

ON THE CHEMISTRY OF SEMICONDUCTORS

Ya. A. UGAI

Described in this article are the general principles of chemical bonding and crystal structures for elementary, binary and tertiary semiconductors in light of D.I. Mendeleev's Periodic Table. The main tasks of the chemistry of semiconductors as one of the branches of the material sciences have been formulated.

Дана общая характеристика полупроводниковых веществ: рассмотрены простые вещества и химические соединения в свете Периодической системы Д.И. Менделеева. Сформулированы задачи и цели химии полупроводников при решении фундаментальных проблем химического материаловедения, а также при разработке новых перспективных материалов для современной микроэлектроники и других областей науки и техники.

© Угай Я.А., 1997

О ХИМИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Я. А. УГАЙ

Воронежский государственный университет

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Полупроводники отличаются от других классов твердых тел многими специфическими особенностями, главнейшими из которых являются [1]:

- 1) положительный температурный коэффициент электропроводности, то есть с повышением температуры электропроводность полупроводников растет;
- 2) удельная проводимость полупроводников меньше, чем у металлов, но больше, чем у изоляторов;
- 3) большие значения термоэлектродвижущей силы по сравнению с металлами;
- 4) высокая чувствительность свойств полупроводников к ионизирующим излучениям;
- 5) способность резкого изменения физических свойств под влиянием ничтожно малых концентраций примесей;
- 6) эффект выпрямления тока или неомическое поведение на контактах.

Среди простых веществ полупроводниками являются бор, кремний, германий, серое олово, некоторые модификации фосфора, мышьяка и сурьмы, а также селен, теллур и иод. Совсем недавно открыта новая модификация углерода – *фуллерит*, который является полупроводником в отличие от алмаза и графита. Помимо них известны многочисленные полупроводниковые соединения: оксиды, сульфиды, селениды, теллуриды, арсениды, антимониды, интерметаллические полупроводники, тройные и более сложные полупроводниковые соединения.

Если считать, что электропроводность металлов порядка $10^6-10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а изоляторов меньше $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то удельная проводимость полупроводников находится в интервале $10^{-10}-10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, проводимость полупроводников промежуточна между металлами, с одной стороны, и изоляторами – с другой.

Неорганические полупроводниковые вещества, как правило, обладают координационной структурой, то есть в их пространственных решетках отсутствуют молекулы. Другими словами, они обладают немолекулярной структурой. Поэтому макроскопическое тело полупроводника состоит либо из большого числа одинаковых атомов (простое вещество), либо также из большого числа (порядка числа Авогадро) различных атомов (соединение).

Огромную роль играют поверхностные свойства полупроводников. Нередко поверхностные энергетические уровни и зависящие от них свойства преобладают над объемными характеристиками

полупроводников. Поэтому, чтобы улучшить электрофизические характеристики полупроводниковых приборов, в полупроводниковом приборостроении особое внимание обращают на травление поверхности, влияние адсорбированных газов, присутствие посторонних взвешенных частиц и т.п.

ЗАДАЧИ ХИМИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Важнейшая задача химии полупроводников — создание новых полупроводниковых материалов. В настоящее время широкое практическое применение получили полупроводники, являющиеся простыми веществами, прежде всего германий и кремний, а также соединения элементов V группы Периодической системы с элементами III группы, например: GaAs, GaP, InAs и другие бинарные полупроводники класса A^{III}B^V. Все они имеют кристаллическую решетку, подобную решетке алмаза, и называются алмазоподобными полупроводниками.

Германий и кремний как полупроводниковые материалы обладают существенными недостатками. Из-за малой ширины запрещенной зоны германия рабочая температура германиевых приборов не превышает 60–80°C. Германий относится к числу редких и очень рассеянных химических элементов. Кремний не имеет указанных недостатков, а по распространенности занимает второе место после кислорода. Кроме того, ширина запрещенной зоны значительно больше, чем у германия, поэтому кремниевые приборы могут функционировать при более высокой температуре (200–220°C). Но подвижности носителей тока у кремния меньше, чем у германия. Отсюда частотный предел кремниевых полупроводниковых приборов ниже германиевых.

Необходимо отметить, что кремний труднее получить в чистом состоянии, чем германий. Поэтому один из самых распространенных элементов в виде простого вещества высокой чистоты становится дороже редкого и рассеянного германия. Полупроводниковая чистота этих элементов оценивается суммарным содержанием примесей порядка 10⁻⁷–10⁻⁸ ат.%. Так, один атом бора на 10⁹ атомов кремния изменяет проводимость последнего, увеличивая ее. Поэтому в химии полупроводников имеют первостепенное значение разработка и развитие современных методов глубокой очистки вещества с одновременным получением монокристаллов (например, направленная кристаллизация, зонная плавка).

Основная задача химии полупроводников — выявление характера межатомной связи в полупроводниковых веществах. Дело в том, что полупроводниковые свойства определяются не столько кристаллической решеткой (дальний порядок), сколько особенностями химической связи (ближний порядок). Об этом свидетельствуют открытия стеклообразных и жидких полупроводников. Академик А.Ф. Иоффе отмечал, что все свойства полупроводника: ширина запрещенной зоны, расположение

и форма энергетических уровней, подвижность носителей тока, теплопроводность, фотопроводимость и т.п. — определяются химическими связями, образующими основную ячейку твердого тела — кристаллического или аморфного. Среди различных типов химической связи в химии полупроводников наиболее важна двухцентровая парноэлектронная ковалентная связь. Она объясняет собственную и примесную проводимость полупроводникового вещества. Оказалось, что только металлическая связь исключает полупроводниковые свойства. Поэтому в принципе к полупроводникам относят тела, не являющиеся металлами. А между полупроводниками и диэлектриками (изоляторами) разница количественная, а не качественная. Диэлектрики по сравнению с полупроводниками обладают большими значениями ширины запрещенной зоны и при жестких условиях, например при высоких температурах становятся полупроводниками. Так, например, ведет себя полупроводниковый оксид алюминия Al₂O₃.

Существует определенная корреляция между характером межатомной химической связи и полупроводниковыми свойствами вещества. В полупроводниковых соединениях с ростом степени ковалентности увеличивается подвижность носителей тока. В то же время увеличение доли ионной связи ведет к росту ширины запрещенной зоны и уменьшению подвижности носителей тока. Таким образом, видоизменяя характер химической связи, можно синтезировать полупроводниковые соединения с нужными свойствами. Еще больше возможности в этом отношении открывает физико-химический анализ полупроводниковых систем, где полупроводниковые вещества выступают в качестве компонентов таких систем. При этом изучаются электрические, оптические и другие свойства полупроводников в зависимости от состава, а результаты представляются в виде геометрической диаграммы состав-свойство. Диаграмма дает возможность сознательно выбрать оптимальный состав, обладающий такими значениями электрофизических, оптических и других свойств, которые требуются для полупроводниковой техники. При этом наибольший интерес представляет образование твердых растворов между полупроводниковыми фазами. В области однородности (твердые растворы) наблюдается непрерывное изменение свойств от изменения состава.

Кроме того, построение микродиаграмм состав-свойство, непосредственно примыкающих к полупроводниковым фазам, наглядно характеризует количественные изменения свойств от содержания микропримесей и нарушения стехиометрии соединения. Микродиаграммы показывают, что полупроводники с точки зрения химии представляют собой фазы переменного состава. Отсюда полупроводниковые свойства, в первую очередь электрофизические, прямо зависят от способа получения и предыдущей обработки образца. Это имеет исключительно важное значение в технологии полупроводниковых

материалов. Если требуется получить полупроводник с воспроизводимыми свойствами, необходимо строго стандартизировать условия их получения, очистки, термообработки, травления и т.д.

ПОЛУПРОВОДНИКИ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

Химические элементы, простые вещества которых проявляют полупроводниковые свойства, расположены компактной группой в Периодической системе. В приводимой ниже части таблицы, основанной на Периодической системе, они выделены сплошной ломаной линией. Все они являются *p*-элементами, в атомах которых постепенно заполняются электронами *p*-орбитали. Собственная проводимость проявляется у веществ, структура которых допускает образование насыщенных двухцентровых ковалентных связей. В простых веществах с валентными *s*- и *p*-электронами выполняется так называемое правило октета, согласно которому каждый атом имеет (8-N) ближайших соседей, где N – номер группы в Периодической системе. Так, в полупроводниках группы IVA координационное число равно четырем (тетраэдр). У полупроводниковых модификаций простых веществ группы VA – P, As, Sb координационное число равно трем, что способствует формированию слоистых структур. S, Se, Te (группа VIA) в полупроводниковом состоянии имеют координационное число 2 и образуют линейные и цепочечные структуры, связанные в трехмерную решетку силами Ван-дер-Ваальса. У полупроводниковой модификации иода (группа VIIA) координационное число равно единице. В Периодической системе все элементы, образующие полупроводниковые фазы, кроме бора (группа IIIA), расположены правее так называемой границы Цинтля, которая делит элементы с дефицитом валентных электронов (менее четырех электронов на атом) и элементы, у которых достаточное число валентных электронов для образования ковалентных связей в структурах простых веществ в соответствии с правилом октета [2].

В бинарных соединениях между элементами, расположенными левее границы Цинтля, и элементами, стоящими вправо от нее, реализуются полярные ковалентные связи. Обычно более электроотрицательный атом называют анионообразователем,

Период	Группа				
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
2	B	C	N	O	F
3	Al	Si	P	S	Cl
4	Ga	Ge	As	Se	Br
5	In	Sn	Sb	Te	I
6	Tl	Pb	Bi	Po	At

а более электроположительный – катионообразователем. Эти соединения проявляют полупроводниковые свойства в том случае, если орбитали анионообразователя полностью заселены электронами. Полупроводниковые соединения подчиняются модифицированному правилу октета, согласно которому отношение числа n_c/n_a атомов элемента групп IVA – VIIA равно восьми. Состав таких соединений строго подчиняется правилам формальной валентности.

Наибольший интерес представляют бинарные алмазоподобные полупроводники, в состав которых входят элементы групп, равноотстоящих от группы IVA. Они образуют так называемые изоэлектронные ряды Si, Ge и α -Sn, члены которых представляют бинарные соединения, в которых приходится по восемь электронов на одну формульную единицу [3]:

ряд Si:	AlP,	MgS,	NaCl
ряд Ge:	GaAs,	ZnSe,	CuBr
ряд α -Sn:	InSb,	CdTe,	AgI

Из перечисленных соединений большинство имеет тетраэдрическую структуру (координационное число 4), лишь MgS и NaCl кристаллизуются в структуре с координационным числом 6, характерной для бинарных ионных кристаллов, и являются диэлектриками. Полупроводниковые соединения могут образовываться и при других сочетаниях элементов, находящихся по разные стороны от границы Цинтля ($A^{IV}B^V$, $A_2^{III}B_3^{VI}$ и т.д.).

Существуют фазы, в структуре которых в первой координационной сфере реализуются связи не только между разными атомами, но и между одинаковыми, в силу чего их состав не подчиняется правилам формальной валентности. Если катионообразователь – элемент групп IA–IIIA и в структуре фазы имеются химические связи между атомами этого элемента, фаза является металлическим соединением или металлом (например, Cu_3P , Cu_3As). Если же катионообразователь – элемент групп IVA или VA, наличие связи между атомами не приводит к появлению металлических свойств. Полупроводниками же являются так называемые анионоизбыточные фазы со связями между атомами-анионообразователями. Таким образом, полупроводниками являются GeS и $GeAs_2$ (одна связь Ge–Ge и одна связь As–As на одну формульную единицу).

Принадлежность бинарной фазы к полупроводникам регламентируется правилом Музера–Пирсона (еще одна модификация правила октета):

$$n_c/n_a + b_a = 8,$$

где b_a – число связей между анионообразователями. В соединении, удовлетворяющем этому правилу, координационные сферы каждого компонента

формируются из двухэлектронных и двухцентровых (ковалентных) связей [4].

Представления, основанные на правиле насыщения первой координационной сферы, оказались плодотворными для прогнозирования полупроводниковых свойств большого числа соединений не только бинарных, но и многокомпонентных. Путем замещения компонентов бинарного полупроводникового соединения атомами такой же валентности (изовалентное замещение) или другой валентности (гетеровалентное замещение) можно получать непрерывные и ограниченные твердые растворы с полупроводниковыми свойствами. Примером могут служить твердые растворы GaP–GaAs, AlP–GaP.

Тройные полупроводниковые соединения получают путем замещения двух атомов одного сорта, например в соединениях $A^{III}B^V$, на два атома той же суммарной валентностью. Например, при замещении двух атомов алюминия в AlP (суммарная валентность $3 + 3 = 6$) на два атома Mg и Si (та же суммарная валентность $2 + 4 = 6$) получается алмазоподобное тройное полупроводниковое соединение $MgSiP_2$. Подобными фазами являются $ZnGeAs_2$, $CdSnP_2$ и т.п. Это так называемое электронное замещение [5].

Особую группу веществ, способных проявить полупроводниковые свойства, составляют соединения переходных металлов с элементами, расположенными справа от границы Цинтля. Эти соединения чрезвычайно разнообразны по составу и свойствам из-за полувалентности переходных d - и f -металлов. В некоторых случаях в реальных структурах возможно координационное насыщение хотя бы одного компонента вследствие образования двухэлектронных двухцентровых связей. В результате снимается вырождение энергетических уровней кристалла и вещество становится полупроводником. Поскольку все элементы групп IVA–VIA принадлежат к числу достаточно высоко электроотрицательных, выполнение отмеченного выше условия возможно у халькогенидов, фосфидов, арсенидов, силицидов, особенно высших, то есть содержащих достаточное количество анионообразователей в одной формульной единице. Полупроводниковыми свойствами обладают халькогениды состава MX и MX_2 , фосфиды и арсениды этого же состава, высшие силициды (если они не являются фазами внедрения). Карбиды состава M_2C , MC и некоторые

другие, как правило, металлоподобны вследствие того, что они являются фазами внедрения, то есть у них сохраняется кристаллический каркас металлического компонента и, следовательно, преобладает металлический характер химической связи. Германиды, станиды, многие (даже высшие) антимониды также представляют собой металлы, поскольку входящие в их состав анионообразователи недостаточно электроотрицательны.

Характерной особенностью практически всех бинарных соединений переходных металлов с элементами групп IVA–VIA с полупроводниковыми свойствами является наличие вырождения энергетических уровней при низких температурах. Так, даже такие ярко выраженные полупроводники, как $CrSi_2$, $ReSi_2$, Mn_4Si_7 , обнаруживают положительный температурный коэффициент электропроводности только при высоких температурах. Это связано не столько с наличием легко ионизируемых примесей, сколько с дополнительной возможностью ионизации атомов остова переходного металла, обусловленной его поливалентностью. В некоторых случаях этот процесс затягивается вплоть до температуры плавления материала, который так и не становится собственным полупроводником.

ЛИТЕРАТУРА

1. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1975.
2. Угай Я.А. Общая химия. 2-е изд. М.: Высш. шк., 1984.
3. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. радио, 1968.
4. Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Угай Я.А. Химия полупроводников. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1995.
5. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. шк., 1982.

* * *

Яков Александрович Угай, профессор Воронежского государственного университета, доктор химических наук, академик Международной академии наук высшей школы, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки России. Число научных публикаций превышает 500. Автор и соавтор 10 книг (учебников, учебных пособий и монографий). Имеет 41 авторское свидетельство.