

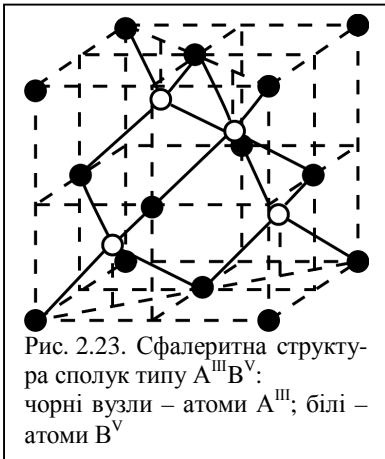
ТЕМА № 5

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{III}B^V$

- 5.1. Кристалічна структура і хімічний зв'язок
- 5.2. Фізико-хімічні й електричні властивості
- 5.3. Домішки і дефекти структури
- 5.4. Рекомбінація носіїв заряду
- 5.5. Одержання монокристалів і епітаксійних шарів
- 5.6. Застосування напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$
- 5.7. Тверді розчини на основі сполук $A^{III}B^V$

5.1. Кристалічна структура і хімічний зв'язок

Сполуки $A^{III}B^V$ є найближчими електронними аналогами кремнію і германію. Вони утворюються в результаті взаємодії елементів ШБ підгрупи Періодичної таблиці (бору, алюмінію, галію, індію) з елементами VB підгрупи (нітрогеном, фосфором, арсеном і стибієм). Вісмут і талій не утворюють сполук розглянутого ряду. Сполуки $A^{III}B^V$ прийнято класифікувати по металоїдному елементі. Відповідно, розрізняють нітриди, фосфіди, арсеніди й антимоніди.



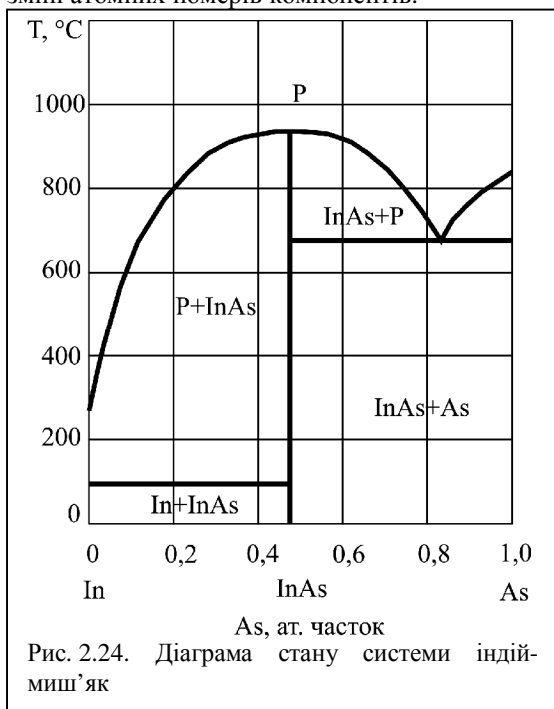
За винятком нітридів, усі сполуки $A^{III}B^V$ кристалізуються в ґратку цинкової обманки кубічного типу (сфалерит) (рис. 2.23). Для нітридів характерна структура гексагонального типу (в'юрцит). У ґратках того й іншого типів кожен атом елемента III групи знаходиться в тетраедричному оточенні чотирьох атомів елемента V групи і навпаки. Структура сфалериту, на відміну від структури алмазу, не має центра симетрії. Ця особливість призводить до розходження у властивостях поверхонь (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, цілком складених з різно-

імєнних атомів. Різна поведінка граней (111) і $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ виявляється при травленні, окисненні і при вирощуванні кристалів. Для сполук $A^{III}B^V$ характерний особливий тип хімічного зв'язку, що називається донорно-акцепторним. З чотирьох ковалентних зв'язків, якими кожен атом вбудовується в ґратку, три утворюються усупільненням валентних електронів атомів A^{III} і B^V , а четвертий зв'язок здійснюється неподіленою парою валентних електронів атомів B^V . Утворення цього зв'язку відповідає енергетично вигідному переходу електронів від атома B^V в енергетичний стан, загальний для донора (атома B^V) і акцептора (атома A^{III}). У кожному ковалентному зв'язку максимум електронної щільності зміщений у бік атома з більш високою електронегативністю, тобто електронні хмари стягнуті до вузлів ґраток, де знаходяться атоми B^V . Завдяки такій поляризації зв'язків атоми A^{III} набувають деякого ефективного позитивного заряду, а атоми B^V – негативного. Величина цього ефективного заряду (q) визначає ступінь йонності сполуки, що за-

кономірно змінюється при переході від однієї сполуки до іншої відповідно до положення хімічних елементів у Періодичній таблиці.

5.2. Фізико-хімічні й електричні властивості

Напівпровідникові сполуки $A^{III}B^V$ утворюють гомологічний ряд, у якому простежується закономірна зміна багатьох властивостей при зміні атомних номерів компонентів.



лення сурми (630°C) і індію (157°C).

За винятком антимонідів, усі сполуки $A^{III}B^V$ розкладаються при нагріванні, причому розкладання відбувається за схемою:



Рівноважний тиск насиченої пари, що складається практично з молекул компонента B^V росте з підвищенням температури й у точці плавлення досягає значень 10^4 – 10^5 Па для арсенідів і 10^6 – 10^7 Па для фосфідів. Усередині кожної групи сполук-аналогів спостерігається зменшення ширини забороненої зони з ростом сумарного атомного номера й атомних мас, що входять у сполуку елементів (рис. 2.25). Це пояснюється більш сильним розмиттям „електронних хмар” ковалент-

Діаграми стану систем $A^{III}B^V$ мають однотипний евтектичний характер (рис. 2.24). Поліморфізм не спостерігається аж до точки плавлення. У більшості випадків евтектика вироджена у бік легкоплавкого компонента. Точки плавлення лежать вище відповідних температур плавлення елементів, з яких складається сполука, за винятком антимоніду індію, температура плавлення якого (525°C) лежить між температурою плавлення

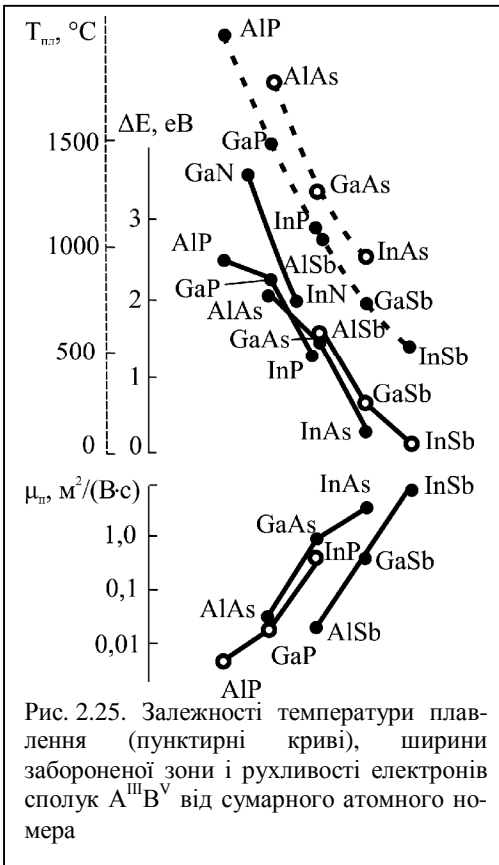


Рис. 2.25. Залежності температури плавлення (пунктирні криві), ширини забороненої зони і рухливості електронів сполук $A^{III}B^V$ від сумарного атомного номера

них зв'язків у міру руху вниз по Періодичній таблиці, завдяки чому підсилюється металевий характер зв'язку. Одночасно з ослабленням ковалентних хімічних зв'язків знижуються температура плавлення і твердість матеріалу, тобто напівпровідник стає більш пластичним, наближається по своїх механічних властивостях до металів.

Рухливість носіїв заряду в напівпровідниках $A^{III}B^V$ обмежується, в основному, розсіюванням електронів і дірок на оптичних теплових коливаннях ґратки, під якими варто розуміти протифазний зсув сусідніх атомів. Оскільки атоми A^{III} і B^V володіють деяким йонним зарядом, то їхній протифазний зсув призводить до поя-

ви дипольного моменту, що є ефективним центром розсіювання електронів і дірок. Чим більша різниця електронегативності елементів, що утворюють сполуку, тим сильніше виражена йонна складова хімічного зв'язку. Відповідно зростає розсіювання на оптичних коливаннях і зменшується рухливість носіїв заряду.

У ряді ковалентних напівпровідників рухливість електронів росте при переході від алмазу до кремнію і далі до германію, тобто приблизно можна вважати, що рухливість носіїв заряду збільшується з ростом атомної маси. Аналогічна залежність, більш чітко виражена для електронів, ніж для дірок, має місце й у сполуках $A^{III}B^V$ (рис. 2.25). Збільшення атомної маси компонентів веде до зменшення амплітуди теплових коливань атомів, що, у свою чергу, призводить до зменшення

розсіювання носіїв заряду на цих коливаннях. Оскільки в тому ж напрямку відбувається ослаблення йонної складової зв'язку, то рухливість носіїв заряду різко зростає. Серед усіх напівпровідників антимонід індію має рекордно високу рухливість електронів. Абсолютне значення рухливості електронів для більшості сполук істотно перевищує рухливість дірок. Виключення складає тільки антимонід алюмінію, у якого рухливість дірок майже в три рази перевищує рухливість електронів.

Унаслідок великого розходження в значеннях рухливості електронів і дірок у InSb , InAs , InP і GaAs їх власний питомий опір практично цілком визначається рухом електронів. При фіксованій температурі мінімальна питома провідність у цих матеріалах спостерігається в зразків р-типу в області змішаної електропровідності.

5.3. Домішки і дефекти структури

Більшість сполук $A^{III}B^V$ характеризується незначними відхиленнями від стехіометричного складу, тому вони відносно прості по механізму легування, у них легко формуються електронно-діркові переходи. Як правило, введення надлишку одного з компонентів у середовище кристалізації не позначається істотно на електрофізичних властивостях матеріалу. Виключення складають нітриди, у яких виникають труднощі з інверсією типу електропровідності. Зокрема, нітрид галію незалежно від умов одержання кристалів завжди виявляє електропровідність n-типу.

Домішки заміщення в кристалічних ґратках сполук $A^{III}B^V$ розподіляються таким чином, щоб не виникало центрів з великим надлишковим зарядом. Тому домішки елементів II групи, що утворюють тверді розчини заміщення, завжди займають у ґратках $A^{III}B^V$ вузли металевого компонента і при цьому є акцепторами, завдяки меншій валентності в порівнянні з валентністю атомів, що заміщаються. У той же час домішки елементів VI групи завжди розташовуються у вузлах B^V і відіграють роль донорів. Більш складним характером відрізняється поведінка домішок елементів IV групи. Оскільки в цьому випадку при заміщенні атомів однієї з двох підґраток є надлишок чи нестача лише одного валентного електрона, то атоми домішок IV групи можуть займати як вузли A^{III} , так і B^V , виявляючи при цьому донорні чи акцепторні властивості відповідно. Заміщення повинно супроводжуватися найменшою деформацією кристалічної ґратки. Тому критерієм донорної чи акцепторної дії домішок може служити відповідність розмірів атомів.

У більшості випадків атоми домішок елементів IV групи локалізуються в одній підгратці. Наприклад, в антимоніді індію кремній і германій заміщають тільки атоми стибію і є акцепторами, а в арсеніді індію заміщають індій і є тільки донорами. Однак, у деяких сполуках спостерігається амфотерна поведінка цих домішок. Так, в арсеніді і фосфіді галію спостерігається парне входження атомів кремнію і германію в кристалічну ґратку сполуки з одночасним заміщенням вузлів A^{III} і B^V . У залежності від ступеня легування, температури росту і складу кристалізаційного середовища має місце переважне входження цих домішок у ту чи іншу підгратку.

Домішки елементів III б і V б підгруп звичайно, заміщають відповідно атоми A^{III} і B^V у ґратках сполуки, утворюючи нейтральні центри. Розчинність цих елементів у більшості випадків настільки велика, що вдається одержувати кристали твердих розчинів у всьому діапазоні концентрацій.

Домішки елементів перехідної групи (Fe, Co і ін.) створюють у напівпровідниках $A^{III}B^V$ глибокі енергетичні рівні акцепторного типу і є ефективними рекомбінаційними пастками. Легування арсеніду галію залізом або хромом використовується для одержання кристалів з високим питомим опором (до 10^7 Ом·м). Такий матеріал називають напівізолюючим.

У напівпровідниках з високою рухливістю електронів (InSb, InAs, GaAs) енергія йонізації мілких донорів (S, Se, Te, Sn) складає лише від однієї до декількох тисячних часток електрон-вольта.

Істотною особливістю процесу дифузії в напівпровідниках $A^{III}B^V$ є його залежність від тиску пари леткого компонента групи B^V , який визначає концентрацію дефектів у ґратках. Для одержання відтворюваних результатів дифузію здебільшого проводять у запаяній кварцовій ампулі, у якій, крім легуючого компонента, поміщають наважку фосфору чи миш'яку. Встановлено, що в арсеніді галію з ростом тиску пари миш'яку коефіцієнт дифузії акцепторних домішок зменшується, а донорних збільшується. Це зв'язано з тим, що з ростом тиску миш'яку зменшується концентрація вакансій миш'яку в кристалічній ґратці і збільшується концентрація вакансій галію. Відповідно зміщується рівновага між кількістю домішкових атомів, які знаходяться у вузлах і міжвузлях. Аналогічні закономірності мають місце й в інших напівпровідниках типу $A^{III}B^V$.

Донори в сполуках типу $A^{III}B^V$ характеризуються низкими значеннями коефіцієнтів дифузії. Щоб проникнення донорів досягло вимірних розмірів, необхідна висока температура (у межах 200–300°C від точки плавлення основної речовини) і тривалий час дифузії. Це приз-

водить до порушення (ерозії) поверхні через перенос легкого елемента V групи під впливом невеликих градієнтів температури усередині ампули. Крім того, дифузія таких донорів, як S, Se, Te, ускладнюється утворенням на поверхні напівпровідника шару складної фазової сполуки (хімічних сполук типу Ga_2S_3).

На практиці при формуванні р-n-структур використовується лише дифузія цинку, що є акцепторною домішкою і має досить високу розчинність у напівпровідниках типу $A^{III}B^V$. Температурна залежність коефіцієнта дифузії (у m^2/c) цинку в арсеніді галію визначається виразом

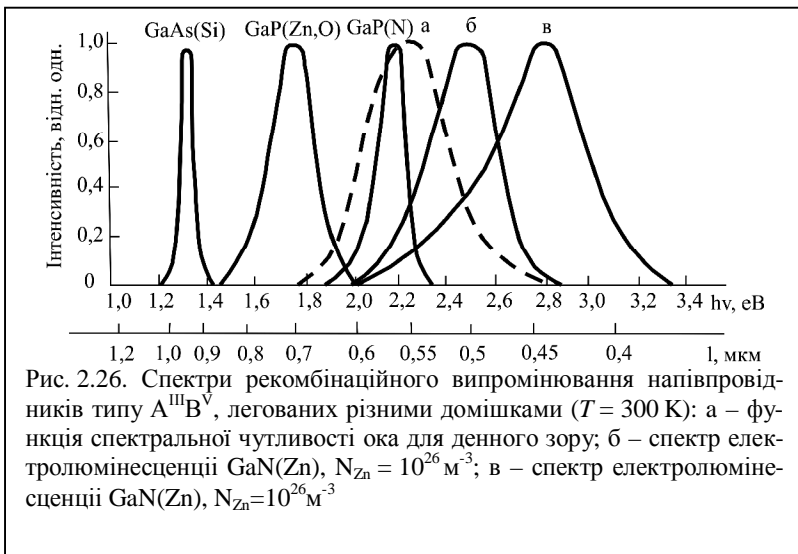
$$D_{Zn} = 15 \exp[-2,49/kT].$$

Щоб знизити поверхневу концентрацію акцепторів, дифузію цинку в GaAs часто проводять через тонкий шар SiO_2 , який наноситься на поверхню пластин. Для дифузії цинку в GaP в якості джерела легуючої домішки з успіхом застосовують ZnP_2 , який поміщають в ампулу разом із пластинами фосфіду галію.

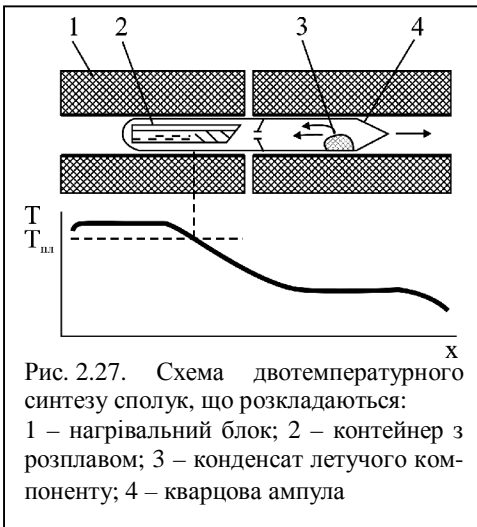
Великими коефіцієнтами дифузії в напівпровідниках типу $A^{III}B^V$ володіють елементи I групи, особливо мідь. Мала енергія активації процесу дифузії цих домішок вказує на міжвузловий механізм їхньої міграції у кристалічних ґратках сполуки.

5.4. Рекомбінація носіїв заряду

Цінною властивістю багатьох напівпровідників типу $A^{III}B^V$ є ви-



сока ефективність випромінювальної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Для генерації випромінювання у видимій області спектра ширина забороненої зони напівпровідника повинна перевищувати 1,7 еВ. Зі сполук типу $A^{III}B^V$, освоєних у технологічному відношенні, цій умові задовольняють фосфід галію і нітрид галію. Матеріали з більш вузькою забороненою зоною здатні ефективно випромінювати в інфрачервоній області. До їхнього числа відноситься, зокрема, арсенід галію, що має $E_g = 1,43$ еВ. Випромінювання фотонів відбувається в результаті прямої міжзонної рекомбінації електронів і дірок. Ефективна люмінесценція в GaN і GaP виникає лише при введенні спеціальних домішок. Так, при легуванні нітриду галію цинком у залежності від концентрації останнього можна одержати рекомбінаційне випромінювання в жовтій, зеленій чи голубій областях спектра. У фосфіді галію найбільш інтенсивна люмінесценція обумовлена рекомбінацією за участю ізоелектронних пасток. Роль таких пасток відіграють атоми азоту чи нейтральні комплекси Zn-O. Останні утворюються в тому випадку, коли атоми цинку (мілкого акцептора) і кисню (глибокого донора) займають сусідні вузли в ґратках GaP. Ізоелектронні пастки азоту викликають люмінесценцію фосфіду галію в зеленій області спектра, а комплекси Zn-O відповідальні за червоне випромінювання. Найбільший практичний інтерес представляє інжекційна електролюмінесценція, що збуджується при прямому включенні *p-n*-переходів. На рис. 2.26 показані спектри випромінювання ряду напівпровідників типу $A^{III}B^V$, легованих різними домішками. У нітриді галію, у якому не вдається створити *p-n*-перехід, для збудження електролюмінесценції використовується ефект тунелювання електронів через область об'ємного заряду, розташовану поблизу контакту. Квантовий вихід люмінесценції (відношення числа випромінених фотонів до числа рекомбінуючих пар носіїв заряду) визначається співвідношенням швидкостей випромінювальної і безвип-



рому включенні *p-n*-переходів. На рис. 2.26 показані спектри випромінювання ряду напівпровідників типу $A^{III}B^V$, легованих різними домішками. У нітриді галію, у якому не вдається створити *p-n*-перехід, для збудження електролюмінесценції використовується ефект тунелювання електронів через область об'ємного заряду, розташовану поблизу контакту. Квантовий вихід люмінесценції (відношення числа випромінених фотонів до числа рекомбінуючих пар носіїв заряду) визначається співвідношенням швидкостей випромінювальної і безвип-

ромінювальної рекомбінації. У свою чергу, швидкість безвипромінювальної рекомбінації залежить від кількості залишкових домішок і дефектів структури, особливо вакансій у підґратці металевого компонента. Зниження температури кристалізації дозволяє істотно зменшити як ступінь забруднення матеріалу, так і концентрацію точкових дефектів структури. Саме тому випромінювальні структури виготовляють на основі епітаксійних шарів.

5.5. Одержання монокристалів і епітаксійних шарів

Технологія одержання напівпровідникових сполук відрізняється від технології одержання елементарних напівпровідників наявністю операції синтезу. При одержанні сполук, що не розкладаються, типу $A^{III}B^V$ (антимонідів) синтез здійснюють безпосереднім сплавленням вихідних компонентів, наприклад, індію і сурми. Подальші технологічні операції (кристалізаційне очищення, легування, вирощування монокристалів) принципово не відрізняються від застосовуваних у технології одержання германію.

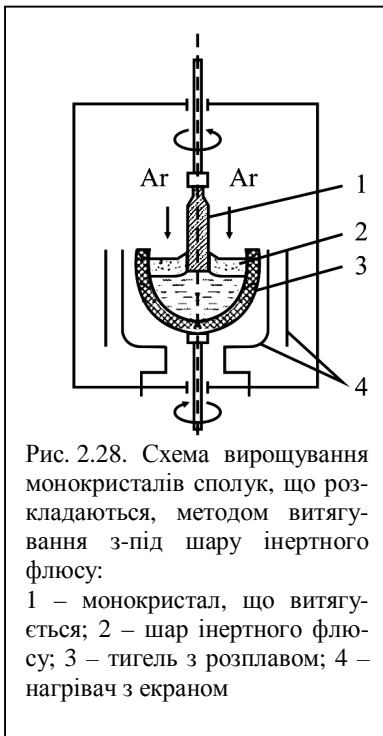


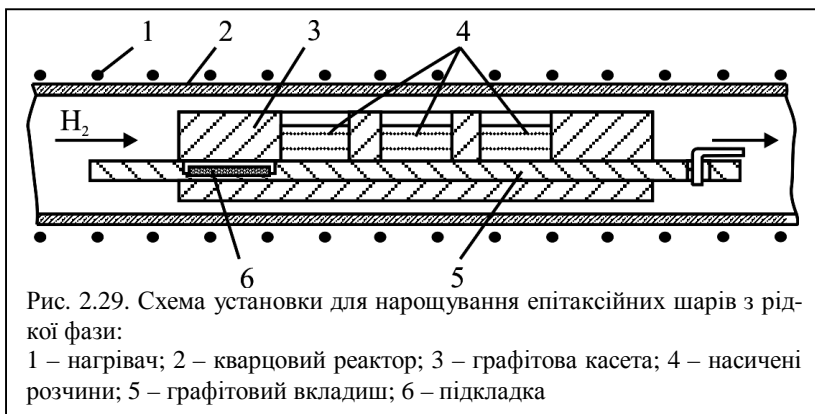
Рис. 2.28. Схема вирощування монокристалів сполук, що розкладаються, методом витягування з-під шару інертного флюсу:

1 – монокристал, що витягується; 2 – шар інертного флюсу; 3 – тигель з розплавом; 4 – нагрівач з екраном

При одержанні кристалів сполук, що розкладаються, технологічне устаткування ускладнюється. Для запобігання випаруванню летучого компонента синтез і кристалізацію необхідно проводити в замкнутому об'ємі, що нагрівається. Синтез арсенідів і фосфідів у більшості випадків здійснюють двотемпературним методом, схема якого показана на рис. 2.27. За допомогою низькотемпературної зони над розплавом створюється тиск пари летучого компонента (миш'яку чи фосфору), рівний тиску дисоціації сполуки в точці плавлення.

Процес синтезу полягає в розчиненні пари миш'яку чи фосфору в розплаві вихідного металу з наступним етапом спрямованої кристалізації.

Найбільш ефективним методом вирощування монокристалів сполук, що розкладаються, є витягування на затравку з-під шару інертного флюсу. Шар рідкого прозорого флюсу, що знаходиться під тиском інертного газу, забезпечує повну герметизацію тигля і придушує випаровування летучого компонента з розплаву (рис. 2.28). У якості герметизуючої рідини використовують розплав борного ангідриду B_2O_3 , що володіє низькою хімічною активністю і невисокою темпера-



турою розміщення. Товщина шару флюсу, звичайно, складає близько 1 см.

Монокристали, отримані витягуванням з розплаву, мають недостатньо високу хімічну чистоту, містять значну кількість точкових дефектів структури, що є ефективними рекомбінаційними пастками і обумовлюють малий час життя нерівноважних носіїв заряду. Тому більшість напівпровідникових приладів виготовляють на основі епітаксійних шарів, що осаджуються з рідкої чи газової фази. Як підкладки використовують пластини, вирізані з монокристалічних злитків у заданому кристалографічному напрямку. При проведенні процесів рідинно-фазової епітаксії найбільш широке поширення одержав метод багатокамерного човника. На рис. 2.29 показана одна з можливих конструкцій човника – касети пенального типу. Звичайно, касети виготовляють із графіту. В осередках касети формують насичені розчини (наприклад, Ga-As) із легуючими домішками різних типів. Контактуювання підкладки з рідкою фазою забезпечується переміщенням графітового вкладиша. Осадження шарів відбувається при повільному охолодженні розчинів у визначеному інтервалі температур. Послідовне переміщення підкладки від одного розчинного осередку до іншої дозволяє сфор-

мувати багат шарову структуру. Епітаксію можна проводити одночасно на декількох підкладках.

5.6. Застосування напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$

Багато властивостей напівпровідників типу $A^{III}B^V$ обумовлює їхнє широке застосування в приладах і пристроях різного технічного призначення. Особливий інтерес до цієї групи матеріалів був викликаний потребами оптоелектроніки у швидкодійних джерелах і прийमा-чах випромінювання.

Інжекційні лазери і світлодіоди на основі напівпровідників типу $A^{III}B^V$ характеризуються високою ефективністю перетворення електричної енергії в електромагнітне випромінювання. Істотними перевагами таких приладів є малі габаритні розміри, простота конструкції, можливість внутрішньої модуляції випромінювання шляхом зміни керуючої напруги, сумісність з елементами інтегральних мікросхем за робочими параметрами і технологічними операціями.

Завдяки цьому напівпровідникові лазери і світлодіоди з успіхом використовуються в обчислювальній, інформаційно-вимірній і оборонній техніці, у космонавтиці, зв'язку, а також у побутовій апаратурі. Арсенід галію був першим напівпровідником, на якому в 1962 р. був створений інжекційний лазер, тобто здійснена генерація когерентного випромінювання за допомогою p - n -переходу. Лазерний ефект виникає лише у випадку, якщо густина струму через p - n -перехід перевищує деяке граничне значення.

Зіставлення ефективності люмінесценції різних матеріалів показує, що квантовий вихід росте зі збільшенням довжини хвилі. Тому, якщо зорове сприйняття інформації не є обов'язковим, у пристроях оптоелектроніки використовують в основному випромінювачі інфрачервоного діапазону (арсенід галію і тверді розчини на його основі). Зовнішній квантовий вихід, як правило, значно менший внутрішнього, оскільки через високий показник заломлення значна частка світлового потоку зазнає на поверхні кристала повного внутрішнього відбивання. Для боротьби з ним у світлодіодах використовують оптичні середовища, які узгоджуються.

Великий набір значень ширини забороненої зони в напівпровідників типу $A^{III}B^V$ дозволяє створювати на їхній основі різні види фотоприймачів, що перекривають широкий діапазон спектра. Серед них найбільше поширення одержали фотодіоди і фотоелементи. Арсенід галію потенційно є одним із кращих фоточутливих матеріалів для застосування в сонячних батареях. Антимонід індію має важливе техніч-

не значення для виготовлення приймачів інфрачервоного випромінювання, що володіють фоточутливістю аж до $\lambda \approx 7$ мкм.

Різновидом фотонних приймачів випромінювання є фотоелектронні помножувачі, що працюють на основі зовнішнього фото ефекту. Напівпровідники $A^{III}B^V$ дозволяють створювати ефективні фотокатооди і емітери вторинних електронів. Наприклад, фотокатооди з арсеніду галію р-типу, активованого плівкою Cs_2O для зниження роботи виходу електронів, мають квантовий вихід у ближній інфрачервоній області спектра на кілька порядків вищий, ніж у фотокатодів із традиційних матеріалів.

Струмова нестійкість у сильних електричних полях, обумовлена переходами електронів, використовується для створення генераторів НВЧ-коливальних (генераторів Ганна), що працюють у діапазоні частот $10^9 - 10^{10}$ Гц. Крім арсеніду галію перспективними матеріалами для цих цілей є InP , $InAs$ і тверді розчини на їхній основі.

Арсенід галію й антимонід індію застосовуються для виготовлення тунельних діодів. У порівнянні з германієвими діодами прилади з арсеніду галію характеризуються більш високою робочою температурою, а діоди з $InSb$ володіють кращими частотними властивостями при низьких температурах.

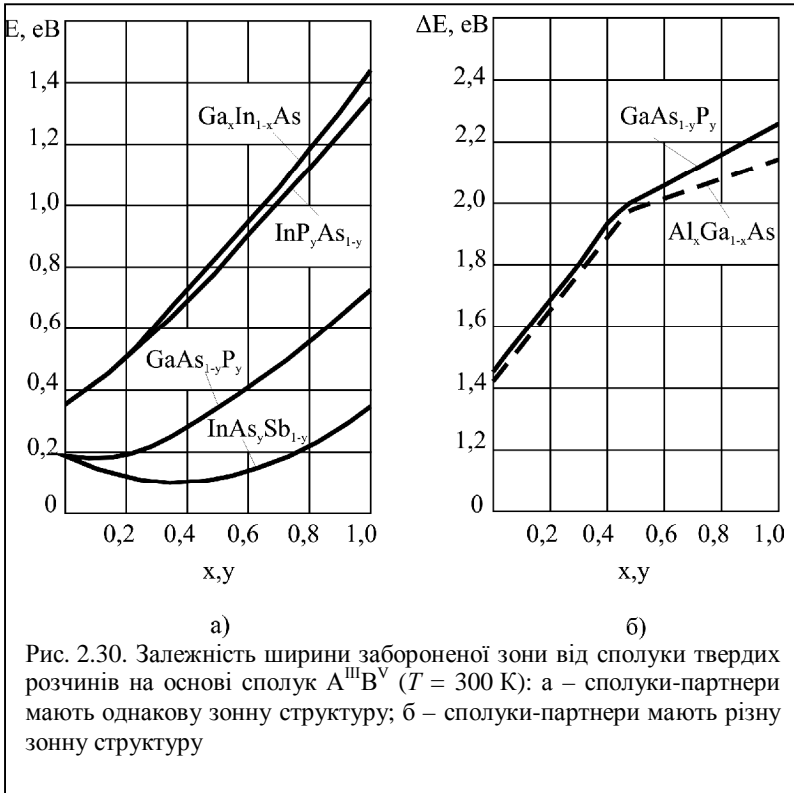
На основі вузькозонних напівпровідників типу $A^{III}B^V$ ($InSb$, $InAs$), що володіють високою рухливістю електронів, виготовляють магніторезистори і перетворювачі Холла.

Прогрес у технології арсеніду галію відкрив широкі перспективи застосування цього матеріалу для створення польових транзисторів і швидкодіючих інтегральних мікросхем. У порівнянні з кремнієм арсенід галію є більш складним у технологічному плані матеріалом. На ньому важко виростити стабільний власний оксид, він не допускає дифузійного легування донорними домішками. Розкладання при високих температурах створює труднощі при проведенні операцій відпалу. Однак удосконалення техніки епітаксії, освоєння технології йонного легування, лазерного відпалу, електронно-променевої літографії, розробка нових методів осадження захисних шарів дозволяють реалізувати можливості арсеніду галію в підвищенні ступеня інтеграції і швидкодії інтегральних мікросхем.

5.7. Тверді розчини на основі сполук $A^{III}B^V$

Тверді розчини дозволяють істотно розширити в порівнянні з елементарними напівпровідниками і напівпровідниковими сполуками набір електрофізичних параметрів, що визначають можливість застосування матеріалів у конкретних напівпровідникових приладах.

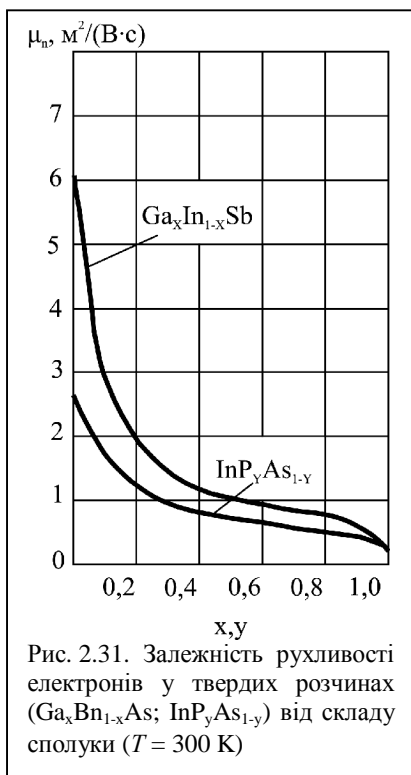
Серед алмазоподібних напівпровідників, у тому числі сполук типу $A^{III}B^V$ поширені тверді розчини заміщення. Необхідними умовами утворення твердих розчинів є кристалохімічна подібність кристалічних ґраток сполук-компонентів і близькість їхніх періодів ідентичності. Найбільш добре вивчені потрійні тверді розчини, у яких заміщення відбувається лише по вузлах однієї з підґраток бінарної сполуки (металевої чи металоїдної). Сполуку таких твердих розчинів прийнято хара-



ктеризувати символами $A_xB_{1-x}C$ і AC_yD_{1-y} , де A і B позначають елементи III групи, а C і D – елементи V групи. У формулі $A_xB_{1-x}C$ індекс x визначає мольну частку сполуки AC у твердому розчині. Якщо тверді розчини існують у всьому діапазоні концентрацій, то x може змінюватися від 0 до 1. У потрійних твердих розчинах має місце статистично неупорядкований розподіл атомів компонентів, що заміщаються, по вузлах відповідної підґратки. Зі зміною сполуки твердого розчину спо-

стерігається лінійна зміна періоду кристалічних ґраток. Ця закономірність відома в кристалохімії як закон Вегарда. Вона дозволяє визначати сполуку твердого розчину по вимірах періоду ґратки за допомогою дифракції рентгенівських променів.

Як і в бінарних сполуках $A^{III}B^V$, у твердих розчинах не спостерігається істотних відхилень від стехіометрії, тому вони прості по механізму легування. Тими ж методами, що й у бінарних сполуках, у них можуть бути отримані електронно-діркові переходи. Температурні зміни електричних параметрів також принципово не відрізняються від відповідних залежностей для сполук-партнерів. Особливий інтерес до твердих розчинів обумовлений можливістю плавного керування шириною забороненої зони напівпровідників шляхом зміни їхньої компонентної сполуки. Можливі варіанти цих залежностей показані на рис. 2.30. Як видно з рисунка, залежність ширини забороненої зони від сполуки в деяких системах твердих розчинів ($Ga_xVn_{1-x}As$, InP_yAs_{1-y})



дуже близька до лінійної, але може й істотно відрізнятись від неї, виявляючи екстремум чи злам при визначеному співвідношенні між компонентами. Конкретний характер залежності багато в чому визначається типом зонної структури сполук-партнерів, тобто положенням їхніх енергетичних рівнів у просторі квазіімпульсів (k -простір). Зокрема, злам залежності $\Delta E(x)$ спостерігається в тих системах твердих розчинів, у яких вихідні бінарні сполуки мають зонні структури різних типів, тобто різне розташування головних енергетичних мінімумів зони провідності в k -просторі.

Рухливість носіїв заряду в напівпровідникових твердих розчинах в основному обмежується тими ж факторами, що й у бінарних сполуках. Підтвердженням цьому можуть служити залежності, показані на рис. 2.28. Відсу-

тність екстремуму в ході кривих вказує на те, що в загальному механізмі розсіювання носіїв заряду частка розсіювання на статистичних неоднорідностях структури матеріалу відносно мала.

У іншому випадку повинний був би спостерігатися мінімум рухливості носіїв для твердих розчинів із сполукою, близьким до $x = 0,5$. Відзначена закономірність у поведженні носіїв заряду відрізняє напівпровідникові тверді розчини від металевих сплавів, у яких розсіювання електронів на статистичних неоднорідностях структури відіграє дуже істотну роль.

Разом з тим, як і в металевих сплавах, ефекти статистичного розподілу в кристалічних ґратках впливають на питому теплопровідність напівпровідників, що у твердих розчинах виявляється помітно нижче, ніж у бінарних сполук. Наприклад, у твердих розчинах $GaAs_{0,5}P_{0,5}$; і $Al_{0,5}Ga_{0,5}As$ значення питомої теплопровідності приблизно на порядок менше, ніж у чистих кристалах $GaAs$.

Зміна ширини забороненої зони у твердих розчинів супроводжується відповідним зсувом спектрів оптичного поглинання і пропускання, люмінесценції й фоточутливості. Зі зміною складу твердого розчину змінюються значення діелектричної проникності і показника заломлення, відбувається зсув домішкових енергетичних рівнів. У ряді систем при визначеному співвідношенні між компонентами можна одержати якісно нову сукупність властивостей. Так, тверді розчини $GaAs_{1-y}P_y$ і $Al_xGa_{1-x}As$ (з x і y в порядку 0,3–0,4) мають досить широку заборонену зону ($\Delta E(x) > 1,7$ eV) і високий квантовий вихід міжзонної випромінювальної рекомбінації. Такі матеріали використовують для створення ефективних електролюмінесцентних джерел червоного випромінювання (світлодіодів і лазерів). Тверді розчини $Ga_xIn_{1-x}P$ із $x = 0,5–0,7$ мають ефективну люмінесценцію в жовто-зеленій області спектра.

Одержання однорідних твердих розчинів заданої сполуки являє собою дуже важку технологічну задачу. Звичайними методами кристалізації з розплаву в кращому випадку вдається одержувати однорідні полікристалічні злитки. Монокристалічні шари твердих розчинів, що використовуються у приладових структурах, осаджують винятково методами епітаксії. Епітаксію твердих розчинів $GaAs_{1-y}P_y$ здійснюють на підкладках $GaAs$ чи GaP за допомогою хімічних реакцій, що протікають у газовій фазі. У той же час найбільш досконалі епітаксійні шари $Al_xGa_{1-x}As$, $Al_xGa_{1-x}Sb$, $Ga_xIn_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}P$ одержують методом рідиннофазної епітаксії з використанням галію чи індію як розчинника.

Тверді розчини відкривають широкі можливості створення гетеропереходів і приладів на їхній основі. Під гетеропереходом розуміють контакт двох напівпровідників із різною шириною забороненої зони. Для одержання гетеропереходів із властивостями ідеального контакту необхідно виконати ряд умов сумісності матеріалів за механічними, кристалохімічними і термічними властивостями. Вирішальним критерієм при виборі матеріалів контактної пари є відповідність періодів їхніх кристалічних ґраток і температурних коефіцієнтів лінійного розширення. Якщо компоненти гетеропари мають взаємну розчинність у всьому інтервалі концентрацій, то з'являється унікальна можливість створювати гетеропереходи між хімічною сполукою АС і твердим розчином $A_xB_{1-x}C$ на її основі. Ця обставина дозволяє плавно змінювати властивості матеріалів на контактній границі, що важливо при виготовленні ряду приладів оптоелектроніки і, насамперед, джерел і прийма-

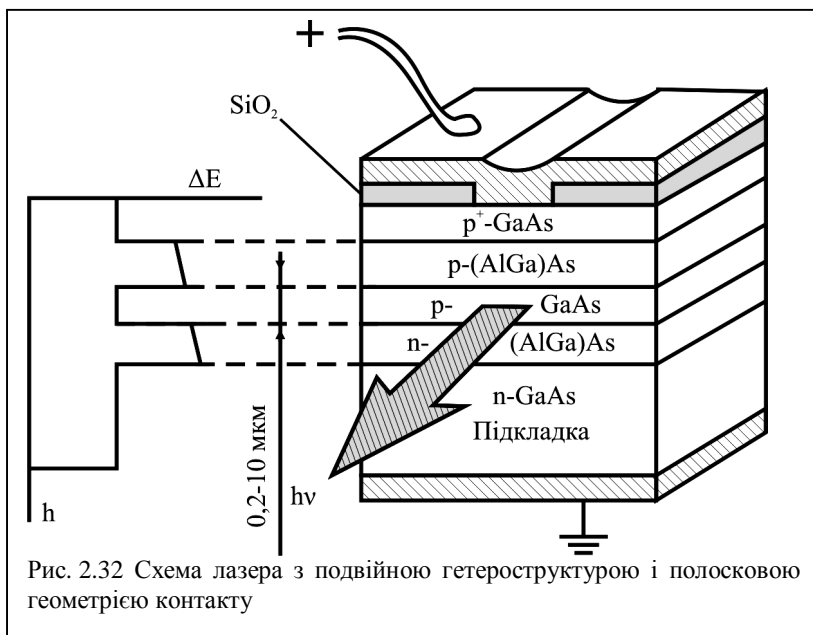


Рис. 2.32 Схема лазера з подвійною гетероструктурою і полосковою геометрією контакту

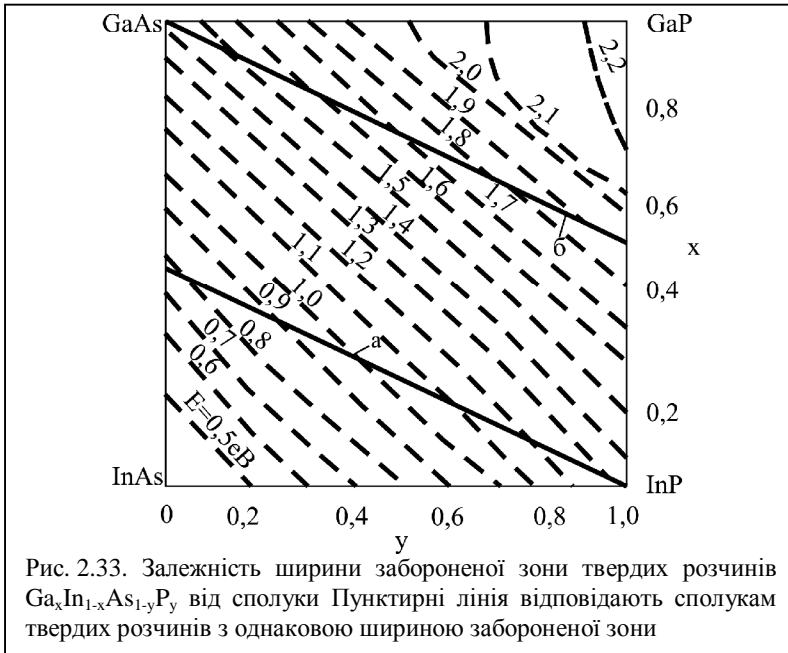
чів випромінювання. Серед напівпровідників типу $A^{III}B^V$ найкращими парами матеріалів для створення ідеальних гетеропереходів є системи $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$, $GaSb-Al_xGa_{1-x}Sb$. Переваги зазначених гетеропар полягають у тому, що період ґратки твердих розчинів $Al_xGa_{1-x}As$ і

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ мало залежить від сполуки і близький до періоду ґратки бінарної сполуки (відповідно GaAs і GaSb).

На рис. 2.32, як приклад, наведена схема лазера з подвійною гетероструктурою. Область рекомбінації носіїв заряду і світлового випромінювання зосереджена в середньому вузькозонному активному шарі ($p\text{-GaAs}$), що знаходиться між двома широкозонними емітерами ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$).

При подачі прямого зсуву в такій структурі має місце двостороння інжекція носіїв заряду в активний шар. Завдяки ефективному порушенню вдається досягти дуже високого квантового виходу люмінесценції й істотно знизити граничну густину струму, необхідну для генерації когерентного випромінювання. Зниження граничного струму збільшує термін служби приладів і дозволяє здійснити безперервний режим генерації при кімнатній температурі, що не вдається реалізувати в інжекційних лазерах на гомогенних структурах із $p\text{-}n$ -переходом.

Додаткові ступені свободи для варіювання параметрами напівпровідникових матеріалів, що сполучаються, при одержанні ідеальних гетеропереходів виникають при використанні чотирьохкомпонентних твердих розчинів типу $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$. Серед цієї групи матеріалів най-



більш цікавими і вивченими є тверді розчини $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$, у яких має місце заміщення в обох підгратках при збереженні загальної стехіометрії, тобто рівність сумарних кількостей атомів металу і металоїду. Як вихідні компоненти такого твердого розчину можна розглядати чотири бінарних сполуки: GaP, InP, GaAs і InAs. Діаграма на рис. 2.33 дає уявлення про закономірності зміни ширини забороненої зони. Координати x і y будь-якої точки на площині сполук визначають мольну частку компонентів у твердому розчині. Прямі лінії a і b є ізоперіодами, тобто вони відповідають сполукам тих твердих розчинів, у яких період ґратки співпадає або з періодом InP (лінія a), або з періодом GaAs (лінія b). Особливий інтерес представляють тверді розчини $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ з ізоперіодичним заміщенням стосовно InP. У залежності від сполуки їхня заборонена зона може змінюватися в межах від 0,75 до 1,35 еВ.

Інжекційні лазери на основі гетеропари InP- $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ перспективні для застосування у волоконно-оптичних лініях зв'язку, оскільки спектральний діапазон їхнього випромінювання відповідає мінімальним оптичним втратам кварцового волокна.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
6. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
7. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
8. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
9. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
10. Арсенид галлия в микроэлектронике. Перевод с англ. под ред. В.Н. Мордковича. – М.: Мир, 1988.

11. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Який тип хімічного зв'язку характерний для напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$? Які закономірності в зміні електрофізичних властивостей цих напівпровідників вам відомі?
2. Яким чином здійснюється синтез і вирощування монокристалів напівпровідникових сполук, що розкладаються?
3. Як змінюється ширина забороненої зони напівпровідникових твердих розчинів у залежності від складу?
4. Які матеріали використовуються для виготовлення інжекційних лазерів і світлодіодів?
5. Які напівпровідникові матеріали найбільш перспективні для створення гетеропереходів із властивостями ідеального контакту?