

ТЕМА № 6

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПЛУКИ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$

- 6.1. Напівпровідникові сполуки типу $A^{II}B^{VI}$
 - 6.1.1. Будова і хімічний зв'язок
 - 6.1.2. Особливості властивостей
 - 6.1.3. Застосування
 - 6.1.4. Синтез і вирощування кристалів
- 6.2. Напівпровідникові сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$

6.1. Напівпровідникові сполуки типу $A^{II}B^{VI}$

6.1.1. Будова і хімічний зв'язок

До сполук типу $A^{II}B^{VI}$ відносять халькогеніди цинку, кадмію й ртуті. Серед них можна виділити сульфіди, селеніди й телуриди. У цю групу не входять оксиди зазначених металів.

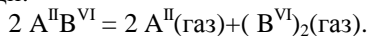
Будучи алмазоподібними напівпровідниками, сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ кристалізуються в структурі цинкової обманки кубічного (сфалерит) чи гексагонального (вюрцит) типу. Хімічний зв'язок має змішаний ковалентно-йонний характер. У порівнянні з напівпровідниками типу $A^{III}B^V$, у халькогенідах сильніше виражена йонна складова зв'язку, що обумовлено великими розходженнями в електронегативностях елементів, що утворюють сполуки. Це впливає на властивості сполук.

З ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах закономірно зменшуються ширина забороненої зони і температура плавлення сполук. Одночасно зростає рухливість носіїв заряду. Через збільшення міжатомних відстаней міцність хімічних зв'язків падає при переході від сульфідів до селенідів і далі – до телуридів. Телурид ртуті при всіх температурах виявляє властивості напівметалів.

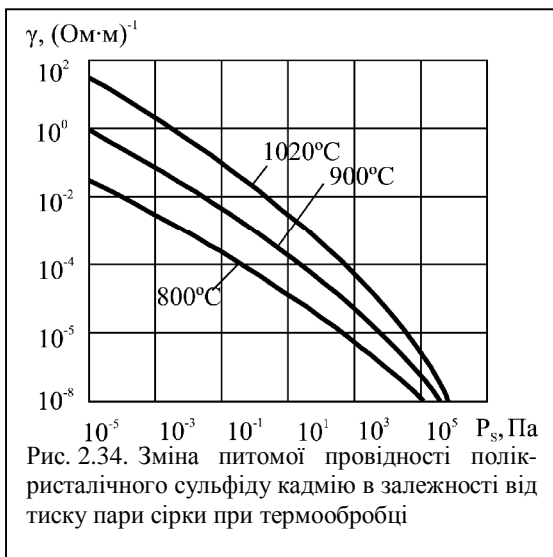
Велика частка йонного зв'язку в сполуках $A^{II}B^{VI}$, у порівнянні з напівпровідниками $A^{III}B^V$, призводить до великих значень ширини забороненої зони і низьких значень рухливості носіїв заряду в рядах ізоелектронних аналогів. Ізоелектронними аналогами називають речовини, що мають однакову кристалічну структуру й однаковий сумарний заряд ядра двох атомів-партнерів. Наприклад, ізоелектронними аналогами є Ge, GaAs, ZnSe, а також Si, InSb і CdTe. Поведінка домішок у сполуках типу $A^{II}B^{VI}$ в основному підпорядковується тим же закономірностям, що й у напівпровідниках типу $A^{III}B^V$, тобто домішки заміщення, які мають валентність меншу валентності атомів, що витісняються, відіграють роль акцепторів, а домішки з більш високою валентністю є донорами. Стан домішкових атомів більш стійкий, якщо їхнє входження в ґратку не супроводжується утворенням великих локальних зарядів. Наприклад, домішкові атоми елементів I групи (Cu, Ag, Au), заміщаючи Zn або Cd у кристалічних ґратках напівпровідника, виявляють акцепторні властивості. При цьому, як правило, вони утворюють глибокі енергетичні рівні. Атоми елементів III групи (Al, Ga, In), також заміщаючи катіони і поводяться як донори з малими енергіями йонізації. Відповідно акцепторні і донорні властивості проявляють елементи V і VII груп Періодичної таблиці, що заміщують у ґратці $A^{II}B^{VI}$ атоми халькогенів.

6.1.2. Особливості властивостей

При підвищених температурах усі сполуки $A^{II}B^{VI}$ розкладаються відповідно до реакції:



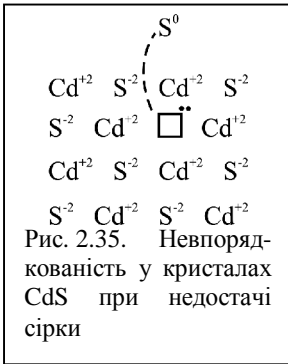
Присутність у паровій фазі молекул AB хоча цілком і не виключається, але для більшості сполук їхня концентрація мала і можна прийняти, що дисоціація є повною. Рівноважний тиск парів летучих компонентів сильно залежить від температури.



Важлива особливість напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$ полягає в тому, що багато з них виявляють електропровідність лише одного типу незалежно від умов одержання і характеру легування кристалів. Так, сульфїди і селенїди цинку, кадмію і ртуті завжди є напівпровідниками n -типу. На відміну від них, телурид цинку володіє тільки дірковою електропровідністю.

І лише $CdTe$ і $HgTe$ можуть мати електропровідність як n -, так і p -типу в залежності від умов виготовлення і типу легуючих домішок. Відсутність інверсії типу електропровідності істотно обмежує можливості практичного використання напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$.

Провідність сполук типу $A^{II}B^{VI}$ може бути значно (на кілька порядків) змінена шляхом термообробки в парах власних компонентів. Наприклад, питома провідність сульфїду кадмію при термообробці в парах сірки може змінитися на 10 порядків (рис. 2.34). Настільки сильна зміна електричних властивостей обумовлена порушеннями стехіометричного складу сполуки.



Оскільки напівпровідники типу $A^{II}B^{VI}$ характеризуються значною часткою йонного зв'язку, нестехіометричні дефекти поводяться як електрично активні центри, зокрема вакансії в металоїдній підгратці відіграють роль донорів, а вакансії в підгратці металу поводяться як акцептори.

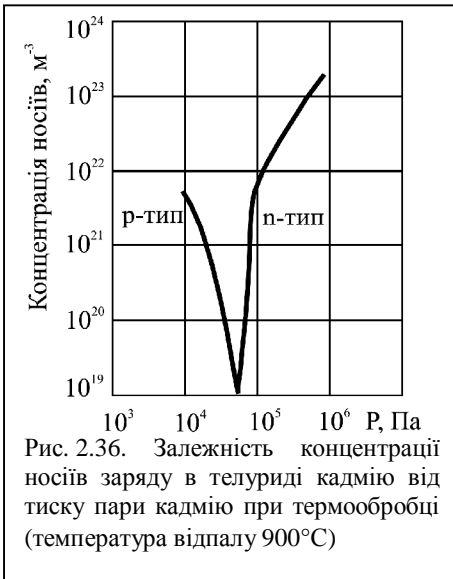
При термообробці переважно виникають ті дефекти, енергія утворення яких менша. У сульфідах і селенідах домінуючим типом дефектів є вакансії в аніонній підгратці. Щоб зрозуміти їх роль у сульфіді кадмію, припишемо (для простоти аналізу)

атомам компонентів повний йонний заряд (рис. 2.35). Вакансії в аніонних вузлах утворюються при недостатці сірки. Остання може залишати кристал лише у виді нейтральних атомів S^0 , залишаючи на вакансіях надлишкові електрони. Кожна вакансія створює енергетичний рівень поблизу зони провідності, заповнений електронами при низькій температурі.

Досить невеликого впливу, щоб відірвати електрони від дефекту структури, тобто перевести їх у зону провідності.

У кристалах ZnTe переважно утворюються вакансії в катіонній підгратці. Йони цинку, залишаючи кристал, відбирають відсутні електрони в найближчих йонів телуру, завдяки чому з'являється діркова електропровідність.

На відміну від CdS і ZnTe телурид кадмію може бути електронним і дірковим напівпровідником. Наприклад, термообробка при температурі 900°C в парі кадмію



при тиску більше $7 \cdot 10^4$ Па спричиняє появу електронної електропровідності. Якщо ж тиск пари кадмію при термообробці менший зазначеного значення, то виходить матеріал p -типу (рис. 2.36).

Таким чином, хімічна чистота є хоча і необхідною, але недостатньою умовою для одержання кристалів сполук типу $A^{II}B^{VI}$ із заданими властивостями. Потрібно обов'язково керувати ступенем дефектності кристалічних ґраток, тобто концентрацією вакансій. Самокомпенсація сульфідів і селенідів власними дефектами структури є основною причиною, що перешкоджає зміні типу електропровідності при їхньому легуванні.

До цього варто додати, що акцептори мають малу розчинність у напівпровідниках $A^{II}B^{VI}$ і, як правило, утворюють глибокі рівні.

6.1.3. Застосування

З усіх сполук, типу $A^{II}B^{VI}$ за масштабами застосування виділяються сульфід цинку і кадмію. Перший є основою для багатьох промислових люмінофорів, а другий широко використовується для виготовлення фоторезисторів, що володіють високою чутливістю у видимій області спектра. Саме на сульфіді цинку Г. Дестрію вперше спостерігав світіння в змінному електричному полі. Досі люмінофори з ZnS перевершують інші матеріали за внутрішнім квантовим виходом. У залежності від умов синтезу ZnS кристалізується у двох модифікаціях – високотемпературній гексагональній і низькотемпературній кубічній.

Точка фазового переходу лежить поблизу 1020°C . Перевагу віддають люмінофорам з кубічною структурою через підвищену яскравість світіння. Однак практично майже завжди в сульфідних люмінофорах є суміш обох модифікацій. Важливою особливістю сульфідів цинку є те, що він утворює неперервний ряд твердих розчинів з Cd, CdSe, ZnSe. При цьому добавка Cd стабілізує гексагональну модифікацію, а добавка ZnSe – кубічну.

Спектр випромінювання люмінофорів визначається типом активаторів люмінесценції, що вводяться. Найбільшого поширення одержали електролюмінофори, активовані міддю, що випромінюють у зеленій і голубій областях спектра. Щоб підвищити розчинність акцепторної домішки міді, до складу люмінофора вводять еквівалентну кількість донорів (галогенів), що виступають у якості співактиваторів люмінесценції. Розчинення домішкових йонів у ґратках основи можна описати хімічним рівнянням виду:



Ефективні люмінофори з випромінюванням у жовтій області спектра одержують при активації сульфідів цинку марганцем. Недоліком електролюмінесцентних пристроїв на основі сульфідів цинку є відносно висока швидкість деградації приладів (погіршення їхніх власти-

востей), обумовлена посиленням йонного характеру хімічного зв'язку, що стимулює процеси електролізу.

Домішки можуть відігравати істотну роль і в механізмі власної фотопровідності напівпровідників $A^{II}B^{VI}$, оскільки від їхньої природи і концентрації залежить час життя нерівноважних носіїв заряду, а він визначає фоточутливість і швидкість фотовідповіді. При цьому важливий не стільки донорний чи акцепторний характер домішочих атомів, скільки належність їх до центрів рекомбінації чи пасток захоплення. Уведенням спеціальних домішок, так званих центрів сенсibiliзації, можна істотно підвищити чутливість власних фоторезисторів.

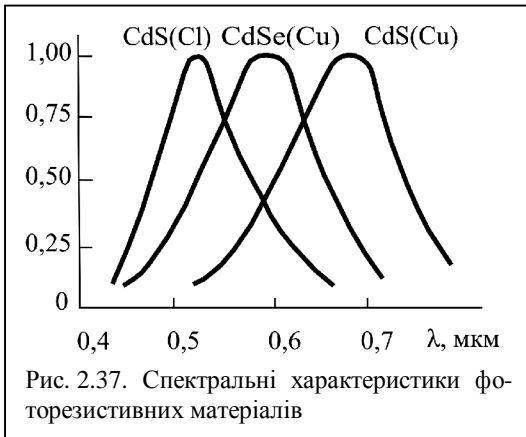


Рис. 2.37. Спектральні характеристики фоторезистивних матеріалів

У сульфіді кадмію такими центрами є скомпенсовані акцептори, у якості яких можуть виступати вакансії кадмію. Концентрація останніх зростає при легуванні донорами. Відповідно зростає і власна фотопровідність. Високою фоточутливістю володіють також зразки сульфиду кадмію, легуваного міддю. При

сильному легуванні міддю домінуючу роль починає відігравати домішкова фотопровідність, що впливає на зсув спектральної характеристики (рис. 2.37).

Крім сульфиду кадмію для виготовлення фоторезисторів, чутливих до видимого випромінювання, використовують плівки і спечені порошкоподібні солі $CdSe$.

Вузькозонні напівпровідники типу $A^{II}B^{VI}$ становлять інтерес для створення приймачів далекого ІЧ-випромінювання. Особливу увагу привертають тверді розчини $Cd_xHg_{1-x}Te$, спектр фоточутливості яких перекидає атмосферне „вікно прозорості” в області 8–4 мкм.

Плівки із селеніду й телуриду ртуті, завдяки високій рухливості електронів, застосовують для виготовлення високочутливих датчиків Холла. Висока ефективність випромінювальної рекомбінації у напівпровідниках типу $A^{II}B^{VI}$ дозволяє використовувати монокристали цих сполук як робоче тіло напівпровідникових лазерів, що збуджуються електронним пучком.

6.1.4. Синтез і вирощування кристалів

Технологія вирощування монокристалів напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$ розроблена значно гірше, ніж технологія напівпровідників типу $A^{III}B^V$. Широкозонні напівпровідники $A^{II}B^{VI}$ являють собою в технологічному відношенні важкі об'єкти, тому що мають високі температури плавлення і високі тиски дисоціації у точці плавлення. Синтез вихідних сполук $A^{II}B^{VI}$, зокрема, порошку для люмінофорів, найчастіше здійснюється за реакціями обмінного розкладу, що протікають у водному середовищі. Так, сульфід цинку осаджують із водного розчину сульфату $ZnSO_4$ пропусканням через нього сірководню H_2S . Для виробництва продуктів з малим вмістом оксидів синтез проводиться шляхом взаємодії відповідних металів II групи із сірко- і селеноводнем. Вирощування монокристалів тугоплавких сполук типу $A^{II}B^{VI}$ у більшості випадків здійснюється перекристалізацією попередньо синтезованої сполуки через парову фазу в запаяних кварцових ампулах.

6.2. Напівпровідникові сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$

Серед напівпровідникових сполук типу $A^{IV}B^{VI}$ найбільш вивченими є халькогеніди свинцю. Як вузькозонні напівпровідники вони давно застосовуються як детектори ІЧ-випромінювання.

Усі сполуки кристалізуються в кубічній структурі типу $NaCl$. Хімічні зв'язки в цих кристалах не є чисто йонними, але характеризуються яскраво вираженою йонною складовою. Електричні властивості халькогенідів свинцю в більшості випадків визначаються відхиленням від стехіометрії, що при певних умовах синтезу й термообробки сполук досягають значень порядку 10^{-3} ат. часток. Надлишок атомів свинцю викликає електронну провідність, а надлишок халькогену – дірко-ву. При термообробці кристалів р-типу у вакуумі чи в присутності пари металічного свинцю вони одержують електропровідність n-типу. При відпалі халькогенідів у парах халькогену напівпровідники набувають провідності р-типу. У випадку дуже великої кількості надлишкових атомів свинцю в PbS виникають металеві мостики. Такі зразки в електричному відношенні поведуться як металічний свинець. Для них спостерігається надпровідність при температурі нижче 7,2 К.

Існують великі труднощі в одержанні зразків із малими концентраціями носіїв заряду. Фактично, для виготовлення приладів використовують зразки з концентраціями носіїв заряду більше 10^{23} м^{-3} .

Тип електропровідності матеріалів можна змінювати і введенням домішкових атомів. Атоми елементів I групи (Na , Cu , Ag) заміщають свинець і є акцепторами. Заміна атомів свинцю тривалентним ме-

талом (наприклад, Ві) означає введення донорної домішки. Донорні властивості виявляють і домішки VII групи (галогени).

Енергетичні рівні більшості домішок у халькогенідах свинцю зливаються з краєм відповідної зони, тому що розглянуті сполуки мають великі діелектричні проникності (на порядок вищі, ніж у напівпровідників $A^{III}B^V$). З цієї причини концентрація носіїв заряду в таких напівпровідниках практично не залежить від температури (від дуже низьких і до температур вище 300 К, коли настає власна електропровідність).

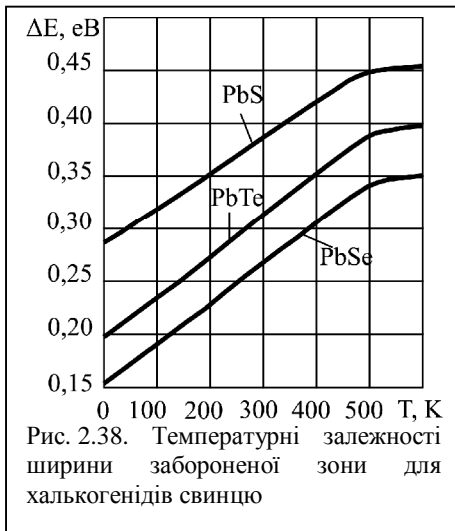


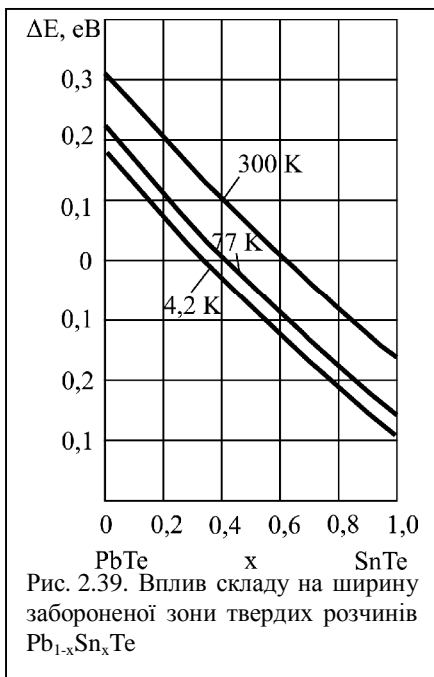
Рис. 2.38. Температурні залежності ширини забороненої зони для халькогенідів свинцю

Сімейство халькогенідів свинцю відрізняється від більшості інших напівпровідників незвичайною температурною залежністю ширини забороненої зони (рис. 2.38). У всіх трьох напівпровідників – PbS, PbSe, PbTe – ширина забороненої зони зростає з підвищенням температури, причому температурні коефіцієнти дуже близькі один до одного. Несподіваною є і та обставина, що ширина забороненої зони PbSe менша, ніж у PbTe. Зі зниженням температури різко зростає рухливість носіїв

заряду. Наприклад, у PbTe при 4,2 К рухливість електронів і дірок досягає рекордно високих значень – порядку 10^2 ($m^2/V \cdot c$).

Тонкі плівки і полікристалічні шари халькогенідів свинцю мають високу фоточутливість у далекій інфрачервоній області спектра, причому „червона” межа внутрішнього фотоефекту із зниженням температури зміщується в довгохвильову область. Завдяки добрим фотоелектричним властивостям халькогеніди свинцю широко використовуються для виготовлення фоторезисторів.

При низьких температурах у цих матеріалах можлива ефективна випромінювальна рекомбінація, що дозволяє створювати на їхній основі лазери інжекційного типу. Крім того, халькогеніди свинцю мають сприятливе поєднанням властивостей для виготовлення термоелементів напівпровідникових термоелектричних генераторів.



властивості, близькі до властивостей $PbTe$, включаючи позитивний температурний коефіцієнт ширини забороненої зони.

У рівноважному стані $SnTe$ завжди містить надлишок Te і незмінно проявляє електропровідність p -типу з концентрацією дірок порядку 10^{25} м^{-3} . Тверді розчини, збагачені $SnTe$, характеризуються аналогічною поведінкою. Тому існує обмежений діапазон складів $Pb_{1-x}Sn_xTe$, у межах яких можна здійснювати інверсію типу електропровідності й одержувати p - n -переходи.

У твердих розчинах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ легше, ніж у вихідних бінарних сполуках, зменшити відхилення від стехіометрії, завдяки чому можна одержувати матеріал із відносно невисокою концентрацією носіїв заряду (менше 10^{22} м^{-3}).

Одна з головних причин підвищеного інтересу до твердих розчинів на основі халькогенідів свинцю пов'язана з використанням цих матеріалів для виготовлення фотоприймачів з високою спектральною чутливістю в діапазоні „атмосферного вікна” 4–8 мкм, яке відповідає максимуму випромінювання абсолютно чорного тіла при 300 K. Перспективне використання твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для інжекційних

Великий науковий і практичний інтерес представляють тверді розчини на основі телуридів свинцю й олова. Телурид олова має таку ж кристалічну структуру ($a = 0,603 \text{ нм}$), що і $PbTe$. Тому система $PbTe$ - $SnTe$ характеризується повною взаємною розчинністю. Унікальний характер має зміна ширини забороненої зони в залежності від складу твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$, показана на рис. 2.39. При деякому співвідношенні між компонентами ширина забороненої зони стає нульовою. Незвичайна (двостороння) шкала дозволяє краще простежити закономірності зміни властивостей розчину в залежності від складу. Тверді розчини з надлишком телуриду свинцю мають

лазерів з випромінюванням у спектральному діапазоні до 30 мкм. Це значення відповідає максимальній довжині хвилі випромінювання для напівпровідникових лазерів.

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 металлургия. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
6. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 164 с.
7. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Прокопів В.В. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. Івано-Франківськ: Плай, 2002. – 150 с
8. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
9. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
10. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
11. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
12. 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 $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$?
2. Як змінюються властивості сполук $A^{II}B^{VI}$ з ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах?
3. Як залежить ширина забороненої зони у халькогенідів свинцю від температури?

4. Чому більшість напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$ виявляє лише один тип електропровідності, незалежно від характеру легування?
5. Яким чином можна змінювати тип електропровідності у напівпровідникових сполуках типу $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$?
6. Як змінюється ширина забороненої зони напівпровідникових твердих розчинів у залежності від складу?