

Лекція 9 ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ОСОБЛИВО ЧИСТИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПРИЛАДІВ

Загальна характеристика напівпровідникових з'єднань

З'єднання типу $A^{III}B^V$ елементів III і V гр. періодичної системи. Мають в основному кристалічну структуру типу сфалерита. Зв'язок атомів в кристалічній решітці носить переважно ковалентний характер з деякою часткою (до 15 %) іонної складової. Плавляться конгруентний (без зміни складу). Володіють достатньо вузькою областю гомогенності, тобто інтервалом складів, в якому залежно від параметрів стану (температури, тиск і ін.) переважний тип дефектів може мінятися, а це приводить до зміни типу електропровідності (n, p) і залежності питомої електричної провідності від складу. Найважливіші представники цієї групи: GaAs, InP, InAs, InSb, що є прямозонними напівпровідниками, і GaP - непрямоzonний напівпровідник. Багато напівпровідникових матеріалів типу $A^{III}B^V$ утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів - потрійних і складніших ($Ga_xAl_{1-x}As$, $GaAs_xP_{1-x}$, $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ і т.п.), таких, що також є важливими.

З'єднання елементів VI гр. (O, S, Se, Te) з елементами I-V груп періодичної системи, а також з перехідними металами і РЗЕ. У обширній групі цих напівпровідникових матеріалів найбільший інтерес представляють з'єднання типу $A^{II}B^{VI}$ з кристалічною структурою типу сфалериту або вюрциту, рідше типу NaCl. Зв'язок між атомами в решітках носить ковалентно-іонний характер (частка іонної складової досягає 45...60 %). Мають більшу, ніж у напівпровідникових матеріалів типу $A^{III}B^V$, протяжності області гомогенності. Для з'єднань типу $A^{II}B^{VI}$ характерний поліморфізм і наявність політипів кубічної і гексагональної модифікацій. Вони є в основному прямозонними напівпровідниками. Найважливіші представники цієї групи напівпровідникових матеріалів - CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO, ZnS. Багато з'єднань типу $A^{II}B^{VI}$ утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів, характерними

представниками яких є $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Se$, $CdTe_xSe_{1-x}$. Фізичні властивості з'єднань типу $A^{II}B^{VI}$ значною мірою визначаються змістом власних точкових дефектів структури, що мають низьку енергію іонізації і що проявляють високу електричну активність. Важливе практичне значення мають і з'єднання типу $A^{IV}B^{VI}$ з кристалічною структурою типу NaCl або орторомбічної і ковалентно-іонним типом хімічного зв'язку. Найважливіші представники - в основному прямозонні напівпровідники PbS , $PbSe$, $PbTe$, $SnTe$; серед твердих розчинів найбільш відомі $PbSn_{1-x}Te$ $Pb_xSn_{1-x}Se$. Представляють інтерес з'єднання типу $A_2^{III}B_3^{VI}$, багато хто з яких має кристалічну структуру типу сфалерита з 1/3 незаповнених катіонних вузлів (типові представники: Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2Te_3). Серед з'єднань елементів VI групи з перехідними металами і РЗЕ багато тугоплавких напівпровідникових матеріалів, що мають іонний характер зв'язку і що володіють феромагнітними або антиферомагнітними властивостями.

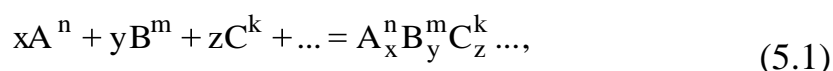
Потрійні з'єднання типу $A^{II}B^{IV}C_2^V$. Кристалізуються в основному в решітці халькопірита. Виявляють магнітне і електричне впорядкування. Утворюють між собою тверді розчини. Багато в чому є електронними аналогами з'єднань типу $A^{III}B^V$. Типові представники: $CdSnAs_2$, $CdGeAs_2$, $ZnSnAs_2$.

Карбід кремнію SiC - єдина хімічна сполука, що утворюється елементами IV групи. Володіє напівпровідниковими властивостями у всіх структурних модифікаціях: β - SiC (структура сфалерита); α - SiC (гексагональна структура), що має близько 15 різновидів. Карбід кремнію – один з найбільш тугоплавких і широкозонних серед широко використовуваних напівпровідникових матеріалів.

Методи синтезу напівпровідникових з'єднань

Технологія напівпровідникових з'єднань відрізняється від технології елементарних напівпровідників наявністю операції синтезу. Ця головна операція полягає в створенні самого з'єднання в результаті протікання різного роду хімічних реакцій. У разі синтезу напівпровідникового з'єднання, що не розкладається, подальші технологічні операції (додаткове очищення, легування,

вирощування монокристала і ін.) принципово не відрізняються від вживаних в технології елементарних напівпровідників. Синтез напівпровідникових з'єднань здійснюється прямими або непрямыми методами. Якщо використовувані для синтезу початкові речовини є компонентами з'єднання в елементарній формі, то такий метод синтезу відноситься до групи прямих. Взаємодія компонентів протікає в цьому випадку по реакціях, що носять дифузійний або кінетичний характер. По своєму хімізму методи прямого синтезу прості і можуть бути виражені рівнянням типу



де $n, m, k \dots$ - номер групи періодичної системи елементів; x, y, z, \dots - стехіометричні коефіцієнти.

Реакції дифузійної взаємодії знаходять в прямих методах синтезу обмежене застосування. Найчастіше вони використовуються при виготовленні гілок термоелементів гарячим пресуванням порошків компонентів з'єднання (наприклад, вісмуту і телуру). Потім готовий виріб піддають термообробці, в ході якої протікає дифузійна реакція утворення напівпровідникового з'єднання (телуриду вісмуту). Реакції другого типу, що використовують кінетичну взаємодію початкових компонентів, знаходять найбільше застосування в технології напівпровідникових з'єднань. При отриманні напівпровідникових з'єднань, що не розкладаються, вони здійснюються сплавом початкових компонентів, а при отриманні тих, що розкладаються - взаємодією пари летючого компонента з розплавом нелеткого або пари обох компонентів.

Якщо синтез прямим методом проводиться при температурах вище за точку плавлення з'єднання, то утворюється розплав з'єднання стехіометричного складу. Він може закристалізуватися методами направленої кристалізації з отриманням крупних об'ємних монокристалів. Якщо прямий синтез проводиться при температурах нижче за точку плавлення з'єднання, то в результаті взаємодії парової і рідкої фаз утворюється розплав нестехіометричного складу. Він може бути, закристалізувався як нормально (з отриманням пластинчастих

монокристалів), так і направлено (з отриманням об'ємних кристалів або епітаксіальних плівок). Взаємодія компонентів з'єднання, що знаходяться в паровій фазі, що проводиться при температурах нижче за точку плавлення з'єднання, дозволяє залежно від умов кристалізації одержувати дрібні кристали або епітаксіальні плівки. Група непрямих методів синтезу охоплює такі методи, в яких хоч би одна початкова речовина є хімічною сполукою, що містить компонент напівпровідникового з'єднання. Взаємодія початкових речовин протікає в цьому випадку по реакціях типу окислювально-відновних, заміщення, диспропорціювання і ін. Непрямі методи синтезу проводяться, як правило, при температурах, лежачих нижче за точку плавлення з'єднання, що синтезується. Вони широко застосовуються при вирощуванні епітаксіальних плівок напівпровідникових з'єднань, що головним чином розкладаються.

Розглянемо приклади отримання напівпровідникових з'єднань методами непрямого синтезу, що розкладаються, з використанням хімічних реакцій різного типу.

Фосфіди алюмінію, галію або індій AIP, GaP або InP можуть бути одержані по реакції заміщення типу



де А – алюміній, галій або індій.

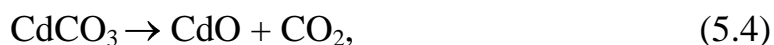
Синтез проводиться в трубчастому реакторі, в який поміщають човник з сумішшю порошків алюмінію і фосфіду цинку (для отримання фосфіду алюмінію), що нагрівається до 1000...1100°C протягом 30 хв. Пари цинку, що виділяються по рівнянню (5.2), несуться з реактора струмом аргону, що пропускається через нього.

Сульфід цинку ZnS може бути одержаний по реакції обмінного розкладання



при пропусканні сірководня через розчин сульфату цинку. Одержаний фільтрацією осад сульфїду цинку прожарюють при 1020 °С для перекладу його з аморфної модифікації в кубічну.

Оксиди ряду металів (кадмію, марганцю, заліза, кобальту і ін.) можуть бути одержані по реакції диспропорціювання карбонатів або вищих оксидів, наприклад

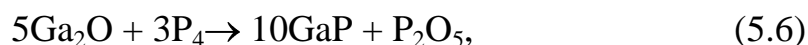


що протікає при 500...900 °С, або



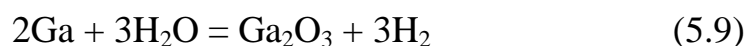
що має місце при 1000 °С.

Фосфід галію GaP може бути одержаний по окислювально-відновній реакції між парами монооксиду галію і фосфору:



що проводиться в запаяній кварцевій ампулі при 1000...1100 °С. Початковими речовинами на початку процесу синтезу є червоний фосфор і суміш металевого галію і його стабільного вищого оксиду - триокиси галію Ga₂O₃. Взаємодія останніх приводить до утворення нижчого летючого оксиду - монооксиду галію:

Монооксид галію може бути одержаний і в результаті взаємодії металевого галію з киснем або парами води:



Що утворилася по реакціях (5.8) і (5.9) триокиси галію реагує з надміром галію по реакції (5.7). Оборотні реакції типу (5.7) є основними в особливій групі процесів, що відносяться до методів непрямого синтезу, одержали назву «процеси за участю газотранспортних реакцій». Вони названі так тому, що дозволяють перевести в парову фазу нелеткі компоненти з'єднання і транспортувати їх по довжині реактора від місця джерела до місця осадження. Переклад нелетучого компоненту в парову фазу здійснюється перетворенням його в летюче з'єднання нижчої валентності в результаті взаємодії з киснем або галогенами або з їх з'єднаннями. Такі речовини одержали назву транспортних агентів. Летюче з'єднання нижчої валентності, що утворилося по реакції (5.7), як правило, стійко тільки при високих температурах. При низьких воно диспропорціонує на вищий оксид нелеткого компоненту напівпровідникового з'єднання і сам компонент в елементарній формі, тобто реакція (5.7) зрушується справа вліво. Якщо у цей момент дати можливість нелеткому компоненту, що виділяється, прореагувати з парами летючого, то утворюється напівпровідникове з'єднання.

Газотранспортні реакції лежать в основі більшості технологічних процесів вирощування епітаксіальних плівок напівпровідникових з'єднань, що містять нелетучі компоненти твердих розчинів з'єднань. Вони можуть бути використані і для вирощування з парової фази об'ємних кристалів. Велика перевага газотранспортних реакцій - можливість поєднання в одному процесі операцій синтезу напівпровідникового з'єднання і зростання його плівки або кристала.

Напівпровідники, що не розкладаються: антимоніди індію і галію

Антимоніди індію і галію належать до напівпровідникових з'єднань типу $A^{III}B^V$. Вони кристалізуються в структурі сфалериту і мають параметр решітки $6,4787 \text{ \AA}$ у антимоніду індію і $6,0954 \text{ \AA}$ у антимоніду галію. Щільність твердих з'єднань рівна $5,71 \text{ г/см}^3$ і $5,65 \text{ г/см}^3$, відповідно. Щільність рідкого антимоніду індію складає $6,48 \text{ г/см}^3$, а антимоніду галію $6,06 \text{ г/см}^3$. Антимонід індію

плавиться при 525 °С, а галію при 712 °С. Тиск пари сурми в точці плавлення обох з'єднань трохи (близько 106 мм рт. ст.), хоча у антимоніду галію воно дещо вищий, ніж у індію. З водяними парами і киснем в звичайних умовах антимоніди індію і галію не взаємодіють, легко реагують з кислими розчинами з виділенням токсичного сурм'янистого водню (стибіну) SbH_3 .

Технологія більшості антимонідів унаслідок того, що до них можуть бути застосовані методи і апаратура, використовувані при отриманні елементарних напівпровідників, розроблена досить повно. Крім того, антимоніди характеризуються низьким тиском пари і помірними температурами плавлення. Агресивність розплавів антимонідів індію і галію до поширених контейнерних матеріалів також невелика. Антимонід індію InSb синтезують сумісним сплавом дуже чистих початкових компонентів в кварцовому реакторі (ампулі), в атмосфері високочистого водню. Кварц піддають іноді піскоструминній обробці або графітизації, що зменшує прилипання до нього з'єднання. Останнє залежить від наявності в розплаві оксидів індію і сурми, утворюючих з кварцом легкоплавкі з'єднання. Для видалення з розплаву оксидів його після закінчення процесу синтезу виливають через маленький отвір в дні реактора. Якщо початкові компоненти відрізняються недостатньою чистотою, синтезоване з'єднання піддають вакуумній термообробці з метою видалення летючих акцепторів (цинку, кадмію), що важко видаляються зонною плавкою. Процес проводять в кварцовому реакторі при температурі 700...800 °С у вакуумі 105 мм рт. ст. протягом 5...6 год. В ході процесу розплав інтенсивно перемішують механічно або електромагнітним полем. Зонна плавка служить ефективним методом отримання антимоніду індію високого ступеня чистоти. Вона проводиться в апараті типу використовуваного для зонної плавки германію, але з нагрівачами опору. Процес здійснюють в кварцових човниках, внутрішня поверхня яких для зменшення змочування розплавом і прилипання злитка піддається піскоструминній обробці. Після цього човники травляться в суміші плавикової і азотної кислот, промиваються деіонізованою водою і висушуються. Враховуючи великі об'ємні зміни антимоніду індію при кристалізації, необхідно

підводити задній кінець човника так, щоб вона була нахилена до горизонту приблизно на 8° . В деяких випадках вигідно проводити зонне очищення злитків антимоніду індію в горизонтально розташованих човниках, що не мають задньої торцевої стінки. В результаті масопереносу злиток в такому човнику у міру зростання числа проходів збільшує свою довжину, що зменшує вплив «брудного кінця» на чисту частину злитка. Чистота і вихід очищеного продукту при цьому підвищуються.

Зонну плавку антимоніду індію проводять в атмосфері чистого водню. При відношенні довжини злитка до довжини зони, рівному 10...20, після 20...40 проходів розплавленої зони із швидкістю 25...30 мм/год вихід очищеного з'єднання складає близько 60 % довжини злитка. Домішки концентруються на початку і кінці злитка. Після кожних 10...15 зонних проходів від кінця злитка видаляють забруднену ділянку завдовжки близько 15 % загальної довжини злитка. Такий прийом скорочує загальне число проходів і підвищує вихід матеріалу n-типу провідності з високою рухливістю за рахунок запобігання зворотній дифузії домішок з брудної частини злитка в чисту. Ефективний коефіцієнт розподілу до деяких домішок в кристалах антимоніду індія, вирощених приблизно в напрямі [111], і його фасеточне відношення R приведені в табл.5.1. Слід враховувати також, що ефективний коефіцієнт розподілу при зонному очищенні полікристала і монокристала різний. Так, для цинку в антимоніді індію він рівний 1,2 і 1,9 відповідно. Тому для отримання високоякісних кристалів з'єднання зонному очищенню піддають монокристал. Звичайно його орієнтують в напрямках [211], [311] або [511]. В цьому випадку після 30 проходів розплавленої зони по довжині монокристалічного злитка може бути одержаний матеріал з рухливістю до $1 \cdot 10^6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (при 77 К).

Таблиця 5.1 – Ефективний коефіцієнт розподілу у напрямі [111] і його фасеточне відношення для деяких домішок в антимоніді індію

| Домішка | k | R | Домішка | k | R |
|---------|---|---|---------|---|---|
|---------|---|---|---------|---|---|

| | | | | | |
|----------|--------|------|--------|---------|-------|
| Натрій | 2,5103 | – | Олово | 5,7102 | ~3,85 |
| Мідь | 6,6104 | ~1,3 | Фосфор | 0,16 | ~ 4 |
| Срібло | 4,9105 | – | Миш'як | 5,4 | – |
| Золото | 1,9106 | – | Сірка | 0,1 | ~3,15 |
| Кадмій | 0,26 | 3,3 | Селен | 0,35 ** | ~5,8 |
| Цинк | ~2,7 | ~1,3 | | 1,9 * | |
| Галій | 2,4 | – | Телур | 0,47 ** | ~7,4 |
| Талій | 5,2104 | – | | 4,2 * | |
| Кремній | 0,1 | ~1,7 | Залізо | 4,0102 | – |
| Германій | 1,2102 | ~1,6 | Нікель | 6,0105 | – |

* Зростання на грані {111}; ** Зростання зовні грані {111}

Зонне очищення полікристалічного злитка менш ефективно, чим монокристалічного, із-за скупчення домішок по межах зерен. Це не дозволяє навіть після 100 проходів розплавленої зони одержати матеріал з рухливістю вище $5 \cdot 10^5$ см²/(В·с) (при 77 К). Вирощування монокристалів з'єднання здійснюється як методом горизонтальної зонної плавки, так і витягуванням з розплаву по методу Чохральського. Перший спосіб застосовують для вирощування нелегованого з'єднання з концентрацією носіїв 10^{13} см⁻³ і рухливістю до $8 \cdot 10^5$ см²/(В·с) (при 77 К). Процес проводять в звичайних установках для зонної плавки в атмосфері водню. Щільність дислокацій в такому матеріалі лежить в межах $10^4 \dots 10^6$ см⁻². Метод Чохральського звичайно використовують для отримання легovanого матеріалу. Краще всього зростання кристала антимоніду індію відбувається в напрямках [111] і [211] на сурм'яну площину. Кристали, вирощені в напрямках [110] і [100], мають тенденцію до двійникування. При вирощуванні в напрямі [111] в кристалах часто виявляється значний розкид властивостей в радіальному напрямі, що є результатом вищевідзначеного «ефекту грані». Мінімальний розкид властивостей по поперечному перетину центральної частини злитка спостерігається в кристалах,

вирощених в напрямі [511]. Швидкість росту складає 3 см/год при 30...60 об/хв. Щільність дислокацій в кристалах, одержаних в таких умовах, складає $10^1 \dots 10^2$ см⁻². Концентрація носіїв в кристалах n-типу, легованих селеном або телуром, доходить до 10^{19} см⁻³, а в кристалах p-типу, легованих цинком або германієм - до 10^{18} см⁻³.

Чистота нелегованого матеріалу, одержаного методом Чохральського, звичайно дещо гірше, ніж одержаного методом зонної плавки. Це пояснюється забрудненнями, що вносяться при перевантаженні матеріалу з апарату для синтезу в установку для вирощування монокристалів. Для боротьби з ними необхідно застосовувати суміщені установки, в яких можна було б в одному апараті здійснювати послідовно операції синтезу, вакуумної відгонки, зонної плавки, відділення очищеної частини злитка, витягування монокристала і його легування. Для отримання монокристалів евтектичного сплаву антимоніду індію з антимонідом нікелю спочатку порізно синтезують і очищають вхідні до складу сплаву початкові компоненти. Синтез і очищення проводять по методиці, викладеній для антимоніду індію. Потім початкові з'єднання сплавляють в розрахунковій кількості для отримання сплаву евтектичного складу, який піддають додатковому очищенню методом зонної плавки. З очищеного евтектичного сплаву методами зонної плавки або Чохральського вирощують монокристали з використанням тих же режимів і устаткування, що і для отримання монокристалів антимоніду індію. Монокристали евтектичного сплаву можуть бути вирощені не тільки із сплаву антимоніду індію з антимонідом нікелю, але і із сплавів антимоніду індію з антимонідами заліза, хрому, марганцю. Евтектичні сплави, подібні сплаву антимоніду індію з антимонідом нікелю утворюють і інші напівпровідникові з'єднання, наприклад антимонід галію, арсеніди індію і галію і ін. Другими компонентами евтектичного сплаву в них є для антимоніду галію - антимоніди, а для арсенідів індію і галію - арсеніди заліза, нікелю, хрому, марганцю і кобальту.

Термоелектричні матеріали і тверді розчини напівпровідникових з'єднань, що не розкладаються

Для приладів, що використовують термоелектричний ефект, в даний час застосовують широкий круг різноманітних напівпровідникових матеріалів - головним чином напівпровідникових з'єднань і їх твердих розчинів. Найбільш істотною відмінністю напівпровідникових термоелектричних матеріалів від напівпровідників, вживаних для інших типів приладів, є висока концентрація легуючих домішок (до $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і вище), а також низький рівень вимог до загального змісту неконтрольованих домішок. Це пояснюється тим, що термоелектричні ефекти (Зеебека і Пелтьє) якнайповніші виявляються у виродженому напівпровідниковому матеріалі.

Технологія виготовлення термоелектричних приладів не вимагає застосування напівпровідникового матеріалу в монокристалічній формі. Великокристалічна структура унаслідок анізотропії термоелектричних властивостей по окремих кристалографічних напрямках, навпаки, погіршує показники термоелектричних приладів. Нарешті, матеріали, вживані в термоелектричних пристроях, що генерують електричну енергію і вимушені працювати тривалий час при підвищених температурах, не повинен мати великий тиск пари компонентів, що становлять, і самого матеріалу. Викладені обставини істотно полегшують технологію виготовлення термоелектричних матеріалів, дозволяючи обходитися без складної апаратури, використовуваної при отриманні високочистих монокристалів інших напівпровідників за допомогою найпростіших методів і устаткування. В більшості випадків синтез напівпровідникових з'єднань, вживаних для термоелектричних приладів, здійснюють сплавом початкових компонентів в кварцових ампулах або графітових тиглях. У останньому випадку для захисту розплаву від окислення плавку проводять в атмосфері інертного газу або під шаром покривного флюсу. Кристалізацію розплаву найчастіше здійснюють нормально (без направлено

тепловідводу), шляхом охолодження ампули або тигля на повітрі або разом з піччю.

В окремих випадках операція синтезу напівпровідникового з'єднання може бути взагалі виключена. Оскільки найчастіше деталі термоелектричних приладів (так звані гілки термоелементів) готують пресуванням порошків напівпровідникових з'єднань, то ця операція може бути суміщена з синтезом. Гілки термоелементів пресують з суміші порошків початкових компонентів з'єднання під високим тиском і потім піддають одержані вироби термообробці. Розглянемо характерні приклади технології отримання деяких термоелектричних матеріалів.

Телурид свинцю PbTe. Підготовка початкових матеріалів для синтезу полягає у видаленні оксидів і газів. Для цього їх піддають переплавленню в струмі водню: свинець при 700 °С, а телур при 500...600 °С. Оксиди з поверхні свинцю можуть бути також видалені таким, що труїть в суміші хлорної і оцтової кислот.

Синтез в кварцових ампулах дозволяє одержувати злитки масою до 500 г. Після завантаження початкових компонентів в ампулу її вакуумують до залишкового тиску $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. і запаюють. Для зменшення змісту оксидів, що викликають прилипання синтезованого злитка до стінок кварцової ампули і її руйнування, всередину вводять водень під тиском 0,25...0,3 атм. Підготовлену ампулу поміщають в заздалегідь нагріту до 500 °С тигельну електропіч і нагрівають до температури 1050 °С із швидкістю 20...30 град/хв. Після досягнення заданої температури дають витримку протягом 30 хв, необхідну для здійснення процесу синтезу. У цей період розплав в ампулі перемішують струшуванням, похитуванням або вібрацією з частотою 100 Гц. Після проведення процесу синтезу ампулу витягують з печі і охолоджують на повітрі в горизонтальному положенні. Плавка в графітових тиглях забезпечує в порівнянні з плавкою в ампулах велику продуктивність. В цьому випадку за одну операцію може бути синтезований злиток з'єднання масою в декілька кілограмів. Процес проводять в герметичній камері, в якій знаходиться

електропід опору. У графітовий тигель, що встановлюється всередину печі, завантажують початкові компоненти, камеру вакуумують до залишкового тиску $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. і промивають інертним газом (аргон, гелій). Після цього в камері створюють тиск інертного газу близько 0,25 атм і включають нагрівач електропечі. Режим плавки такої ж, як і при синтезі з'єднання в ампулі. Для отримання заданого типу провідності і концентрації носіїв зарядів з'єднання легують домішками р-типу [елементарні галій, калій або натрій в кількості до 0,5 % (по масі)] і n-типу [хлор, бір або йод у вигляді солей свинцю в кількості до 0,1 % (по масі)]. Для приведення одержаного з'єднання в гомогенний стан його злитки піддають термообробці при 700 °С протягом 10 год. Коефіцієнт термо-е.р.с. в такому матеріалі складає 300 мкв/град.

Телурид вісмуту Bi_2Te_3 і тверді розчини телурид-селенід вісмуту $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, [80:20 % (мол.)]. Початкові матеріали спеціальній обробці не піддають. Синтез з'єднань найчастіше проводять на повітрі в графітових тиглях під шаром покривного флюсу - суміші солей хлористого калію і натрію [50:50 % (мол.)] або хлористого калію і літію [40:60 % (мол.)]. Процес здійснюють в тигельній печі. Компоненти сплаву поміщають в графітовий тигель і засинають зверху шаром подрібненого флюсу. При синтезі телуриду вісмуту розплав в тиглі нагрівають до 650° С, а при синтезі твердого розчину телурид-селенід вісмуту - до 700° С. Після досягнення заданих температур дають витримку протягом 30 хв, необхідну для протікання процесу синтезу. При цьому періодично ретельно перемішують розплав в тиглі графітовою мішалкою. Потім тигель витягують з печі і охолоджують на повітрі. З метою подрібнення структури злитків телуриду вісмуту, що покращує його термоелектричні властивості, кристалізацію розплаву з'єднання здійснюють із застосуванням високочастотної вібрації з частотою 20...35 кГц. Процес проводять в умовах направленої кристалізації розплаву із швидкістю 5 мм/хв.

Легування з'єднання цинком проводиться введенням у флюс хлористого цинку в кількості 0,10...0,15 % (по масі). Одержані з'єднання мають коефіцієнт термо-е.р.с. близько 200 мкв/град. Готові гілки термоелементів з телуриду

вісмуту можуть бути виготовлені також гарячим пресуванням ретельно змішаних порошоків телуру і вісмуту крупною 0,3 мм, узятих в стехіометричних кількостях. Температура пресування 400 °С, питомий тиск 4000...7000 кг/см² і час витримки під навантаженням 5 хв. Одержані вироби піддаються термообробці у вакуумі 1·10⁻¹...1·10⁻² ммрт.ст при 350° С протягом 8...10 год. Тверді розчини напівпровідникових матеріалів, що не розкладаються, найчастіше одержують кристалізацією розплавів стехіометричного складу. Вживана для цієї мети апаратура принципово не відрізняється від використовуваної при отриманні елементарних напівпровідників і напівпровідникових з'єднань, що не розкладаються.

Напівпровідники, що розкладаються

Карбід кремнію SiC - єдине напівпровідникове з'єднання, утворене елементами - напівпровідниками IV групи періодичної системи. Він володіє цікавими для напівпровідникової техніки властивостями. Карбід кремнію існує в двох модифікаціях: кубічної β-SiC, стійкої при температурах до 2100 °С, і гексагональної α-SiC, що утворюється при високих температурах (зверху 1750° С). Остання модифікація знайшла найбільше застосування в різних напівпровідникових приладах. Низькотемпературна кубічна модифікація кристалізується в структурі сфалериту і має параметр решітки $a = 4,3598 \text{ \AA}$. Щільність її складає 3,166 г/см³. Високотемпературна гексагональна модифікація при кімнатній температурі має параметри решітки $a = 3,0806 \text{ \AA}$ і $c = 15,1174 \text{ \AA}$. Її щільність рівна 3,214 г/см³. Ця модифікація має велике число (декілька десятків) різновидів, так званих политипів, що відрізняються розміщенням в решітках шарів атомів кремнію, і їх чергуванням. З розплаву, що містить 19 % (ат.) С, карбід кремнію утворюється при температурах порядку

3100° С по перитектичній реакції тільки при тиску, що перевищує 300 атм (рис.5.1, а). При цьому тиск пара кремнію складає близько 30 атм. З парової фази при звичайному тиску карбід кремнію утворюється при набагато нижчих температурах починаючи з 1750 °С (рис.5.1,б).

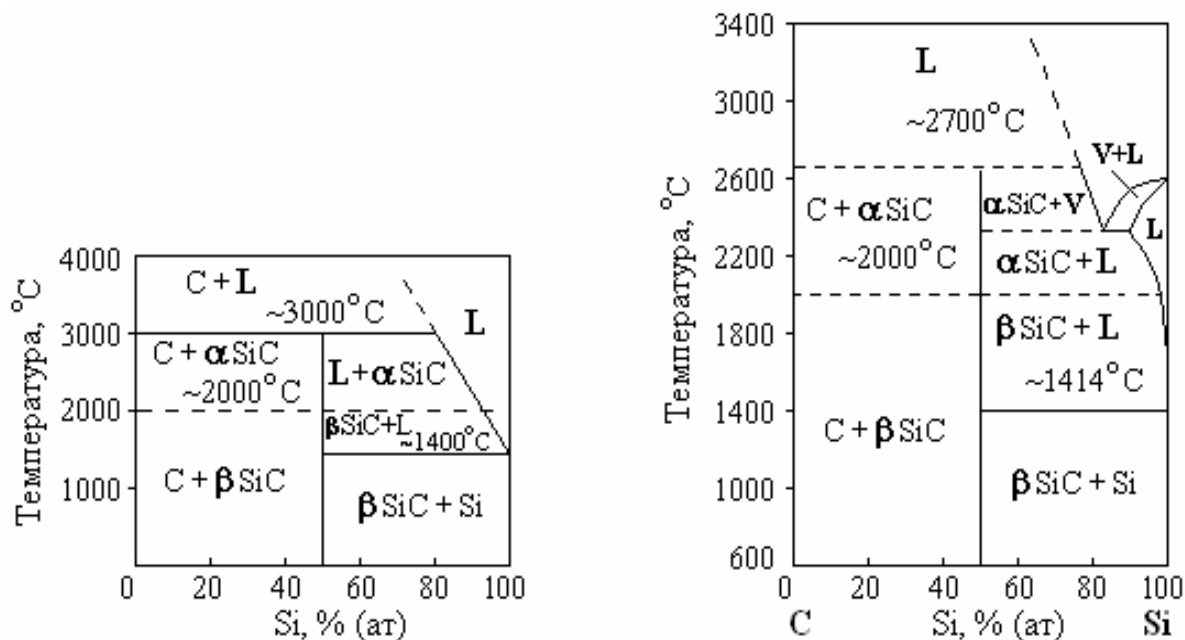
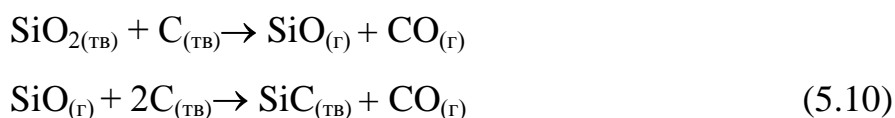


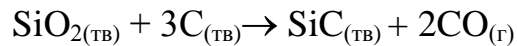
Рисунок 5.1 – Діаграма стану системи вуглець-кремній при підвищеному - більше 300 атм тиску (а) і при нормальному тиску (б)

Тому при звичайному тиску карбід кремнію не плавиться, а переганяється з частковим розкладанням. Склад газової фази над твердим з'єднанням дуже складний. При температурах вище за 1800 °С вона складається в основному з Si, Si₂C і SiC₂. Карбід кремнію володіє високою хімічною стійкістю. При нагріві на повітрі починає помітно окислюватися при температурах зверху 800 °С. Стійкий до більшості кислот, за винятком суміші азотної і плавикової і фосфорної кислот. Проте добре розчиняється в розплавах лугів, що використовується для того, що його труть. Кристали карбиду кремнію можуть бути одержані кристалізацією з парової фази і з нестехіометричних розплавів в кремнії або третіх компонентах (залозі, хромі, нікелі і ін.). Проте друга група процесів, що проводяться при відносно низьких температурах, дозволяє одержувати тількиβ-

модифікацію карбіду кремнію, що не знаходить поки широкого застосування в напівпровідниковій техніці.

На практиці для отримання α -модифікації карбіду кремнію користуються високотемпературними процесами кристалізації з парової фази, що проводяться при температурах вище 2100 °С. Такі процеси застосовують як для вирощування пластинчастих монокристалів, так і плівок з'єднання. У останньому випадку синтез з'єднання, як правило, об'єднується з процесом осадження плівки і може проводитися при нижчих температурах. При отриманні пластинчастих монокристалів синтез початкового з'єднання у вигляді β -модифікації найчастіше проводять окремо, що дозволяє знизити температуру процесу. Подальша високотемпературна сублімація підвищує чистоту одержуваних монокристалів α -модифікації, а також однорідність розподілу в них легуючих домішок. Синтез карбіду кремнію β -модифікації може бути здійснений: 1) з елементів; 2) з двоокису кремнію і вуглецю; 3) розкладанням або водневим відновленням паро-газової суміші. При синтезі з елементів початковий кремній напівпровідникового ступеня чистоти піддають тому, що травлять в суміші плавикової і азотної кислот, поміщають в графітовий тигель з високочистого графіту і засинають порошком фреонованого графіту. Співвідношення кремнію і графіту в шихті складає 1,1:1. Тигель встановлюють у високотемпературну вакуумну піч і нагрівають до 1450 °С у вакуумі 10^{-4} мм рт. ст. При цій температурі його витримують протягом 0,5 год. для того, щоб кремній розплавився і просочив стінки графітового тигля, після чого на них утворюється тонкий захисний шар карбіду кремнію. Потім температуру в печі піднімають до 1700...1800 °С і дають 2-х годинну витримку. Після цього пекти вимикають і тигель охолоджують у вакуумі. Синтез з двоокису кремнію і вуглецю використовується давно для отримання технічного карбіду кремнію і протікає по реакціях:





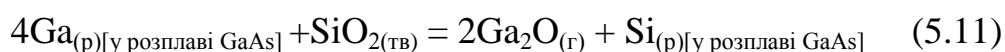
Початкові матеріали - синтетична, двоокис кремнію, одержаний гідролізом тетрахлориду кремнію напівпровідникового ступеня чистоти, і підданий високотемпературному відпалу в струмі фреону графіт, додатково очищений шляхом відпалу при 2600 °С у вакуумі близько 10^{-4} мм рт. ст. Синтез проводять при 1750...1900 °С протягом 3...4 год у вакуумі 10^{-4} мм рт. ст., що зрушує рівновагу реакції (5.10) управо.

У методах синтезу карбїду кремнію з твердих речовин легування з'єднання здійснюється введенням в шихту Al_4C_3 , B_4C , Na_3PO_4 і інших з'єднань. При розкладанні паро-газової суміші кремнійвмісних газів використовують як пари тетрахлориду кремнію або трихлорсилану напівпровідникового ступеня чистоти, а як вуглецьвмісні - високочисті толуол, метан, чотирихлористий вуглець або хлороформ. При водневому відновленні застосовують з'єднання, що містять в своєму складі одночасно і вуглець і кремній, наприклад метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 або триметилхлорсилан $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

Арсенїд галїю в теперїшний час - одне з найважливіших напівпровідникових з'єднань. Він кристалїзується в структурї сфалериту і має параметр решїтки $5,65315 \pm 0,00001 \text{ \AA}$. Щїльнїсть твердого з'єднання $5,4 \text{ г/см}^3$, а рїдкого - близько $5,9 \text{ г/см}^3$. Точка плавлення з'єднання стехїометричного складу біля 1237°C при тиску пари миш'яку близько 1 атм. Арсенїд галїю при кїмнатних температурах не взаємодїє з водою. Він не окислюється киснем повітря при нагрїві до 300°C . Однак вже при кїмнатних температурах арсенїд галїю активно розкладається кислотами з видїленням сильно токсичного арсину AsH_3 . Розчиннїсть арсенїду галїю їстотно зростає в сумїшах кислот. Так, при кїмнатнїй температурї розчиннїсть з'єднання в розчинах соляної кислоти в широкому дїапазонї концентрацій складає близько $2 \cdot 10^{-5} \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{год)}$. У сумїші азотної і соляної кислот з водою вїдносно 1:1:1 вона зростає до $60 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{год)}$, а

в суміші азотної і плавикової кислот з водою в тому ж відношенні до 1200 мг/(см²·год).

Найбільш поширені методи вирощування монокристалів арсеніду галію засновані на кристалізації розплавів стехіометричного складу витягуванням монокристалів з розплаву методом Чохральського, горизонтальною наведеною кристалізацією методом Бріджмена і бестигельної зонною плавкою. Кристалізація розплавів нестехіометричного складу використовується для отримання епітаксціальних плівок з'єднання. Для цієї ж мети широко застосовуються процеси кристалізації з газової фази з використанням газотранспортних реакцій. При кристалізації розплавів арсеніду галію стехіометричного складу одне з найважливіших завдань - підбір контейнерного матеріалу. Найбільш поширений в технології арсеніду галію кварц в результаті протікання реакції:



забруднює розплав домішкою кремнію.

При кристалізації розплаву арсеніду галію стехіометричного складу методом Бріджмена в кристал звичайно переходить кремній в кількості близько $2 \cdot 10^{18}$ ат/см³ з природного і близько $2 \cdot 10^{17}$ ат/см³ з синтетичного кварцу. Одночасно в кристал поступають що містяться в кварці домішки:

| Надходження з кварцу, ат/см ³ | Домішки | | | |
|--|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| | Na | Cu | Sb | Au |
| природного | $1 \cdot 10^{14}$ | $5 \cdot 10^{14}$ | $2 \cdot 10^{12}$ | $3 \cdot 10^{11}$ |
| синтетичного | $5 \cdot 10^{13}$ | $2 \cdot 10^{13}$ | $< 5 \cdot 10^{12}$ | $3 \cdot 10^{10}$ |

Фосфід галію, так само як і арсенід галію, належить до найважливіших напівпровідникових з'єднань типу A^{III}B^V. Він кристалізується в структурі сфалериту і має параметр решітки $5,447 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Щільність твердого

з'єднання $4,1 \text{ г/см}^3$, а рідкого $4,6 \text{ г/см}^3$. Точка плавлення з'єднання стехіометричного складу - біля 1500°C при тиску пара фосфору близько 30 атм. Унаслідок великої ширини забороненої зони фосфід галію відрізняється високою хімічною стійкістю. З водяними парами і киснем за звичайних умов не реагує. Стійок при нагріві до $700\dots 800^\circ \text{C}$. Стійкий до багатьох кислих і лужних розчинів. Швидкість розчинення в концентрованій азотній кислоті при кімнатній температурі $0,16 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$; у киплячій соляній кислоті $0,01 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$ при 110°C і $7,8 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$ в суміші азотної і соляної кислот відносно 1:3. Дещо велику розчинність має фосфід галію в плавиковій кислоті і сумішах кислот з її участю, особливо в царській горілці. При цьому виділяється сильно токсичний фосфін PH_3 .

Кристали фосфіду галію можуть бути одержані кристалізацією розплавів стехіометричного і нестехіометричного складу, а також кристалізацією з газової фази. Остання найчастіше використовується для вирощування епітаксіальних плівок. Унаслідок високого тиску пара фосфору над розплавами стехіометричного складу для їх кристалізації необхідні апарати високого тиску. Вони використовуються для синтезу, горизонтальної зонної плавки полікристалічних злитків і для вирощування монокристалів по методу Чохральського з під шару флюсу. Процеси кристалізації розплавів нестехіометричного складу можна проводити в апаратурі, звичайно вживаній в технології напівпровідникових з'єднань, що розкладаються. Синтез полікристалічних злитків фосфіду галію - головна операція при отриманні монокристалів фосфіду галію різними методами: бестигельной зонною плавкою, методом Чохральського і нормальною кристалізацією нестехіометричних розплавів. Синтез полікристалічних злитків фосфіду галію проводиться в установці високого тиску. Що містить контейнер з галієм і червоний фосфор вакуумовану і запаяну кварцову ампулу поміщають в пічний блок установки, що знаходиться в автоклаві. Пічний блок складається з двох печей опору і високочастотного індуктора. Останній створює в контейнері зону галію, нагрітого до температури біля 1500°C , а печі опору підтримують в ампулі тиск

пара фосфору до 30 атм. Тиск інертного газу в автоклаві, що перевищує тиск пара фосфору в ампулі, підтримує її стінки, оберігаючи від вибуху.

Контейнер, що містить галій, найчастіше виготовляють з графіту. Він може мати форму відкритого човника або тонкостінної трубки, що закривається з торців пробками. Контейнер поміщають в ампулу так, щоб відстань між ним і внутрішньою стінкою кварцової ампули складало не менше 2 мм, що необхідне для запобігання розм'якшенню кварцу теплом, випромінюваним нагрітим контейнером. При використанні контейнера трубчастої форми доступ пари фосфору до розплаву галію здійснюється дифузією їх через графітову стінку. Такі контейнери забезпечують велику продуктивність, оскільки дозволяють одержувати злиток з перетином, близьким до круглого, тобто майже удвічі більшим, ніж в човнику. Недолік їх - підвищений вміст домішки вуглецю і інших домішок в одержаному полікристалічному злитку фосфіду галію унаслідок збільшення площі контакту розплаву з контейнером. Вуглець, що розчиняється у фосфіді галію в концентраціях до $1 \cdot 10^{19}$ ат/см³, погіршує його якість. Зовні це виявляється в зміні кольору кристалів з ясно-жовтої до темно-коричневої і пониженні їх прозорості. Домішка вуглецю поводить у фосфіді галію як акцептор. Вона робить шкідливий вплив на електричні властивості цього з'єднання і характеристики виготовлених р-п-переходів.

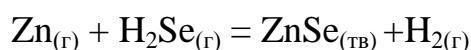
Напівпровідникові з'єднання $A^{II}B^{VI}$. Технологія напівпровідникових з'єднань II і VI груп Періодичної системи елементів типу $A^{II}B^{VI}$ або, як їх іноді називають, халькогенідів розроблена набагато менш повно, чим з'єднань типу $A^{III}B^V$. Легкі в технологічному відношенні з'єднання цієї групи, плавлення, що володіють невисокими температурами, і тиском пари при цій температурі, принципово можуть бути одержані методами, вживаними при отриманні з'єднань $A^{III}B^V$, що розкладаються. До них може бути віднесений, наприклад, теллурид кадмію CdTe, плавкий при 1092° С під тиском власної пари 0,23 атм, і інші з'єднання. Великі труднощі виникають при отриманні монокристалів тугоплавких з'єднань типу $A^{II}B^{VI}$ таких як сульфід цинку і кадмію і деякі інші.

Їх технологія складається з операцій синтезу початкового з'єднання і вирощування монокристалів з парової фази або з розплаву.

Синтез початкових з'єднань типу $A^{II}B^{VI}$ найчастіше здійснюється по реакціях обмінного розкладання, що протікають у водному середовищі. Так, сульфід цинку облягають з розчинів сульфату цинку $ZnSO_4$ [див. реакцію (5.3)] або дихлориду тетрааммонія цинку $Zn(NH_3)_4Cl_2$ сірководнем H_2S . Сульфід кадмію також облягають сірководнем з водних розчинів хлористого $CdCl_2$ і бромистого $CdBr_3$, нітрату $Cd(NO_3)_2$ і сульфату $CdSO_4$ кадмію і їх сумішей в широкому інтервалі рН і температур. З галоїдних розчинів осідають сульфідні і з нітратних і сульфатних - типу сфалериту. Для підвищення чистоти з'єднань, що синтезуються, розчини їх солей заздалегідь глибоко очищають методами іонного обміну. Одержувані осадженням з водних розчинів порошки з'єднань піддають вакуумному прожаренню для видалення слідів вологи, галоїдів і інших, а також для перекладу в стабільну кубічну модифікацію. Так, при прожаренні одержаного по реакції (5.3) осаду сульфиду цинку при температурах до $1020\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється кубічна модифікація, а при вищих - гексагональна.

Проте порошки з'єднань типу $A^{II}B^{VI}$, одержані по реакціях, що протікають у водному середовищі, містять велику кількість оксидів. Для виробництва продукту з малим змістом оксидів синтез здійснюють шляхом взаємодії порошків металів з сіро- або селеноводнем. Як приклад можна привести методики отримання порошку селеніду цинку. Процес проводиться в реакторі. У кварцовий човник, що знаходиться в зоні реактора з температурою $700\text{ }^\circ\text{C}$, поміщають навішування металевого цинку в кількості близько 10 г. Над нею із швидкістю $90\text{ см}^3/\text{хв}$ пропускають потік чистого водню. Окремо в реактор подають суміш водню з селенистим воднем відносно $H_2:H_2Se = 40:1$ із швидкістю $20\text{ см}^3/\text{хв}$ і водень із швидкістю $100\text{ см}^3/\text{хв}$.

З'єднання, що синтезується по реакції



у вигляді порошку жовтого кольору осідає на внутрішніх стінках кварцової вставки з швидкістю близько 1 г/год.

Вихід селеніду цинку на цій операції складає близько 50 %. Одержаний продукт витягують з реактора перегонкою в динамічному вакуумі близько $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. при нагріві зони осадження до 850 °С. Порошок високочистого з'єднання конденсується в ділянці кварцової трубки, що примикає до реактора, а речовини, що непрореагували, несуться далі і конденсуються в холодніших її частинах. Приготований таким методом селенід цинку містить менше $1 \cdot 10^{-5}$ % (по масі) домішок, зокрема домішки міді. Ще більший ступінь чистоти можна одержати при поєднанні процесів синтезу і вирощування монокристалів з'єднань типу $A^{II}B^{VI}$ через парову фазу, що проводяться в запаяній кварцовій ампулі.

Розглянемо подібну методику на прикладі сульфїду кадмію. Стехіометричні кількості кадмію і сірки поміщають в кварцову ампулу, що має окрему ділянку, сполучену з основною частиною ампули перешийком. Після вакуумування і запаювання ампулу встановлюють в піч з однією температурною зоною і поволі нагрівають до 600 °С. При цій температурі її витримують 12 год, потім 24 год при 900 °С і 8 год при 1200 °С. Після проведення процесу синтезу ампулу охолоджують і поміщають в піч з двома температурними зонами так, щоб її основна частина знаходилася при 1050 °С, а окрема ділянка – при 800 °С. После витримки протягом 3 год. сірка і кадмій, що не прореагували, перегоняються у відросток, який відпаюють.

Потім ампулу поміщають в піч з однією температурною зоною. Матеріал, що спочатку міститься в ампулі, перегоняють в лівий кінець ампули. Потім повільним переміщенням ампули через піч з швидкістю близько 0,3 мм/год з'єднання перекристалізують через парову фазу в правий кінець ампули, де воно осідає у формі монокристала. Вирощені таким методом монокристали сульфїду кадмію мають розміри: діаметр 25 і довжина до 90 мм, маси до 150 г і електричні параметри: питомий опір 6,01...0,1 Ом·см і рухливість 300...350 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$ при 300 К. Не дивлячись на високий ступінь чистоти одержуваних

кристалів, подібний метод тривалий і трудомісткий. Тому на практиці вирощування монокристалів тугоплавких напівпровідникових з'єднань $A^{II}B^{VI}$ в більшості випадків здійснюється перекристалізацією заздалегідь синтезованого з'єднання через парову фазу. Такого роду процеси найчастіше проводять в запаяних кварцових ампулах, що вертикально розташовуються, що забезпечує кращу симетрію радіальних градієнтів температури по перетину кристала, що росте, легкість його легування і управління стехіометрією.

Тверді розчини напівпровідникових з'єднань, що розкладаються. Утруднення, що виникають при отриманні гомогенних монокристалів твердих розчинів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються, простіше всього подолати при кристалізації їх з парової (газової) фази. Що у зв'язку з цим веде місце в технології таких напівпровідників займають процеси епітаксialного синтезу або перекристалізації, що проводяться за допомогою газотранспортних реакцій, або процеси, що використовують випаровування і конденсацію. При кристалізації з газової фази що осідає на підкладці в ході газотранспортної реакції шар твердого розчину, як правило, відрізняється хорошою гомогенністю. Це пояснюється тим, що в даному випадку склад твердої фази в основному визначається не фазовою рівновагою (кристал-пара), а характером протікаючої в зоні підкладки хімічної реакції. Оскільки швидкості утворення складових твердий розчин напівпровідникових з'єднань мають приблизно однакове значення, то це забезпечує їх сумісне осадження на підкладку у вигляді гомогенного твердого розчину. Може спостерігатися негомогенна, викликана відмінністю складів парової і кристалічної фаз при температурі кристалізації. Проте по своїй величині вона набагато менше негомогенної, що виникає при отриманні твердих розчинів напівпровідників кристалізацією розплавів. Склад твердого розчину по товщині або площі вирощуваного шару або плівки може змінюватися залежно від умов процесу.

Перша група методів, що використовують газотранспортні реакції, застосовується для отримання об'ємних кристалів або плівок твердих розчинів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються, містять нелеткі елементи,

головним чином тверді розчини на основі з'єднань типу $A^{III}B^V$. Друга група застосовується для отримання кристалів і плівок твердих розчинів на основі з'єднань типу $A^{II}B^{VI}$.

Методи вирощування кристалів і плівок напівпровідникових з'єднань, що розкладаються, в паровій фазі з використанням газотранспортних реакцій дозволяють одержувати весь набір складів твердих розчинів даної системи. Таким чином, вони можуть бути використані і для отримання кристалів і плівок бінарних з'єднань - компонентів квазібінарної системи твердого розчину.