

# Лекція № 6

## Тема: Напівпровідникові матеріали

### ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Класифікація та особливості напівпровідників.
2. Методи створення неорганічних напівпровідників.
3. Легування неорганічних напівпровідників.

### Рекомендована література

1. Поплавко Ю.М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка : навчальний посібник / Ю.М. Поплавко, О.В. Борисов, Ю.І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.
2. Проценко І.Ю. Основи матеріалознавства наноелектроніки : навчальний посібник / І.Ю. Проценко, Н.І. Шумакова. – Суми : Видавництво СумДУ, 2004. – 108 с.

Фізичні властивості наноструктурних напівпровідників вивчено більш повно порівняно з металами й діелектриками. Основним стимулом для вивчення напівпровідників є виробництво напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем. Крім того, важливою є також величезна кількість ефектів, які спостерігаються у напівпровідниках на відміну від інших речовин. Ці ефекти зумовлені особливостями електронної зонної структури різних напівпровідників, зокрема малою шириною забороненої зони.

### 1. Класифікація та особливості напівпровідників

Напівпровідники – широкий клас речовин, що за значенням питомої провідності займають проміжне місце між провідниками і діелектриками: провідність металів  $\sigma > 10^5$  См/м, а провідність діелектриків  $\sigma < 10^{-10}$  См/м за кімнатної температури. Характерною ознакою напівп-

ровідників, що відрізняє їх від металів, є підвищення провідності  $\sigma$  зі зростанням температури. Як правило, підвищення  $\sigma(T)$  у напівпровідниках має експоненціальний характер і спостерігається у широкому інтервалі температур:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/k_B T)$ , де  $E_g$  – енергія активації електронів. Із формули видно, що поблизу абсолютного нуля температури ( $T \approx 0$ ) напівпровідники мають властивості ізоляторів:  $\sigma \approx 0$ .

Однією з причин температурної залежності провідності є те, що з підвищенням температури тепловий рух розриває зв'язок електронів у кристалічній ґратці напівпровідника, і деяка кількість електронів, пропорційна  $\exp(-E_g/k_B T)$ , стає **вільними носіями заряду**. Зв'язок електронів у кристалі напівпровідника може бути розірваним не тільки тепловим рухом, але й різними зовнішніми впливами: *світлом, потоком швидких частинок, сильним електричним полем* і т.ін. Крім сильної температурної залежності  $\sigma$  напівпровідники відрізняються від провідників також сильною залежністю провідності від *концентрації домішок* та від *різних видів випромінювання*. Саме тому напівпровідникам властива висока чутливість електропровідності до зовнішніх впливів, а також до концентрації домішок і дефектів у кристалах, оскільки в багатьох випадках енергія активації електронів, локалізованих поблизу домішок або дефектів, істотно менша, ніж в ідеальному кристалі напівпровідника. Можливість у широких межах керувати електропровідністю напівпровідників електричним і магнітним полями, зміною температури, введенням домішок є основою їх численних і різноманітних застосувань.

**Класифікація напівпровідникових матеріалів.** Напівпровідникові матеріали (рис. 2.28) поділяють за хімічним складом на неорганічні й органічні, а за структурою – на кристалічні, аморфні й рідинні напівпровідники. Найбільшого практичного застосування набули неорганічні кристалічні напівпровідники, які поділяють на кілька основних груп.

**Моноелементні напівпровідники.** У таблиці Менделєєва до напівпровідників належать кілька простих речовин. Найважливі моноелементні напівпровідники належать до IV групи елементів: вуглець С (графіт і

алмаз), кремній Si, германій Ge, сіре олово  $\alpha$ -Sn. Графіт за електричними властивостями близький до провідників ( $E_g < 0,1$  eV), а чисті природні алмази є діелектриками. Однак *штучні алмази* за рахунок домішок, що у них вводяться, набувають властивостей напівпровідників.

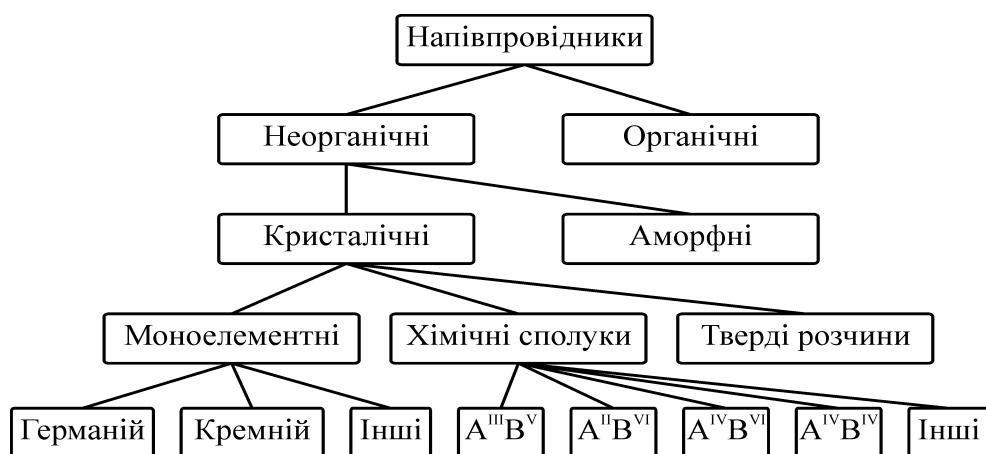


Рис. 2.28. Класифікація напівпровідникових матеріалів за складом і властивостями

Найважливіші представники цієї групи – Ge і Si – мають кристалічну ґратку типу алмазу. Вони утворюють між собою *безперервний ряд твердих розчинів* Ge–Si, які також мають напівпровідникові властивості.

До моноелементних напівпровідників III групи таблиці Менделєєва можна віднести бор B; з V групи – фосфор P, арсен As і сурма Sb; з VI групи – сірка S, селен Se і телур Te; з VII групи – йод J.

**Напівпровідникові хімічні сполуки.** Кристалічна структура багатьох таких сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, як це характерно для ґратки типу алмазу. Тому такі напівпровідникові сполуки називають *алмазоподібними* напівпровідниками. Серед них найбільший науковий і практичний інтерес становлять *бінарні* сполуки ( $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ), що натеper є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки. Сучасні технології напівпровідників використовують також *потрійні* й більш складні хімічні сполуки

Більшість алмазоподібних напівпровідників, що мають близькі властивості, утворюють між собою ізовалентні *тверді розчини* (рис. 2.28). У твердих розчинах, змінюючи склад сполуки, можна плавно й у досить

широких межах керувати найважливішими властивостями напівпровідників, зокрема, шириною забороненої зони й рухливістю носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє домогтися кращого узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронної апаратури.

**Бінарні сполуки.** Це близько 30 кристалів сполук три- та п'ятивалентних елементів:  $A^{III}B^V = A^{+3}B^{+5}$ , з яких найважливішими є GaAs, InSb, AlAs та ін. Саме ці напівпровідники становлять найбільший інтерес для наелектроніки. Відомі також (і застосовуються у наелектроніці) кристали групи  $A^{II}B^{VI}$  – ZnS, ZnSe, CdSe, CdS, HgS, HgTe та ін. (їх також близько 30).

До напівпровідників належать й інші бінарні сполуки:  $A^IB^{VII}$  (CuCl, AgBr, ...),  $A^IB^{VI}$  (Cu<sub>2</sub>O, CuS, ...),  $A^IB^V$  (KSb, K<sub>3</sub>Sb, ...),  $A^{II}B^{IV}$  (Mg<sub>2</sub>Sn, Ca<sub>2</sub>Si, ...),  $A^{III}B^{VI}$  (GaS, In<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>, ...),  $A^{IV}B^{VI}$  (PbS, PbSe, ...),  $A^{IV}B^{IV}$  (SiC),  $A^VB^{VI}$  (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ...).

**Потрійні сполуки** також можуть мати напівпровідникові властивості. З них найбільш значущими для електроніки є: куприти (CuAlS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuSbS<sub>2</sub>, CuFeSe<sub>2</sub>), сполуки цинку (ZnSiAs<sub>2</sub>, ZnGeAs<sub>2</sub>), свинцю (PbBiSe<sub>2</sub>), кадмію (CdHgTe) і т.ін. Потрійні сполуки типу  $A^{II}B^{IV}C^V$  зазвичай кристалізуються у ґратку халькопіриту. Вони виявляють як магнітне, так і електричне упорядкування, утворюють між собою тверді розчини. Сполуки  $A^{II}B^{IV}C^V$  багато в чому є електронними аналогами сполук типу  $A^{III}B^V$ . Типові представники: CdSnAs<sub>2</sub>, CdGeAs<sub>2</sub>, ZnSnAs<sub>2</sub>.

**Сполуки типу  $A^{III}B^V$**  – найбільш значущі сполуки серед бінарних напівпровідників. Вони є найближчими електронними аналогами кремнію і германію. Кристали  $A^{III}B^V$  утворюються в результаті взаємодії елементів III підгрупи таблиці Менделєєва (бору, алюмінію, галію, індію) з елементами V підгрупи (азотом, фосфором, арсеном і сурмою). Вісмут і талій не утворюють сполук розглянутого ряду.

Напівпровідники групи  $A^{III}B^V$  класифікують за металоїдним елементом. Відповідно розрізняють *нітриди, фосфіди, арсеніди й антимоніди*.

За винятком нітридів усі сполуки  $A^{III}B^V$  кристалізуються у ґратці цинкової обманки кубічного типу (сфалерит). Для нітридів характерна структура гексагонального типу (вюрцит). У ґратках того й того типів кожен атом елемента III групи перебуває в *тетраедричному оточенні* чотирьох атомів елемента V групи і навпаки.

Структура сфалериту, на відміну від структури алмазу, не має центра симетрії. Ця особливість зумовлює різні фізичні властивості поверхонь (111) і  $(-1, -1, -1)$ , що теоретично «цілком складені» з різнойменних атомів. Різне поводження граней виявляється у процесах травлення, окиснення й вирощування кристалів. Напівпровідники зі структурою сфалериту мають ***п'єзоелектричні властивості***.

Сполуки  $A^{III}B^V$  характеризуються ковалентно-іонним характером хімічного зв'язку (частка іонної складової досягає 15–20 %). Іноді хімічний зв'язок у цих сполуках трактується як особливий тип хімічного зв'язку, названого *донорно-акцепторним* зв'язком. Така назва зумовлена тим, що з чотирьох ковалентних зв'язків, якими кожен атом убудовується в ґратки, три утворюються об'єднанням валентних електронів атомів  $A^{III}$  і  $B^V$ , але четвертий зв'язок утворюється неподіленою парою валентних електронів атомів  $B^V$ . Утворення зв'язку такого типу відповідає енергетично вигідному переходу електронів від атома  $B^V$  в енергетичний стан, спільний для донора (атома  $B^V$ ) і акцептора (атома  $A^{III}$ ).

Багато напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів – потрійних і більш складних ( $Ga_xAl_{1-x}As$ ,  $GaAs_xP_{1-x}$ ,  $Ga_xIn_{1-x}$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  і т.ін.), що також є важливими для сучасної електроніки.

***Сполуки типу  $A^{II}B^{VI}$  і  $A^{IV}B^{VI}$***  також характеризуються кристалічною структурою типу сфалериту або вюрциту (рідше – структурою типу NaCl). Зв'язок між атомами у ґратках – ковалентно-іонний (частка іонної складової досягає 45–60 %). Для сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  характерні *поліморфізм* і наявність політипів кубічної та гексагональної модифікацій. Напівпровідники

зі структурою вюрциту мають не тільки п'єзоелектричні, але й **піроелектричні властивості**.

Найважливіші представники цієї групи напівпровідників – кристали CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO та ZnS. Багато сполук 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 сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  значною мірою визначаються характером власних точкових дефектів структури, що мають низьку енергію іонізації і виявляють високу електричну активність.

**Сполуки типу  $A^{IV}B^{VI}$**  також мають важливе практичне значення. Вони кристалізуються в структуру типу NaCl або в орторомбічну структуру й теж характеризуються ковалентно-іонним типом хімічного зв'язку. Найважливіші представники – напівпровідники PbS, PbSe, PbTe і SnTe; серед твердих розчинів найбільш відомі  $Pb_xSn_{1-x}Te$ ,  $Pb_xSn_{1-x}Se$ . Технічний інтерес становлять сполуки типу  $A^{III}B^{VI}$ , багато з яких мають кристалічну структуру типу сфалериту з 1/3 незаповненими катіонними вузлами (типові представники:  $Ga_2Se_3$ ,  $Ga_2Te_3$ ,  $In_2Te_3$ ). Серед сполук елементів VI групи з перехідними металами й рідкісноземельними елементами є багато тугоплавких напівпровідників, що характеризуються іонним характером зв'язку й мають **феромагнітні або антиферомагнітні властивості**.

**Карбід кремнію SiC** – єдина хімічна сполука, утворена тільки елементами IV групи. Карбід кремнію має напівпровідникові властивості у всіх структурних модифікаціях – як для  $\beta$ -SiC (структура сфалериту), так і для  $\alpha$ -SiC (гексагональна структура), що має близько 15 різновидів. Це один з найбільш тугоплавких і широкозонних кристалів серед широкоживаних напівпровідникових матеріалів.

**Аморфні напівпровідникові матеріали.** Типовими представниками цієї групи є склоподібні напівпровідники – халькогенідні й оксидні. До **халькогенідних** напівпровідників належать сплави Tl, P, As, Sb, Bi зі S, Se і Te. Вони характеризуються широким діапазоном значень електричної про-

відності, низькими температурами розм'якшення, стійкістю до кислот і лугів. Типові представники – тверді розчини  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{--As}_2\text{Te}_3$  і  $\text{Tl}_2\text{Se--As}_2\text{Se}_3$ .

**Оксидні** склоподібні напівпровідники, наприклад, сполука типу  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5\text{--RO}_x$  (R – метал I–IV групи), характеризуються електричною провідністю  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Усі склоподібні напівпровідники мають електронну провідність, виявляють фотопровідність і термоелектрорушійну силу (термо-ЕРС). Під час повільного охолодження вони зазвичай перетворюються у кристалічні напівпровідники.

Іншим важливим класом некристалічних напівпровідникових матеріалів є тверді розчини ряду аморфних напівпровідників із воднем – **гідровані некристалічні напівпровідники**:  $\alpha\text{-Si:H}$ ,  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ,  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ,  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ ,  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$ . У механізмі електропровідності аморфних неорганічних напівпровідників виявлено ряд особливостей. У цих напівпровідниках водень має високу розчинність і замикає на собі значну кількість вільних зв'язків, характерних для аморфних напівпровідників. У результаті різко знижується густина енергетичних станів у забороненій зоні та з'являється можливість створення *p–n*-переходів.

**Органічні напівпровідники** являють собою тверді речовини, що мають (або набувають під впливом зовнішніх впливів) електронну або діркову провідність. Органічні напівпровідники характеризуються наявністю у молекулах системи сполучених зв'язків. Носії заряду в органічних напівпровідниках утворюються в результаті збудження електронів, делокалізованих по системі сполучених зв'язків. Енергія активації, необхідна для утворення носіїв заряду в органічних напівпровідниках, знижується в міру збільшення кількості зв'язків у молекулі і в полімері може набути значення теплової енергії.

Більшість органічних матеріалів є електроізоляторами зі значенням електричної провідності за кімнатної температури  $10^{-9}\text{--}10^{-14} \text{ См/см}$ . Це зумовлено двома основними причинами. Перша причина полягає в тому, що найвища зайнята молекулярна орбіталь у більшості молекул

цілком заповнена електронами, а нижча незайнята молекулярна орбіталь відділена від вищої орбіталі великою енергетичною щілиною. Друга причина – тверді стани зазвичай являють собою молекулярні структури, що не характеризуються системою ковалентних зв'язків, які охоплюють макроскопічні стани. Тому квантовомеханічні взаємодії між найвищими зайнятими молекулярними орбіталями суміжних молекул є слабкими, і зони валентності, утворені цими взаємодіями, дуже вузькі. Подібно до цього зона провідності, що виникає у разі взаємодії між орбіталями, теж дуже мала, тому енергетична щілина виявляється такою самою, як і у вільних молекул.

Щоб підвищити провідність і, отже, набуті властивостей напівпровідника, необхідно зменшити заборонену зону між орбіталями. Цього можна досягти в органічних сполуках, наприклад, включенням гетероатомів з парою валентних електронів із протилежними спінами (наприклад, поліацетилену, поліаніліну або поліароматиків). Така зменшена зона полегшує електронам переходи між зонами провідності й валентною зоною, що наближає речовину до властивостей напівпровідника.

На основі органічних напівпровідників створено транзистори й фотолюменесцентні прилади, що вже застосовуються. Вони досить перспективні для відображення інформації на гнучких плоских екранах. Потенційно такі напівпровідники мають широке комерційне застосування. Є багато технічних застосувань органічних напівпровідників, таких, як гнучкі дисплеї, де їх переваги переважають недоліки. Порівняно з традиційними кремнієвими пристроями вони дешевші, багато процесів їх виготовлення виконуються за кімнатних температур, а використовувана технологія стає дедалі простішою.

Органічні напівпровідники застосовують також у нанoeлектроніці як світлочутливі матеріали (наприклад, для процесів записування інформації) та для виготовлення різних мікроелектронних датчиків. Дослідження органічних напівпровідників важливе для розуміння процесів



перетворення і перенесення енергії в складних фізико-хімічних і особливо в біологічних тканинах. З органічними напівпровідниками, зокрема з іон-радикальними солями, пов'язана перспектива створення надпровідників з високою температурою переходу (сполука TTF–TCNQ).

До органічних напівпровідників належать органічні барвники (наприклад, метиленовий голубий, фталоціанини), ароматичні сполуки (нафталін, антрацен, віолантрен та ін.), полімери зі сполученими зв'язками, деякі природні пігменти (хлорофіл,  $\beta$ -каротін та ін.), молекулярні комплекси з перенесенням заряду, а також іон-радикальні солі.

Органічні напівпровідники існують у вигляді монокристалів, полікристалічних або аморфних порошків і плівок. Діапазон значень питомого опору  $\rho$  за кімнатної температури в органічних напівпровідників становить від  $10^{18}$  Ом·см (нафталін, антрацен) до  $10^{-2}$  Ом·см (іон-радикальні солі). Найбільш електропровідними органічними напівпровідниками є іон-радикальні солі, переважно на основі аніон-радикала тетраціанхінодіметану. Вони виявляють електропровідність металічного характеру. В органічних напівпровідниках з низькою електропровідністю спостерігається явище фотопровідності.

Органічні напівпровідники мають особливості, що визначаються молекулярним характером їхньої структури й слабкою міжмолекулярною взаємодією:

- поглинання світла викликає електронне збудження молекул (збуджені спаровані електрони й дірки можуть мігрувати по кристалу у вигляді екситонів);

- утворення носіїв заряду під дією світла зумовлено розпадом екситонів (на поверхні кристала, біля поверхневих дефектів структури, на домішках, внаслідок міжекситонної взаємодії), а також автоіонізацією сильно збуджених молекул;

- зони провідності органічних напівпровідників вузькі (близько 0,1 eV) і тому рухливість носіїв заряду в них зазвичай мала (близько  $1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ );

– поряд із дрейфовим механізмом електропровідності спостерігається стрибковий механізм;

– у кристалах іон-радикальних солей міжмолекулярна взаємодія анізотропна, що приводить до високої анізотропії оптичних і електричних властивостей і дозволяє розглядати цей клас органічних напівпровідників як квазіодновимірні системи.

Механізми провідності в органічних напівпровідниках зумовлюють фундаментальні межі рухливості носіїв заряду. Верхня межа мікроскопічної рухливості носіїв в органічних молекулярних кристалах (визначена за температури 300 K) лежить в інтервалі  $1\text{--}10\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . За цю межу можуть відповідати слабкі сили міжмолекулярної взаємодії (це здебільшого сили Ван-дер-Ваальса, енергія розриву яких менша за 10 ккал/моль), оскільки коливальна енергія молекул досягає значення, близького до енергій міжмолекулярних зв'язків за кімнатної температури або вище.

На противагу цьому в неорганічних напівпровідниках, таких як кремній і германій, атоми утримуються разом дуже сильними ковалентними зв'язками, що у випадку кремнію мають енергію розриву до 76 ккал/моль. У цих напівпровідниках носії заряду рухаються як делокалізовані плоскі хвилі в широкій зоні й мають дуже високу рухливість:  $\mu \gg 1\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Рухливість обмежується розсіюванням носіїв на коливаннях кристалічної ґратки і, таким чином, *знижується з підвищенням температури*.

У неупорядкованих органічних напівпровідниках зонний транспорт не реалізується, а транспорт носіїв (поляронів) здійснюється за допомогою *стрибків між локалізованими станами*, і носії розсіюються на кожному стрибку (стрибкова провідність). Стрибки полегшуються взаємодією поляронів з фононами, тому *рухливість зростає з підвищенням температури*, залишаючись однак дуже низькою:  $\mu \ll 1\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

Межа між зонним транспортом і стрибками визначається матеріалами, рухливість носіїв заряду в яких становить  $0,1\text{--}1\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Високовпорядковані органічні напівпровідники, такі як антрацен і пентацен, мають рух-

ливість носіїв заряду в цьому проміжному діапазоні, а в деяких випадках виявляється *незалежність рухливості від температури*, у тому числі й у полікристалічних тонких плівках пентацену. Це стало аргументом на користь того, що активований температурою механізм стрибкового транспорту зарядів може бути виключений для високоякісних тонких плівок пентацену.

За низьких температур (менших за 250 К) у монокристалах пентацену зонний транспорт стає основним механізмом перенесення носіїв. У цьому разі зафіксована досить висока рухливість – від  $400 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  до більш ніж  $1000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . У разі низьких температур енергія коливань набагато менша від енергії міжмолекулярних зв'язків, і фононне розсіювання дуже слабе. З наближенням до кімнатних температур фононне розсіювання зростає, внесок зонного механізму транспорту зменшується, а внесок механізму стрибків – збільшується. Комбінація цих двох механізмів пояснює той факт, що рухливість знижується з підвищенням температури від декількох градусів Кельвіна до приблизно 250 К, а після цього починає повільно зростати.

## **2. Методи створення неорганічних напівпровідників**

Для наноелектроніки найбільш цікаві неорганічні матеріали. Хоча існують спеціальні технології створення наноструктур, усі вони ґрунтуються на мікроелектронних технологіях базових напівпровідників.

Необхідною умовою досягнення високих електрофізичних характеристик напівпровідників є їх глибоке очищення від сторонніх домішок. У випадку Ge і Si ця проблема вирішується шляхом синтезу їх летких сполук (хлоридів, гідридів) і наступного глибокого очищення цих сполук із застосуванням методів ректифікації, сорбції, часткового гідролізу й спеціальних термічних оброблень. Хлориди особливої чистоти піддаються потім високотемпературному відновленню воднем з попереднім глибоким очищенням та осадженням відновлених продуктів на кремнієвих або германієвих прутках. З очищених гідридів виділяють Ge і Si методом

термічного розкладання. У результаті одержують Ge і Si із сумарним вмістом залишкових електричноактивних домішок на рівні  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  %. Особливо чисті напівпровідникові сполуки виготовляють їх синтезом з елементів, що пройшли глибоке очищення. Сумарний вміст залишкових домішок у вихідних матеріалах зазвичай не перевищує  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  %.

Напівпровідникові сполуки, які легко розкладаються, синтезують або в запаяних кварцових ампулах за умов контрольованого тиску парів леткого компонента в робочому об'ємі, або під шаром рідкого флюсу (наприклад, особливо чистого зневодненого  $B_2O_3$ ). Сполуки, що мають великий тиск парів леткого компонента над розплавом, синтезують у камерах високого тиску. Часто процес синтезу сполучають з наступним додатковим очищенням сполук спрямованою або зонною кристалізацією розплаву.

Найпоширеніший спосіб створення монокристалів напівпровідників (Ge, Si, сполук типу  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  та ін) – це вирощування з розплаву за методом Чохральського. Монокристали напівпровідників, що *не розкладаються*, витягують в атмосфері  $H_2$ , інертних газів або в умовах глибокого вакууму. Під час вирощування монокристалів сполук, що *розкладаються* (InAs, GaAs, InGa, CdTe, PbTe і ін.), розплав герметизують шаром рідкого флюсу ( $B_2O_3$ ) і витягують монокристали, занурюючи зародковий кристал у розплав через флюс і підтримуючи в робочому об'ємі над розплавом визначений тиск інертного газу. Часто процес витягування проводять у камерах високого тиску, сполучаючи процес вирощування монокристалів з попереднім синтезом сполук під шаром флюсу (GaAs, InP, GaP та ін.).

Для вирощування монокристалів напівпровідників широко використовують також методи *спрямованої і зонної кристалізації* розплаву в контейнері. У випадку сполук, що розкладаються, для монокристалів необхідного стехіометричного складу процес проводять у запаяних кварцових ампулах, підтримуючи рівноважний тиск пари леткого компонента над розплавом; часто для цього потрібні камери високого тиску, у яких підтримується протитиск інертного газу. Для вирощування моно-

кристалів необхідної кристалографічної орієнтації використовують орієнтовані відповідним чином монокристалічні зародкові кристали.

Для вирощування монокристалів напівпровідників з певними густиною й поверхневим натягом розплаву використовують метод *безтигельного зонного плавлення*. Найбільшого поширення цей метод набув у технології виготовлення монокристалів Si, який має порівняно невисоку густину і досить великий поверхневий натяг розплаву. Оскільки розплав не контактує зі стінками контейнера, це дозволяє створювати цим методом найбільш чисті монокристали. Зазвичай процесу вирощування монокристала передують додаткове очищення напівпровідників методом зонного плавлення.

Для створення монокристалів ряду тугоплавких напівпровідникових сполук, що розкладаються (наприклад, Cd, Zn, Si, AlN та ін.), використовують кристалізацію з газової фази (методи сублімації і хімічних транспортних реакцій). Якщо під час вирощування монокристала не вдається одержати напівпровідник необхідного стехіометричного сполучення, то кристали розрізають на пластини, які піддають додатковому відпалу у парах потрібного компонента. Найбільш часто цей прийом використовують у технології вирощування монокристалів вузькозонних сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  і  $A^{IV}B^{VI}$ , де власні точкові дефекти сильно впливають на концентрацію і рухливість носіїв заряду, тобто виявляють високу електричну активність (PbTe,  $Pb_xSn_{1-x}Te$ ,  $Cd_xHg_{1-x}Te$  і ін.). За цих умов удається знизити концентрацію носіїв заряду в кристалах на кілька порядків. Для вирощування профільованих монокристалів напівпровідників (стрічки, прутки, трубки і т. ін.) використовують спеціальні методи.

Широко використовують технологію виготовлення напівпровідників у вигляді монокристалічних плівок на різnorodних монокристалічних підкладках. Такі плівки називають *епітаксіальними*, а процеси їх виготовлення – епітаксіальним нарощуванням. Якщо епітаксіальна плівка нарощується на підкладку тієї ж речовини, то одержувані структури називають *гомоепітаксіальними*; у разі нарощування на підкладку з іншого матеріалу – *гетеро-*

*роепітаксіальними*. Можливості виготовлення тонких і надтонких одношарових і багатошарових структур різноманітної геометрії з великою варіацією сполук і електрофізичних властивостей по товщині й поверхні нарощуваного шару з різкими межами *p-n* переходів і гетеропереходів зумовлюють поширене використання методів епітаксіального нарощування в мікроелектроніці й інтегральній оптиці, у практиці створення великих і швидкодіючих інтегральних схем, а також оптоелектронних приладів.

Для виготовлення епітаксіальних структур напівпровідників використовують методи рідинної, газофазної і молекулярно-пучкової епітаксії. Методом рідинної епітаксії створюють гомо- і гетероепітаксіальні структури на основі сполук типу  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  і їх твердих розчинів. Як розчинник зазвичай використовують розплав нелеткого компонента відповідної сполуки. Епітаксіальний шар нарощують або в режимі програмувального зниження температури, або з наперед переохолодженого розплаву. Цим методом можна формувати багатошарові структури з товщиною окремих шарів до 0,1 мкм за товщини перехідних шарів на гетеромежах десятки нанометрів.

Найпоширенішими методами газофазної епітаксії є: хлоридна, хлоридно-гідридна та із застосуванням металоорганічних сполук. У процесі хлоридної епітаксії як вихідні матеріали використовують леткі хлориди елементів, що входять до складу напівпровідників. Вихідними матеріалами для хлоридно-гідридної епітаксії є леткі хлориди й гідриди відповідних елементів, а для епітаксії із застосуванням летких металоорганічних сполук використовують також леткі гідриди. Процеси провадять у реакторах проточного типу, де транспортним газом є  $H_2$ . Усі вихідні матеріали і  $H_2$  піддають попередньому глибокому очищенню.

Переваги епітаксіального нарощування плівок із застосуванням металоорганічних сполук такі:

- відсутність у газовій фазі хлороутримувальних компонентів, хімічно взаємодійних з підкладкою;

- низькі робочі температури;
- відносна простота технологічного обладнання;
- легкість регулювання товщини і складу епітаксіальних шарів.

Перспективним є метод *молекулярно-пучкової епітаксії*. Процес провадять в умовах глибокого вакууму ( $10^{-10}$ – $10^{-12}$  мм рт. ст.) з використанням молекулярних пучків відповідних елементів. Застосування особливо чистих вихідних речовин, створення багатокамерних установок з охолоджуваними до низьких температур і спеціальних підкладок дозволяють різко підвищити чистоту вирощуваних шарів і їх однорідність. Розроблено метод вирощування епітаксіальних композицій, що містять кілька летких компонентів. Якщо у процесі нарощування шарів і їх легування застосовують іонні пучки, а також леткі сполуки як джерела відповідних елементів, то «гнучкість» процесу істотно підвищується. Метод дозволяє створювати багатошарові епітаксіальні структури з надтонкими шарами й найменшою товщиною перехідних шарів за умови, якщо підкладка має атомнодзеркальну й атомночисту поверхню. Молекулярно-пучковою епітаксією вирощують епітаксіальні композиції Si, сполуки типу  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  і тверді розчини на їх основі.

Застосування низькотемпературних методів епітаксії дає змогу не тільки створювати гетеропереходи з різкими межами поділу і  $p$ – $n$ -переходів, але й сприяє удосконаленню створюваних епітаксіальних композицій. Розвиток низькотемпературної молекулярно-пучкової епітаксії і епітаксії із застосуванням металоорганічних сполук уможливив створення високоякісних гетероструктур ряду сполук типу  $A^{III}B^V$  на кремнієвих підкладках (GaAs/Si, GaAs-GaAlAs/Si, InP/Si, GaP/Si). Це відкриває нові можливості на шляху інтеграції електронних пристроїв і підвищення їх швидкодії.

Метод молекулярно-пучкової епітаксії дозволяє створювати багатошарові композиції з надтонкими шарами, між якими формуються різкі гомо- або гетеропереходи. Такі композиції є, по суті, новим типом напівпровідників, оскільки їх властивості визначаються характером ро-

зподілу, товщиною і набором сполук у шарах. Товщини окремих шарів можуть бути доведені до значень, менших за довжину вільного пробігу електронів, що дозволяє «конструювати» зонну структуру напівпровідника. Ідеться про новий напрям у техніці вирощування монокристалів – кристалоінженерію, створення періодичних структур з ультратонкими прошарками – надґраток, фізичні властивості яких визначаються квантово-розмірними ефектами.

### 3. Легування неорганічних напівпровідників

Для створення напівпровідникових наноструктур майже завжди використовують розроблені для об'ємних напівпровідників методи легування різноманітними домішками.

Для виготовлення напівпровідників електронного типу провідності (*n*-типу) з певною концентрацією носіїв заряду (електронів) зазвичай використовують **донорні** домішки, що утворюють *неглибокі* енергетичні рівні в забороненій зоні поблизу дна зони провідності (енергія іонізації становить близько 0,05 eV). Напівпровідники діркового типу провідності (*p*-типу) виготовляють аналогічним чином – веденням **акцепторних** домішок, що утворюють мілкі енергетичні рівні в забороненій зоні поблизу верху валентної зони. Такі домішки за кімнатних температур майже цілком іонізовані, тому концентрація носіїв заряду приблизно дорівнює концентрації домішок. Для Ge і Si основними донорними легувальними домішками є елементи V групи таблиці Менделєєва: P, As, Sb, а акцепторними – елементи III групи: B, Al, Ga, In.

Для сполук типу  $A^{III}B^V$  використовують легувальні домішки елементів VI групи (S, Se, Te, Sn), а також елементи II групи (Be, Mg, Zn, Cd). Елементи IV групи (Si, Ge) залежно від умов виготовлення кристалів і епітаксціальних шарів сполук типу  $A^{III}B^V$  можуть виявляти як донорні, так і акцепторні властивості.

У сполуках типу  $A^{II}B^{VI}$  і  $A^{IV}B^{VI}$  вплив домішок сильно ускладнюється



наявністю власних точкових структурних дефектів. Необхідний тип і значення провідності в них досягаються прецизійним регулюванням відхилення сполуки від стехіометричного складу, що забезпечує задану концентрацію певного типу власних точкових дефектів структури в кристалах.

Легувальні домішки утворюють *тверді розчини заміщення* і мають досить високу розчинність ( $10^{18}$ – $10^{20}$  атомів/см<sup>3</sup>) у широкому інтервалі температур. Максимум розчинності припадає на температурний інтервал 700–900 °C у Ge, 1200–1350 °C у Si і 1100–1200 °C у GaAs. Ці домішки є малоефективними центрами рекомбінації носіїв заряду й порівняно слабо впливають на час їх життя.

Домішки важких металів (Fe, Ni, Cr, W, Cu, Ag, Au й ін.) у більшості напівпровідників утворюють енергетично глибокі, часто багатозарядні донорні або акцепторні рівні в забороненій зоні, мають велику ймовірність захоплення носіїв заряду, є ефективними центрами рекомбінації носіїв заряду і приводять до суттєвого зниження їх часу життя. Ці домішки мають малу розчинність у напівпровідниках і дуже малі значення коефіцієнтів розподілу між кристалом і розплавом. Легують ними у тих випадках, коли треба виготовити напівпровідники з малим часом життя носіїв заряду або високим питомим опором, що досягається компенсацією неглибоких енергетичних рівнів протилежної природи. Цей метод часто використовують для вирощування напівізолювальних кристалів широкозонних напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  (GaAs, GaIn). Легувальними домішками є Cr, Fe, Ni.

Напівпровідники зазвичай легують безпосередньо в процесах виготовлення монокристалів і епітаксціальних структур. Домішку вводять до розплаву у вигляді елемента або сплаву з напівпровідником (лігатури). Часто легування здійснюють із газової фази цього елемента або його легколетких сполук. Це – основний спосіб легування у процесах епітаксії для кристалізації із газової фази. Під час молекулярно-пучкової епітаксії джерелом легувальної домішки зазвичай є сама елементарна домішка. Для розрахунку необхідного вмісту легувальної домішки пот-

рібно знати необхідну концентрацію та залежність між концентрацією домішки і заданими властивостями напівпровідників, а також основні фізико-хімічні характеристики домішки: коефіцієнт розподілу між газовою фазою і кристалом, пружність парів і швидкість випарування у широкому інтервалі температур, розчинність у твердій фазі і т. ін.

Одна з головних проблем легування – забезпечення *рівномірного розподілу* домішки по епітаксialьному шару. Під час напрямленої кристалізації з розплаву розподіл домішки по довжині злитка досягається або підтриманням її постійної концентрації у розплаві за рахунок його підживлення з твердої, рідкої або газової фаз, або програмованою змінною ефективного коефіцієнта розподілу домішки з відповідною зміною параметрів процесу вирощування.

Під час зонної перекристалізації зазвичай використовують цільове завантаження домішки в початкову розплавлену зону з наступним її проходженням через увесь кристал. Ефективний спосіб підвищення об'ємної однорідності монокристалів – вплив на масоперенесення у розплаві накладенням магнітного поля. Однорідного розподілу домішки по товщині шару в процесі рідиннофазної епітаксії досягають кристалізацією в умовах постійної температури з підживленням розплаву, а під час газофазної епітаксії – підтриманням постійної концентрації легувальної домішки в газовій фазі над підкладкою протягом усього процесу нарощування.

Напівпровідники можна легувати також методом *радіаційного впливу на кристал*: у результаті ядерних реакцій за участю власних атомів речовини утворюються електрично-активні домішки. Найбільший інтерес для радіаційного легування становить опромінення тепловими нейтронами, які мають велику проникність, що забезпечує підвищену однорідність легування. Легування методом опромінення тепловими нейтронами забезпечує строго контрольоване введення заданих концентрацій домішки і рівномірний її розподіл в об'ємі кристала. Однак у процесі опромінювання в кристалі утворюються радіаційні дефекти, які видаляються

наступним високотемпературним відпалом. Крім того, може наводитися радіоактивність, що потребує витримування зразків після опромінення. Легування методом опромінення тепловими нейтронами зазвичай використовують для виготовлення однорідно легованих фосфором монокристалів Si з високим питомим електричним опором. Цей метод застосовний також для GaAs і ряду інших напівпровідників.

Для створення структур з  $p$ - $n$  переходами для напівпровідникових приладів широко використовують легування методом *дифузії домішок*. Профіль концентрації домішки під час дифузії описується зазвичай функцією похибок і має вигляд плавної кривої, характер якої визначається такими факторами: температурою і часом проведення процесу; товщиною шару, з якого здійснюється дифузія; концентрацією і формою перебування домішки в джерелі, а також її електричним зарядом і можливістю взаємодії із супутніми домішками та дефектами у напівпровіднику.

Через малі значення коефіцієнта дифузії основних легувальних домішок дифузійне легування проводять за високих температур (для Si, наприклад, за температури 1100–1350 °C) і протягом тривалого часу; легування супроводжується генеруванням у кристалі великої кількості структурних дефектів, зокрема дислокацій. У разі дифузійного легування виникають труднощі щодо формування тонких легованих шарів і досить різких  $p$ - $n$ -переходів.

Для виготовлення тонких легованих шарів ефективнішими є процеси іонного легування (*іонної імплантації*) – уведення домішкових атомів у приповерхневий шар матеріалу через бомбардування відповідними іонами, енергія яких становить від декількох кілоелектрон-вольтів до декількох мегаелектрон-вольтів. Перевагами методу іонної імплантації є можливість уведення майже будь-якої домішки в напівпровідник, низькі робочі температури процесу, гнучке керування концентрацією і профілем розподілу домішки. Легування через діелектричні покриття з формуванням тонких сильнолегованих шарів забезпечили поширення цього методу в технології напівпровідникових приладів. Однак у процесі іон-

ного легування генеруються власні точкові дефекти структури, виникають ділянки розупорядкування ґратки, а в разі великих доз – навіть аморфізовані прошарки. Тому для виготовлення якісних легованих шарів проводять відпал уведених дефектів за температур, істотно нижчих, ніж у випадку дифузії (не вище 700–800 °С). Після відпалу властивості імплантованих шарів наближаються до властивостей матеріалу, легованого до таких самих концентрацій традиційними методами.