Змістовий модуль 8. Методи синтезу напівпровідникових з'єднань.

Тема 8. Методи синтезу напівпровідникових з'єднань.

Загальні характеристики напівпровідникових з'єднань. Основні методи отримання з'єднань. Властивості напівпровідникових з'єднань.

Технологія отримання напівпровідникових з'єднань. Обладнання для синтезу напівпровідникових з'єднань.

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 - непрямозонний 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, Ti) з елементами I-V груп періодичної системи, а також з перехідними металами і РЗЭ. 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 непрямими 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

$$xA^{n} + yB^{m} + zC^{k} + \ldots = A_x^n B_y^m C_z^k \ldots, \qquad (8.1)$$

де n, m, k . . . - номер групи періодичної системи елементів; x, y, z, ... - 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 типа, 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 компоненту 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 закристалізовуватися 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, закристалізовувався 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 типа.

Фосфіди алюмінію, галію або индия AlP, GaP або InP можуть бути одержані по реакції заміщення типу

$$2A + Zn_3P_2 \rightarrow 2AP + 3Zn \qquad (8.2)$$

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 °С 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

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4 \qquad (8.3)$$

при пропусканні сірководня через розчин сульфату цинку. Одержаний фільтрацією осад сульфіду 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 диспропорціювания карбонатів або вищих оксидів, наприклад

$$CdCO_3 \rightarrow CdO + CO_2, \qquad (8.4)$$

що протікає при 500...900 °С, або

$$Co_3O_4 \rightarrow 3CoO + 0{,}5O_2\ , \qquad (8.5)$$

що має місце при 1000 °С.

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

$$5Ga_2O + 3P_4 \rightarrow 10GaP + P_2O_5, \qquad (8.6)$$

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

Ga_2O_3. Взаємодія останніх приводить до утворення нижчого летючого оксиду - монооксиди галію:

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

$$4Ga + Ga_2O_3 = 3Ga_2O \quad (8.7)$$

$$4Ga + 3O_2 = 2Ga_2O_3 \quad (8.8)$$

$$2Ga + 3H_2O = Ga_2O_3 + 3H_2 \quad (8.9)$$

Що утворилася по реакціях (8.8) і (8.9) триокиси галію реагує з надміром галію по реакції (8.7). Оборотні реакції типу (8.7) 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 (8.7), 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 (8.7) 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 нелетучи 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.