## 3.6 Получение и применение карбида кремния

Карбид кремния SiC образуется при соединении сходных по строению внешней электронной оболочки, но разных по размерам атомов. Эта связь сильнее, чем в чистом кремнии, следовательно, запретная зона шире. В природе этот материал встречается крайне редко и в очень ограниченных количествах.

Технический карбид кремния изготавливают в электрических печах при восстановлении кварцевого песка углеродом. В печи образуются сросшиеся пакеты кристаллов SiC, называемые друзами, из них путём дробления получают порошок карбида кремния. Кристаллы полупроводниковой чистоты получают методом возгонки с последующей кристаллизацией в атмосфере аргона при температуре 2400–2600 °С. Карбид кремния имеет более сотни различных модификаций кристаллических структур, отличающихся порядком расположения атомов; ширина запретной зоны – в пределах от 2,4 до 3,3 эВ; подвижность электронов 0,01–0,05 м2*/*(В·с).

Электропроводность кристаллов SiC при нормальной температуре – примесная; тип электропроводности зависит от валентности примесей либо определяется избытком атомов Si или С, собственная электропроводность появляется при температуре выше 1400 °С.

Светодиоды из карбида кремния излучают в видимой области спектра, изменяя состав примесей, можно получить свечение любого цвета – от красного до фиолетового. Эти светодиоды имеют невысокую эффективность, но отличаются стабильностью свойств и могут использоваться как эталонные источники света при измерениях.

Порошок карбида кремния представляет собой смесь мелких кристалликов и обладает замечательным свойством – пробиваться, теряя сопротивление, под действием высокого напряжения, и восстанавливать сопротивление после снятия напряжения. На основе порошкообразного карбида кремния, скреплённого связующим материалом, изготавливают варисторы (нелинейные полупроводниковые резисторы), вилитовые разрядники для защиты от перенапряжений (в вилите кристаллы карбида кремния скреплены стеклом), а также волноводные поглотители. Для целей высокотемпературного нагрева применяют силитовые стержни из карбида кремния с углеродом и кремнием. Карбид кремния является одним из наиболее твёрдых веществ и используется для механической обработки различных материалов.

## 3.7 Получение и применение сплавов Si+Ge и Si+Ge+C

Кремний и германий являются химическими аналогами. Оба этих элемента кристаллизуются в алмазоподобную структуру; постоянная решетки Si равна 5,44 Å, Ge – 5,66 Å. Высокое сходство этих элементов позволяет им образовывать непрерывный ряд твёрдых растворов, ширина запретной зоны которых плавно и линейно меняется при изменении процентного соотношения составляющих от 1,12 эВ для чистого кремния до 0,665 эВ для чистого германия. Исключением является сплав Si0.15Ge0.85, для которого характерно образование островков с параметрами, резко отличающимися от параметров остального объёма материала. Производство Si1–*X*Ge*X* сплавов и структур возможно различными методами, такими как кристаллизация из расплавов, бестигельная зонная плавка, жидкофазная эпитаксия и др. Для получения гетеропереходов применяют технологию плазмохимического осаждения Si1–*X*Ge*X* на кремниевую подложку путём разложения смеси силана SiH4 и германа GeH4, взятых в соответствующей пропорции, причём изменяя пропорции можно регулировать распределение германия по толщине получаемой плёнки.

Стоимость Si+Ge приборов немногим выше, чем классических приборов на основе кремния, а все производственные процессы, наработанные для Si, применимы и для Si+Ge. Преимуществами кремниево-германиевых приборов являются уменьшение шумов, потерь энергии и увеличение рабочей частоты. К тому же применение гетеропереходов позволяет организовать обработку сигналов с несколькими различными уровнями, т. е. использовать не двоичную, а троичную, четверичную и т. д. систему. В настоящее время кремний-германиевые приборы вытесняют более дорогие и менее технологичные приборы из арсенида галлия и других соединений *A*III*B*V из СВЧ-электроники (сотни ГГц) и оптоэлектроники.

Небольшие добавки углерода призваны устранить проблемы ухудшения характеристик Si+Ge-транзисторов во время термообработки, выполняемой при изготовлении микросхем. Эпитаксиальное выращивание монокристаллического Si+Ge+C выполняют на кремниевой подложке с помощью химического осаждения из паровой фазы при сверхвысоком вакууме. Чередующиеся слои Si+Ge+C и Si толщиной 10 нанометров применяют в качестве куллеров для охлаждения микросхем, используя термоэлектрический эффект Пельтье.

## 3.8 Применение полупроводниковых соединений типа AIIIBV

Соединения типа *A*III*B*V образуют трёхвалентные элементы – бор, алюминий, галлий, индий с пятивалентными азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой. Для них характерен особый тип химической связи, называемой донорно-акцепторной; при этом одна из четырёх связей, которыми каждый атом встроен в решётку, обеспечивается неподеленной парой валентных электронов атома неметалла. Эту группу материалов принято классифицировать по неметаллическому элементу; соответственно, различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды. Возможности применения полупроводников характеризуются шириной запретной зоны и подвижностью электронов, для соединений типа *A*III*B*V эти параметры приведены в таблице 3.3.

*Таблица 3.3* **– Характеристики полупроводниковых соединений *A*III*B*V**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединяемые элементы | Азот N | Фосфор P | Мышьяк As | Сурьма Sb |
| Ширина запретной зоны, эВ / подвижность электронов, м2*/*(В·с) |
| Алюминий Al | 5,88 */* – | 2,45 */ 0,008* | 2,16 */ 0,028* | 1,58 */ 0,02* |
| Галлий Ga | 3,4 */ 0,03* | 2,26 */ 0,019* | 1,43 */ 0,95* | 0,72 */ 0,4* |
| Индий In | 1,95 */*– | 1,35 */ 0,46* | 0,36 */ 3,3* | 0,18 */ 7,8* |

Технология получения монокристаллов и монокристаллических плёнок этих соединений во многом использует приёмы, разработанные для германия, кремния и карбида кремния – зонную плавку, возгонку с последующей кристаллизацией, вытягивание монокристалла из расплава, эпитаксиальное осаждение плёнки, однако с учётом специфики новых материалов и составляющих. В частности, для получения фосфидов и арсенидов расплавы металлов сначала под давлением насыщают парами фосфора или мышьяка, а затем вызывают направленную кристаллизацию. Монокристаллы вытягивают из расплавов под слоем флюса, причём в среде чистого аргона. Наилучшими свойствами отличаются приборы, изготовленные методами эпитаксиального осаждения плёнок.

Особый интерес к соединениям типа *A*III*B*V вызван потребностями оптоэлектроники в быстродействующих источниках и приёмниках излучения. Для излучения в видимой области спектра ширина запретной зоны полупроводника должна превышать 1,7 эВ, этому условию удовлетворяют фосфид галлия GaP и нитрид галлия GaN. При изготовлении светодиодов их легируют цинком, а фосфид галлия – ещё и кислородом. Материалы с более узкой запретной зоной способны эффективно излучать в инфракрасной области, лучший из них – арсенид галлияGaAs, имеющий Δ*W* = 1,43 эВ. Арсенид галлия явился первым полупроводником, на котором в 1962 г. был создан инжекционный лазер, т. е. получено когерентное излучение. Антимонид индия InSb, благодаря узкой запретной зоне, способен принимать инфракрасное излучение с длиной волны до λ ≈ 7 мкм.

Арсенид галлия является одним из лучших фоточувствительных материалов для применения в солнечных батареях. Фотокатоды из арсенида галлия *р*-типа, активированного плёнкой Cs2O для снижения работы выхода электронов, обладают высочайшей чувствительностью в ближней инфракрасной области спектра. Благодаря высокой подвижности носителей зарядов арсенид галлия и антимонид индия применяют для изготовления туннельных диодов. По сравнению с германиевыми, туннельные диоды из GaAs характеризуются более высокой рабочей температурой, а из InSb – лучшими частотными свойствами. На основе узкозонных антимонида InSb и арсенида InAs индия, обладающих очень высокой подвижностью электронов, изготавливают магниторезисторы и преобразователи Холла.

Для создания генераторов Ганна, работающих на частотах до 10 ГГц, применяют арсенид галлия, а также фосфид InP и арсенид InAs индия. Прогресс в технологии арсенида галлия открыл широкие перспективы применения этого материала для создания полевых транзисторов и быстродействующих интегральных микросхем.

Нитрид галлия имеет широкую запретную зону 3,4 эВ, что позволяет создавать устройства, работающие на более высоких частотах, до 100 гГц, с более высокой мощностью и более высокой стойкостью к радиации. Это делает его идеальным материалом для использования в космической и ядерной технике. Нитрид-галлиевые светодиоды имеют высокую энергоэффективность, которая достигает более 60%, отличаются высокой яркостью, что позволяет использовать их в качестве основного источника света. Также они обладают высокой долговечностью, которая может достигать более 50 000 часов работы.

Создание и применение твёрдых растворов соединений *A*III *B*V позволяет плавно управлять шириной запретной зоны и подвижностью носителей заряда в полупроводниках путём изменения их состава, что открывает широкие возможности создания **гетеропереходов** и приборов на их основе. Под гетеропереходами понимают контакты двух разных полупроводников с различной шириной запретной зоны. Они позволяют достичь очень высокого квантового выхода люминесценции, существенно снизить пороговую плотность тока, требуемую для генерации когерентного излучения, и осуществить непрерывный режим излучения при комнатной температуре, который не удается реализовать в лазерах с *p-n*-переходом. В частности лазеры на основе гетеропары InP/Ga*X*In1-*X*As1-*Y*P*Y* перспективны для применения в волоконно-оптических линиях связи, поскольку спектральный диапазон их излучения соответствует минимальным оптическим потерям в кварцевом волокне, имеют возможность внутренней модуляции излучения путём изменения управляющего напряжения и совместимы с интегральными микросхемами по рабочим параметрам.

## 3.9 Применение халькогенидов и оксидов

Халькогены (от греч. *halkos* – медь, *genes* – рождающий, т. е. порождающие медные руды) – это общее название серы S, селена Se и теллура Te. Наибольшее применение в электротехнике и электронике нашли халькогениды цинка, кадмия, ртути и свинца, ширина запретной зоны и подвижность электронов в которых приведены в таблице 3.4. Широкое применение имеют также оксиды меди и цинка, халькогенидные и оксидные полупроводниковые стёкла.

*Таблица 3.4* **–** **Характеристики халькогенидов**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Соединяемые элементы | Сера S | Селен Se | Теллур Te |
| Ширина запретной зоны, эВ / подвижность электронов, м2*/*(В·с) |
| Цинк Zn | 3,67(3,74) */ 0,014* | 2,73 */ 0,026* | 2,23 */ 0,053* |
| Кадмий Cd | 2,53 */ 0,034* | 1,85 */ 0,072* | 1,51 */ 0,12* |
| Ртуть Hg | 1,78 */ 0,07* | 0,12 */ 2,0* | 0,08 */ 2,5* |
| Свинец Pb | 0,39 */ 0,06* | 0,27 */ 0,12* | 0,32 */ 0,18* |

Сульфид цинка ZnS превосходит другие материалы по внутреннему квантовому выходу и является основой для многих люминофоров. Сульфид кадмия CdS используют для изготовления фоторезисторов, обладающих высокой чувствительностью в видимой области спектра; для этих же целей используют плёнки и порошки селенида кадмия CdSe.

Узкозонные твёрдые растворы теллуридов кадмия и ртути состава Cd*Х*Hg1-*Х*Te используют в приёмниках далёкого инфракрасного излучения. Их спектр чувствительности перекрывает «окно прозрачности» атмосферы 8–14 мкм.

Плёнки из селенида HgSe и теллурида HgTe ртути, благодаря высокой подвижности электронов, применяют для изготовления высокочувствительных датчиков Холла.

Узкозонные халькогениды свинца – сульфид PbS, селенид PbSe и теллурид PbTe – применяют в качестве детекторов инфракрасного излучения. При низких температурах на их основе изготавливают лазеры инжекционного типа. Кроме того, из твёрдых растворов халькогенидов свинца изготавливают отрицательные ветви элементов полупроводниковых термоэлектрических генераторов.

В твёрдых растворах теллуридов свинца PbTe и олова SnTe при определённом соотношении компонентов ширина запретной зоны может быть равна нулю. Эти полупроводниковые соединения можно использовать в спектральном диапазоне до 30 мкм, что соответствует максимальной длине волны излучения полупроводниковых лазеров.

Гемиоксид медиCu2O – узкозонный (0,34 эВ) полупроводник *p*-типа, из него делали первые полупроводниковые выпрямители (купроновые, купроксные) и фотоэлементы.

На основе широкозонного оксида цинка ZnO (3,2 эВ)изготавливают специальные керамические резисторы с нелинейным сопротивлением, которые применяют в ограничителях перенапряжений, используемых на линиях электропередачи напряжением от 3 до 750 кВ.

Халькогенидные стёкла получают путем сплавления халькогенов (S, Se, Te) с элементами 13, 14, 15 групп Периодической системы элементов Менделеева. Халькогенидные стеклообразные полупроводники получают в основном либо охлаждением расплава, либо испарением в вакууме. Типичные представители – сульфид и селенид мышьяка. К ним относятся также двух- и многокомпонентные стеклообразные сплавы халькогенидов (сульфидов, селенидов и теллуридов) различных металлов, например, Ge+S, Ge+Se, As+S, As+Se, Ge+S+P, Ge+As+Se, As+S+Se, As+Ge+Se+Те, As+Sb+S+Se, Ge+S+Se, Ge+Pb+S. Оксидные кислородсодержащие стёкла получают сплавлением оксидов металлов, имеющих переменную валентность, например, V2O5+P2O5+ZnO.

Аморфные и стеклообразные полупроводниковые материалы используют в электрофотографии, системах записи информации, оптическом приборостроении и т. п.

## 3.10 Органические полупроводники

Органические полупроводники существуют в виде монокристаллов, поликристаллических или аморфных порошков и плёнок. Они содержат в своей структуре ароматические углеродные кольца с двойными связями. Именно здесь образуются носители заряда – свободные электроны и дырки. Процесс проводимости органических полупроводников определяется движением носителей заряда внутри молекулы вещества и их переходами от молекулы к молекуле.

Органические полупроводники находят применение в качестве светочувствительных материалов для записи информации, а также при изготовлении различного рода датчиков. Однако наибольшее применение они нашли при изготовлении органических светоизлучающих диодов *OLED* (англ. *Organic Light-Emmitting Diode*). При производстве *OLED*-дисплеев используют полимеры, которые испускают яркий свет с кпд 25–30 %.

Органические полупроводники обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкими кристаллами: не требуют подсветки; позволяют смотреть на изображение под любым углом; отличаются более качественной цветопередачей и высоким контрастом; имеют низкое энергопотребление и меньший вес; позволяют создавать гибкие экраны. Фосфоресцирующие *OLED* (*PHOLED*) используют принцип электрофосфоресценции, чтобы преобразовать до 100 % электрической энергии в свет. Их применяют с целью освещения. Прозрачные (*Transparent*) дисплеи *TOLED* на 70 % прозрачны в выключенном состоянии; их можно крепить прямо на лобовое стекло автомобиля, самолёта, на витрины магазинов или устанавливать в шлемы виртуальной реальности.

## 3.11 Магнитные полупроводниковые материалы

В магнитных полупроводниках процессы генерации носителей зарядов и прохождения электрического тока зависят от направления и значения индукции магнитного поля. В магнитоэлектронных приборах используют проявления магниторезистивного эффекта и эффекта Холла (см. [подразд. 3.1](#_Свойства_и_применение)) в собственном магнитном поле полупроводника. В магнитооптоэлектронике используют зависимость процесса возбуждения валентных электронов от направления спинов поглощаемых фотонов, что проявляется в виде зависимости ширины запретной зоны полупроводника от направления поляризации света. Если направление спинового момента фотона совпадает с направлением намагниченности полупроводника, то поглотивший его валентный электрон легче переходит в свободную зону, т. е. ширина запретной зоны становится меньше. Наоборот, если спин фотона направлен навстречу магнитному полю полупроводника, то для ионизации валентных электронов требуется большее значение энергии фотона, т. е. ширина запретной зоны становится больше. Среди магнитных полупроводников можно выделить три группы.

1 Магнитные полупроводниковые шпинели, применяемые в качестве кристаллов для магнитоуправляемых оптоэлектронных устройств; из них наиболее изучено соединение CdCr2Se4.

2 Полупроводниковые халькогениды и оксиды редкоземельных металлов, которые в виде тонких плёнок используют в конструкции магнитоэлектронных и магнитооптоэлектронных приборов. Из них наиболее изучены свойства халькогенидов европия, монооксида европия EuO и оксида европия-самария Eu1-*X* Sm*X*O.

3 Обычные полупроводниковые соединения, в которые, с целью придания им магнитных свойств, добавлены атомы магнитных или переходных металлов. Здесь наиболее разработана технология примеси марганца Mn к арсенидам индия InAs и галлия GaAs. Для образования связей с атомами других металлов атомы марганца достают электроны с внутренней недостроенной оболочки, и таким образом становятся магнитными.

Нанотехнология обеспечивает возможность магнитного управления процессами, происходящими в наноэлектронных приборах, на уровне спинов отдельных электронов и даже атомных ядер. Наноразмерную магнитоэлектронику назвали **спинтроникой**. Развитие спинтроники стимулирует разработку новых магнитных полупроводниковых соединений. Например, добавление небольшого количества хрома Cr в оксид индия In2О3 делает его магнитным. Такой материал помещается сверху на обычный кремниевый полупроводник и инжектирует в него электроны с определенной ориентацией спина.

**Контрольные вопросы**

 1 Какие из химических элементов, обладающих свойствами полупроводников, имеют наибольшее значение для электротехники и электроники?

 2 Что такое собственные полупроводники? Для чего их применяют?

 3 Что такое фоторезистивный эффект? Эффект Холла? Эффект Ганна?

 4 Какие примеси являются донорами, а какие акцепторами?

 5 Как проводимость примесного полупроводника зависит от температуры?

 6 Какие процессы происходят на контакте *p*- и *n*-полупроводников?

 7 Какие технологические операции используют для очистки германия?

 8 Как изготавливают монокристаллы германия?

 9 Какие технологические операции используют для очистки кремния?

10 Какие преимущества кремния обусловили его широкое применение?

11 Что такое эпитаксия? В чем особенности и преимущества эпитаксиальных технологий?

12 Для чего применяют поликристаллический и аморфный кремний?

13 Что такое графены и для чего их применяют?

14 В чём особенности карбида кремния? Как его используют?

15 Как получают и для чего используют сплавы Si+Ge и Si+Ge+C?

16 Для чего применяют полупроводниковые соединения *A*III*B*V? В чём особенности их получения и применения?

17 Что такое твёрдые растворы и гетеропереходы?

18 Для чего и как используют халькогениды и оксиды?

19 Для чего и как используют органические полупроводники?

20 В чём заключаются особенности магнитных полупроводников?