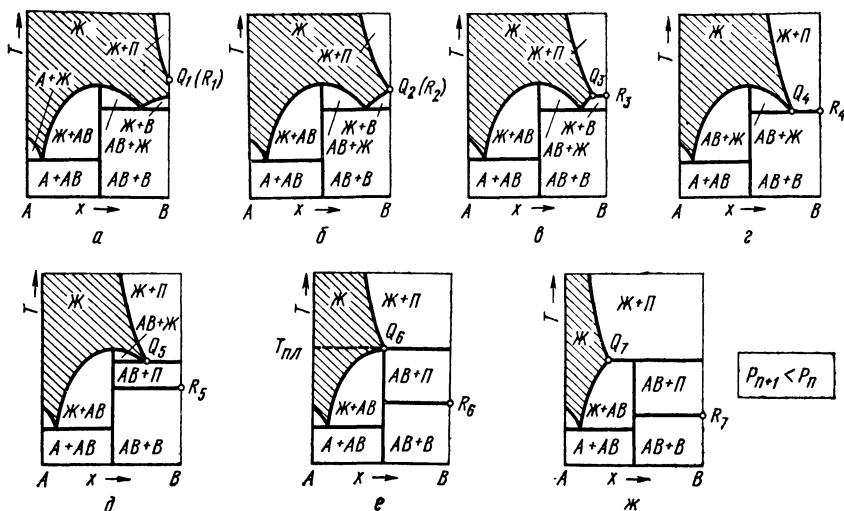


Рис. 108. Изобарные сечения P — T — x -диаграммы системы с нелетучим компонентом А и летучим В:

а — $P = P_1$; б — $P = P_2$; в — $P = P_3$; г — $P = P_4$; д — $P = P_5$; е — $P = P_6$; ж — $P = P_7$

диаграмма той же системы может быть отнесена к перитектическому типу*, если не принимать во внимание агрегатное состояние компонента В.

Приведенный ряд изобарических сечений хорошо иллюстрирует зависимость характера плавления соединения от давления летучего компонента в системе. Прежде чем начать подробный анализ каждого T — x -сечения, следует обратить внимание на диаграмму, соответствующую давлению P_6 , которое обычно называется упругостью диссоциации соединения при температуре плавления. Это единственное значение давления пара летучего компонента, при котором состав кристаллов АВ и равновесного с ними расплава будет одинаков. В химии полупроводников знание упругости диссоциации соединения имеет принципиальное значение, так как определяет технологию выраживания монокристаллов из расплава стехиометрического состава.

Анализ T — x -сечений начнем с высоких давлений пара летучего компонента (рис. 108, а, $P = P_1$). На изобарных разрезах, как это следует из правила фаз, степени свободы уменьшаются на единицу и однофазной области соответствует плоскость, равновесию двух фаз — линия и трех фаз — точка. T — x -сечение, приведенное на рис. 108, а ничем не отличается от обычных фазовых диаграмм систем. Выше ликвидуса

* Обычно при протекании перитектического процесса образуется жидкость перитектического состава и кристаллы одного из компонентов, а не его пар.

находится область гомогенного расплава. При давлении $P = P_1$ точки плавления всех составов системы лежат ниже самой низкой температуры кипения. Под давлением P_1 жидкость закипает при более высоких температурах, что отражается на T — x -сечении появлением гетерогенной области жидкость — пар, отделенной от гомогенного расплава кривой, являющейся геометрическим местом точек кипения расплава. Кривая состава пара в данном случае совпадает с ординатой летучего компонента, температура кипения которого отображается точкой Q_1 .

Плавление кристаллов соединения под высоким давлением пара ($P = P_1, P_2, P_3, P_4, P_5$) будет конгруэнтным, т. е. без разложения. Но при этом образовавшийся расплав немедленно начнет поглощать пары летучего компонента и, следовательно, его состав изменится по сравнению с составом кристаллов и будет определяться положением кривой моновариантного равновесия жидкость — пар.

T — x -Разрез при уменьшенном давлении P_2 (рис. 108, б) отличен от предыдущего понижением точек кипения расплава (гетерогенная область увеличивается). Точка Q_2 является тройной точкой чистого компонента В, т. е. в ней одновременно сосуществуют кристаллы, жидкость и пар этого компонента. Давление P_2 самое минимальное, при котором можно расплавить без разложения любой состав системы.

При давлении P_3 (рис. 108, в) правее точки Q_3 становится возможным равновесие двухфазных областей (Ж + В) и (Ж + П) вдоль прямой Q_3 — R_3 . Это означает, что состав, соответствующий точке Q_3 , содержит при данном давлении максимальную концентрацию компонента В, при которой возможно плавление этого состава без разложения. Для составов, находящихся правее точки Q_3 , наблюдается равновесие Ж + В \rightleftharpoons Ж + П, так как при температуре точки Q_3 происходит возгонка кристаллов В (точка R_3 соответствует температуре возгонки кристаллов В при давлении P_3).

Дальнейшее понижение давления в системе (рис. 108, г, $P = P_4$) приводит к исчезновению области (Ж + В). Это означает, что для всех составов правее эвтектической точки должно наблюдаться равновесие АВ + В \rightleftharpoons Ж + П, т. е. одновременно с плавлением эвтектики происходит возгонка кристаллов компонента В. Давление в точке плавления эвтектики равно давлению пара чистого компонента В при этой температуре. При давлении P_5 (рис. 108, д) происходит возгонка компонента В в составе эвтектики, связанная с появлением гетерогенной области (АВ + П). Теперь для всех составов правее ординаты соединения АВ при температуре R_5 наблюдается равновесие АВ + В \rightleftharpoons АВ + П, а при более высокой температуре для составов правее точки Q_5 — равновесие АВ + П \rightleftharpoons Ж + П.

Для технологии полупроводникового производства наибольший интерес представляет изобарическое сечение, выполненное при давлении диссоциации соединения АВ (рис. 108, е). Это давление P_6 иногда называют критическим, отмечая тот факт, что оно является минимальным, при котором еще возможно конгруэнтное плавление кристаллов соединения АВ. На T — x -сечениях, выполненных при давлениях, меньше критического (рис. 108, ж, $P = P_7$), происходит разложение кристаллов на жидкую и паровую фазы: АВ(т) \rightleftharpoons Ж(Q_7) + В(п), что на диа-

грамме соответствует горизонтальной линии, пересекающей ординату химического соединения ниже дистектической точки.

§ 3. Проекция P — T — x -диаграмм. На практике также часто пользуются проекциями линий трехфазного равновесия объемной P — T — x -диаграммы на плоскости T — x , P — T и P — x (проекция точек Q). Для полноты информации на плоскость P — T проектируют и линии, соответствующие двухфазному равновесию летучего компонента (проекция

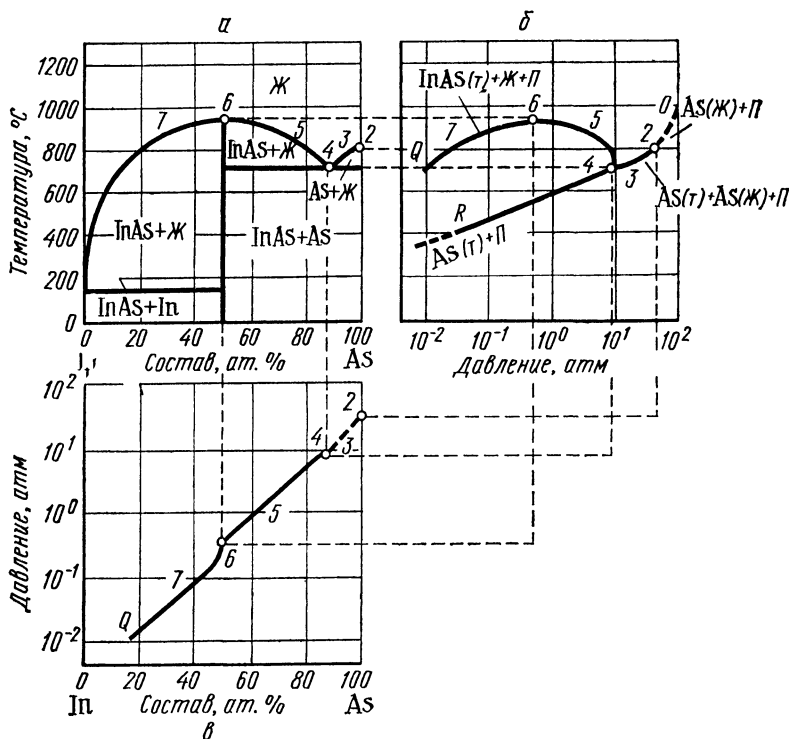


Рис. 109. Проекция P — T — x -диаграммы системы In — As на плоскости T — x (а), P — T (б) и P — x (в)

точек R). Четырехфазные равновесия (например, равновесия двух твердых, жидкой и парообразной фаз в эвтектической точке) проектируются на P — T плоскость как точки, в которых пересекаются линии трехфазного равновесия. На рис. 109, а, б, в представлены проекции линий трехфазного равновесия бинарной системы индий — мышьяк на плоскости T — x , P — T и P — x . Чтобы яснее представить, как образуются эти проекции, надо снова обратиться к объемной P — T — x -диаграмме (см. рис. 55), где можно проследить проекцию точек трехфазного равновесия на нижнюю (P — x) и боковую (P — T) плоскости. Комбинация любых двух проекций позволяет легко получить третью графическим построением.

Большую информацию о фазовых превращениях в системе дает анализ P — T -проекции (рис. 109). Рядом с линиями моновариантных равновесий обычно приводятся обозначения сосуществующих фаз. Кроме того, цифры здесь соответствуют номерам точек при Q и R на рис. 108 (a — $ж$). Кривая моновариантного равновесия кристаллы АВ — жидкость — пар позволяет выбрать оптимальное сочетание параметров (температуры и давления), при котором можно выращивать монокристаллы соединения из расплава, представляющего собой раствор АВ как в летучем, так и в нелетучем компоненте. Кроме того, эта кривая содержит информацию и о параметрах дистектической точки (температуре плавления при критическом давлении).

Точка 4 (рис. 109) соответствует четырехфазному равновесию эвтектики (АВ + В) с расплавом и паром, и в ней должны сходиться четыре линии трехфазного равновесия. Одна из них отвечает равновесию: кристаллы АВ — жидкость — пар, а вторая — равновесию кристаллов В с жидкостью и паром. Третья кривая на P — T -проекции обозначена как двухфазная — кристаллы В и пар. Она по существу является кривой трехфазного равновесия эвтектики (АВ + В) с паром, но из-за отсутствия молекул АВ в паровой фазе (это допущение было принято в начале VII главы) кривые трех- и двухфазного равновесия совпадают. Четвертая кривая трехфазного равновесия, соответствующая плавлению эвтектики без разложения (АВ + В + Ж), на проекции не приведена. Она представляет собой линию, почти параллельную оси давлений, так как равновесие между конденсированными фазами практически не зависит от давления.

На P — x -проекции следует отметить скачок давления около стехиометрического состава соединения почти при постоянной температуре (рис. 109, $в$). Остается только добавить, что на приведенных фазовых диаграммах отсутствуют макро-области твердых растворов на основе компонентов и химического соединения, что также характерно для соединений типа $A^{III}B^V$.

§ 4. Проекция P — T — x -диаграмм с двумя летучими компонентами. В более общем виде P — T — x -диаграмма системы с образованием одного химического соединения представлена на рис. 110. Здесь приведены проекции на плоскости T — x , P — T и P — x , а также по два T — x и P — x -сечения. В данном случае происходит образование твердых растворов на основе компонентов и соединения. Кроме того, паровая фаза содержит оба вещества, что связано с появлением на T — x -и P — x -проекциях линий, определяющих состав пара (здесь компонент А более летучий, чем компонент В).

На P — T — x -диаграмме (рис. 110) разнообразнее представлены типы фазовых равновесий. Так, на P — x и T — x -сечениях (рис. 110, $г$, $д$) можно наблюдать двухфазное равновесие кристаллы — пар и выбрать условия (соответственно давление и температуру), при которых состав сосуществующих фаз будет тождествен, т. е. возможно испарение кристаллов без разложения. В других условиях, связанных с повышением температуры и давления, нагрев кристаллов обязательно сопровождается разложением на паровую и жидкую фазы (рис. 110, $е$, $ж$). Можно также выбрать сочетание параметров системы, при котором будет наблю-

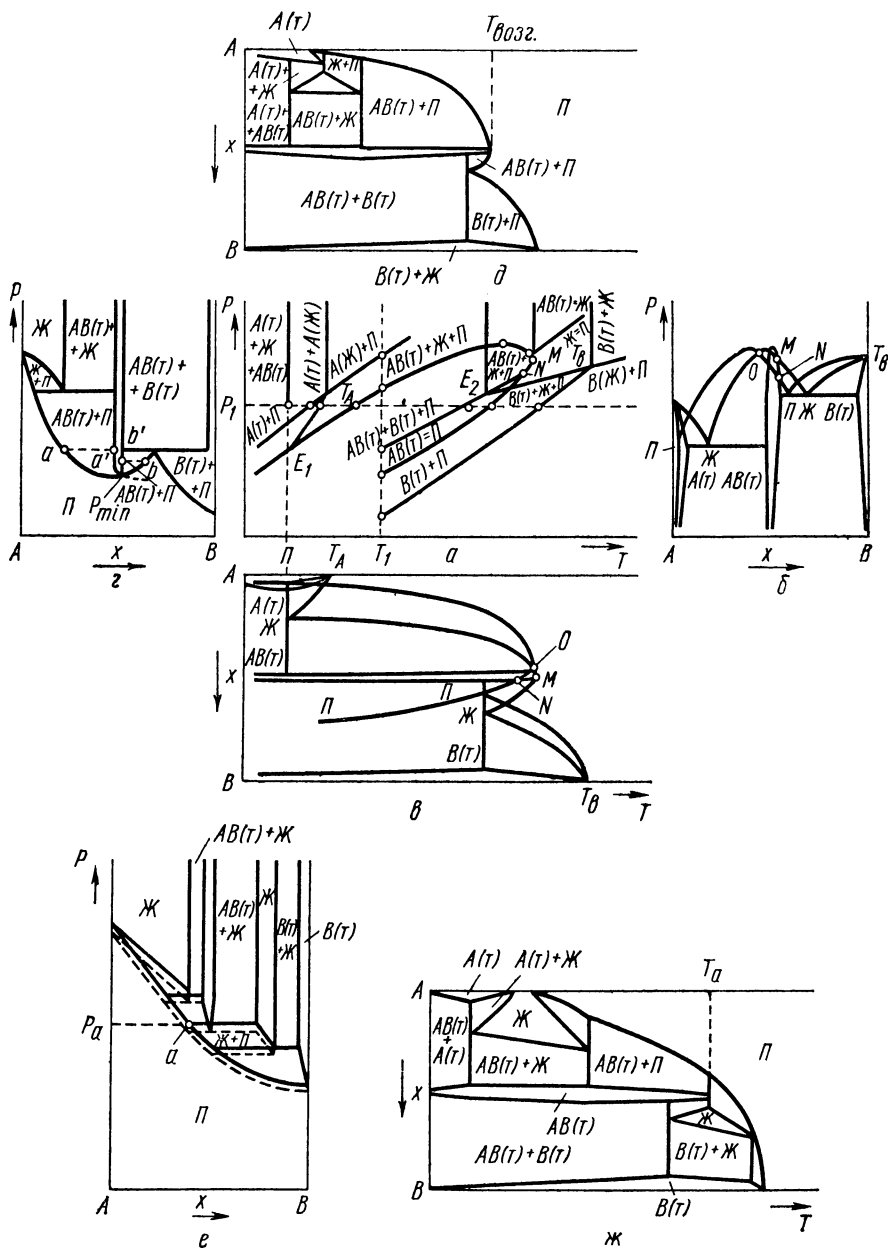


Рис. 110. Проекция и сечения P — T — x -диаграммы системы с двумя летучими компонентами:

a — P — T -проекция; $б$ — P — x -проекция; $в$ — T — x -проекция; $г$ — P — x -сечение при $T=T_1$; $д$ — T — x -сечение при $P=P_1$; $е$ — P — x -сечение при $T > T_N$; $ж$ — T — x -сечение при $P > P_N$

даться конгруэнтное плавление кристаллов соединения (см. рис. 108,е).

На кривой трехфазного равновесия всех трех проекций можно отметить три особые точки (M , N , O), ограничивающие кривые моновариантного равновесия двух фаз одинакового состава*. Равновесие кристаллов АВ с жидкостью того же состава ($AB(t) \rightleftharpoons Ж$) наблюдается при высоких давлениях и отображается почти вертикальной прямой (кривая плавления). Пересечение ее с кривой трехфазного равновесия и дает точку M , в которой в равновесии находятся три фазы (кристаллы АВ — жидкость — пар), причем две из них (кристаллы и жидкость) имеют одинаковый состав. Следовательно, при более низких давлениях равновесие $AB(t) \rightleftharpoons Ж$ осуществляться не может. Точка M соответствует дистектической точке на фазовой диаграмме и, как правило, не отвечает стехиометрическому составу соединения.

Большой интерес представляет равновесие кристаллы АВ — пар. Из P — T -проекции следует, что существует целый набор температур и соответствующих им давлений, при которых в равновесии находятся кристаллы и пар одинакового состава (кривая моновариантного равновесия $AB(t) \rightleftharpoons П$). Существуют предельные значения температуры и давления, определяемые точкой N , которая получается пересечением кривых двух- и трехфазного равновесия и в которой сосуществуют три фазы (кристаллы АВ — жидкость — пар), причем две из них одинакового состава ($AB(t) \rightleftharpoons П$). При более высоких температурах и давлениях конгруэнтное испарение кристаллов АВ уже невозможно. Все это хорошо прослеживается на P — x и T — x -сечениях. Если P — x -сечение выполнено при температуре ниже точки N (рис. 110, з), существует точка минимального давления P_{\min} , в которой кристаллы АВ находятся в равновесии с паром того же состава. При любом другом выбранном давлении равновесные фазы имеют разный состав (равновесие в точках a — a' или b — b'). Следовательно, если точка N не лежит в области очень низких температур, можно выбрать условия, при которых кристаллы соединения будут испаряться конгруэнтно.

P — x -сечение (рис. 110,е) выполнено при температуре выше точки N . В этих условиях испарение соединения приведет к его разложению на паровую и жидкую фазы, причем состав всех трех сопряженных фаз будет различен. Используются также T — x -сечения, построенные при различных давлениях. T — x -сечение (рис. 110, д) проведено при давлении ниже точки N и на нем фиксируется равновесие $AB(t) \rightleftharpoons П$ при температуре $T_{\text{возг}}$. Увеличение давления точки N (рис. 110, ж) приводит к разложению вещества на жидкость и пар. Если точка N расположена в области низких температур, конгруэнтного испарения кристаллов при обычных условиях не происходит.

Таким образом, составы твердой и паровой фаз, находящихся в равновесии, могут не совпадать, но каждому составу пара соответствует вполне определенный состав кристаллов химического соединения. Поэтому состав растущего из паровой фазы кристалла является функ-

* В двухкомпонентной системе моновариантное равновесие (когда давление — функция только температуры) наблюдается при сочетании трех фаз или двух фаз одинакового состава.

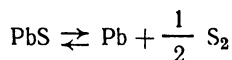
цией температуры и давления. При этом один и тот же состав твердой фазы можно получать при различном сочетании этих параметров (в определенных пределах).

Так, например, на рис. 111 приведена P — T -проекция фазовой диаграммы свинец — сера вблизи состава PbS . Поле, ограниченное трехфазной линией, — область различных составов твердого сульфида свинца, так как внутри

этой области существует равновесие только двух фаз (кристаллы — пар). Если P — T -проекция построена в координатах общее (интегральное) давление—температура, то не каждая точка этой области (т. е. комбинация двух значений температуры и давления) однозначно определяет состав твердой фазы. На P — T -проекции может существовать линия монотермического равновесия $AB(T) = P$, которая соответствует минимальному общему давлению в системе.

Точки, расположенные выше этой линии, будут соответствовать уже не одному, а двум составам (см. рис. 110, а, з). Указанная неоднозначность устраняется, если по оси ординат откладывается не общее, а парциальное давление одного из компонентов (серы на рис. 111). Теперь P — T -проекция однозначно характеризует все поле устойчивости данной фазы без какого-либо перекрытия.

В системе свинец — сера существует линия минимального общего давления, где составы твердой и паровой фаз совпадают. При нагреве сульфид свинца диссоциирует на атомы свинца и молекулы серы:



и по закону действия масс

$$K_{PbS} = P_{Pb} \cdot P_{S_2}^{1/2}.$$

Минимум общего давления $P = P_{Pb} + P_{S_2}$ будет наблюдаться, если

$$\frac{dP}{dP_{Pb}} = \frac{dP}{dP_{S_2}} = 0,$$

т. е. если

$$P_{Pb} = 2P_{S_2} = 2^{\frac{1}{3}} \cdot K_{PbS}^{\frac{2}{3}}.$$

Таким образом, в точке минимума $P_{Pb} = 2P_{S_2}$ и состав пара и твердой фазы одинаков.

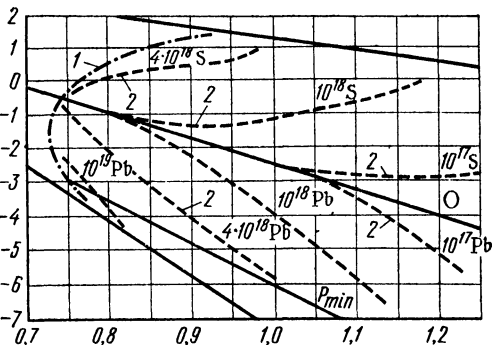


Рис. 111. P — T -проекция фазовой диаграммы системы свинец — сера:

1 — трехфазное равновесие; 2 — изоцентры

Пунктирные линии на P — T -проекции являются изоконцентра-
тами, т. е. линиями равного отклонения от стехиометрии, одинако-
вой концентрации доноров или акцепторов. Изоконцентраты асимпто-
тически приближаются к стехиометрической линии O , которая ха-
рактеризует термодинамический p — n -переход. Из P — T -проекции
видно, что при высоких температурах (в частности, при выращивании
из расплава) кристаллы сульфида свинца с концентрацией приме-
сей менее 10^{18} см^{-3} получить трудно.

Однако максимум на T — x -диаграмме не должен совпадать со
stechиометрическим составом химического соединения. Действитель-
но, в кристалле стехиометрического состава AB концентрация A
равна концентрации B . В то же время и в подрешетке A и в подре-
шетке B всегда наблюдается определенное количество дефектов, при-
чем энергии их образования, как правило, различны. Это означает,
что кристалл будет содержать больше тех дефектов, энергия образо-
вания которых меньше. Кроме того, условию минимума общего энер-
гетического запаса кристалла на T — x -диаграмме соответствует мак-
симум. Таким образом, составу с максимальной температурой пла-
вления соответствуют минимальное совокупное содержание равновесных
дефектов и он практически всегда будет отличен от стехиометриче-
ского состава (см. рис. 107).

§ 5. Методы построения P — T — x -диаграмм. Для построения фа-
зовых диаграмм полупроводниковых систем в координатах давление —
температура — состав существует целый ряд методов. К ним отно-
сятся термический анализ при контролируемом давлении, тензиметри-
ческие методы, метод Э. д. с., калориметрия, рентгеновский фазовый
анализ, метод измерения электропроводности, микроструктурный ана-
лиз, метод измерения микротвердости и др. Наиболее широко рас-
пространены следующие методы:

**Метод термического анализа с контролируемым дав-
лением.** Часто диаграммы состояния полупроводниковых систем стро-
ятся при неконтролируемом давлении летучего компонента. Часть лету-
чего компонента переходит в паровую фазу*, в результате чего реги-
стрируемая температура фазового перехода относится к неопределен-
ным составу и давлению. Надежные результаты достигаются, если
свести к минимуму испарение конденсированной фазы максимальным
заполнением реакционного сосуда исследуемым веществом. Тогда
полученная фазовая диаграмма представляет собой проекцию линий
трехфазового равновесия на плоскость T — x .

Более точные результаты достигаются применением термическо-
го анализа при контролируемом давлении пара. В присутствии одно-
го летучего компонента в системе поддержание необходимого дав-
ления легко осуществляется при помощи установки, схема которой
приведена на рис. 112. Нелетучий (металлический) компонент на-
ходится при более высокой температуре T_2 , а некоторое количество
летучего компонента — при более низкой температуре T_1 ($T_2 > T_1$).
Температура T_2 устанавливается на несколько десятков градусов

* Это количество определяется свободным объемом реакционного сосуда.

выше предполагаемой точки ликвидуса. Необходимое в системе давление устанавливается в зависимости от заданной температуры T_1 .

Летучий компонент испаряется и вступает во взаимодействие с расплавом металла. После установления равновесия при постоянном давлении летучего компонента температуру «горячей» зоны (T_2) постепенно снижают, одновременно регистрируя наступление начала кристаллизации визуально или при помощи автоматической записи кривых температура (разность температур) — время. Температура фазового перехода обычно отмечается как при охлаждении, так и при нагревании системы (кривые охлаждения и нагревания). После нахождения точки трехфазного равновесия устанавливается более высокое давление в системе (повышением температуры T_1), вновь регистрируется равновесная точка трехфазного равновесия. Таким способом получают P — T —проекции фазовой диаграммы.

Чтобы построить полную P — T — x —диаграмму, можно использовать два приема. Если T — x —проекция известна, комбинируя данные P — T - и T — x -проекций, можно графически построить и третью P — x —проекцию. Но полную P — T — x —диаграмму можно получить и с использованием одного лишь термического анализа, если после определения каждой точки трехфазного равновесия производить быстрое охлаждение системы и анализировать образовавшийся слиток, определяя содержание каждого из компонентов. Правда, этот прием сопряжен с определенной ошибкой. Действительно, охлаждение должно вестись достаточно быстро, чтобы зафиксировать («заморозить») состояние трехфазного равновесия. При этом возможна конденсация некоторого количества летучего компонента на слитке, что неизбежно приведет к завышенному результату химического анализа.

Более точные результаты дает применение комбинированных методов. Так, термографический метод можно успешно сочетать с тензиметрическими методами определения давления диссоциации в точках фазовых переходов. Температурную зависимость давления насыщенного пара можно измерять различными способами: статическими, квазистатическими, динамическими и т. п. Если упругость пара полупроводникового соединения плавления порядка 1 атм и выше, более употребительны статические методы, дающие наиболее точные результаты.

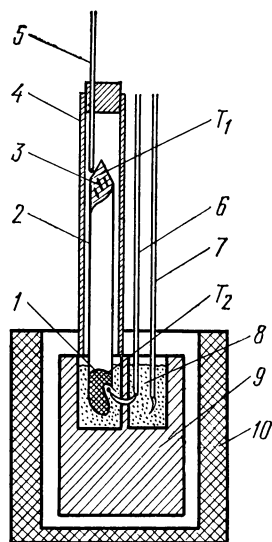


Рис. 112. Схема установки для термографирования при контролируемом давлении пара:

1 — навеска вещества; 2 — ампула; 3 — конденсат летучего компонента; 4 — вспомогательная печь; 5, 6, 7 — термопары; 8 — эталон; 9 — стальной блок; 10 — основная печь

Весовой статический метод. Весовой метод заключается в определении плотности пара. Давление пара вещества рассчитывается, если известна его молекулярная форма в парообразном состоянии. Если в паре присутствуют одновременно две молекулярные формы, их парциальные давления определяют, измерив общее давление в системе каким-либо другим независимым способом (например, статическим методом с мембранным нуль-манометром). Весовой метод позволяет получить одно уравнение, связывающее парциальное давление с плотностью пара. Исходя из предположения об идеальности пара, имеем

$$\frac{m}{V} = \frac{\sum P_i M_i}{RT}, \quad (\text{VII.1})$$

где m — вес паровой фазы; V — объем паровой фазы; P_i — парциальное давление i -го компонента; M_i — молекулярный вес i -го компонента.

Общее (интегральное) давление можно определить по уравнению

$$P = \sum P_i. \quad (\text{VII.2})$$

При совместном решении уравнений (VII. 1) и (VII. 2) можно определить парциальные давления двух молекулярных форм.

Экспериментальные установки, используемые при реализации весового метода, весьма разнообразны. Основой любой из них являются точные аналитические весы, при помощи которых производится непрерывное взвешивание вещества, переходящего в пар.

Особый интерес представляет вариант весового метода, позволяющий одновременно фиксировать температуру, давление и состав конденсированной фазы, т. е. осуществлять построение P — T — x -диаграммы. Схема установки представлена на рис. 113. Жестко связанная с аналитическими весами эвакуированная ампула с навесками металлического и летучего компонентов в разных частях, помещается в двухтемпературную печь. Температура T_1 создает определенное давление летучего компонента. Регулированием температуры T_2 определяют точку трехфазного равновесия. Количество летучего вещества, прореагировавшего с расплавом, вычисляют по формуле, учитывающей моменты сил, действующих относительно основания призмы весов. Температура фазового перехода определяется по скачкообразному изменению содержания летучего компонента в конденсированной фазе по зависимости состава этой фазы от температуры (рис. 114). Как известно, содержание летучего компонента в жидкой и твердой фазах, находящихся в равновесии, различно (за исключением дистектической точки). Это различие и определяет скачкообразное изменение концентрации летучего компонента при кристаллизации.

Измерение давления пара мембранным нуль-манометром. Этот метод позволяет непосредственно и наиболее надежно измерять температурную зависимость упругости пара. В основе его лежит принцип компенсации (рис. 115). Исследуемое вещество, помещая в камеру, выполненную из стекла или кварца, ограниченную тонкой мембраной, изготовленной из того же материала. Толщина мембра-

ны в основном определяет чувствительность прибора. К мембране припаивается система двух штоков, заканчивающихся вверх стрелкой, фиксирующей положение мембраны. Вся система впаивается в компенсационный баллон с неподвижным указателем равновесного положения стрелки и боковым отводом для соединения с газовым баллоном и манометром высокого класса точности. В процессе нагрева часть вещества испаряется (или диссоциирует) и создавшееся давление деформирует мембрану, в результате чего стрелка отклоняется

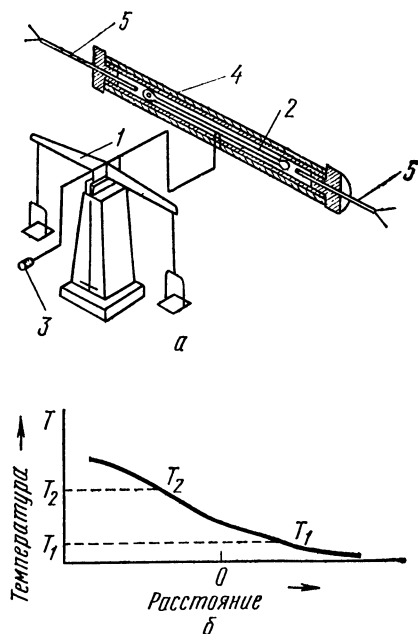


Рис. 113. Схема установки непрерывного взвешивания (а) и распределение температур в ампуле (б):

1 — аналитические весы; 2 — ампула; 3 — противовес; 4 — нагреватели; 5 — термопары

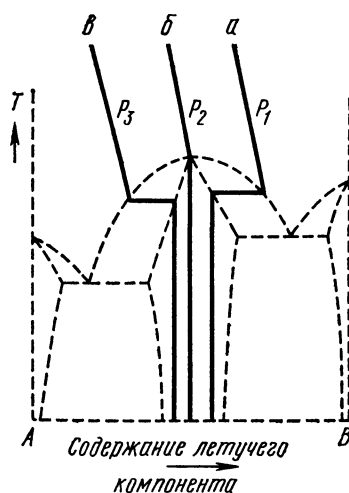


Рис. 114. Зависимость состава конденсированных фаз от температуры при постоянном давлении:

а — раствор с избытком летучего компонента; б — стехиометрический состав расплава; в — раствор с избытком нелетучего компонента

от положения равновесия вправо. Введением газа из баллона мембрану возвращают в прежнее положение и измеренное при этом образцовым манометром давление считают равным давлению пара исследуемого вещества. Температуру плавления (кристаллизации) регистрируют по изменению узлового коэффициента кривой зависимости $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Используя приведенные методы, можно построить полную $P-T-x$ -диаграмму системы с одним или несколькими летучими компонентами, что дает возможность проведения термодинамического расчета и определения целого ряда параметров, крайне важных для химии полупроводников.

§ 6. Непрерывные твердые растворы элементарных полупроводников. Наибольший интерес представляют полупроводниковые системы, в которых образуются непрерывные твердые растворы. В этих системах происходит плавное изменение физических свойств в зависимости от состава, что обеспечивает получение полупроводниковых

фаз с нужными и воспроизводимыми свойствами. Кроме того, закономерности изменения электрофизических свойств в системах из полупроводниковых веществ исследованы в основном при образовании неограниченного ряда твердых растворов.

Система Ge—Si. Классическая полупроводниковая система Ge — Si с неограниченными твердыми растворами впервые в 1939 г. была изучена Штёром и Клеммом. Равновесные твердые растворы в этой системе образуются с большим трудом. Для получения гомогенного раствора образцы отжигали в течение 5—7 месяцев вблизи температуры ликвидуса с повторным размолом и последующей прессовкой. Объясняется это направленностью и жесткостью тетраэдрических ковалентных связей, которые характерны для твердого раствора германия и кремния. В металлических и типично солевых системах гомогенизация сплавов достигается легче благодаря ненаправленности и ненасыщенности металлической и ионной связей.

Диаграмма состояния системы Ge — Si представлена на рис. 116 и отвечает первому типу по Розебуму. Постоянная решетки с составом меняется линейно (закон Вегарда), что также доказывает образование неограниченных твердых растворов. В настоящее время равновесные твердые растворы германия с кремнием можно получить зонным выравниванием, методом непрерывного питания расплава, а также кристаллизацией из газовой фазы.

Кривая изменения ширины запрещенной зоны твердых растворов Ge + Si в зависимости от состава представлена на рис. 117. Ширина запре-

щенной зоны круто растет (примерно до 15 ат.% кремния), достигая 0,95 эв. Затем наклон кривой резко меняется и в дальнейшем происходит плавное увеличение ширины запретной зоны с ростом концентрации кремния в твердом растворе. Таким образом, небольшие добавки кремния к германию существенно увеличивают ширину запрещенной зоны при относительно малом росте температуры плавления сплава. Кроме того, можно получить монокристаллы с меняющейся по объему шириной запрещенной зоны. Это в свою очередь позволит получать p — n -переходы и изготавливать приборы с изменяющейся шириной запретной зоны.

Изотерма подвижности в системе Ge — Si проходит через глубо-

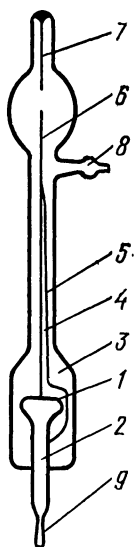


Рис. 115. Мембранный нуль-манометр с механической системой усиления сдвига:

- 1 — мембрана; 2 — мембранная камера;
- 3 — компенсационный объем; 4 и 5 — система штоков;
- 6 — стрелка; 7 — неподвижный указатель;
- 8 — боковой отвод для соединения с газовым баллоном;
- 9 — место запаивания камеры

Figure 1 is a line graph showing the temperature dependence of the rate of crystallization (K) for the Ge-S system. The y-axis represents Temperature in degrees Kelvin ($^{\circ}\text{K}$), ranging from 1150 to 1700. The x-axis represents Composition in atomic percent (at. %), ranging from 0 (Ge) to 100 (S). Two curves are plotted: one with open triangles (K_1) and one with open circles (K_2). Both curves show a maximum rate of crystallization around 50-60% S. A vertical dashed line is drawn at 50% S, and a horizontal dashed line is drawn at 1540 K.

| Composition (at. % S) | Temperature ($^{\circ}\text{K}$) for K_1 (triangles) | Temperature ($^{\circ}\text{K}$) for K_2 (circles) |
|-----------------------|--|--|
| 0 | 1200 | 1200 |
| 10 | 1320 | - |
| 20 | 1420 | - |
| 30 | 1480 | 1280 |
| 40 | 1520 | 1380 |
| 50 | 1580 | 1440 |
| 60 | 1560 | 1500 |
| 70 | 1540 | 1560 |
| 80 | 1520 | 1620 |
| 90 | 1500 | 1660 |
| 100 | 1680 | 1680 |

Δ — охлаждение; \circ — нагревание;
— — — — идеальные ликвидус и
 солидус

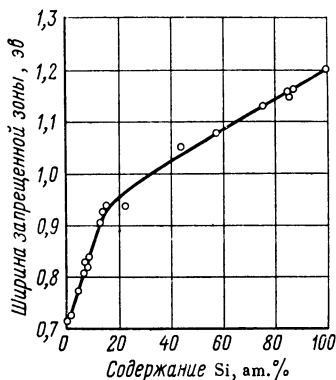


Рис. 117. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава системы Ge—Si

Твердые растворы селена с теллуром по строению отличаются от других твердых фаз переменного состава. Так как селен и теллур относятся к неорганическим полимерам с длинными цепочками атомов, твердые растворы на их основе должны быть или смесью таких полимерных цепочек, или сополимером. Тщательные рентгеноструктурные исследования показывают, что твердые растворы селена с теллуром образуют решетку из смешанных цепочек, содержащих спиралеобразные участки различной длины селена и теллура, т. е. они представляют собой сополимер. Внутри отдельных участков атомы селена и теллура связаны между собой ковалентными связями.

Электрические и оптические свойства твердых растворов не исследовались во всем интервале изменения концентраций. В пределах исследованных составов логарифм удельного сопротивления

меняется приблизительно линейно с составом. Установлено, что ширина запрещенной зоны твердых растворов растет с увеличением концентрации селена. При малых концентрациях селена (до 2%) в теллуре наблюдаются аномалии в электрических свойствах твердых растворов $\text{Se} + \text{Te}$, что связано с особенностями их внутреннего строения.

§ 7. Непрерывные твердые растворы соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Примером полного изовалентного замещения могут служить твердые растворы из элементарных полупроводников $\text{Ge} + \text{Si}$ и $\text{Se} + \text{Te}$. В решетках указанных веществ при образовании твердых растворов происходит замещение атомов одного элемента атомами другого той же валентности. Непрерывное изовалентное замещение широко распространено и среди бинарных полупроводниковых соединений, в частности $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. В предсказании, изучении и теоретическом обосновании твердых растворов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ большая заслуга принадлежит Н. А. Горюновой и ее сотрудникам.

Система $\text{GaAs} - \text{InAs}$. Атомные радиусы галлия и индия отличаются на 13%, а ионные — на 23%. Кроме того, вследствие ковалентного характера химических связей в этих соединениях равновесное состояние сплавов арсенидов галлия и индия достигается с большим трудом. Составы приходят в состояние равновесия при отжиге пресованных порошков в течение двух недель при 900°C . В соответствии с диаграммой плавкости изменение постоянной решетки твердых растворов согласуется с законом Вегарда.

На поликристаллических образцах твердых растворов, прошедших зонное выравнивание, были проведены измерения электрических свойств. Оказалось, что эффективная масса не зависит от состава раствора. Подвижность электронов, вычисленная из эффекта Холла, почти линейно уменьшается с ростом концентрации арсенида галлия до 70 мол. %, после чего наблюдается минимум. Кривая состав — ширина запрещенной зоны характеризуется отрицательным отклонением от аддитивной прямой. Как это и следует для твердых растворов, теплопроводность их сильно падает по сравнению с чистыми бинарными соединениями. В системе $\text{GaAs} - \text{InAs}$ резкий минимум теплопроводности приходится на эквиформульный состав.

Система $\text{AlSb} - \text{GaSb}$. Возникновение непрерывных твердых растворов установлено микроструктурно, рентгенографически, а также исследованием микротвердости и диаграммы состояния. Для гомогенизации сплавов применялось зонное выравнивание. Монокристаллические образцы твердых растворов можно получить методом направленной кристаллизации и зонной плавкой.

Коррозионная стойкость твердых растворов $\text{AlSb} + \text{GaSb}$ выше AlSb , особенно при содержании в сплавах более 50% антимида галлия. При действии воды и водных растворов щелочей в течение длительного времени эти сплавы не изменяются.

Изотерма удельной проводимости при комнатной температуре и в области собственной проводимости плавно проходит через минимум при составе 1 : 1. Кривые температурного хода проводимости для твердых растворов различного состава аналогичны таковым для чис-

тых бинарных соединений. Для растворов с концентрацией носителей 10^{18} см^{-3} в зависимости от их состава собственная проводимость наступает в интервале 700—900° К. Ширина запрещенной зоны с изменением состава твердых растворов меняется почти линейно между величинами, отвечающими бинарным компонентам.

Система $\text{AlSb} - \text{InSb}$. Эта система представляет наибольшую трудность при достижении гомогенности сплавов. Мало эффективны длительный отжиг, зонное выравнивание, отжиг под давлением инертного газа. Разработан следующий метод получения и гомогенизации твердых растворов между антимонидами алюминия и индия. Сплавы, синтезированные в корундизовых тиглях при интенсивном перемешивании, закаливались в растворе поваренной соли. Продукты закалки отжигались затем при температурах, соответствующих неравновесной кривой солидуса. Эти температуры всегда выше температуры плавления легкоплавкого компонента — антимонида индия. При этих условиях отжига образцы твердых растворов полностью гомогенизировались в течение 120—500 ч в зависимости от состава.

Согласно закону Вегарда, неограниченные твердые растворы $\text{AlSb} + \text{InSb}$ имеют непрерывно изменяющиеся периоды идентичности. Кривая микротвердости проходит через максимум. Эти твердые растворы подобно $\text{AlSb} + \text{GaSb}$ также характеризуются повышенной коррозионной стойкостью.

Электрические свойства твердых растворов $\text{AlSb} + \text{InSb}$ исследованы на поликристаллах с концентрацией носителей 10^{17} см^{-3} . Подвижность электронов сильно падает при добавлении сравнительно небольших количеств AlSb к антимониду индия.

Система $\text{GaSb} - \text{InSb}$. Диаграмма состояния системы отвечает первому типу по Розебуму. Рентгенографическое исследование сплавов также подтверждает образование неограниченных твердых растворов. Методами зонного выравнивания и направленной кристаллизации можно получать однородные крупные кристаллы твердых растворов $\text{GaSb} + \text{InSb}$, пригодные для электрических измерений.

Ширина запрещенной зоны и подвижность электронов меняются почти линейно с изменением состава раствора. Твердый раствор состава 1 : 1 имеет подвижность электронов $30\,000 \text{ см}^2/\text{в.сек}$. Кривая подвижности дырок при комнатной температуре проходит через слабо выраженный минимум. Эффективные массы носителей тока для твердых растворов принимают промежуточные значения между эффективными массами исходных антимонидов.

Помимо рассмотренных систем непрерывные твердые растворы образуются в системах $\text{AlAs} - \text{InAs}$ и $\text{GaP} - \text{InP}$. Во всех этих системах одноименными являются атомы V , а потому в решетке твердого раствора происходит взаимозамещение атомов A^{III} . По аналогии с солевыми системами эти твердые растворы могут быть условно названы системами с катионным замещением.

Система $\text{InP} - \text{InAs}$. На рис. 118 приведены проекции полной $P-T$ - x -диаграммы системы из арсенида и фосфида ин-

дия на плоскости $T-x$, $P-T$ и $P-x$. Образование непрерывных твердых растворов в системе $\text{InP} - \text{InAs}$ подтверждают и рентгеноспектральные исследования. Общее (суммарное) давление летучих компонентов — мышьяка и фосфора — в точках трехфазного равновесия измерено кварцевым мембранным нуль-манометром. Если учесть, что давление пара мышьяка в системе не превышает $0,4 \text{ атм}$ (а точность измерения около 1 атм), полученные величины давления в системе относятся к парциальному давлению пара фосфора.

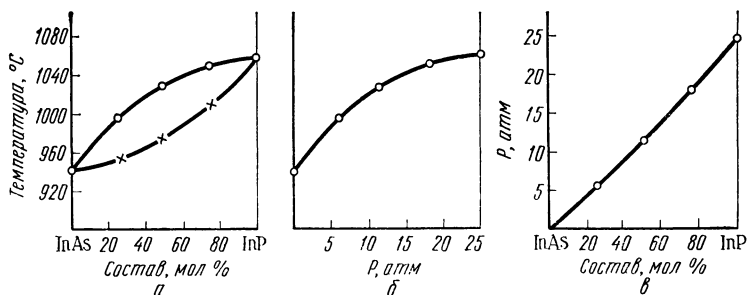


Рис. 118. Проекция $P-T-x$ -диаграммы системы $\text{InAs}-\text{InP}$ на плоскости $T-x$ (а), $P-T$ (б) и $P-x$ (в)

Твердые растворы $\text{InP} + \text{InAs}$ получают по методике двухтемпературного синтеза. Несмотря на небольшое расстояние между кривыми ликвидуса и солидуса, образцы твердых растворов после синтеза характеризуются заметной ликвацией. Зонное выравнивание ликвидирует ликвацию.

Ширина запрещенной зоны в твердых растворах $\text{InP} + \text{InAs}$ растет пропорционально с увеличением содержания фосфида индия. Подвижности электронов и дырок монотонно убывают от InAs к InP , а эффективные массы, наоборот, возрастают. Теплопроводность проходит через минимум.

Система $\text{InAs}-\text{InSb}$. Эта система по трудности достижения равновесия аналогична системе $\text{AlSb}-\text{InSb}$. По истечении трех месяцев отжига при 525°C сплавы еще остаются двухфазными. Только длительный отжиг при температурах выше неравновесной кривой солидуса приводит к полной гомогенизации сплавов. Эффективным является также зонное выравнивание. Электрические свойства системы пока не изучены.

Система $\text{GaP} - \text{GaAs}$. Синтез сплавов этой системы осуществляется легче других систем из $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Эта система подобна системе $\text{InP} - \text{InAs}$. Тем не менее при кристаллизации из расплавов всегда образуются неравновесные твердые растворы $\text{GaP} + \text{GaAs}$, требующие последующей гомогенизации.

Ширина запрещенной зоны твердых растворов $\text{GaP} + \text{GaAs}$ меняется не пропорционально с составом, а аналогично характеру из-

менения ΔE в системе Ge — Si. При небольшом добавлении фосфида галлия ширина запрещенной зоны сильно возрастает. Такой характер изменения ΔE объясняется различием в структуре энергетических зон фосфида и арсенида галлия. Предполагают, что твердые растворы GaAs + GaP должны иметь некоторые технологические преимущества по сравнению с Ge + Si при изготовлении приборов с изменяющейся шириной запрещенной зоны.

§ 8. Непрерывные твердые растворы соединений $A^{II}B^{VI}$. Диаграммы состояния этих систем в большинстве случаев не исследованы. Существование неограниченного ряда твердых растворов в этих системах, как правило, установлено рентгенографически и микроструктурно. В табл. 17 приведены системы $A^{II}B^{VI} - A^{II}B^{VI}$, в которых образуются непрерывные твердые растворы замещения. Особый интерес представляет система CdS + HgS, в которой наблюдаются непрерывные твердые растворы с переходом структуры вюртцита в структуру сфалерита в области 43—60 мол. % HgS. Этот факт еще раз свидетельствует о непрерывном взаимном превращении тетраэдрических структур сфалерита и вюртцита через политипные формы. Именно в интервале концентраций 43—60 мол. % HgS должны наблюдаться политипные формы твердых растворов CdS + HgS.

ТАБЛИЦА 17

Системы $A^{II}B^{VI} - A^{II}B^{VI}$ с образованием непрерывных твердых растворов

| Системы | Характер взаимодействия |
|-----------|---|
| ZnS—CdS | Непрерывные твердые растворы со структурой вюртцита |
| CdS—CdSe | То же |
| ZnS—HgS | Непрерывные твердые растворы со структурой сфалерита |
| ZnS—ZnSe | То же |
| HgS—HgSe | » » |
| HgS—HgTe | » » |
| ZnSe—HgSe | » » |
| ZnSe—ZnTe | » » |
| HgSe—HgTe | » » |
| ZnTe—CdTe | » » |
| ZnTe—HgTe | » » |
| CdTe—HgTe | » » |
| CdS—HgS | Непрерывные твердые растворы с переходом сфалерита в вюртцит в области 43—60 мол. % HgS |

Методы получения твердых растворов между халькогенидами $A^{II}B^{VI}$ те же, что и для исходных соединений. Гомогенизация твердых растворов $A^{II}B^{VI} + A^{II}B^{VI}$ протекает легче, чем $A^{III}B^V + A^{III}B^V$. Обусловлено это большей ионностью соединений $A^{II}B^{VI}$ по сравнению с $A^{III}B^V$. Это подтверждается и тем, что системы с участием теллури-

дов гомогенизируются труднее, так как химическая связь в $A^{II}Te$ менее полярна по сравнению с $A^{II}S$ и $A^{II}Se$. Однако и для них оказываются эффективными простой диффузионный отжиг, зонное выравнивание и другие методы.

Как и в ранее рассмотренных системах, при однотипности зонной структуры компонентов ширина запрещенной зоны системы меняется линейно с составом. Так, линейно меняется ширина запретной зоны в системе $ZnTe - CdTe$, а также в системе $ZnS - ZnSe$. Почти ли-

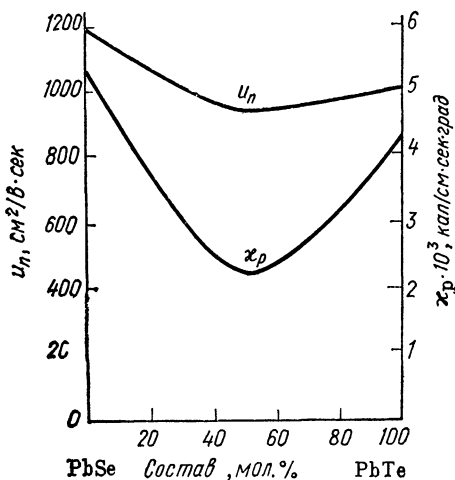


Рис. 119. Зависимость решеточной теплопроводности и подвижности электронов в системе $PbSe - PbTe$ от состава

нейная зависимость между ΔE и составом твердых растворов наблюдается в системе $CdS - CdSe$. Но в некоторых системах кривая изменения ширины запрещенной зоны сильно отклоняется от аддитивной прямой, давая пологие минимумы, например в системе $ZnSe - ZnTe$.

§ 9. Другие системы с полным изовалентным замещением. Другие системы с непрерывным изовалентным замещением подтверждают специфику образования твердых растворов в полупроводниковых системах. В системе $Mg_2Ge - Mg_2Sn$ линейно изменяется ширина запрещенной зоны в зависимости от изменения состава раствора. Поэтому можно утвер-

ждать об идентичности зонной структуры станида и германида магния.

$PbSe$ и $PbTe$ образуют неограниченные твердые растворы с минимумом (третий тип Розебума). Данные термического анализа подтверждаются исследованием микроструктуры и рентгенографией. Постоянная решетки растет приблизительно пропорционально увеличению содержания $PbTe$ в растворе. На рис. 119 показаны кривые изменения подвижности электронов и решеточной теплопроводности в системе $PbSe - PbTe$. Обе кривые являются типическими для образования непрерывных твердых растворов между полупроводниками. Изотерма подвижности свидетельствует о том, что решетка твердых растворов менее стабильна и содержит больше дефектов — центров рассеяния носителей тока. Такое же положение наблюдается и в системе $Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3$.

В системе $ZnSb - CdSb$, свойства которой подробно исследованы на поли- и монокристаллах, на состав 1 : 1 приходится максимум подвижности дырок. Максимум подвижности можно объяснить возникновением сверхструктуры, но прецизионный рентгеноструктур-

ный анализ не подтверждает этого. Если происходит упорядочение статистических твердых растворов с возникновением сверхструктуры, подобно образованию соединений Курнакова в металлических системах, на кривой изменения подвижности наблюдается сингулярный максимум. Примером может служить система $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$, которая образует непрерывные твердые растворы. На рис. 120 показано изменение подвижности дырок в этой системе в зависимости от состава. Сингулярные максимумы отвечают упорядоченным сплавам составов $2\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{Sb}_2\text{Te}_3$. Подвижность носителей тока чувствительна не только к нарушениям решетки и примесям, но и к химическим превращениям в твердом состоянии.

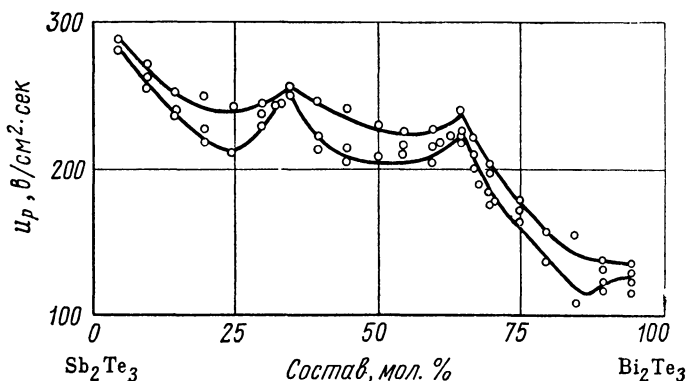


Рис. 120. Зависимость подвижности дырок от состава системы $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$

Рассмотрим систему $\text{SnTe} - \text{PbTe}$, диаграмма состояния которой представлена на рис 121. Здесь представлена кривая изменения микротвердости H_μ , типичная для неограниченного ряда твердых растворов. Постоянная решетки растет пропорционально увеличению концентрации теллурида свинца в твердом растворе.

Система из теллуридов олова и свинца интересна тем, что электропроводность и термо-э. д. с. изучались в зависимости от типа проводимости исходных бинарных соединений. На рис. 122 представлены кривые электропроводности и термо-э. д. с. твердых растворов, приготовленных из образцов SnTe и PbTe с дырочным типом проводимости. Резкое уменьшение термо- э. д. с. PbTe с прибавлением теллурида олова связано с ростом концентрации дырок в твердых растворах $\text{PbTe} + \text{SnTe}$. Однако электропроводность меняется плавно в результате уменьшения подвижности дырок в этих твердых растворах. К тому же подвижность дырок падает быстрее, чем суммарный рост их концентрации, а поэтому изотерма электропроводности обращена небольшой выпуклостью к оси абсцисс.

Изменения термо-э. д. с. и электропроводности твердых растворов $\text{SnTe} + \text{PbTe}$, приготовленных из образцов SnTe и PbTe с различным типом проводимости, приведены на рис. 123 и 124. Изо-

терма электропроводности проходит через слабый минимум вблизи ординаты с чистым теллуридом свинца. Это — результат уменьшения подвижности и концентрации носителей тока благодаря взаимодействию носителей разного знака. Термо-э. д. с. меняется сложным образом: прибавление второго компонента увеличивает абсолютные значения термо-э. д. с. твердых растворов, положительных для растворов на основе SnTe и отрицательных — на основе PbTe. Затем

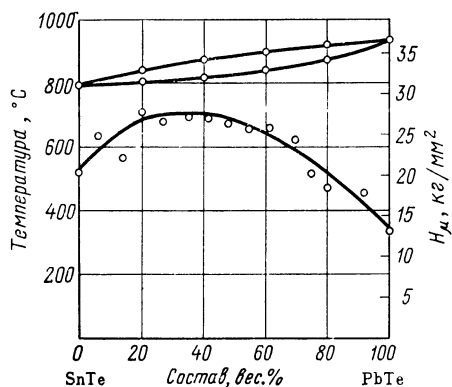


Рис. 121. Диаграмма состояния и изменение микротвердости системы SnTe—PbTe

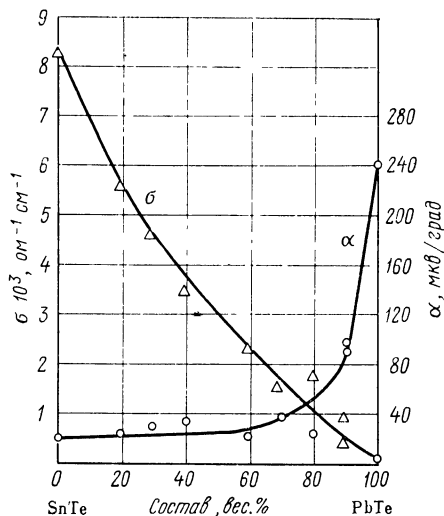


Рис. 122. Электропроводность и термо-э.д.с. твердых растворов PbTe + SnTe, приготовленных из образцов SnTe и PbTe с одинаковым типом проводимости

абсолютные значения термо-э. д. с. проходят через максимумы перед изменением типа проводимости твердого раствора. Такое изменение термо-э. д. с. объясняется взаимодействием электронов и дырок и уменьшением общей концентрации носителей тока. При этом абсолютные значения термо-э. д. с. возрастают.

Интерес представляет структура сплавов системы SnTe — GeTe. В системе образуются непрерывные твердые растворы с минимумом. Кривые изменения удельной проводимости и микротвердости подтверждают существование непрерывных твердых растворов: изотерма электропроводности проходит через минимум, а микротвердости — через максимум.

Исследование сплавов системы SnTe — GeTe проводилось на закаленных до комнатной температуры образцах. Рентгенографически было показано, что при закалке гранцентрированная кубическая решетка высокотемпературной модификации GeTe не сохраняется. Таким образом, в системе SnTe — GeTe наблюдается непрерыв-

ный переход ромбической решетки низкотемпературной модификации GeTe в гранецентрированную кубическую SnTe.

В настоящее время еще недостаточно экспериментального материала по исследованию свойств систем из полупроводниковых веществ. Но имеющиеся опытные данные по системам с полным изovalентным замещением подтверждают основную идею основателя физико-химического анализа Н. С. Курнакова о том, что при образовании неограниченных твердых растворов происходит непрерывное

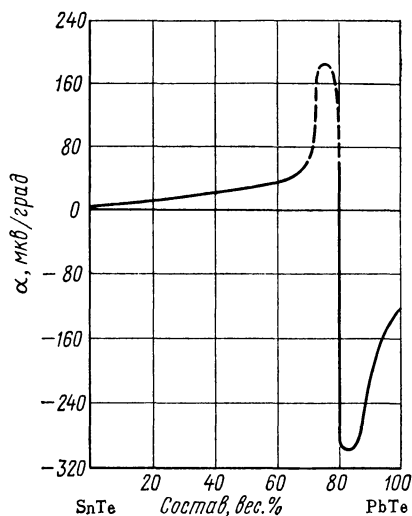


Рис. 123. Термо-э.д.с. твердых растворов, приготовленных из образцов SnTe и PbTe с разным типом проводимости

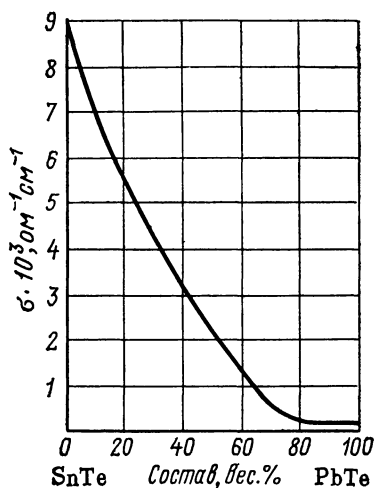


Рис. 124. Электропроводность твердых растворов, приготовленных из образцов SnTe и PbTe с разным типом проводимости

изменение всех физических свойств. Прежде всего изменение электропроводности и микротвердости от состава в полупроводниковых системах также подчиняется законам Курнакова: изотерма удельной проводимости проходит через минимум, а изотермы микротвердости — через максимум.

Кроме того, установлены следующие закономерности при изучении полупроводниковых систем с образованием непрерывных твердых растворов:

1. Ширина запрещенной зоны меняется аддитивно с изменением состава твердых растворов при идентичности зонной структуры компонентов. При разной зонной структуре компонентов могут быть как положительные, так и отрицательные отклонения от аддитивной прямой.

2. Изотермы подвижности носителей тока проходят через минимумы. Переход статистических твердых растворов в упорядоченные сопровождается ростом подвижности.

3. Теплопроводность твердых растворов по сравнению с теплопроводностью исходных веществ сильно уменьшается и при равном соотношении компонентов обычно характеризуется минимальным значением.

§ 10. Полное гетеровалентное замещение. Н. А. Горюнова с со-трудниками рентгенографически установила полное гетеровалентное замещение (взаимозамещение атомов различной валентности) в системе $\text{ZnSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$. Диаграмма состояния и электрические свойства этой системы не изучены. Были получены и исследованы твердые растворы, образованные по принципу гетеровалентного замещения между соединениями $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$.

Система $\text{GaAs} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$. Образцы твердых растворов, синтезированные сплавлением исходных элементов в откачанных кварцевых ампулах, обладают дендритным строением. Гомогенизирующий отжиг проводится при 650°C в течение 1000—1200 ч. При этом растворы, по составу близкие к селениду галлия, гомогенизируются быстрее, чем другие сплавы. Это объясняется большей ионностью Ga_2Se_3 .

При добавлении селенида галлия к GaAs электропроводность твердых растворов вначале возрастает, а затем уменьшается до значения, соответствующего Ga_2Se_3 . Рост удельной проводимости в области очень малых концентраций можно приписать появлению дополнительных донорных примесей в решетке GaAs в виде атомов селена. Дальнейшее уменьшение электропроводности обусловлено меньшим содержанием в растворе арсенида галлия.

Были определены значения термической ширины запретной зоны из кривых температурного хода проводимости и постоянной Холла. Эти величины, относящиеся к повышенным температурам (собственная проводимость), хорошо совпадают между собой.

Система $\text{InAs} - \text{In}_2\text{Te}_3$. Сплавы этой системы получают в кварцевых стаканчиках, помещенных в кварцевые ампулы, заполненные чистым аргоном. Образцы необходимо подвергнуть диффузионному отжигу при 600°C в течение различного времени в зависимости от состава.

Система образует непрерывный ряд твердых растворов (первый тип Розебума). Постоянные решетки меняются с составом приблизительно линейно. Кривая микротвердости имеет максимум при содержании в растворе 25 мол. % теллурида индия.

Как и в системе $\text{GaAs} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$, удельная электропроводность сильно возрастает при малых добавках In_2Te_3 к арсениду индия, а затем плавно уменьшается. Ширина запрещенной зоны в зависимости от состава меняется приблизительно линейно, а подвижность электронов при комнатной температуре резко падает от содержания In_2Te_3 . Все составы твердых растворов обладают n -проводимостью.

Из других систем с полным гетеровалентным замещением укажем на систему $\text{ZnTe} - \text{In}_2\text{Te}_3$. Эта система, подобно системе $\text{ZnSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$, образована между полупроводниковыми соединениями $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$. Кроме того, если рассмотренные системы $\text{GaAs} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ и $\text{InAs} -$

In_2Te_3 являются системами с гетеровалентными анионами, то система $\text{ZnTe} - \text{In}_2\text{Te}_3$ представляет собой пример с гетеровалентным катионом.

Сплавы системы $\text{ZnTe} - \text{In}_2\text{Te}_3$ получают сплавлением исходных соединений в запаянных кварцевых ампулах. Гомогенизация проводится отжигом при 665°C в течение недели. Результаты рентгенографического анализа показали наличие в системе $\text{ZnTe} - \text{In}_2\text{Te}_3$ неограниченного ряда твердых растворов. В области концентраций 60—90 мол. % In_2Te_3 наблюдается упорядочение твердых растворов со структурой халькопирита. Электрические свойства системы не исследовались.

§ 11. Новый тип полного гетеровалентного замещения. В 1955 г. Горюнова предсказала существование непрерывных твердых растворов в системе $\text{ZnSe} - \text{GaAs}$, что впоследствии было подтверждено экспериментально. Это предположение основывалось на том, что ZnSe и GaAs каждый порознь дают неограниченные твердые растворы с Ga_2Se_3 . Таким образом, система $\text{ZnSe} - \text{GaAs}$ — пример нового типа полного гетеровалентного замещения. Здесь и катионообразователи и анионообразователи различной валентности — представители разных групп Периодической системы. Общим для этих веществ является природа межатомных связей (тетраэдрические ковалентные связи) и как следствие этого — идентичность кристаллической структуры.

Были найдены и другие системы нового типа полного гетеровалентного замещения: $\text{AlSb} - \text{CdTe}$ и $\text{InAs} - \text{HgTe}$. Но физико-химические и электрические свойства систем с новым типом гетеровалентного замещения почти не исследованы. Между тем изучение подобных систем представляет научный и практический интерес, так как в них свойства должны меняться в очень широких пределах: от диэлектрика до полупроводника, например в системе $\text{ZnSe} - \text{GaAs}$.

Однако химическое взаимодействие в рассматриваемых системах с катион-анионным гетеровалентным замещением не должно носить характера обменной реакции. При обменном взаимодействии система уже перестает быть бинарной, а становится тройной взаимной. В качестве примера на рис. 125 приведена тройная взаимная система из четырех полупроводниковых веществ. Как видно из поверхности ликвидуса, система $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ выполняет роль стабильного сечения, а система $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ служит метастабильным сечением. Таким образом, с точки зрения физико-химического анализа истинная система с катион-анионным гетеровалентным замещением должна быть стабильным сечением соответствующей тройной взаимной необратимой системы.

§ 12. Другие системы с неограниченными твердыми растворами. Были обнаружены непрерывные твердые растворы между бинарными и тройными полупроводниковыми соединениями. Это системы: $\text{ZnS} - \text{CuGaS}_2$, $\text{InAs} - \text{ZnGeAs}_2$, $\text{CdTe} - \text{CuInTe}_2$, $\text{CdTe} - \text{AgInTe}_2$, $\text{HgTe} - \text{AgInTe}_2$, $\text{InAs} - \text{ZnSnAs}_2$, $\text{InAs} - \text{CdSnAs}_2$ и $\text{InSb} - \text{AgInTe}_2$. Электрические свойства их почти не исследованы, за исключением системы $\text{InAs} - \text{CdSnAs}_2$.

Система $\text{InAs} - \text{CdSnAs}_2$. Твердые растворы можно получить сплавлением исходных элементов в вакуированных кварцевых ампулах. Вибрационное перемешивание предупреждает возникновение микротрещин и пор, а также способствует гомогенизации сплавов. Система образует твердые растворы (первый тип Розебума) без экстремумов. Гомогенность твердых растворов подтвержда-

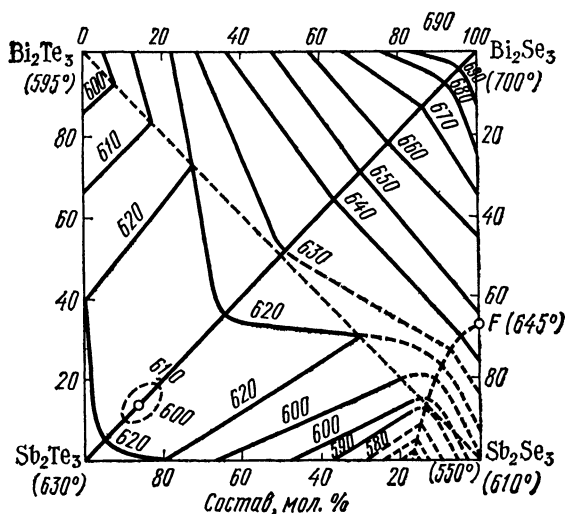


Рис. 125. Поверхность ликвидуса тройной взаимной системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3$

ется микроструктурным, рентгенографическим и термическим анализами, а также исследованием микротвердости. Кривая изменения микротвердости проходит через максимум.

Результаты электрических измерений твердых растворов также подтверждают их гомогенность. Кривые температурного хода удельной проводимости и постоянной Холла в интервале $77-280^\circ\text{C}$ не зависят от температуры. Это указывает на вырождение электронного газа в твердых растворах $\text{InAs} - \text{CdSnAs}_2$. Собственная проводимость наступает около 350°K и зависит от состава твердого раствора. Наблюдаемый в этой системе переход от сфалеритной структуры (InAs) к структуре халькопирита (CdSnAs_2) не влияет на электрические свойства. От чистого арсенида индия до 67 мол. % CdSnAs_2 твердые растворы обладают структурой сфалерита, а в остальном интервале концентраций — структурой халькопирита. Рентгенографически показано, что сфалеритная структура осуществляется статистическим распределением трех видов атомов (Cd , In , Sn) по позициям, соответствующим положениям катионообразователей. При больших концентрациях CdSnAs_2 в растворе наблюдается тетрагональное сжатие кристаллической решетки.

Изменение кристаллической структуры твердых растворов обнаружено и в системе $\text{ZnS} - \text{CuGaS}_2$. Здесь кубическая структура сфале-

рита сохраняется до 40 мол. % CuGaS_2 , после чего твердые растворы принимают тетрагональную структуру халькопирита.

Система $\text{InSb} - \text{AgInTe}_2$. Неравновесные твердые растворы образуются непосредственно при синтезе из элементов в откачанных кварцевых ампулах. Простой диффузионный отжиг ниже температуры плавления легкоплавкого компонента-соединения полностью делает раствор однофазным. Микротвердость проходит через максимум около 70 мол. % антимонида индия.

Диаграмма состояния системы относится к третьему типу по Розебуму (неограниченные твердые растворы с минимумом). В непрерывных твердых растворах с минимумом часто происходят превращения в твердом состоянии, в результате чего раствор распадается на компоненты ниже кривой солидуса. В системе $\text{InSb} - \text{AgInTe}_2$ обнаружена область распада твердых растворов в интервале концентраций от 33 до 66 мол. % второго компонента.

Система $\text{InSb} - \text{AgInTe}_2$ представляет собой пример, когда твердые растворы принудительно кристаллизуются под влиянием одного из компонентов, образуя единую структуру. Рентгенографически установлено, что после гомогенизации твердые растворы обладают структурой сфалерита. Структура халькопирита, характерная для AgInTe_2 , в твердых растворах не проявляется. Вблизи чистого соединения AgInTe_2 на рентгенограммах наблюдается размывание дебаевских линий, вызванное частичным упорядочением атомов серебра и индия, которое соответствует халькопиритной структуре. Но полного расщепления линий не происходит, что доказывает отсутствие структуры халькопирита в растворах даже с большим содержанием AgInTe_2 .

Итак, под воздействием InSb структура халькопирита, свойственная соединению AgInTe_2 , разупорядочивается, и в твердых растворах $\text{InSb} + \text{AgInTe}_2$ происходит принудительная кристаллизация всех составов в структуре сфалерита. Последняя осуществляется при статистическом распределении двух видов атомов (серебра и индия) по местам, отвечающим положениям катионообразователей, и двух других видов атомов (сурьмы и теллура) по местам анионообразователей.

Аналогичная принудительная кристаллизация в единой структуре сфалерита наблюдается также в системах $\text{CdTe} - \text{CuInTe}_2$ и $\text{InAs} - \text{ZnSnAs}_2$, в которых тройные соединения имеют структуру халькопирита, а бинарные — сфалерита.

Понятие о полупроводимости часто связывают с кристаллическим состоянием вещества. Закономерности полупроводниковых свойств, поведение носителей тока в строго периодическом поле кристалла изучены достаточно полно и эта область представляет вполне законченный раздел современной физики и химии твердых веществ. Зонная теория полупроводников не только достоверно трактует экспериментальные данные в этой области, но и надежно позволяет предвидеть возможные проявления полупроводимости у большого количества новых материалов.

Полупроводимость определяется преимущественно ковалентным характером взаимодействия между атомами. Однако, говоря о преимущественно ковалентной связи как определяющем факторе полупроводимости, необходимо учесть, что это взаимодействие может проявляться не только в кристаллах, но и в твердых телах, не обладающих правильной кристаллической структурой. В таких системах в ближнем порядке может сохраняться ковалентная межатомная связь, следовательно, и полупроводимость. Это же положение справедливо и для некоторых жидкостей. Поэтому к полупроводникам помимо кристаллических материалов с преимущественно ковалентной связью относят стекла и расплавы, не имеющие кристаллической структуры.

§ 1. Аморфное, стеклообразное и кристаллическое состояние вещества. Само понятие аморфности предполагает отсутствие какой бы ни было структуры как в дальнем, так и ближнем порядках, полное статистическое разупорядочение частиц. Такое положение осуществимо, если сила связи между частицами меньше энергии теплового возбуждения. Такого рода бесструктурное состояние можно приписать разреженным газам, в меньшей мере молекулярным жидкостям, которые кристаллизуются в виде молекулярных кристаллов со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между молекулами. С этой точки зрения ни один металл в термодинамически стабильном состоянии не может быть бесструктурным, поскольку в твердом, а тем более в жидком состоянии сохраняется металлическая связь, осуществляемая делокализованными электронами. Таким образом, аморфное состояние в данном понимании исключает полупроводимость.

Стеклообразное состояние можно считать промежуточным между жидким и кристаллическим. С жидкостью его сближает отсутствие дальнего порядка, неупорядоченное расположение атомов и атомных

групп, а многие механические свойства (например, вязкость, стремящаяся к бесконечности) позволяют считать стекло твердым телом. Однако в противоположность кристаллу стекло изотропно. К выяснению природы стеклообразного состояния и его особенностей можно подойти, исследуя характер изменения термодинамических величин при затвердевании расплавов.

Изменение энтальпии системы с температурой для нормально кристаллизующихся маловязких расплавов представлено кривой $ABCD$ (рис. 126). Ветвь AB отражает зависимость $H = f(T)$ для расплава, CD — кристаллического

тела, BC соответствует энтальпии кристаллизации. Ход зависимости $H = f(T)$ для процесса стеклообразования отражает кривая $ABEG$. Ее характерная особенность заключается в отсутствии изотермического скачка энтальпии при температуре кристаллизации T_s . Затвердевание протекает в некотором интервале температур $T_s - T_f$, в котором энтальпия плавно изменяется в соответствии с отрезком BE . По достижении температуры затвердевания стекла T_f наблюдается небольшой излом и ветвь EG отвечает изменению

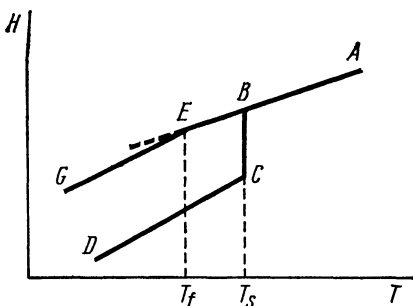


Рис. 126. Зависимость энтальпии для кристаллических и стеклообразных веществ от температуры

энтальпии при охлаждении стеклообразной фазы. Характерная для стеклообразных систем особенность, заключающаяся в наличии температурного интервала затвердевания, напоминает кристаллизацию твердых растворов из гомогенных расплавов. Это позволяет считать стекло твердым раствором различных стабильных и метастабильных модификаций вещества друг в друге.

При температуре плавления кристалла T_s энтальпия стекла превышает энтальпию кристалла на величину ΔH (теплоту кристаллизации) и в дальнейшем эта разница увеличивается, поскольку угол наклона $H = f(T)$ в жидкой фазе меньше, чем в твердой и стеклообразной (EG и DC расходящиеся прямые). Таким образом, стекло представляет собой метастабильную фазу, для которой не характерен минимум внутренней энергии. Это промежуточное стационарное состояние может сохраняться длительное время при незначительных изменениях внешних условий.

Возможность образования стекол в простых и сложных системах связана со спецификой их кристаллического состояния. Стеклообразное состояние свойственно веществам, которые в кристаллическом виде обладают гетеродесмической структурой. При плавлении такие тела образуют вязкие жидкости, что затрудняет их нормальную кристаллизацию. Гетеродесмические кристаллы можно рассматривать как вещества с соответствующими температурами плавления, при которых разрушаются различные по происхождению и энергетиче-

ке химические связи. Например, для селена экспериментально определяемая температура плавления соответствует разрушению ван-дер-ваальсовых связей между цепями, в которых осуществляется прочная ковалентная связь. В обычных условиях вторая точка плавления не проявляется и ковалентно-насыщенные молекулярные образования существуют даже в паре. Эти структурно-химические особенности селена и ему подобных веществ и определяют возможность образования стекол в неравновесных условиях.

§ 2. Критерии стеклообразования. Современные представления о структуре сложных неорганических стекол были развиты Гольдшмидтом. Согласно этим представлениям наблюдается некоторая корреляция между способностью к стеклообразованию и соотношением размеров катиона и аниона (например, в простых окислах типа A_mO_n). Если это соотношение находится в интервале 0,2—0,4, то для структуры окисла характерна тетраэдрическая ориентация атомов, которую Гольдшмидт и считал необходимым условием стеклообразования. Это эмпирическое правило позднее было уточнено Захариасеном. Он полагал, что при сохранении ближнего порядка, характерного для кристалла, взаимная ориентация тетраэдров друг относительно друга в некоторых пределах может варьироваться. При этом необходимо соблюдение следующих правил:

- 1) атом кислорода не может быть связан более чем с двумя атомами катионообразователя (мостиковый кислород);
- 2) координационное число катионообразователя должно быть равно 3 или 4;
- 3) кислородные полиэдры должны иметь общие вершины, но не ребра и грани;
- 4) три вершины полиэдра должны быть общими.

Эти геометрические представления в какой-то мере обобщали накопившийся экспериментальный материал, но не охватывали всего круга стеклообразователей (простые вещества, халькогениды) и не открывали путей предвидения новых веществ, склонных к стеклообразованию. Различие структур кристалла и стекла для соединений A_2O_3 приведено на рис. 127.

Современные представления об условиях стеклообразования должны базироваться на природе и характере химической связи. В соответствии со взглядами Смекала беспорядочное расположение атомов и атомных групп должно сохраниться при охлаждении жидкости, что и осуществляется, если связь носит промежуточный характер. Действительно, металлические жидкости формируют кристаллы с металлическими свойствами. Промежуточное стеклообразное состояние невозможно за счет постоянно действующей металлической связи, обеспечивающей ориентацию заряженных атомных остовов в «электронной жидкости». Так же трудно представить себе стеклообразное тело с преимущественно ионной связью. Даже ионная жидкость не является аморфной при температурах, близких к температурам плавления. При затвердевании вероятность образования упорядоченной структуры велика за счет взаимодействия заряженных частиц. С этой точки зрения металлическую и ионную связи можно отнести к раз-

ряду сильных электростатических взаимодействий, исключающих как возможность аморфного, так и стеклообразного состояний. Немаловажную роль в этом играет и отсутствие направленности и ионной, и металлической связей.

Таким образом, четко выделяется класс веществ, способных существовать в виде стекол. К их числу относятся простые и сложные вещества с преимущественно ковалентной связью, склонных к образованию в определенных термодинамических условиях насыщенных

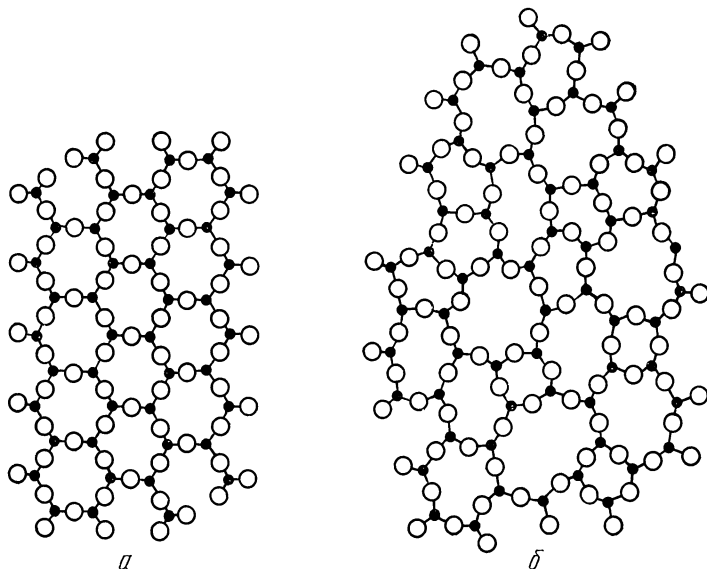


Рис. 127. Структура гипотетического соединения A_2O_3 :
 а — в кристаллическом состоянии; б — в стеклообразном состоянии

молекулярных ассоциатов. Так, в ряду $Ge - As - Se - Br$ в твердом состоянии доля гомеополярной составляющей связи увеличивается, а металлической падает. В этом же ряду возрастает склонность к образованию стабильных молекулярных ассоциатов. Однако у Ge ассоциаты Ge_2 известны только в парах, молекулы As_4 существуют в паре и, вероятно, в твердом желтом мышьяке. У селена хорошо выражена тенденция к образованию стабильных линейных и кольцевых ассоциатов, а бром в твердом состоянии образует молекулярную решетку с устойчивыми молекулами Br_2 в ее узлах. Стеклообразование нехарактерно для первого и последнего членов ряда, а стеклообразный селен достаточно стабилен.

Для уточнения условий стеклообразования рассмотрим и вертикальный ряд $O - S - Se - Te$. Здесь прослеживаются подобные же закономерности. Кислород неизвестен в стеклообразном состоянии вследствие значительной прочности молекул O_2 , которые при затвердевании и образуют молекулярную решетку. Теллур не образует стабильных стекол в виду малой его склонности к образованию ас-

социатов и значительной металличности. А средние члены ряда (пластическая сера, стеклообразный селен), обладающие во всех отношениях промежуточными свойствами, образуют стеклообразные фазы.

Отмеченные закономерности в основном характерны и для оценки склонности к стеклообразованию химических соединений и твердых растворов. На рис. 128 представлена область стеклообразования

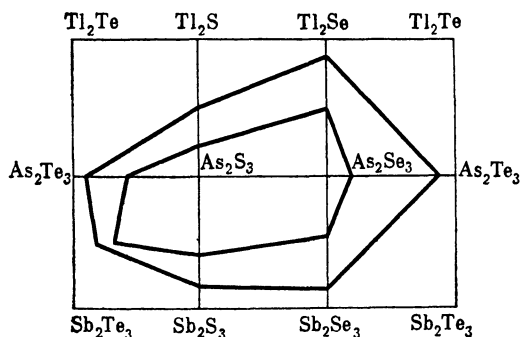


Рис. 128. Область стеклообразования в сплавах халькогенидов таллия, мышьяка, сурьмы

в сплавах халькогенидов таллия, мышьяка, сурьмы. Селенид и сульфид мышьяка, попадающие внутрь меньшего многоугольника, можно рассматривать как стеклообразователи. В состав обоих стеклообразователей входят стеклообразующие элементы — сера и селен.

§ 3. Неорганические стеклообразователи. Из простых веществ лишь немногие способны к стеклообразованию. К стеклообразующим элементам относятся сера, селен, теллур.

При 250° С и 7000 атм белый фосфор может быть получен в виде стекла. Мышьяк, полученный по реакции Марша термическим разложением арсина, стеклообразен.

Ряд сложных веществ, склонных в определенных условиях к образованию стекол, более широк. К их числу прежде всего относятся окислы SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 . Стеклообразующие свойства у них сохраняются при добавлении других окислов. Так, в системе SiO_2 — Na_2O вплоть до 47 мол. % Na_2O образуются стекла. Однако существует какая-то предельная концентрация, по достижении которой образование стекла не происходит.

Стеклообразование происходит в системах с участием халькогенов As — S, As — Se, P — Se, Ge — Se.

§ 4. Халькогенидные стекла. Вначале в тройной системе из халькогенидов Tl_2Se — Sb_2Se_3 — As_2Se_3 наблюдали переход вещества в стеклообразное состояние. Это послужило началом целой серии исследований в этом направлении, в результате чего установлено стеклообразование в многочисленных сплавах с участием халькогенидов мышьяка.

На рис. 128 приведены границы области стеклообразования для сплавов халькогенидов таллия, мышьяка и сурьмы. Наружный многоугольник ограничивает область стеклообразования при быстром охлаждении (закалке), а внутренний — при медленном охлаждении сплавов. Сульфид и селенид мышьяка, которые попадают внутрь меньшего многоугольника, можно рассматривать как полупроводниковые халькогенидные стеклообразователи. Исследовались сис-

темы с участием этих веществ с соответствующими сульфидами и селенидами некоторых элементов I—IV групп Периодической системы. Помимо халькогенидов таллия, сильно выраженной способностью к стеклообразованию обладают халькогениды германия и серебра.

Как и для других классов стеклообразных веществ, в системах с образованием халькогенидных стекол отсутствует температура плавления, а имеется лишь интервал размягчения. Этот интервал в зависимости от состава и природы халькогенидных стекол изменяется от 90 до 450° С. Микротвердость меняется в пределах 90 — 360 кг/мм². Стекла, состав которых лежит вдали от границ стеклообразования, в обычных условиях не растрескаются в течение многих лет и очень устойчивы к действию кислот и щелочей.

Электропроводность халькогенидных стекол в зависимости от их природы и состава может изменяться на 10—11 порядков. При этом чем тяжелее атомы, входящие в состав стекла, тем выше проводимость. Так, замена теллура на селен и серу превращает проводниковые стекла в диэлектрики. Хорошо проводящие стекла имеют удельную проводимость порядка 10⁻³ ом⁻¹·см⁻¹.

Температурная зависимость электропроводности халькогенидных стекол подчиняется известному для полупроводников экспоненциальному закону. На рис. 129 приведен температурный ход электропроводности для стекол различного химического состава. Для них характерно отсутствие области примесной проводимости. Халькогенидные стекла обладают значительной термо-э. д. с., а знак носителей тока отвечает дырочной проводимости.

Кроме того, для этих веществ характерен внутренний фотоэффект со спектральным распределением, зависящим от состава стекла. Проводимость и фотопроводимость претерпевают заметные изменения лишь при очень большом изменении концентрации по сравнению с кристаллическими полупроводниками. Посторонние примеси начинают влиять при больших их концентрациях. Это отличает стеклообразные полупроводники от других полупроводниковых веществ.

По совокупности свойств халькогенидные стекла с высокой проводимостью представляют собой типичные электронные полупроводники, в которых одновременно сочетаются характерные особенности полупроводников и стекол. От обычных стекол (на основе кремнезема) они отличаются прозрачностью в инфракрасной области, низкой

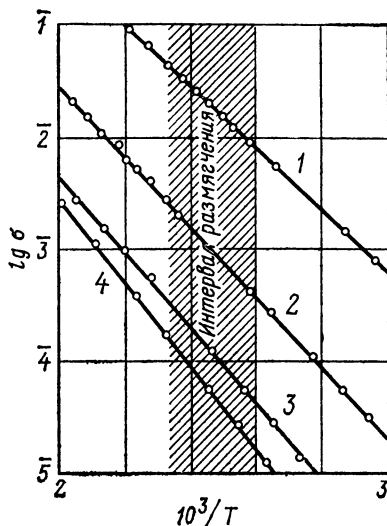


Рис. 129. Зависимость проводимости стекол от температуры:
1— $\text{Ti}_2\text{Se} \cdot \text{As}_2\text{SeTe}_2$; 2— $\text{Ti}_2\text{Se}_2 \cdot \text{As}_2\text{Se}_2\text{Te}$; 3— $\text{Ti}_2\text{Se}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{As}_2\text{Se}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{Se}_2$;
4 — $3\text{As}_2\text{Se}_2 \cdot \text{As}_2\text{Te}_2$.

температурой размягчения и природой проводимости. Халькогенидные стекла отличаются от кристаллических полупроводников малой чувствительностью электропроводности к примесям и ничтожной подвижностью носителей тока.

Интерес представляет поведение веществ вблизи области стеклообразования (см. рис. 128). Они легко получают в кристалличес-

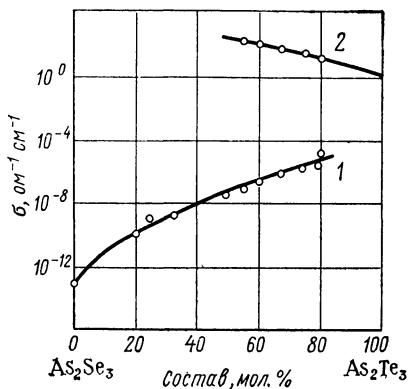


Рис. 130. Зависимость проводимости от состава для системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{—As}_2\text{Te}_3$
1 — стекло; 2 — кристалл

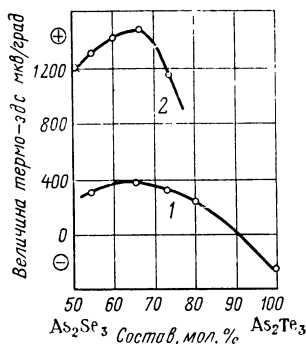


Рис. 131. Зависимость термо-э.д.с. от состава в системе $\text{As}_2\text{Se}_3\text{—As}_2\text{Te}_3$
— As_2Te_3 :
1 — кристалл; 2 — стекло

ком и стеклообразном состоянии изменением режима синтеза и термообработкой. В отличие от обычных стекол стеклообразные полупроводники хорошо кристаллизуются при нагревании вблизи температуры размягчения. При переходе вещества из стеклообразного состояния в кристаллическое резко изменяются электрические и другие свойства. На рис. 130 и 131 представлена зависимость электропроводности и термо-э. д. с. от состава системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{—As}_2\text{Te}_3$ для кристаллических и стеклообразных образцов. При исследовании этой системы было показано, что стеклообразная часть ее представляет собой непрерывный ряд твердых растворов замещения и не отличается от твердых растворов замещения кристаллических веществ.

Сильное изменение электропроводности и термо-э. д. с. (рис. 130 и 131) при переходе в кристаллическое состояние вряд ли обусловлено изменением ближнего порядка в структуре халькогенидного стекла. При переходе через интервал размягчения угловой коэффициент кривых и температурный ход проводимости халькогенидных стекол не изменяется (см. рис. 129). Кристаллизация халькогенидных стекол обычно происходит ниже температуры размягчения.

Поскольку при переходе из стеклообразного состояния в кристаллическое не происходит изменения структуры ближнего порядка, скачкообразные изменения электрических свойств можно объяснить различной ролью примесей в стеклах и кристаллах. Хорошо кристаллизующиеся сплавы из арсенида и теллурида мышьяка подвер-

гали зонной очистке и исследовали электрические свойства. Затем закалкой эти сплавы снова были превращены в стеклообразное состояние и измерены их электрические свойства. В табл. 18 приведены результаты определений удельной проводимости и знака носителей тока для сплава состава $As_2Se_3 \cdot 3As_2Te_3$.

ТАБЛИЦА 18

Влияние примесей на свойства стекла и кристалла

| Вещество | Свойства | | | |
|--|---|-----------|---------------------|-----------|
| | удельная проводимость, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ | | знак носителей тока | |
| | стекла | кристалла | стекла | кристалла |
| $As_2Se_3 \cdot 3As_2Te_3$ до очистки | $3 \cdot 10^{-6}$ | 50 | + | + |
| после очистки | $4 \cdot 10^{-6}$ | 0,2 | + | — |

При зонной очистке материала проводимость стекла практически не изменяется и тип проводимости остается дырочным. В то же время эта очистка уменьшает удельную проводимость материала в кристаллическом состоянии в 250 раз и изменяет тип проводимости с дырочного на электронный. Это доказывает то, что малые концентрации примесей, радикально меняющие свойства большинства кристаллических полупроводников, практически не влияют на электрические свойства полупроводниковых стекол.

Нехалькогенидные стекла (например, на основе $ZnAs_2$ и $CdAs_2$) по структуре и свойствам занимают промежуточное положение между кристаллическими полупроводниками и халькогенидными стеклами.

§ 5. Свойства оксидных стекол. Помимо рассмотренных халькогенидных, существуют еще оксидные полупроводниковые стекла. Это преимущественно тройные системы на основе $P_2O_5 + V_2O_5$ и окислов металлов разных групп Периодической системы. В этих стеклах пятиокись фосфора является стеклообразователем, а пятиокись ванадия обуславливает полупроводниковые свойства. Окислы металлов, называемые модификаторами, стабилизируют стеклообразное состояние и влияют на проводимость стекол.

Исследование стеклообразования в системах $P_2O_5 - V_2O_5 - MeO$ показывает, что максимальные области стеклообразования получаются, когда в качестве модификаторов участвуют окислы металлов I, II и V групп Периодической системы. При этом металлы главных подгрупп I и II групп расширяют область стеклообразования с увеличением порядкового номера металла. Для металлов побочных подгрупп наблюдается обратная закономерность: области стеклообразования уменьшаются с увеличением порядкового номера металла.

Оксидные стекла на основе пятиокисей фосфора и ванадия отличаются малой вязкостью, сильно выраженной склонностью к расстекловыванию, большой скоростью затвердевания и малой термо-

стойкостью. Легирование их окислами As_2O_3 , Sb_2O_3 и WO_3 уменьшает способность к кристаллизации и ведет к росту вязкости. Нижняя граница температурного интервала кристаллизации зависит от природы и концентрации окисла-модификатора и изменяется в пределах 200—500° С.

Оксидные стекла на основе пятиокисей фосфора и ванадия непрозрачны в видимой области спектра, но хорошо пропускают инфракрасное излучение с максимумом пропускания при длинах волн около 4 мк.

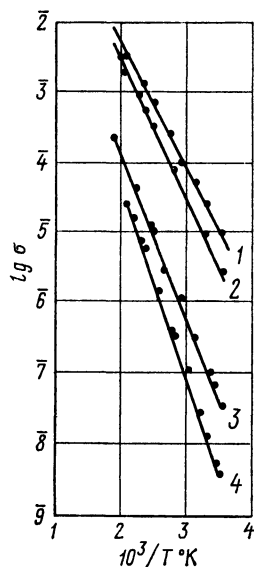


Рис. 132. Температурный ход удельной проводимости в системе $Pb_2O_5 - V_2O_5 - BaO$:

1 — 80 мол. % V_2O_5 и 10 мол. % BaO ; 2 — 62 мол. % V_2O_5 и 28 мол. % BaO ; 3 — 52 мол. % V_2O_5 и 28 мол. % BaO ; 4 — 32 мол. % V_2O_5 и 28 мол. % BaO

При комнатной температуре удельная проводимость оксидных стекол меняется в интервале от 10^{-4} до $10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность этих стекол сильно зависит от температуры и строго подчиняется экспоненциальному закону. На рис. 132 приведены кривые температурного хода электропроводности для оксидных стекол различного состава системы $P_2O_5 - V_2O_5 - BaO$. Прямые, выражающие зависимость $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в исследованном температурном интервале, не имеют излома, характерного для температурной зависимости кристаллических веществ. Для оксидных стекол, как и халькогенидных, на кривых температурного хода электропроводности не проявляется примесная проводимость.

Термическая ширина запрещенной зоны, полученная из кривых температурного хода проводимости, в оксидных стеклах на основе $P_2O_5 + V_2O_5$ составляет 0,65 — 1,2 эв. В обычных оксидных стеклах с ионной проводимостью на основе SiO_2 энергия активации колеблется в пределах 1,1—1,2 эв.

Максимальной электропроводностью обладают оксидные стекла с наибольшим содержанием пятиокиси ванадия. При уменьшении содержания V_2O_5 и увеличении концентрации окисла-модификатора

удельная проводимость падает по экспоненциальному закону:

$$\sigma = \sigma_{\text{исх}} e^{-\kappa' c_{\text{MeO}}}, \quad (\text{VIII.1})$$

где $\sigma_{\text{исх}}$ — удельная проводимость исходного состава; κ' — константа, зависящая от природы металла; c_{MeO} — концентрация окисла металла, введенного вместо пятиокиси ванадия. На рис. 133 приведена зависимость электропроводности систем $P_2O_5 - V_2O_5 - MeO$ от содержания MeO , введенного вместо пятиокиси ванадия (при постоянной концентрации P_2O_5). Эта зависимость подтверждается уравнением (VIII. 1).

Как видно на рис. 133, наибольшее понижение электропроводности вызывает замена V_2O_5 на окислы металлов II группы Периодической системы и наименьшее — при замене окислами металлов I группы. Более подробные исследования показывают, что окислы металлов главных подгрупп понижают проводимость оксидных стекол больше по сравнению с окислами элементов побочных подгрупп. При введении окислов металлов I и II главных подгрупп электропроводность падает тем больше, чем тяжелее металл.

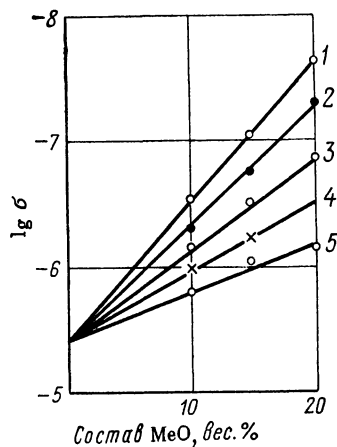


Рис. 133. Зависимость электропроводности от состава оксидных стекол:
1 — BaO; 2 — Fe_2O_3 ; 3 — CdO; 4 — Ag_2O ; 5 — Li_2O

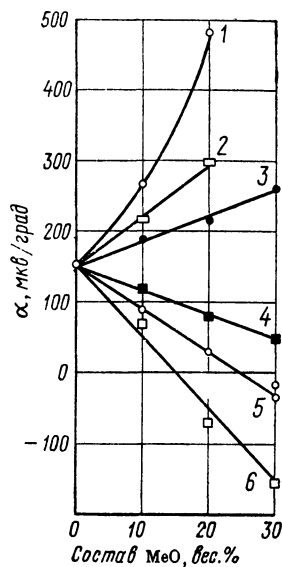


Рис. 134. Зависимость термо-э. д. с. оксидных стекол от содержания MeO (при постоянном содержании P_2O_5):
1 — Fe_2O_3 ; 2 — Li_2O ; 3 — ZnO; 4 — Ag_2O ; 5 — CuO; 6 — Sb_2O_3

На знак и величину термо-э. д. с. оксидных стекол сильно влияют химическая природа и количественный состав стекла и почти не влияет температура в интервале 20—200° С. Как это видно на рис. 134, при замене пятиоксида ванадия на окислы металлов (до 30%) термо-э. д. с. меняется почти линейно в сторону увеличения или в сторону уменьшения. В последнем случае падение термо-э. д. с. сначала приводит к нулю, а затем к увеличению его по абсолютной величине, но уже со знаком «—». Такой характер зависимости термо-э. д. с. в сочетании с уменьшением электропроводности при введении окислов металлов свидетельствует о смешанном электронно-дырочном механизме проводимости оксидных стекол. Изменение качественного и количественного состава стекол влияет на соотношение подвижностей электронов и дырок при отсутствии примесной проводимости.

Таким образом, в халькогенидных и оксидных полупроводниковых стеклах не наблюдается примесной проводимости, и, следовательно, их электрические характеристики не зависят от примесей. В этом заключается отличие стеклообразных полупроводников от кристаллических. В последних в качестве примесей функционируют и чужеродные атомы, и отклонения от стехиометрии, и различного рода дефекты решетки. Эти примеси создают дополнительные уровни с более низкой энергией активации в запрещенной зоне, в результате чего резко увеличивается электропроводность и изменяются другие свойства.

К стеклообразным полупроводникам неприменим механизм действия примесей, основанный на зонной теории. Стекля по природе своей лишены дальнего порядка, лежащего в основе зонной модели твердого состояния.

§ 6. Жидкие полупроводники. К настоящему времени промышленностью освоено производство большого количества моно-, поликристаллических и стеклообразных материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами. При этом широкое распространение получили методы выращивания кристаллов из растворов и расплавов. Необходимость совершенствования технологии производств полупроводниковых материалов и улучшения качества кристаллов настоятельно требует дальнейшего углубленного изучения их свойств в твердом и жидком состояниях и особенностей физико-химических процессов, сопровождающих кристаллизацию из раствора или расплава. Эти процессы достаточно сложны даже для элементарных полупроводников. Для многокомпонентных систем они к тому же осложняются химическим взаимодействием между компонентами в расплаве, в момент кристаллизации и в твердом состоянии. От характера и механизма этого взаимодействия зависит структурное совершенство кристалла, которое во многом определяет его свойства.

За последние годы появились сведения о возможности использования жидких полупроводников в качестве термоэлементов и переключателей. Это в свою очередь должно стимулировать исследования расплавленных материалов для выявления круга веществ, обладающих оптимальным для этой цели комплексом свойств.

Прежде всего необходимо выяснить влияние характера химической связи в твердой фазе на природу изменений, происходящих при переходе веществ из твердого состояния в жидкое и при дальнейшем нагреве расплава. Непосредственно к этому примыкает и вопрос о роли исходной структуры твердого тела в процессе формирования структуры ближнего порядка в жидкости. Определенный интерес представляет и выяснение взаимосвязи между характером диаграмм состав — свойство в жидком состоянии с топологией фазовых диаграмм.

Термодинамическая характеристика фазовых переходов. Плавление — фазовый переход первого рода. Переход осуществляется, если изменение изобарно-изотермического потенциала превращения $\Delta G = 0$. При этом

$$H_T - T\Delta S_T = 0,$$

а

$$\Delta H_T (\text{перехода}) = T\Delta S_T = T(S_L - S_S),$$

т. е. энтальпия ΔH_T изменяется скачком и положительна, так как энтропия жидкости в точке перехода S_L больше энтропии твердой фазы S_S при этой же температуре. При этом изобарно-изотермические потенциалы G_T для твердой и жидкой фаз представляют собой непрерывные монотонные функции температуры, имеющие общую точку при температуре перехода.

Ниже температуры перехода устойчива твердая фаза, изобарно-изотермический потенциал которой меньше, а выше точки перехода стабильна жидкая фаза. Равновесие фаз возможно при равенстве термодинамических потенциалов $G_L^T = G_S^T$ ($\Delta G_T = 0$), но при этом изменение энтальпии $\Delta H_T \neq 0$ вследствие неравенства энтропийных факторов — $S_L = \partial G_L / \partial T$ и — $S_S = \partial G_S / \partial T$.

Изменение энтропии при плавлении ΔS показывает степень перестройки структуры при переходе из твердого состояния в жидкое. Энтропия плавления определяет изменение степени упорядоченности в системе при плавлении, обусловленное изменениями структуры (в ближнем или дальнем порядках) и характера химической связи. Металлы, структуры которых претерпевают при плавлении незначительные изменения, характеризуются небольшими энтропиями плавления (~ 2 э. е). Полупроводники отличаются большими значениями ΔS (6—7 э. е), а полуметаллы (Sb, Bi и др.) занимают промежуточное положение. Данный подход для оценки изменений структуры при плавлении можно применить и к полупроводниковым соединениям. Однако при этом положение несколько осложняется рядом еще невыясненных закономерностей, определяемых сложностью состава, а также отсутствием надежных термодинамических данных.

Расплавы полупроводников. Необходимо различать понятия «жидкие полупроводники» и «расплавленные полупроводники». Первое из них предполагает, что расплав обладает полупроводниковыми свойствами ($ds/dT > 0$). Более общее понятие «расплавленные полупроводники» включает в себя помимо «жидких полупроводников» также расплавы тел, обладающих полупроводимостью в твердом состоянии. Однако расплавы последних по своей природе могут быть также и металлическими и ионными.

По характеру изменения электрических свойств переходы из твердого состояния в жидкое можно подразделить на два основных типа: полупроводник — полупроводник (п—п), полупроводник — металл (п — м). Реально существует и переход полупроводник — полупроводник — металл (п — п — м), являющийся промежуточным между двумя основными. При этом расплав приобретает металлические свойства не вблизи температуры плавления, а после некоторого перегрева. По первому типу плавятся как сами халькогены (S, Se), так и халькогениды — Bi_2S_3 , Cu_2S , CdTe и др. Кремний, германий и соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ после плавления превращаются в металлические расплавы.

В процессе плавления вещества более или менее заметно изменяется его структура, причем существенно нарушается дальний порядок. Однако из самого факта существования полупроводящих жид-

костей можно заключить, что условия образования свободных носителей тока определяются электронно-валентными отношениями в первой координационной сфере, т. е. числом и природой ближайших соседей и их взаимным расположением. С этой точки зрения сохранение полупроводимости при плавлении свидетельствует о несущественных изменениях в характере взаимодействия атомов. Переход в металлоподобное состояние обусловлен разрушением системы жестких ковалентных связей и перестройкой первой координационной сферы в сторону ее уплотнения, увеличения координационного числа. Этому способствуют свободные электроны, покинувшие свои атомные остовы в процессе разрушения ковалентных связей.

Методы исследования свойств расплавов. В качестве физико-химических свойств для изучения процессов плавления и расплавов используются электропроводность, магнитная восприимчивость, термо-э. д. с., плотность и вязкость. Все перечисленные свойства структурно чувствительны, т. е. зависят от характера химической связи и типа структуры в твердом и жидком состояниях.

Электропроводность пропорциональна произведению концентрации носителей тока на их подвижность. Изменение структуры при плавлении существенно сказывается на этих параметрах. В частности, плавление металлических тел сопровождается относительно небольшим скачком электропроводности, что связано с незначительными структурными изменениями при этом превращении. Абсолютная величина и знак этого скачка для металлов различны. Для типичных металлов характерно уменьшение электропроводности, для полуметаллов — ее рост при плавлении.

Уменьшение электропроводности обусловлено снижением подвижности носителей при постоянстве концентрации носителей тока. Для полуметаллов характерно заметное участие ковалентной связи (наряду с металлической) при формировании кристалла. Плавление разрушает ковалентные связи и увеличивает степень делокализации электронов. При этом рост концентрации носителей тока превалирует над уменьшением подвижности, в результате чего электропроводность увеличивается.

Электропроводность твердых тел со значительной долей ионной связи мало зависит от температуры. При температуре плавления происходит небольшое увеличение проводимости за счет роста подвижности ионов при переходе в жидкое состояние. Электропроводность ионных расплавов также мало зависит от температуры.

Наиболее удобным способом исследования температурной зависимости электропроводности веществ вблизи температуры плавления, в процессе плавления и в расплавах является безэлектродный метод. Применение этого метода позволяет избежать трудностей в подборе контактов. Кроме того, упрощается герметизация образцов, что особенно важно при работе с материалами, обладающими значительным давлением диссоциации. Сущность метода заключается в измерении угла закручивания нити подвеса исследуемого образца во вращающемся магнитном поле. При этом точность отсчета может быть легко увеличена с использованием зеркально-лучевой системы.

В отдельных случаях, когда электропроводность материала невелика, а следовательно, малы углы закручивания (что увеличивает относительную ошибку измерения), используют обычную контактно-компенсационную методику измерения электропроводности.

Температурная зависимость термо-э. д. с. (так же, как и проводимости) характеризует особенности структуры вещества и ее изменение при фазовых переходах. Поэтому метод термо-э. д. с. в комбинации с измерениями электропроводности позволяет уточнить сущность электронных процессов, сопровождающих плавление. Ход изменения термо-э. д. с. с температурой обратен изменению проводимости. Но зачастую он усложнен вторичными термокинетическими процессами электронно-дырочного взаимодействия и не всегда однозначно может быть истолкован. Методика измерения термо-э. д. с. в процессе плавления и в расплавах во многом аналогична используемой обычно для исследования твердых тел.

Изменение характера химического взаимодействия между атомами при твердофазных превращениях, плавлении и в расплавах отражается на плотности вещества. Регистрируя эти изменения с температурой, можно получить сведения о характере перестройки структуры.

Резкое изменение химической связи приводит к изменению структуры как дальнего, так и ближнего порядков. На диаграммах плотность — температура это изменение отражается скачком. В частности, делокализация электронов разрушенных ковалентных связей при плавлении способствует уплотнению структурных составляющих и увеличению координационного числа. Если в ходе фазового превращения характер взаимодействия остается в основном неизменным, что наблюдается, например, при плавлении веществ, склонных к образованию молекулярных структур или ионных кристаллов, то резкий скачок плотности не наблюдается. Рентгенографическое определение плотности при высоких температурах технически сложно, поэтому для измерения ее используют гидростатическое взвешивание и пикнометрический метод.

Изменение характера электронно-валентных отношений в твердой фазе, при плавлении и в расплавах может быть зафиксировано измерениями магнитной восприимчивости. Сущность методики заключается во взвешивании образца в переменном магнитном поле и вне его. Рост концентрации свободных электронов, например, при переходе в металлическое состояние, влечет за собой резкое уменьшение суммарной магнитной восприимчивости за счет увеличения спинового парамагнетизма. Уменьшение суммарной магнитной восприимчивости наблюдается и при плавлении материалов, остающихся полупроводниками в расплавах (например, ZnTe).

Свойства расплавов можно изучить, исследуя их вязкость. Вязкость зависит от характера межатомного взаимодействия. Идеальные жидкости со статическим распределением частиц и однородным слабым взаимодействием составляющих ее атомов обладают небольшой вязкостью. Усиление межатомного взаимодействия, в результате которого образуются относительно устойчивые гомо- и гетероассоциаты (молекулы), сказывается в увеличении вязкости. В част-

ности, вблизи температуры плавления, когда склонность к ассоциации исключительно ярко выражена, вязкость достигает критической величины, выше которой наступает затвердевание. Характер температурной зависимости вязкости расплавов для веществ, плавящихся по одному из типов п—п, п—м и п—п—м, существенно различается.

Таким образом, исследование вида зависимостей температура—свойство позволяет судить о характере структурных изменений, происходящих с веществом в твердой фазе, при плавлении и в расплавленном состоянии.

Закономерности изменения физико-химических свойств простых и сложных веществ при плавлении. Характер изменения физико-химических и электрофизических свойств простых и сложных веществ при плавлении обнаруживает четко выраженную зависимость от типа межатомного взаимодействия, т. е. от природы химической связи.

Например, в ряду Na — Mg — Al — Si — P — S — Cl наблюдается переход от металлической межатомной связи к ковалентной. При этом у первых трех членов металлическая составляющая связи преобладает, она же и определяет структуру кристаллов (плотные упаковки). По мере увеличения ковалентности резко возрастает степень гетеродесмичности структуры кристаллов. Тенденция к образованию насыщенных молекулярных ассоциатов достаточно хорошо выражена у некоторых модификаций фосфора и серы, а у твердых галогенов эта склонность достигает максимума вплоть до образования молекулярного кристалла.

В полном соответствии с изменениями характера межатомного взаимодействия и типа кристаллической структуры находится и вид зависимости температура — свойство. Типично металлические кристаллы при плавлении образуют металлическую жидкость. Электрофизические свойства меняются мало, поскольку металлическая связь сохраняется, вязкость и плотность при этом уменьшаются скачком. Молекулярные кристаллы галогенов при плавлении также образуют жидкость, по электрофизическим свойствам незначительно отличающуюся от твердой фазы, а плотность и вязкость также меняются скачком. При этом плавление сопровождается разрывом слабых вандер-ваальсовых связей между насыщенными молекулярными ассоциатами, которые существовали в твердой фазе. Во многом аналогичен и характер изменения свойств при плавлении фосфора и серы. При этом полупроводимость сохраняется и в жидкой фазе, поскольку плавление не сопровождается резким изменением типа межатомного взаимодействия.

Для гетеродесмичных структур резкое изменение свойств следует ожидать лишь по достижении температуры, соответствующей энергии разрыва ковалентных связей в молекулярных ассоциатах. Средний член рассматриваемого ряда кремний — типичный ковалентный кристалл с гомодесмичной структурой. При его плавлении вследствие резкого изменения характера межатомного взаимодействия (от ковалентного до металлического) свойства меняются скачкообразно.

Интересно проанализировать зависимость характера изменений электропроводности при плавлении в вертикальных рядах кремний — свинец, фосфор — висмут и кислород — теллур. Во всех трех рядах конкурируют ковалентное и металлическое взаимодействие атомов.

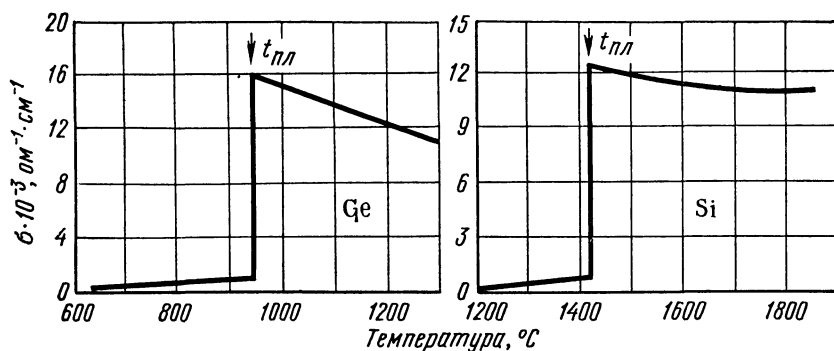


Рис. 135. Зависимость электропроводности от температуры для германия и кремния в твердом и жидком состояниях

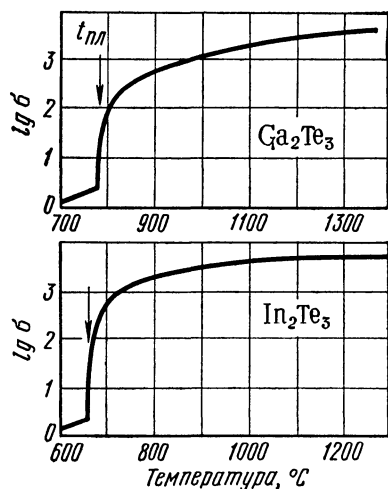


Рис. 136. Зависимость электропроводности соединений Ga_2Te_3 и In_2Te_3 в твердом и жидком состояниях от температуры

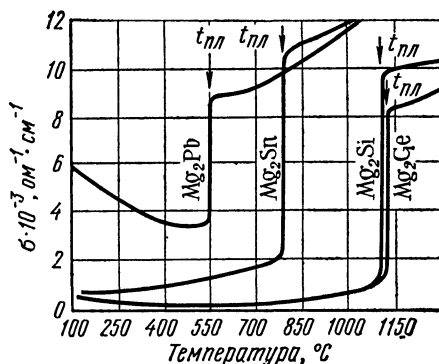


Рис. 137. Зависимость электропроводности соединений $\text{A}_2^{\text{II}}\text{BIV}$ в твердом и жидком состояниях от температуры

При этом подгруппа кремния отличается от подгруппы фосфора и халькогенов отсутствием склонности к образованию насыщенных молекулярных ассоциатов, вследствие чего эти элементы кристаллизуются, образуя гомодесмичные атомные структуры. Кремний и германий при плавлении становятся металлами. У олова переход полупроводник — металл наблюдается задолго до плавления ($\alpha\text{-Sn} \rightleftharpoons$

$\uparrow\downarrow$ -Sn, температура превращения 13°C) из-за разрушения ковалентных связей при тепловом возбуждении и делокализации валентных электронов. Во многом аналогичная картина наблюдается и в рядах фосфор — висмут и кислород — теллур. Однако здесь по мере увеличения доли металличности резко уменьшается способность к образованию молекулярных ассоциатов, в результате чего устойчивость гетеродесмичных структур падает. В соответствии с этим изменяется и вид зависимостей температура — свойство при плавлении.

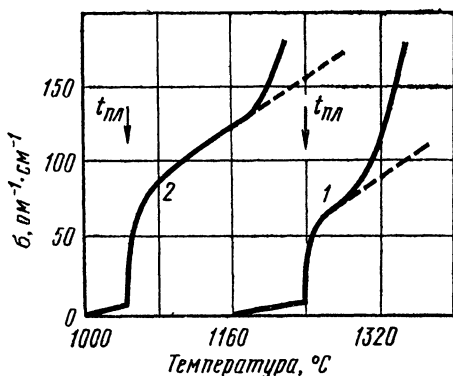


Рис. 138. Зависимость электропроводности теллуридов цинка (1) и кадмия (2) в твердом и жидком состояниях от температуры

Анализ экспериментального материала по исследованию температурной зависимости электропроводности твердых тел в процессе плавления и после него приводит к определенным закономерностям:

1. Плавление по типу полупроводник — металл происходит: а) при нагревании

гомеополярных кристаллов элементарных полупроводников германия и кремния (рис. 135); б) при нагревании гомодесмических ковалентных кристаллов $A^{III}B^V$.

2. Переход по типу полупроводник — полупроводник осуществляется: а) при плавлении алмазоподобных кристаллов $A_2^{III}B_3^{VI}$ со стехиометрическими вакансиями (рис. 136); б) при плавлении гетеродесмических соединений $A_2^V B_3^{VI}$ со структурой тетрадимита; в) при плавлении гомодесмических соединений $A_2^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ со структурой ионных кристаллов типа CaF_2 и NaCl (рис. 137); г) при плавлении полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$, обладающих заметной ионной долей химической связи (рис. 138).

В настоящее время некристаллические полупроводники представляют собой еще сравнительно мало изученную область и дальнейшие исследования в этом направлении, безусловно, позволят получить не только интересные в практическом отношении результаты, но и развить некоторые общие закономерности химии полупроводников.

§ 1. Способы травления. Травление — специальная обработка поверхности твердого тела с целью:

А. Очистки поверхности кристалла, придания ей необходимого рельефа, удаления поверхностного слоя после механической обработки. Травление применяется при изготовлении любых полупроводниковых приборов. Атомы примесей и загрязнений, находящиеся на поверхности, могут при процессе термообработки диффундировать в объем кристалла и незаметно и необратимо изменять его свойства. Кроме того, сами поверхностные загрязнения (окислы, металлические ионы, адсорбированные примеси, пары воды, дефекты структуры поверхностного слоя) оказывают огромное влияние на электрофизические свойства полупроводника.

Б. Подготовки поверхности для металлографического исследования. При этом в результате травления увеличивается оптический контраст между разнородными участками поверхности. Исследование результата травления под микроскопом (металлографический метод) дает возможность определить кристаллическую структуру слитка, фазовый состав его, степень однородности, выявить макро- и микродефекты, установить приблизительную ориентацию кристалла или зерен.

В зависимости от способа воздействия на поверхность различают несколько видов травления:

1. Химическое травление — основано на различии химической активности структурных составляющих или участков кристалла по отношению к химическим реагентам.

2. Электрохимическое травление — основано на неравномерном анодном растворении структурных составляющих или других неоднородностей кристалла.

3. Термическое травление — основано на избирательном испарении составных частей твердого тела в вакууме при повышенных температурах или в инертной атмосфере.

4. Цветное травление — основано на различной окисляемости фаз. Окисные пленки, образующиеся при травлении, различаются по толщине и придают фазам цветовой контраст.

5. Ионное травление — основано на удалении вещества с поверхности кристалла под действием ионной бомбардировки. При этом вытравливаются в первую очередь атомы с участков с нарушенными или ослабленными связями.

§ 2. Природа процессов травления. Травление полупроводников можно рассматривать как частный случай коррозии материалов. Поэтому для объяснения процессов травления используются положения теории коррозии. Теории, объясняющей с единой точки зрения разнообразные виды травления, до сих пор нет. Взгляды, которые объединяются под названием химической, электрохимической, молекулярно-кинетической и другой теорий обычно описывают или какую-то группу процессов, или рассматривают какие-то стороны процесса, абстрагируясь от других.

Так, например, в химической теории обсуждается природа процессов взаимодействия поверхности полупроводника с жидкими неэлектролитами или сухими газами в условиях, когда жидкость (влага) на поверхности не конденсируется. Травление сухими газами получило название газового травления.

Электрохимическая теория травления охватывает процессы взаимодействия полупроводников с электролитами в виде водных и неводных растворов или с безводными расплавами солей при повышенных температурах.

В молекулярно-кинетической теории изучается природа растворения полупроводников в травителе как чисто физический процесс движения ступенек и совсем не учитывается химическая сторона процесса. Областью применимости этой теории надо считать термическое травление. Описание же других видов травления с этой точки зрения является односторонним и потому не дает полного представления о природе происходящих процессов.

Согласно химической теории травление рассматривается как обычная гетерогенная реакция и потому весь процесс травления расчленяют на пять этапов: 1) диффузия реагента к поверхности; 2) адсорбция реагента; 3) поверхностная химическая реакция; 4) десорбция продуктов взаимодействия; 5) диффузия продуктов реакции от поверхности.

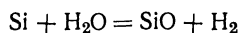
Так как каждый из реагентов травителя должен пройти эту последовательность, то кинетика всего процесса может быть очень сложной. Суммарный процесс определяется наиболее медленной (контролирующей) стадией. При умеренных температурах травление контролируется стадией химического взаимодействия, реже процессом диффузии. При высоких температурах кинетика травления, как правило, определяется скоростью диффузии.

При газовой коррозии контролирующей стадией является процесс диффузии. При этом 1) продукты коррозии нелетучи и поверхность полупроводника покрывается пленкой, которая в большей или меньшей степени изолирует поверхность от дальнейшего воздействия травителя; 2) продукты коррозии летучи и легко удаляются с поверхности.

Примером первого типа процессов может служить взаимодействие сухого кислорода с кремнием или металлами. На поверхности образуется нелетучий окисел. Дальнейшее взаимодействие может происходить лишь при условии диффузии реагентов через слой окисла. У кремния осуществляется диффузия кислорода через пленку, в результате

чего наблюдается преимущественный рост пленки окисла со стороны кремний — окисел, а не со стороны окисел — кислород. Встречная диффузия кремния не происходит. При окислении металлов, наоборот, наблюдается перемещение металлического иона или его вакансии и поэтому рост пленки происходит на границе окисел — среда.

Примером процессов второго типа может служить газовое травление кремния в токе сухого хлористого водорода, разбавленного водородом. Механизм процесса сложен, основная реакция сопровождается различными побочными процессами, а кинетика травления контролируется доставкой травителя к поверхности кремния. Образующиеся при реакции галогениды кремния летучи и легко уносятся газовым потоком. К этому же типу газового травления относится процесс травления кремния водяным паром:



При низких парциальных давлениях воды в токе инертного газа на поверхности кремния образуется летучая моноокись, которая увлечается газовым потоком. При этом контролирующая стадия — диффузия травителя.

Согласно молекулярно-кинетической теории травление рассматривается как чисто физический процесс. В теории используется представление о простейшей модели кристалла, где атомы являются кубиками, плотная упаковка которых позволяет получить как идеально гладкие грани, так и шероховатые. Оценивается средняя энергия связи частиц на поверхности различных граней и в разных положениях закрепления. Процесс растворения кристалла рассматривается исходя из принципа минимума свободной энергии как процесс создания и движения ступенек. В процессе растворения легче всего отрываются от поверхности наименее закрепленные частицы с наименьшей энергией связи, расположенные на ступеньке. Когда весь атомный ряд (ступенька) растворится, наступает пауза, пока не сорвется крайняя частица следующего ряда (ступеньки), после чего растворение идет вдоль этого ряда и т. д.

Для растворения кристаллов в окружающей среде создаются условия недонасыщения. При этом имеется известная вероятность возникновения зародышей растворения. Для идеально гладких поверхностей недонасыщения, необходимые для возникновения зародышей, весьма значительны. Реальные кристаллы растворяются легче. Их поверхности не имеют идеального рельефа. Зарождение зародыша растворения на грани здесь облегчено наличием готовых ступенек, дислокаций и других нарушений. После возникновения зародыша процесс растворения идет через послойное смывание моноатомных ступенек вдоль поверхности растворяющегося кристалла. Если в процессе растворения частицы равномерно удаляются с краев каждой ступени с одинаковой скоростью, то наклон поверхности сохраняется. Такое положение имеется в некоторых полирующих травителях, когда процесс образования и движения ступенек характеризуется низкими энергиями активации и весь процесс контролируется диффузией.

Если возникновение ступеней на плоскости затруднено или движение ступенек идет неравномерно, на поверхности образуются выступы, соответствующие медленно растворяющимся участкам. Здесь на первый план выступает химическое взаимодействие с травителем. С течением времени поверхность становится все более неоднородной. Такое явление наблюдается в селективных травителях.

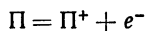
По электрохимической теории, как и в химической теории, травление рассматривается так же, как гетерогенная реакция, протекающая в несколько стадий. Третий этап — химическая реакция, по этой теории имеет электрохимическую природу. Воздействие растворов травителей на полупроводник может осуществляться или под действием электрического тока, или самопроизвольно. Эти процессы соответственно называются электрохимическим и химическим травлением.

Согласно электрохимической теории коррозии поверхность, покрытую раствором травителя, можно рассматривать как многоэлектродный гальванический элемент, состоящий из большого числа соединенных между собой микроскопических электродов — катодов и анодов.

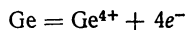
Участки поверхности с наибольшим числом нарушенных связей (границы зерен и блоков, границы включений посторонних фаз, бугры, пики на шлифованной поверхности), имеющие наиболее отрицательные значения электродного потенциала, играют роль анодов микроэлементов и растворяются в травителе. Участки с менее нарушенной структурой, имеющие более положительные электродные потенциалы, являются катодами. Катоды не разрушаются, они лишь передают электроны анода молекулам или ионам травителя.

На поверхности, подвергающейся травлению, осуществляются две противоположно направленные сопряженные реакции: анодная и катодная. Число электронов, образующихся при анодном процессе, равно числу электронов, потребленных при катодном процессе.

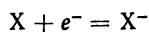
Анодная реакция, протекающая с отдачей электронов, ведет к окислению материала полупроводника, нарушению ковалентных связей с образованием дырок и свободных электронов, мигрирующих по полупроводнику к катодным участкам:



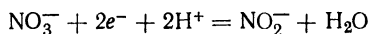
где $П$ — полупроводниковый материал; $П^+$ — окисленная форма (ион в растворе) полупроводника. Анодная реакция для германия протекает по уравнению



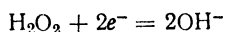
Катодная реакция заключается в восстановлении окислителя электронами с анода:



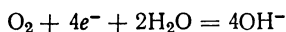
где X — окислитель; X^- — восстановленная форма окислителя. Например,



и

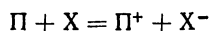


В средах, богатых кислородом, катодная реакция состоит в восстановлении молекулярного растворенного кислорода:



В неокисляющих растворах катодная реакция состоит в выделении водорода из воды. На германии водород выделяется с большим перенапряжением, поэтому коррозия практически не наблюдается.

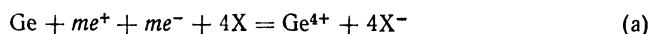
Катодную реакцию также можно рассматривать как процесс, потребляющий электроны зоны проводимости и стимулирующий образование дырок в валентной зоне в количестве, равном числу электронов, израсходованных на восстановление. Это значит, что реакция идет через валентную зону и зону проводимости. Если электроны изъять из валентной зоны (разрыв связей), это равносильно появлению эквивалентного числа дырок. Дырки затем диффундируют к анодным участкам, на которых растворяется полупроводник. Суммарное уравнение процесса



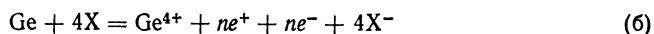
При химическом травлении катодная и анодная реакция осуществляются в одном акте и фактически в одном месте полупроводника. При электрохимическом травлении катод и анод могут быть удалены друг от друга и катодная и анодная реакции происходят тогда на разных участках поверхности.

Катодная и анодная реакции могут идти с неодинаковой скоростью. При этом скорость суммарного процесса лимитируется одной из реакций. Если более медленной является анодная реакция, то говорят, что реакция идет с анодным контролем. Если лимитирует катодный процесс, то говорят о катодном контроле. Наблюдаемый тип контроля зависит не только от относительной скорости протекания собственно электродных реакций, но и от скорости процессов диффузии реагентов к катоду и продуктов реакции от анода.

Если учесть, что обе электродные реакции могут осуществляться не в один акт, а по ступеням и, кроме того, могут сопровождаться побочными процессами, то уравнение, отражающее суммарный процесс, будет не таким простым. Например, травление германия в травителе CP-4 или CP-8 протекает по схеме процесса

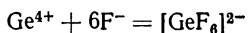


или



В реакции (а) взаимодействуют носители обоих знаков. Скорость процесса определяется доставкой неосновных носителей к поверхности раздела. В реакции (б) свободные носители являются продуктами реакции, поэтому скорость процесса определяют электродные реакции на катоде и аноде. Вслед за основными процессами осу-

шествуются вторичные (быстрые) реакции, в которых ионы Ge^{4+} взаимодействуют с ионами фтора:



§ 3. Количественная характеристика травления. Суммарный процесс травления контролируется или химической реакцией, или процессами диффузии. Адсорбция и десорбция характеризуются малыми энергиями активации, протекают сравнительно с другими процессами быстро и поэтому лишь в редких случаях лимитируют процесс. Рассмотрим отдельные стадии травления и закономерности, характерные для стационарного состояния.

Диффузия. Согласно закону Фика скорость диффузии определяется выражением

$$v_{\text{дифф}} = DS \frac{c - c'}{\delta} = K_{\text{дифф}} (c - c'), \quad (\text{IX.1})$$

где D — коэффициент диффузии; S — поверхность фронта диффузии; δ — толщина фронта диффузионного слоя; c и c' — концентрация вещества в объеме и в поверхностном слое; $K_{\text{дифф}}$ — единичная скорость процесса диффузии. В начальный момент травления $c = c'$, и диффузия не происходит. Потребление травителя снижает c' , а скорость диффузии возрастает. Через некоторое время, если устанавливается стационарный процесс, скорость диффузии достигает определенной величины и больше не изменяется.

Химическая реакция. Скорость взаимодействия между атомами кристалла и частицами травителя должна быть пропорциональна концентрации атомов кристалла и частиц травителя. Концентрация атомов зависит от природы материала и является величиной постоянной для данного полупроводника. Поэтому скорость химической реакции можно представить выражением

$$v = \kappa c' e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (\text{IX.2})$$

где ΔE — энергия активации реакции; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная; c' — концентрация травителя в поверхностном слое; $\kappa e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$ — константа скорости реакции; κ — единичная скорость реакции. Из формулы (IX. 2) следует, что скорость химической реакции зависит от природы реагентов, концентрации, температуры и энергии активации. При прочих равных условиях температурная зависимость скорости реакции тем больше, чем выше ΔE . Незначительное снижение ΔE приводит к большим увеличениям скорости.

Энергия активации реакции зависит от полной потенциальной энергии атомов на поверхности кристалла, от характера химических связей. Минимальной энергией активации будут обладать участки с максимальным количеством разорванных или ослабленных связей, т. е. те участки, которые имеют наиболее отрицательные значения электродного потенциала. Травление на них будет происходить с на-

и большей скоростью. Грубо обработанная поверхность должна иметь меньшую энергию активации, чем полированная. Разные грани травятся с различной скоростью. Посторонние атомы примесей образуют на поверхности очаги с большей или меньшей энергией активации, поэтому обуславливают разную скорость травления на отдельных участках поверхности.

На энергию активации влияют дислокации и другие дефекты кристаллической структуры, обладающие избыточной упругой энергией деформации. Они снижают энергию активации. Эти дефекты структуры часто являются местами скопления примесей. Основным процесс травления осложняется дополнительными взаимодействиями из-за образования локальных гальванических пар, в которых роль микроэлектродов могут играть скопления примесных атомов. Таким образом, скорость реакции травления сильно зависит от состояния поверхности, температуры, концентрации реагентов и природы реагирующих веществ.

Скорость суммарного процесса. Скорость суммарного процесса определяется наиболее медленной стадией. Диффузионный контроль наблюдается при применении растворов травителей с низкими концентрациями реагентов, при низких температурах или при процессах, сопровождающихся образованием плохо растворимых продуктов, затрудняющих диффузию. При этом отмечается резко выраженная зависимость скорости процесса от интенсивности перемешивания, вязкости раствора и малая зависимость от нагревания и структуры поверхности. Незначительное влияние температуры на скорость диффузии связано с небольшой энергией активации диффузии, составляющей всего несколько ккал/моль , в то время как энергия активации химических реакций имеет порядок десятков или сотен ккал/моль .

Травители с диффузионным контролем называются **полирующими**. Особенность их действия заключается в сглаживании шероховатостей, нечувствительности к физическим и химическим неоднородностям поверхности.

Травители, в которых самой медленной стадией (контролирующей) служит химическая реакция, называются **селективными**. При этом скорость травления зависит от температуры, от структуры поверхности, от ее ориентации, но не зависит от перемешивания, вязкости. В селективных травителях выявляется неоднородность поверхности, отдельные участки ее с разными ΔE травятся с различной скоростью.

В первый момент травления скорость диффузии равна нулю, концентрация травителя вблизи поверхности такая же, как в объеме, условия для протекания химической реакции наиболее благоприятны. Травление — селективное. Через некоторое время концентрация травителя вблизи поверхности снизится до значения c' , скорость диффузии возрастет, а скорость реакции, наоборот, уменьшится. При достижении стационарного состояния обе скорости станут равными по величине. С этого момента c' больше изменяться не будет и скорость травления постоянна.

Из уравнений (IX. 1) и (IX. 2) находим выражение для c' и подставляем его в (IX. 2):

$$v_{\text{трав}} = \frac{\kappa_{\text{дифф}} \kappa e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}{\kappa_{\text{дифф}} + \kappa e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} c.$$

При условии $\kappa_{\text{дифф}} > \kappa e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$ травление будет селективным, скорость процесса определяется микроструктурой данного участка (его ΔE) и

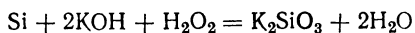
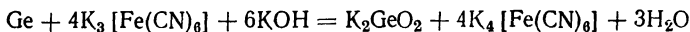
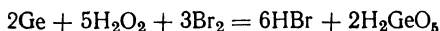
$$v_{\text{трав}} = \kappa e^{-\frac{\Delta E}{RT}}.$$

При условии $\kappa_{\text{дифф}} < \kappa e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$ травление — полирующее, скорость процесса практически не зависит от энергии активации и

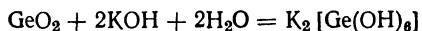
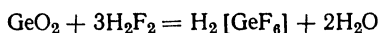
$$v_{\text{трав}} = \kappa_{\text{дифф}} c.$$

§ 4. Состав травителей. Большинство полупроводниковых материалов не изменяется под действием неокисляющих травителей. Химическое травление полупроводников основано на процессах окисления поверхности и удаления образовавшихся продуктов. В состав травителей обычно включаются: 1) растворитель — среда для образования гомогенного травителя; 2) окислители, которые должны образовать окислы или другие продукты окисления на поверхности полупроводника (повысить степень окисления); 3) комплексообразователи, которые должны растворить образовавшийся продукт окисления, удалить его с поверхности; 4) ускорители или замедлители первых двух реакций, если последние протекают с такой скоростью, что ими трудно управлять; 5) специальные добавки, обуславливающие селективность действия травителя.

Из окислителей часто применяют водные растворы HNO_3 , H_2O_2 , NaOCl , Br_2 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, FeCl_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и др. Под действием этих веществ такие полупроводники, как германий и кремний, переходят в водные растворы или образуют поверхностные пленки в виде производных от соответствующих двуокисей:



Роль комплексообразователей чаще всего играют ионы фтора и гидроксила (плавиковая кислота и щелочь):



Аналогичную роль могут играть анионы различных органических кислот: щавелевой, винной, лимонной, салициловой. При этом образуются растворимые комплексы германия, в которых роль лигандов играют анионы органических кислот.

В качестве растворителей могут использоваться вода и такие органические вещества, как глицерин, этиленгликоль, безводная уксусная кислота, спирты, метилформамид и др. Роль растворителя в процессах травления весьма многообразна. С одной стороны, он может быть использован для изменения концентрации реагентов, для изменения вязкости среды. Оба фактора отражаются на скорости процесса диффузии. С другой стороны, он влияет на силу растворенных электролитов, на их окислительное действие, оказывая тем самым влияние на скорость протекания химических процессов.

Так, в растворах более кислых, чем вода, степени диссоциации многих кислот уменьшаются. Например, в безводной уксусной кислоте сильная азотная кислота становится в 4000 раз слабее хлорной, хотя в воде эти кислоты близки по силе. Это зависит не только от уменьшения диэлектрической постоянной растворителя, но и от большой протолитической функции уксусной кислоты. Сила же оснований в кислотных растворителях, наоборот, увеличивается.

В растворителях, окисляющихся труднее, чем вода, могут быть применены такие окислители, которые в воде восстанавливаются. Например, в расплавленных фторидах можно растворить фтор; с водой же фтор энергично взаимодействует. Хотя продукты химической реакции в неводных растворителях могут быть по составу такие же, как в воде, но окислительно-восстановительные потенциалы в них уже имеют другое, отличное от водных растворов значение. Вследствие этих особенностей растворитель часто выступает в роли замедлителя или ускорителя процессов.

Замедлителями или ускорителями также являются специально добавляемые реагенты. Часто они или сами функционируют как катализаторы процесса, или способствуют образованию их, генерируют или обрывают цепи в цепных реакциях и т. п.

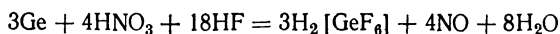
Введение в травитель добавок солей малоактивных металлов (нитратов ртути, серебра, меди) обычно обуславливает селективность воздействия травителя на отдельные участки поверхности. Такие травители широко используются, например, для выявления дислокаций, выявления $p-n$ -переходов или других неоднородностей поверхности. На участках выхода дислокаций и на $p-n$ -переходах происходит осаждение тяжелых металлов. При этом появляется различие в окраске мест поверхности или меняется скорость травливания.

Составы травителей в большинстве своем подобраны эмпирически. Роль некоторых добавок не всегда до конца понятна. В зависимости от задач травления, требований к качеству поверхности выбирают то или иное сочетание компонентов в травильном растворе.

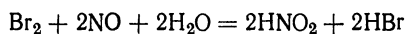
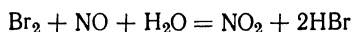
Не менее важную роль для получения требуемого качества поверхности имеет режим травления. Изменяя не только состав травителей, но и продолжительность процесса, температурные условия, используя

перемешивание, можно подобрать для каждого процесса оптимальные условия.

§ 5. Травление элементарных полупроводников германия и кремния. Травление германия в кислотном травителе СР-4. Травитель обладает полирующим действием. В состав его входят азотная, плавиковая, уксусная кислоты и бром. Первые два компонента — это окислитель и комплексообразователь. Процесс травления можно выразить суммарным уравнением



Уксусная кислота — замедлитель процессов окисления и комплексообразования. При проведении реакции с теми же компонентами в отсутствие уксусной кислоты процесс идет настолько быстро, что перестает быть контролируемым. Реакция является автокаталитической. Процессу травления предшествует довольно длительный индукционный период, связанный с накоплением каталитически действующих продуктов реакции. Катализаторами служат NO_2 и HNO_2 , количество которых в начале ничтожно, а затем постепенно увеличивается за счет вторичных процессов окисления. Бром ускоряет процесс образования HNO_2 и NO_2 :



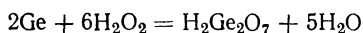
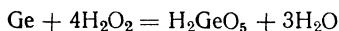
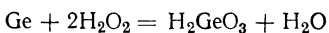
Образующийся на этой стадии бромистый водород окисляется азотной кислотой снова до свободного брома, и, таким образом, достаточно небольшого количества брома, чтобы в процессе травления сохранялась необходимая концентрация NO_2 .

В зависимости от концентрации компонентов меняется скорость травления и характер действия травителя. Так, в травителе СР-4 увеличение концентрации азотной кислоты повышает скорость катодного процесса настолько, что она может превысить скорость анодного процесса. Тогда травитель становится селективным. Диффузионный контроль сменяется контролем химическим.

В селективных травителях концентрации окислителя и комплексообразователя выше, чем в травителях полирующих. Поэтому для повышения скорости селективного травления часто рекомендуется использовать подогрев. Хотя процессы диффузии также ускоряются нагреванием, но влияние температуры на скорость химических процессов значительнее больше и поэтому травитель остается селективным и при более высокой температуре.

Переход от полирующего действия к селективному можно наблюдать не только при создании условий, благоприятствующих диффузии, но и при условиях, затрудняющих анодный процесс, например если продукты окисления недостаточно быстро удаляются с поверхности. Для германия это наблюдается при анодной реакции в кислых средах, протекающей с образованием монооксида германия GeO , которая в отличие от двуоксида нерастворима в плавиковой кислоте.

Травление германия в щелочном растворе. Окислителем может служить, например, перекись водорода. Реакция может быть описана одним из следующих уравнений:



Конечные продукты травления — кислоты и надкислоты германия. Так как соли щелочных металлов этих кислот обладают большей растворимостью, чем сами кислоты, то травление ускоряется при проведении процесса в присутствии нескольких капель концентрированной щелочи на каждый миллилитр перекиси. Травитель является селективным и отличается небольшой скоростью травления. При нагревании он может быть применен и для полировки.

Травители для кремния. При производстве полупроводниковых кремниевых приборов чаще всего требуется получение полированной поверхности. Реже бывает необходимо получить фигуры травления для выявления кристаллографической ориентации плоскостей или для подсчета плотности дислокаций.

Травильные растворы содержат те же компоненты, что и растворы для травления германия. Происходящие при этом процессы вполне аналогичны тем, которые характерны для германия. Однако перекись водорода, которая является хорошим травителем для германия, совсем не может быть использована для травления кремния, так как образующаяся на поверхности окисная пленка не растворяется в воде.

§ 6. Травление полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Травление полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ во многом подобно травлению элементарных полупроводников германия и кремния. Поскольку соединения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ состоят из разнородных атомов, связи между атомами, хотя и ковалентны, электронная плотность смещена в направлении атомов В (см. гл. IV), а потому эти соединения полярны. В направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ чередуются слои атомов А и В и поэтому между плоскостями $\langle 111 \rangle$ и $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ имеются различия. Предположим, что плоскость $\langle 111 \rangle$ выходит на поверхность атомами В, а $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ атомами А. На рис. 139 представлена структура

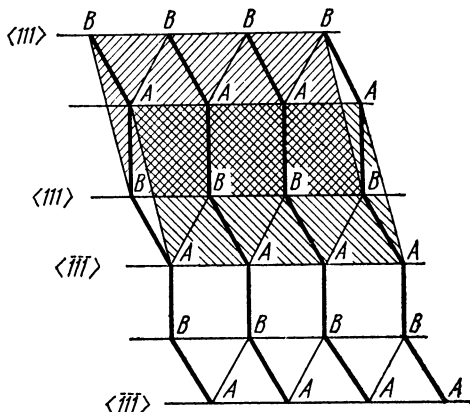


Рис. 139. Структура цинковой обманки в проекции на плоскость, перпендикулярную кристаллографической плоскости $\langle 111 \rangle$

цинковой обманки в проекции на плоскость, перпендикулярную кристаллографической плоскости $\langle 111 \rangle$. Из рис. 139 видно, что плоскости $\langle 111 \rangle$ располагаются парами, причем в каждой паре имеется плоскость, состоящая из атомов А и атомов В. В отличие от германия и кремния в соединениях $A^{III}B^V$ не все направления в кристалле равноценны. Каждый поверхностный атом В связан с нижележащим слоем атомов А. Каждый из них в свою очередь связан с поверхностным слоем тремя связями. На взаимодействие между слоями у каждого атома остается лишь по одной связи. Поэтому, если поверхностный слой атомов

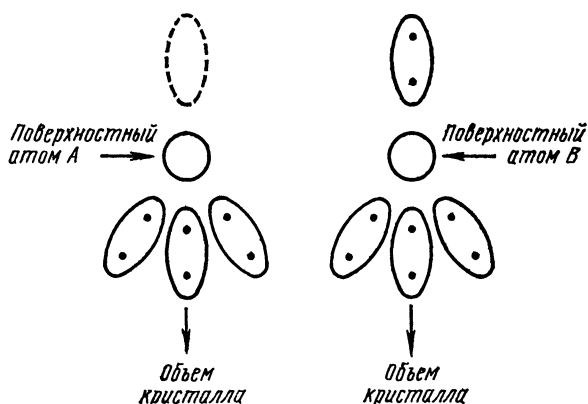


Рис. 140. Модель строения поверхностного слоя соединений $A^{III}B^V$

А или В удаляется травлением, то у каждого атома партнера по слою остается по три разорванных связи. Такая конфигурация в высшей степени неустойчива и удаление материала происходит сразу двумя слоями. После травления поверхностный слой составлен опять атомами того же типа.

Атомы А и В отличаются по своим химическим свойствам и это приводит к различиям микроскопических свойств граней А и В. У атомов А все валентные электроны использованы в связях с другими атомами кристалла. У них остается незанятая орбиталь. Атомы В обладают одной свободной связью. Неподделенная электронная пара этой связи способна быть донором в химическом взаимодействии с окислителем. Поэтому атомы В более реакционноспособны, чем атомы А (рис. 140).

Этот вывод подтверждается экспериментально. Травление полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ в смесях плавиковой и азотной кислот, в растворах различных окислителей (H_2O_2 , Fe^{3+} , Ce^{4+} и др.) показало, что поверхность, оканчивающаяся атомами пятой группы, отличается большей реакционной способностью, чем поверхность атомов третьей группы. Она травится в 10—20 раз быстрее, ее электродный потенциал отрицательнее. В результате поверхность В полируется, а поверхность А покрывается ямками травления, если процесс травле-

ния контролируется химической реакцией, а скорость диффузии компонентов травителя к поверхности достаточно высока.

В разбавленных растворах окислителей травление $A^{III}BV$ описывается диффузионной кинетикой. Различные грани соединений $A^{III}BV$ растворяются с одинаковой скоростью, которая определяется скоростью диффузии. При концентрациях окислителей $>10^{-2}$ г-экв/л диффузионная кинетика переходит в химическую.

В растворах с химическим контролем травление можно сделать полирующим, если использовать подходящие ингибиторы (разные амины). Адсорбция ингибиторов на поверхности В снижает скорость реакции до скорости, свойственной поверхности А, и в результате обе поверхности травятся однотипно.

Соединения $A^{III}BV$ в отличие от элементарных полупроводников травятся в кислых растворах травителей (не содержащих окислителей). При этом образуются летучие гидриды. С большей скоростью травятся более легкие аналоги, связь между атомами в которых близка к ионной:



В щелочных растворах травителей наблюдаемые поверхностные изменения незначительны. В концентрированных растворах азотной кислоты поверхность соединений $A^{III}BV$ пассивируется.

§ 7. Электрохимическое травление. Электрохимическое травление — это травление, осуществляемое при воздействии реагентов с приложением электрического тока.

Этот вид травления сравнительно с другими видами отличается рядом преимуществ. Он характеризуется простотой применяемых средств, дешевизной, доступностью оборудования, быстротой и может быть применен для массового использования. Качество поверхностей, получаемых электрохимическим способом, хорошее, а в ряде случаев более высокое, чем при химическом травлении. Основные требования, предъявляемые к электролиту:

1. Электролит не должен быть агрессивным к отдельным составляющим сплавам в отсутствие тока.

2. Электропроводность его должна быть меньше, чем электропроводность объекта травления. Травлению часто подвергаются высокоомные материалы, потому токи, проходящие через эти системы, малы. Тогда скорость травления, пропорциональная силе тока, оказывается весьма низкой.

3. Электролит должен обеспечивать качество поверхности: при полировке — гладкую, а при выявлении микроструктуры — шероховатую, с избирательным вытравливанием отдельных участков.

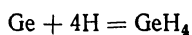
Методика проведения электрохимического травления проста. Образец служит анодом. Катодом может быть какой-либо малоактивный элемент — платина, германий, никель и др. Электролит — водные или неводные растворы, содержащие окислители, комплексообразователи и другие добавки. Для травления германия можно практически использовать любой электролит, однако наиболее часто применяют растворы щелочей: КОН и NaOH. Обычно электролит подбирают так, чтобы реакции с другими материалами, которые погружаются в электро-

лит вместе с полупроводником, не протекали. Активность электролита зависит от его электропроводности: с ее повышением травление ускоряется. Введение некоторых добавок комплексообразователей, связывающих первичные продукты окисления, ионов хлора и брома, разрушающих (перфорирующих) окисные пленки, ускоряют процесс травления. Добавление же окислителей, дающих окисные пленки, или реагентов, образующих на поверхности не растворимые вещества, замедляют процесс. Для травления используется как постоянный ток, так и переменный. Характер реакции травления и скорость ее протекания зависят от состава электролита, температуры, плотности тока, перемешивания. Полирование и травление могут идти в одном и том же растворе.

Травление идет при меньших напряжениях, меньших плотностях тока (порядка 10^{-2} а/см^2) и характеризуется меньшей продолжительностью, чем процесс электрополировки. При высоких плотностях тока (свыше 1 а/см^2) идет полирование. Плотность тока должна быть тем ниже, чем меньше электрохимическое различие выявляемых фаз. Длительность электрохимического травления обычно составляет несколько секунд.

Электрохимическое травление германия. Электрохимическое травление германия может протекать как процесс катодного растворения и как процесс анодного растворения. На практике наиболее часто используется анодное растворение.

При катодном растворении применяются кислые электролиты и большие плотности тока (не менее 100 а/см^2). Германий является катодом. Катодный процесс заключается в разрядке ионов водорода. За электрохимической стадией следует химическая. Водород в момент выделения при достаточной интенсивности процесса взаимодействует с германием:



GeH_4 — моногерман — газообразный продукт. Поверхность получается гладкой, если процесс лимитируется диффузией. Дефекты и неоднородности структуры не проявляются. Полупроводник из-за образования большого количества дырок становится вырожденным.

Скорость анодного процесса зависит от ряда факторов:

1. От рельефа поверхности. На выступах плотность тока больше и они травятся быстрее. В углублениях травление замедлено.

2. От однородности поверхности. Дефекты структуры, инородные включения, неравномерное распределение примеси влияют на скорость травления. С большей скоростью растворяются участки с нарушенной структурой, с более отрицательным электродным потенциалом.

3. От длины образца. В верхних частях из-за большей плотности тока образец растворяется быстрее, чем в нижних.

4. От типа проводимости и концентрации примесей. Легче, при меньших потенциалах поляризации, травятся *p*-образцы, содержащие большое количество нарушенных связей (дырки — одноэлектронные состояния связи). Поэтому в образцах *n*-типа с неравномерным распреде-

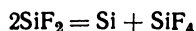
лением примеси в большей степени стравливаются высокоомные участки. В образцах *p*-типа закономерности обратные — быстрее растворяются низкоомные участки.

5. От освещенности. Под действием квантов света, отвечающих полосе поглощения материала, происходит разрыв ковалентных связей, переброс части электронов в зону проводимости. В валентной зоне остается эквивалентное количество дырок. Появление дополнительного количества дырок облегчает растворение и ускоряет процесс травления. Освещая одни участки поверхности, покрытой травителем, и защищая от действия света другие, можно получить определенный рельеф поверхности.

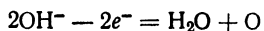
Различия в скорости травления образцов *p*- и *n*-типа могут быть использованы для выявления *p*—*n*-переходов. Образец с *p*—*n*-переходом является анодом. Так как травятся преимущественно области *p*-типа, то на границе участков с разным типом проводимости появляется ступенька.

Электронно-дырочный переход можно выявить и другим способом. Если образец поместить в электролит, содержащий соли тяжелых металлов (CuSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), области *n*-типа соединить с положительным полюсом источника тока, а *p*-область — с отрицательным полюсом, то ток через *p*—*n*-переход практически идти не будет. На переходе возникает контактная разность потенциалов, близкая по величине к напряжению источника. На участках *p*-типа идет электролиз раствора CuSO_4 , а области с электронной проводимостью служат анодами. На *p*-участке осаждается слой меди, а на *n*-участке появляется углубление.

Электрохимическое травление кремния применяется реже, чем германия. На поверхности кремния возникает прочная оксидная пленка. При малых плотностях тока получают продукты с низкой степенью окисления: SiO или SiF_2 ; SiF_2 будет диспропорционировать:



В результате на поверхности образуется аморфный кремний. Такое течение процесса нежелательно. При больших плотностях тока на поверхности кремния образуется пленка окисла SiO_2 . Возникновение ее связано с процессом разрядки ионов гидроксила с образованием атомарного кислорода:



Дальнейшее растворение кремния затрудняется, так как пленка окисла разделяет травильный раствор и реагирующее вещество, затормаживая процесс диффузии. При еще больших плотностях тока происходит пробой пленки. В местах пробоя возникают углубления (питинг). В этих местах скорость травления увеличивается. В результате поверхность разъедается неравномерно. Это объясняет, почему электрохимическое травление кремния в водных растворах практически не используют.

Однако электрохимическое образование пленки окисла, играющей роль защитного покрытия, широко применяется в технологии

полупроводниковых приборов. Для получения окисных пленок высокого качества часто используют неводные растворители. Электролитами могут быть, например, растворы фторида калия в глицерине, фторида аммония в метилформамиде и др.

§ 8. Практическое использование различий картин травления. В процессе травления взаимодействие прерывается на нужной стадии. Растворение протекает кратковременно и никогда не доходит до конца. Образец вынимается из травильного раствора, отмывается от остатков травителя, высушивается и рассматривается в микроскоп.

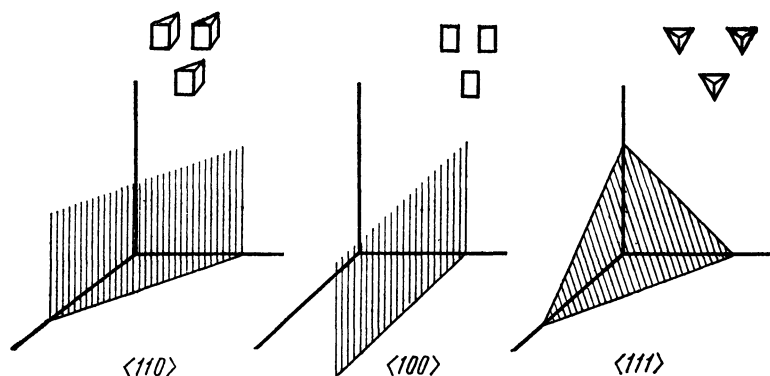


Рис. 141. Фигуры травления для основных кристаллографических плоскостей кристаллов с кубической элементарной ячейкой

Внешний вид поверхности после травления определяется агрессивностью среды, режимом травления и природой подвергаемой травлению поверхности. При погружении кристалла в растворяющую жидкость разрушение его поверхности начинается одновременно во многих точках. Если травитель действует сильно, кристалл растворяется быстро, грани его как бы смываются конвекционными потоками жидкости. Это используется в процессе полирования.

При медленном растворении на гранях появляются правильные углубления определенной формы, обращенные вершинами в глубь кристалла. Такие углубления, называемые фигурами травления, легко наблюдать под микроскопом. Фигуры травления могут быть одинаковой объемной формы, но в разных проекциях будут выглядеть различно. Установлено, что различным кристаллографическим направлениям или плоскостям соответствуют определенного вида фигуры травления. Механизм образования фигур травления пока еще недостаточно изучен. Возможно, их появление связано с неодинаковой скоростью растворения плоскости кристалла по различным направлениям.

Фигуры травления для основных кристаллографических плоскостей кристаллов с кубической элементарной ячейкой (Ge, Si, соединения $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$ и др.) приведены на рис. 141. Такие правильные

формы наблюдаются только при травлении шлифов с правильной ориентацией. При отклонениях формы фигур травления искажаются. Искажение наступает, если воздействие травителя на поверхность было слишком длительным. В этом случае фигуры растравливаются и могут даже сливаться друг с другом.

Изучая геометрию фигур травления, можно сделать выводы об ориентации кристалла, о его монокристаллической или поликристаллической структуре. Если образец не представляет собой монокристалла, то одна и та же грань будет иметь разные фигуры травления. Кроме того, у поликристаллов после травления будут четко обнаруживаться границы зерен. Границы зерен более интенсивно растворяются, чем середины зерен, так как поверхностные частицы обладают более отрицательным электродным потенциалом, чем частицы в середине зерна. В поликристаллических образцах разной скоростью растворения обладают различно ориентированные зерна. Участки, протравленные более сильно, под микроскопом кажутся темными, так как отражают меньше падающего на них света. Если в сплаве имеются две или несколько фаз, скорости их растворения неодинаковы и под микроскопом отчетливо различается каждая из фаз.

Под действием травителей на поверхности определенных фаз образуются окрашенные пленки. В зависимости от условий травления пленки могут быть различных составов, разной толщины и оттенков.

Таким образом, при правильно проведенном травлении увеличивается оптический контраст между различными структурными составляющими, создается определенный поверхностный рельеф. Это дает возможность под микроскопом выявить ту или иную фазу или смесь различных фаз, изучить их число, строение и форму.

По внешнему виду протравленной поверхности можно сделать заключение о наличии и плотности таких дефектов структуры, как дислокация. В полупроводниковой технике плотность дислокаций чистых материалов нормируется. Для полупроводников с хорошей структурой допустимым считается плотность не более 10^3 см^{-2} .

Возможность выявления дислокации методом травления основана на том, что образование зародыша растворения происходит особенно легко в местах выхода дислокаций. Здесь значительно снижается энергия удаления атома с поверхности твердого тела. Понижение энергии обусловлено искажениями решетки в зоне дислокации и присутствием примесей, снижающих поверхностное натяжение. Скорость травления в местах выхода дислокаций гораздо больше, чем в других точках кристалла. Поэтому здесь после травления образуются ямки. Форма основания ямки зависит от ориентации плоскости, где идет травление. Сама ямка представляет собой пирамиду с вершиной, уходящей в глубину шлифа. В отличие от фигур травления ямки травления не покрывают всю поверхность шлифа, а располагаются только в местах выхода дислокации. Число ямок на выделенной площади шлифа дает представление о плотности дислокаций. Количество ямок травления не должно зависеть от времени травления. Однако при большой продолжительности травления основания ямок расплываются и могут перекрывать друг друга. Методом химического травления выявляются не все дисло-

кации, а лишь те, которые идут перпендикулярно шлифу или с небольшим отклонением от этого направления.

Для выявления ямок травления на дислокациях обычно применяют травители небольших концентраций с тем, чтобы растворение на бездислокационных участках было затруднено. Легче проявляются дислокации на гранях плотноупакованных, труднее — на плоскостях с высокими индексами и малой плотностью упаковки. В последнем случае сглаживаются различия в энергии, необходимой для удаления атома с плоскости и с участков выхода на поверхность дислокации.

Иногда дислокации вызывают образование не ямок, а бугорков травления. Это происходит, например, если вдоль дислокационной линии осаждаются примеси, замедляющие травление.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Абрикосов Н. Х. и др. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. «Наука», 1967.

Бокский Г. Б. и др. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ. Стандартгиз, 1973.

Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. «Наука», 1967.

Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. «Металлургия», 1973.

Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Изд-во ЛГУ, 1963.

Коренман И. М. Аналитическая химия малых концентраций. «Химия», 1967.

Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. «Высшая школа», 1973.

Сахаров Б. А. и др. Металлургия и технология полупроводниковых материалов. «Металлургия», 1972.

Хенней Н. Химия твердого тела. «Мир», 1971.

Дополнительная литература

Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Металлургия чистых металлов и полупроводниковых материалов. «Металлургия», 1968.

Вигдорович В. Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. «Металлургия», 1969.

Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. «Наука», 1967.

Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. «Советское радио», 1968.

Медведев С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. «Высшая школа», 1970.

Медведева З. С. Халькогениды элементов IIIB подгруппы периодической системы. «Наука», 1968.

Мямлин В. А., Плесков Ю. В. Электрохимия полупроводников. «Наука» 1965.

Нашельский А. Я. Технология полупроводниковых материалов. «Металлургия», 1972.

Реньян В. Р. Технология полупроводникового кремния. «Металлургия», 1969.

Романенко В. Н. Получение однородных полупроводниковых кристаллов. «Металлургия», 1966.

Самсонов Г. В. Нитриды. «Наукова думка», Киев, 1969.

Сирота Н. Н. Физико-химическая природа фаз переменного состава. «Наука и техника», 1970.

Степин Б. Д. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. «Химия», 1969.

Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия. «Химия», 1967. Физика и химия соединений $Al^{III}BV^{II}$. Сб. статей под ред. Медведева С. А., «Мир», 1970.

Фрицше К. Получение полупроводников. «Мир», 1964.

Шмарцев Ю. В., Валов Ю. А., Борщевский А. С. Тугоплавкие алмазоподобные полупроводники. «Металлургия», 1964.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Алмаза
 — свойства 115—117
 — структура 115—116
 Алюминия
 — антимонид
 — — легирование 132—133
 — — получение 132
 — — свойства 132—133, 152, 155, 157
 — арсенид
 — — получение 136—137
 — — свойства 137, 152, 157
 — борид 125
 — нитрид
 — — получение 151
 — — свойства 151
 — окись 172—173, 262
 — фосфид
 — — легирование 144
 — — получение 143—144
 — — свойства 144, 152
 — халькогениды 198—199, 201—203
 Аморфное состояние 258

Б

Бария окись
 — получение 170—171
 — свойства 172
 Бора
 — очистка 124
 — получение 60, 123, 126
 — свойства 123—126
 — соединения
 — — бромид 123, 125
 — — иодид 123, 125
 — — карбид 229
 — нитрид 149—150
 — — фосфид 60, 150—151
 — — хлорид 123, 125
 Боразон 150
 Бораны 125
 Борный ангидрид 125—126, 262
 Бриджмена метод 69, 74—75
 Бриллюэна зона 18

В

Вакансии 49—51, 198—199
 Ванадия пятиокись 169
 Вернейля метод 173
 Висмута
 — дисилицид 225
 — окись 173—174
 Висмута
 — халькогениды
 — — селенид 194, 196, 198
 — — сульфид 194—196, 198
 — — теллурид 194—198
 Вольфрама трехокись 170

Г

Галлия
 — антимонид
 — — легирование 133
 — — получение 133
 — — свойства 129, 133—134, 152, 155, 157
 — арсенид
 — — легирование 140—141
 — — получение 138—140
 — — свойства 137—138, 140—141, 152, 157
 — нитрид
 — — получение 151
 — — свойства 151—153
 — фосфид
 — — получение 60—63, 144—146
 — — свойства 128, 146, 152
 — — халькогениды 198—199, 201—203
 Гейтлера—Лондона метод 40—43
 Германия
 — легирование 101—102
 — минералы 92
 — очистка 94
 — получение 60, 93—94
 — распространенность 92—93
 — свойства 38, 54, 94—103, 152, 273
 — связь химическая 38
 — соединения
 — — двуокись 96, 174, 262
 — — моноокись 96

- — монофосфид 97
- — нитриды 97
- — тетраиодид 66, 96
- — тетрахлорид 67, 93—94, 96
- — халькогениды 263
- — диселенид 184, 191
- — дисульфид 97, 184, 191
- — — моноселенид 184—185, 187, 191
- — — моносульфид 97, 184—185, 187, 191
- — — монотеллурид 184—185, 187, 191
- травление 284—285, 288—290
- Германаты 96
- Германиды 96
- Германиевая кислота 96
- Германоводороды 96
- Графит 115—117

Д

Дефекты

- точечные 49—51
- линейные 50
- поверхностные 50

Диаграммы состояния

- макро- 230—232
- микро- 230—232
- Т—х 230—232
- Р—Т—х
- — — изобарические сечения 232—235
- — — проекции 235—240
- — — построение 240—243

Дислокации 291

«Дырки» 20, 22—29

Ж

Железа

- диантимонид 223—224
- дисилицид 225—226
- моносилицид 225
- окись (II) 168
- — — получение 168
- — — свойства 168
- окись (III) 168—169
- — — получение 168—169
- — — свойства 169
- халькогениды
- — диселенид 205—206
- — дисульфид 205

З

Закон действия масс 32—34

Зонная перекристаллизация 75—79

Зонная теория 14—20

И

Индия

- антимонид
- — — получение 134

- — — применение 136
- — — свойства 131, 135—136, 152, 155, 157
- арсенид
- — — получение 58, 60, 141—142
- — — свойства 141—143, 152, 157, 235
- нитрид 153
- окись 173
- фосфид
- — — получение 146—148
- — — свойства 131, 148—149, 152, 157, 232
- халькогениды 198—203

К

Кадмия

- антимониды 217—220, 222
- арсенид 213, 222
- диарсенид 213, 222
- дисилицид 225
- дифосфид 211—212, 222
- тетрафосфид 211—212, 222
- фосфид 211—212, 222
- халькогениды
- — селенид 179—180, 183
- — сульфид 178—180, 183
- — теллурид 50—51, 179—181, 183

Калия антимонид 208—209

Кальция

- антимонид 220
- окись 170—172
- силицид 224—225

Квантовая теория металлов 12—14

Кобальта

- диантимонид 224
- моносилицид 225
- триантимонид 224

Коэффициент

- разделения примесей 64
- распределения примесей
- — — равновесный 68—70
- — — эффективный 70—71

Кремния

- легирование 47, 111—113
- очистка 104—106
- получение 60, 103—105, 107
- применение 103
- распространенность 103
- свойства 46—48, 97—99, 106—113, 152, 272—274
- соединения
- — арсенид 111
- — бромид 108
- — — двуокись 108—110, 262
- — — диарсенид 111
- — — карбид 60, 110, 226—229

Кремния

- — — моноокись 108

- — моносилан 104—105, 107
- — монофосфид 111
- — нитрид 110—111
- — полисиланы 107
- — силаны 107
- — тетрабромид 108
- — тетранодид 108
- — тетрахлорид 66—67, 104, 108
- — трихлорсилан 66, 104, 107
- структура 106
- травление 107, 266—277, 285, 289—290
- химическая связь 37—38
- Кристаллическое состояние 259

Л

Легирование 10, 23—25, 47, 49
 Лития антимониды 208—209
 Люминесценция 53

М

Магния

- антимонид 220, 222
- германид 209—210
- окись 170—171
- силицид 209—210, 225
- станид 209—210
- фосфид 209—210

Марганца

- двуокись 170
- дисилицид 225
- дителлурид 205—206
- моносилицид 225

Меди

- дифосфид (I) 209
- окись (I) 159—163
- халькогениды
- — селенид (I) 205
- сульфид (I) 204—205

Метод валентных связей (ВС) 41—44
 Метод молекулярных орбиталей (МО) 44—46

— одноэлектронное приближение (МОЛКАО) 44

Методы исследования свойств расплавов 270—272

Методы количественного определения микропримесей в особо чистых материалах

- изотопных индикаторов 88—90
- — активационный анализ 89—90
- — — радиохимический 89—90
- — — спектрометрический 89—90
- — изотопного разбавления 89
- иодометрический 82—83
- кинетические 84—85
- масс-спектрографический 88

- осаждения реакции 82
- пламени фотометрия 88
- спектральный 87—88
- флуоресцентные 84
- фотометрические
- — колориметрия 83
- — нефелометрия 84
- — спектрофотометрия 83
- электрометрические 85—87
- — измерение эффекта Холла 86—87

- — кулонометрия 85
- — — полярография 85—86
- — — амальгамной 85—86
- — — осциллографической 86
- — электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) 90
- Методы концентрирования примесей
- выпаривание 82
- отгонка 81
- соосаждение 81
- экстракция 81

Методы очистки веществ, используемых в полупроводниковой промышленности

- физико-химические
- — адсорбционные 65—66
- — дистилляция 67
- — кристаллизационные 68—69
- — ректификация 67—68
- — хроматография 66
- — — газо-адсорбционная 66
- — — газо-жидкостная 66
- — — ионообменная 66—67
- — экстракция 67
- химические 64—65

Методы получения полупроводниковых материалов

- газозафазные реакции 59—60
- гидротермальный 61
- диссоциация термическая 60
- кристаллизация из раствора-расплава 59
- обменного разложения реакции 61
- окислительно-восстановительные реакции 60—61
- сплавление 57—58
- транспортные реакции 61—63

Методы построения P — T — x -диаграмм

- весовой, статический 242
- измерение давления пара мембранным нуль-манометром 242—243
- термического анализа с контролируемым давлением 240—241
- Молибдена триоксид 170
- Мышьяка халькогениды 194—195
- селенид 194—195, 262
- сульфид 194—195, 262
- теллурид 194—195

Н

- Натрия
 - антимонид 207—209
 - селеносульфат 120
- Непрерывные твердые растворы
 - элементарных полупроводников 244—246
 - бинарных полупроводников
 - — AlIII BV 246—249, 253—254
 - — AlIBVVI 249—250, 253—254
- Нернста—Эттингсауэна эффект
 - поперечный 51
 - продольный 52
- Никеля окись (II) 167—168
- Ниобия пятиокись 169—170
- Носители
 - механизм рассеяния 31—32
 - подвижность 10—12, 29, 31—32

О

- Олова
 - двуокись 174
 - моноксалькогениды 184—185, 187—188, 191
- Олово серое 113—115, 273—274

П

- Полупроводники
 - жидкие 268—269
 - классификация по чистоте 55—56
 - расплавленные 269—270
 - сложные
 - — классификация 91, 127—128
 - n -типа 23—24, 47—48, 55
 - p -типа 24, 47—48, 55
 - химическая связь 37—40, 46, 48—49
 - элементарные 91
- Пфанна метод 69, 75—79

Р

- Рения дисилицид 225
- Ртути
 - антимонид 220—222
 - халькогениды
 - — селенид 181—183
 - — сульфид 181, 183
 - — теллурид 181—183

С

- Светопоглощение 53
- Свинца
 - окись 174
 - халькогениды 184—186, 188—194
 - — селенид 184—186, 191—194
 - — сульфид 184—186, 188—194

- — теллурид 184, 191—194
- Связь
 - Ван-дер-Ваальса 34
 - ионная 34—37
- Связь
 - ионная ковалентная (полярная) 38—40
 - ковалентная 34—35, 37—38, 40, 46
 - металлическая 10, 34—35, 46
- Селена
 - получение 117
 - свойства 117—122, 260—262
 - соединения
 - — галогениды 120
 - — двуокись 119
- Селениды 119
- Селенистая кислота 119—120
- Селеновая кислота 120
- Селеноводород 119
- Серебра халькогениды 203—204, 263
 - селенид 203—204
 - сульфид 203—204
 - теллурид 203—204
- Силициды 97
- Системы
 - с изовалентным замещением
 - — Ge—Si 244—245
 - — Se—Te 245—246
 - — GaAs—InAs 246
 - — AlSb—GaSb 246—247
 - — AlSb—JnSb 247
 - — GaSb—JnSb 247
 - — AlAs—JnAs 247
 - с изовалентным замещением
 - — GaP—JnP 247
 - — JnP—JnAs 247—248
 - — JnAs—JnSb 248
 - — GaP—GaAs 248—249
 - — CdS—HgS 249
 - — ZnTe—CdTe 250
 - — ZnS—ZnSe 250
 - — CdS—CdSe 250
 - — ZnSe—ZnTe 250
 - — $\text{Mg}_2\text{Ge—Mg}_3\text{Sn}$ 250
 - — PbSe—PbTe 250
 - — $\text{Bi}_2\text{Se}_3—\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 250
 - — ZnSb—CdSb 250—251
 - — $\text{Bi}_2\text{Te}_3—\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 251
 - — SnTe—PbTe 251—252
 - — SnTe—GeTe 252
 - с гетеровалентным замещением
 - — $\text{ZnSe—Ga}_2\text{Se}_3$ 254
 - — $\text{GaAs—Ga}_2\text{Se}_3$ 254
 - — $\text{JnAs—Jn}_2\text{Te}_3$ 254
 - — $\text{ZnTe—Jn}_2\text{Te}_3$ 254—255
 - — ZnSe—GaAs 255
 - — AlSb—CdTe 255
 - — JnAs—HgTe 255
 - с гетеровалентным замещением
 - — $\text{Bi}_2\text{Se}_3—\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 255

- — JnAs — CdSnAs₂ 255—256
- — JnSb — AgJnTe₂ 255, 257
- — ZnS — CuGaS₂ 255—257
- — CdTe — CuJnTe₂ 255, 257
- — JnAs — ZnSnAs₂ 255, 257

Соединения

- AIII BV 127—158, 285—287
- AIIIVI 174—184
- AIVBVI 184—194
- AIII BVI 198, 202—203
- A₂^{II}I B₃^{VI} 127, 194, 198—202
- A₂^VB₃^{VI} 194—198
- A₃^IBV 207—209
- AI BV 207—209
- A₂^{II} BIV 208—210
- AII BV 210—221

Стекла

- оксидные 265—268
- халькогенидные 262—265
- Стеклообразное состояние 258—260
- Стеклообразование 260—262
- Стеклообразователи неорганические 262

Стронция окись 170—172

Сурьмы халькогениды

- селенид 194—195, 197—198
- сульфид 194—195, 197—198
- теллурид 194—195, 197—198

Т

Теллура

- получение 117
- свойства 118—123, 262
- соединения
- — двуокись 119—120
- — галогениды 120

Теллуриды 119

Теллуристая кислота 120

Теллуровая кислота 120

Теллуригидроген 119

Теплопроводность

- коэффициент 52
- решеточная 52
- электронная 52

Термо-э. д. с. 10, 51

Титана двуокись 165—167

Травление

- газовое 276—277
- ионное 275
- картины 290—291
- количественная характеристика 280—282
- полирующее 281—282
- природа 276—280
- режим 283—284
- селективное 281—282
- термическое 275—278
- химическое 275—276, 278—279
- цветное 275

Травление

- электрохимическое 275—276, 278—280, 287—288

Травители

- полирующие 281
- селективные 281
- состав 282—283

У

Урана двуокись 170

Ф

Ферми

- уровень 25
- распределения функция 25—26
- граничная энергия 13

Фононы 14

Фотопроводность 52—53

Фото-э. д. с. 10

Френкеля дефекты 49

Фрича метод 163—164

Х

Халькогениды

- алюминия 202—203
- галлия 202—203
- германия 187, 191
- железа 205—206
- индия 198—203
- кадмия 178—181

Халькогениды

- марганца 205—206
- меди 204—205
- мышьяка 194 —195
- олова 187—188, 191
- ртуты 181—184
- серебра 203—204
- свинца 188—194
- хрома 205—206
- цинка 177—178

Холла

- напряжение 11
- поле 11
- постоянная 11
- эффект 11

Хрома

- диантимонид 223—224
- дисилицид 225
- дителлурид 205—206
- моноантимонид 221—223
- моносилицид 225

Ц

Цезия антимониды 208—209

Цинка

- антимониды 213—217, 222
- арсенид 212—213, 222

- диарсенид 212—213, 222
- дифосфид 211, 222
- окись 163—165
- фосфид 211, 222
- халькогениды
- — селенид 177—178
- — сульфид 177—178
- — теллурид 176—178

Ч

Чохральского метод 69, 71—75

Ш

- Ширина запретной зоны
- изоляторов 22
 - металлов 22
 - оптическая 53
 - полупроводников 22
 - термическая 30—31
- Шоттки дефекты 49—51

Э

- Электрон
- вырождение 14
 - кинетическая энергия 11—12
 - статистика в полупроводниках 25—29
 - эффективная масса 18—20
- Электронный газ 11—14, 26
- Электропроводность
- изоляторов 9, 22
 - металлов 9, 10—14, 21—22
 - полупроводников 9, 22—25
 - примесная 23—24, 30—32
 - — дырочная 47, 49
 - — электронная 47—49
 - собственная 23, 26, 30—32, 46—47
 - температурная зависимость 9, 29—32
 - температурный коэффициент 9
 - удельная 10—11, 30
- Энергия
- активации акцепторов 24
 - активации доноров 24

О Г Л А В Л Е Н И Е

| | |
|---|-----|
| Предисловие | 3 |
| Введение | 6 |
| Глава I. Физико-химические основы полупроводников | 9 |
| § 1. Общие сведения о полупроводниках (9). § 2. Электропроводность металлов (10). § 3. Элементы зонной теории (14). § 4. Металлы, изоляторы, полупроводники (20). § 5. Статистика электронов в полупроводниках (25). § 6. Температурная зависимость электропроводности (29). § 7. Закон действия масс (32). § 8. Химическая связь в полу- проводниках (34). § 9. Механизм собственной и примесной проводимости. Дефекты (46). § 10. Краткие характеристики некоторых физических свойств (51). | |
| Глава II. Получение, очистка, контроль чистоты полупроводников | 54 |
| § 1. Особо чистые вещества и монокристаллы (54). § 2. Методы получения полупровод- никовых материалов (57). § 3. Методы очистки (63). § 4. Равновесный и эффективный коэффициент распределения (69). § 5. Методы вытягивания Чохральского (71). § 6. Зон- ная перекристаллизация (75). § 7. Методы концентрирования примесей и определения чистоты полупроводников (79). | |
| Глава III. Элементарные полупроводники | 91 |
| § 1. Химическая классификация полупроводников (91). § 2. Получение и очистка гер- мания (92). § 3. Физические и химические свойства германия (94). § 4. Металлохимиче- ские свойства (97). § 5. Некоторые электрофизические свойства германия (99). § 6. Получение и очистка кремния (103). § 7. Физические и химические свойства кремния (106). § 8. Некоторые электрофизические свойства кремния (111). § 9. Серое олово (113). § 10. Алмаз и графит (115). § 11. Селен и теллур (117). § 12. Бор (123). | |
| Глава IV. Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ | 127 |
| § 1. Общая характеристика (127). § 2. Антимонид алюминия (132). § 3. Антимонид гал- лия (133). § 4. Антимонид индия (134). § 5. Арсенид алюминия (136). § 6. Арсенид гал- лия (137). § 7. Арсенид индия (141). § 8. Фосфид алюминия (143). § 9. Фосфид гал- лия (144). § 10. Фосфид индия (146). § 11. Другие соединения типа $A^{III}B^V$ (149). § 12. Обзор соединений типа $A^{III}B^V$ (153). | |
| Глава V. Полупроводниковые оксиды и халькогениды | 159 |
| § 1. Окись меди (I) (159). § 2. Окись цинка (163). § 3. Оксиды переходных металлов (165). § 4. Оксиды простых металлов (170). § 5. Халькогениды металлов подгруппы цинка (174). § 6. Халькогениды элементов подгруппы германия (184). § 7. Халькогениды элементов подгруппы мышьяка (194). § 8. Халькогениды алюминия, галлия и ин- дия (198). § 9. Халькогениды других металлов (203). | |
| Глава VI. Другие бинарные полупроводниковые соединения | 207 |
| § 1. Соединения $A^I B^V$ (207). § 2. Соединения $A_2^{II} B^{IV}$ (209). § 3. Соединения $A^{II} B^V$ (210). § 4. Антимониды переходных металлов (221). § 5. Силициды и карбиды (224). | |
| Глава VII. Физико-химический анализ полупроводников | 230 |
| § 1. Способы изображения макро- и микроучастков диаграмм состояния (230). § 2. Изо- барические сечения $P-T-x$ -диаграмм (232). § 3. Проекция $P-T-x$ -диаграмм (235). § 4. Проекция $P-T-x$ -диаграмм с двумя летучими компонентами (236). § 5. Методы | |

построения $P-T-x$ -диаграмм (240). § 6. Непрерывные твердые растворы элементарных полупроводников (244). § 7. Непрерывные твердые растворы соединений $A^{III}B^V$ (246). § 8. Непрерывные твердые растворы соединений $A^{II}B^{VI}$ (249). § 9. Другие системы с полным изовалентным замещением (250). § 10. Полное гетеровалентное замещение (254). § 11. Новый тип полного гетеровалентного замещения (255). § 12. Другие системы с неограниченными твердыми растворами (255).

Глава VIII. Некристаллические полупроводники 258

§ 1. Аморфное, стеклообразное и кристаллическое состояние вещества (258). § 2. Критерии стеклообразования (260). § 3. Неорганические стеклообразователи (262). § 4. Халькогенидные стекла (262). § 5. Свойства оксидных стекол (265). § 6. Жидкие полупроводники (268).

Глава IX. Травление полупроводников 275

§ 1. Способы травления (275). § 2. Природа процессов травления (276). § 3. Количественная характеристика травления (280). § 4. Состав травителей (282). § 5. Травление элементарных полупроводников германия и кремния. Травление германия в кислотном травителе CP-4 (284). § 6. Травление полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ (285). § 7. Электрохимическое травление (287). § 8. Практическое использование различий картин травления (290).

Литература 293

Предметный указатель 295

Сдано в набор 9/VII-74 г. Подп. в печать 2/XII-74 г. Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 3. Объем 19 печ. л. (19 усл. п. л.). Уч.-изд. л. 20,57. Изд. № ХИМ—506. Заказ № 503. Тираж 15 000 экз. Цена 95 коп.

План выпуска литературы издательства

«Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1975 г. Позиция № 110.
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14,
Издательство «Высшая школа»

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

Яков Александрович Угай

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Редактор Т. П. Федорова. Технический редактор Н. В. Яшукова. Художник Ю. Д. Федичкин. Художественный редактор Т. М. Скворцова. Корректор С. К. Марченко