

Дата: 05.12.2023

Група 23

Предмет: Матеріалознавство

Тема 1. Основні напівпровідникові матеріали та їх властивості

Тема уроку № 8: Основні матеріали – германій, кремній, їх структура, властивості, основні характеристики, марки, застосування.

Мета уроку:

- Формування та закріплення знань по темі основні напівпровідникові матеріали та їх властивості.
- Вивчити основні поняття та визначення.
- Виховати зацікавленість та компетентність до обраної професії.

ХІД УРОКУ

Напівпровідники являють собою дуже численний клас матеріалів. У нього входять сотні найрізноманітніших речовин – як елементів, так і хімічних сполук. Напівпровідниковими властивостями можуть володіти як неорганічні, так і органічні речовини, кристалічні й аморфні, тверді й рідкі, немагнітні й магнітні. Незважаючи на істотні розходження в будові й хімічному складі, матеріали цього класу ріднить одна чудова якість – здатність сильно змінювати свої електричні властивості при дії невеликих зовнішніх енергетичних впливів.

Одна з можливих схем класифікації напівпровідникових матеріалів наведена на рис. 2.1. Основу сучасної електроніки складають неорганічні кристалічні напівпровідники. Напівпровідникові властивості виявляють 12 хімічних елементів, що знаходяться в середній частині Періодичної системи. Значення ширини забороненої зони елементарних напівпровідників зазначені в табл. 2.1. Вона зростає в кожному періоді при переході від елемента до елемента зліва праворуч, але зменшується в кожній групі при русі зверху вниз. З табл. 2.1 видно, що напівпровідниковими властивостями володіють деякі модифікації олова й вуглецю. Останній існує у двох алотропних формах – алмаз і графіт. Графіт за своїми електричними властивостями близький до провідників ($\Delta E < 0,1$ еВ), а чисті алмази є діелектриками. Однак штучні алмази за рахунок введених домішок набувають властивості напівпровідників.

Олово в нормальних умовах є гарним провідником, але при температурі нижче $13,2^\circ\text{C}$ воно переходить в α -модифікацію (сіре олово). Процес твердофазного перетворення протікає дуже повільно, що утруднює одержання кристалів, які представляють практичний інтерес.

За сукупністю електрофізичних властивостей, відпрацьованості технологічних процесів, кількості й номенклатурі приладів, що

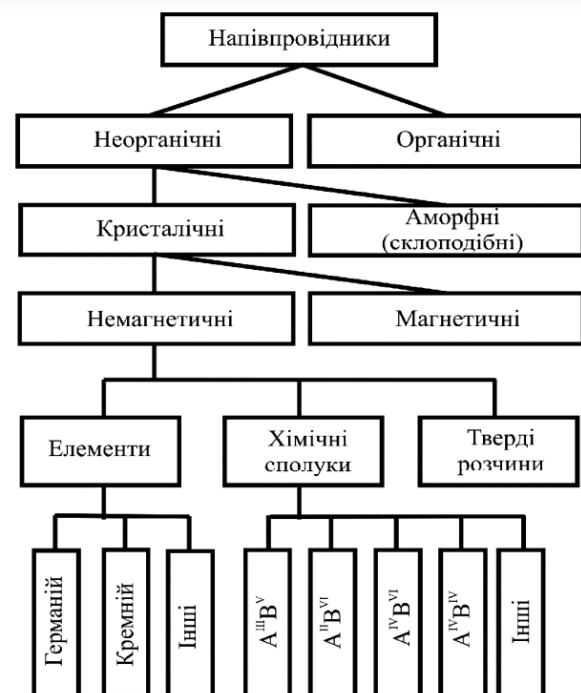


Рис. 2.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів за складом і властивостями

випускаються кремній і германій займають провідне місце серед напівпровідникових матеріалів.

Таблиця 2.1

Ширина забороненої зони (в eV) елементарних напівпровідників
(при 300 К)

Елемент	ΔE	Елемент	ΔE
Бор	1,1	Миш'як	1,2
Вуглець (алмаз)	5,6	Сурма	0,12
Кремній	1,12	Сірка	2,5
Германій	0,665	Селен	1,8
Олово (α -Sn)	0,8	Телур	0,36
Фосфор	1,5	Йод	1,25

Дуже велика група напівпровідникових неорганічних сполук, які можуть складатися з двох, трьох й більшого числа елементів. Як приклади таких сполук можна привести InSb, Bi₂Te₃, ZnSiAs₂, CuAlS₂, CuGe₂P₃. Кристалічна структура багатьох сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, як це має місце в ґратці алмазу. Такі напівпровідникові сполуки одержали назву алмазоподібних напівпровідників. Серед них найбільший науковий і практичний інтерес представляють бінарні сполуки типу А ІІВ V і А ІІВ VI, які в даний час є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки.

Більшість алмазоподібних напівпровідників із подібними властивостями утворюють між собою ізовалентні тверді розчини.

У твердих розчинах шляхом зміни складу можна плавно і у достатньо 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.

Для виготовлення напівпровідникових приладів використовують як монокристали, так і полікристалічні матеріали. Монокристали являють собою більш прості системи із більш довершеною будовою, ніж полікристалічні матеріали. Вони найбільш глибоко вивчені, фізичні явища в них краще піддаються розрахункам, і вони забезпечують велику надійність і ідентичність параметрів напівпровідникових приладів.

Властивості аморфних, органічних і магнітних напівпровідників вивчені поки що недостатньо, хоча практична значимість речовин безперервно зростає. У механізмі електропровідності аморфних неорганічних і кристалічних органічних напівпровідників виявлений ряд загальних особливостей. Інтерес до органічних напівпровідників проявляється тому, що в деяких із них напівпровідникові властивості поєднуються з еластичністю, що дозволяє виготовляти елементи у вигляді гнучких стрічок і волокон.

Фізико-хімічні властивості

Чистий германій має металевий блиск, характеризується відносно високими твердістю й крихкістю. Подібно до кремнію він кристалізується в структурі алмазу, елементарна комірка якого містить вісім атомів. Кристалічну ґратку типу ґратки

алмазу можна розглядати як накладення двох кубічних гранецентрованих ґраток, зміщених одна щодо іншої у напрямку об'ємної діагоналі на чверть її довжини. Кожен атом ґратки знаходиться в оточенні чотирьох найближчих сусідів, розташованих у вершинах правильного тетраедра.

Кристалічний германій хімічно стійкий на повітрі при кімнатній температурі. При нагріванні на повітрі до температур вище 650°C він окиснюється з утворенням двооксиду GeO₂. У більшості випадків двооксид германію, що утворюється, являє собою суміш аморфної й гексагональної модифікацій, що мають помітну розчинність у воді. Через нестабільність властивостей власний оксид на поверхні германію, на відміну від власного оксиду кремнію, не може служити надійним захистом матеріалу при проведенні процесів планарної технології (фотолітографії і локальної дифузії).

При кімнатній температурі германій не розчиняється у воді, соляною і розведеною сірчаною кислотами. Активними розчинниками германію в нормальних умовах є суміш азотної і плавикової кислот, розчин перекису водню і травники, що містять у своєму складі реагенти, що окиснюють. При нагріванні германій інтенсивно взаємодіє з галогенами, сіркою і сірчистими сполуками.

Германій володіє відносно невисокою температурою плавлення (936°C) і мізерно малим тиском насиченої пари при цій температурі. Відзначена обставина істотно спрощує техніку

кристалізаційного очищення й вирощування монокристалів. Навіть у розплавленому стані германій практично не взаємодіє з графітом і кварцовим склом, що дозволяє використовувати їх як тиглі й човники при обробці та проведенні металургійних процесів. Рідкий германій має здатність інтенсивно поглинати водень, гранична розчинність якого у твердій фазі не перевищує, однак, $4 \cdot 10^{24}$ м³, причому водень є електрично нейтральною домішкою.

Основні фізичні властивості германію наведені в табл. 2.2.

Застосування германію

На основі германію випускається широка номенклатура приладів усілякого призначення і, у першу чергу, діодів і транзисторів. Особливо широке поширення одержали випрямні площинні діоди і сплавні біполярні транзистори.

Випрямні площинні діоди розраховані на прямі струми від 0,3 до 1000 А при спаданні напруги не більше 0,5 В. Недоліком германієвих діодів є невисокі допустимі зворотні напруги. Германієві транзистори можуть бути низькочастотними і високочастотними, потужними і малопотужними. Нанесення плівкової ізоляції з SiO₂ дозволяє виготовляти германієві транзистори за планарною технологією.

Таблиця 2.2
Основні властивості германію, кремнію гексагональної модифікації

Властивості	Германій	Кремній	Селен
Період ґратки x10, нм	5,66	5,42	4,36
Густина при 20°C, Мг/м ³	5,3	2,3	4,8
Температурний коефіцієнт лінійного розширення (0–100°C), К ⁻¹	6·10 ⁻⁶	4,2·10 ⁻⁶	2,5·10 ⁻⁶
Питома теплопровідність Вт/(м·К)	55	80	3
Питома теплоємність (0–100°C), Дж/(кг·К)	333	710	330
Температура плавлення, °C	936	1414	220
Теплота плавлення, Дж/кг	4,1·10 ³	1,6·10 ⁶	6,4·10 ⁴
Коефіцієнт поверхневого натягу при температурі плавлення, Н/м	0,6	0,72	0,1
Власний питомий опір при температурі 20°C, Ом·м	0,47	2·10 ³	–
Власна концентрація носіїв заряду(300 К), м ⁻³	2,5·10 ¹⁹	10 ¹⁶	–
Ширина забороненої зони, еВ:			
при 0 К	0,746	1,165	2,5
при 300 К	0,665	1,12	2,0
Рухливість електронів при 300 К, м ² /(В·с)	0,39	0,14	–
Рухливість дірок при 300 К, м ² /(В·с)	0,19	0,05	0,2·10 ⁻⁴
Робота виходу електронів, еВ	4,8	4,3	2,85
Перший йонізаційний потенціал, В	8,1	8,14	9,75
Діелектрична проникність	16	12,5	6,3

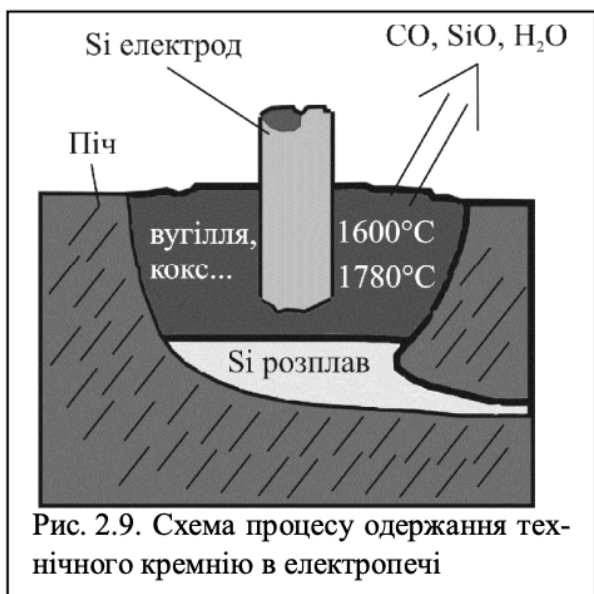
Германій використовується також для створення тунельних діодів, варикапів, точкових високочастотних імпульсних і НВЧ-діодів. В імпульсних діодах для досягнення високої швидкості переключення потрібен матеріал із малим часом життя нерівноважних носіїв заряду. Цій вимозі задовольняє германій, легований золотом. Домішки золота створюють у германії ефективні центри рекомбінації.

Завдяки відносно високій рухливості носіїв заряду германій застосовують для виготовлення датчиків Холла й інших магніточутливих приладів.

Оптичні властивості германію дозволяють використовувати його для виготовлення фототранзисторів і фотодіодів, оптичних лінз із великою світлосилою (для інфрачервоних променів), оптичних фільтрів, модуляторів світла і коротких радіохвиль, а також лічильників ядерних часток. Робочий діапазон температур германієвих приладів від -60 до $+70^{\circ}\text{C}$. Невисока верхня межа робочої температури є істотним недоліком германію.

Одержання кремнію

На противагу германію, кремній є одним із найпоширеніших елементів у земній корі, де його міститься $29,5\%$ (по масі). По поширеності кремній займає серед елементів друге місце після кисню. Численні сполуки кремнію входять до більшості гірських порід і мінералів. Пісок і глина, що утворюють мінеральну частину ґрунту,



також являють собою сполуки кремнію.

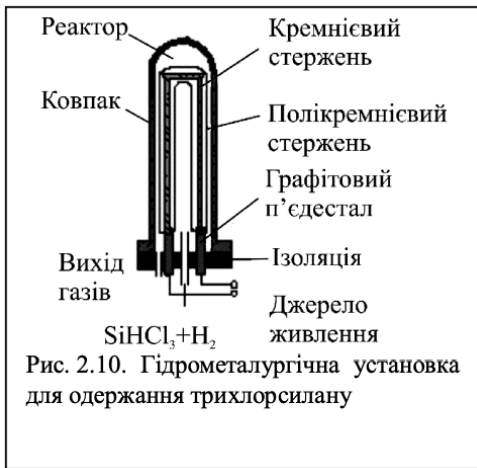
Найбільш розповсюдженою сполукою цього елемента є двооксид кремнію SiO_2 . Вільний двооксид кремнію зустрічається в основному у виді мінералу кварцу. У ряді родовищ чистота кварцового піску досягає $99,9\%$. Кремній у вільному стані в природі не зустрічається. В елементарному виді він уперше був отриманий у 1811 р., тобто набагато раніше германію.

Вихідною сировиною при одержанні кремнію є природний двооксид (кремнезем), із якого кремній відновлюють вуглецевим матеріалом в електричних печах. Цей технологічний етап реалізується за

допомогою дугової печі (рис. 2.9). Печ загрузається кварцитом SiO_2 і вуглицем у вигляді вугілля і коксу. Температура реакції $T = 1800^{\circ}\text{C}$. В печі відбувається ряд реакцій, результуюча яких може бути представлена у вигляді:



Технічний кремній являє собою дрібнокристалічний матеріал, що містить близько 1% домішок. Використовувати такий кремній для отримання яких-небудь напівпровідникових приладів не можна. Очищення від домішок кремнію, що знаходиться в твердій фазі, є дуже складним завданням. Тому технологія одержання кремнію напівпровідникової чистоти проходить у кілька етапів і містить у собі наступні операції: 1) перетворення технічного кремнію в летку сполуку, яка після очищення може бути легко відновлена; 2) очищення сполуки фізичними і хімічними методами; 3) відновлення сполуки з виділенням чистого кремнію; 4) остаточне кристалізаційне очищення й вирощування монокристалів.



Як газоподібні сполуки кремнію використовуються SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_4 , SiI_4 та інші. У напівпровідниковому виробництві найбільше поширення одержав метод водневого відновлення трихлорсилану SiHCl_3 . Останній одержують обробкою здрібненого технічного кремнію сухим хлористим воднем при температурі 300–400°C:

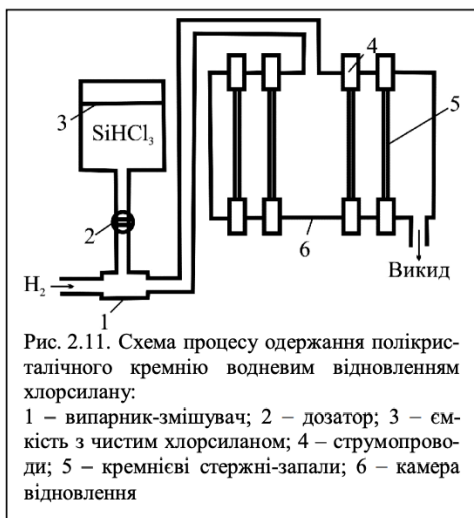


Трихлорсилан являє собою рідину з температурою кипіння 32°C. Тому він легко очищається методами екстракції, адсорбції й ректифікації.

Процес водневого відновлення кремнію

здійснюється за схемою, зображеною на рис. 2.11.

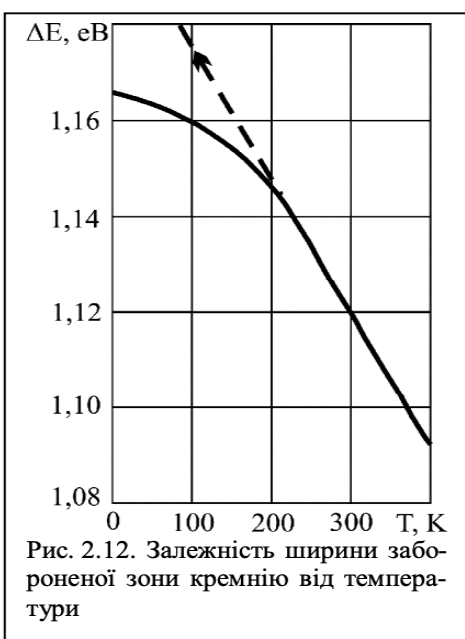
Пари очищеного хлорсилану потоком водню доставляють від випарника в камеру



відновлення, у якій на спеціальних струмопроводах розташовані тонкі стержні-запали з чистого кремнію. Ці стержні нагріваються при пропусканні по них електричного струму до температури 1200–1300°C. Осадження кремнію, що виділяється, на запалах дозволяє одержувати чисті полікристалічні стержні необхідного діаметра. $2\text{SiHCl}_3_{\text{газ}} + 2\text{H}_2_{\text{газ}} \rightarrow 2\text{Si}_{\text{тв}} + 6\text{HCl}_{\text{газ}}$

Кремній кристалізується в структурі алмазу з трохи меншим, ніж у германію, періодом кристалічної ґратки. Менші, ніж у германію, відстані між атомами в ґратці обумовлюють більш сильний ковалентний хімічний зв'язок і, як наслідок цього, більш широку заборонену зону. У хімічному відношенні кристалічний кремній при кімнатній температурі є відносно інертною речовиною. Він нерозчинний у воді, не реагує з багатьма кислотами в будь-якій концентрації. Добре розчиняється лише в суміші азотної і плавикової кислот і в киплячих лугах.

заборонену зону. У хімічному відношенні кристалічний кремній при кімнатній температурі є відносно інертною речовиною. Він нерозчинний у воді, не реагує з



Кремній стійкий на повітрі при нагріванні до 900°C. Вище цієї температури він починає інтенсивно окиснюватися з утворенням двооксиду SiO_2 . При нагріванні кремній легко взаємодіє з галогенами, а при температурах 1100–1300°C здатний безпосередньо з'єднуватися з азотом з утворенням нітриду Si_3N_4 . Кремній добре розчинний у багатьох розплавлених металах (Al, Ga, Sn, Au, Ag, і ін.). З металами (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg і ін.) він утворює стійкі хімічні сполуки – силіциди.

Основні фізичні властивості кремнію

систематизовані в табл. 2.2. На рис. 2.12 показана зміна ширини забороненої зони кремнію в залежності від температури. Вище 250K справедливе лінійне наближення $\Delta E = 1,205 - 2,84 \cdot 10^{-4}T$ (eV).

Кремній має порівняно високу температуру плавлення й у розплавленому стані відрізняється високою хімічною активністю. Тому виникають великі труднощі з підбором тигельного матеріалу при вирощуванні монокристалів. Найбільш чисті матеріали (кварц і графіт), з яких, звичайно, виготовляють човники й тиглі, при високих температурах взаємодіють із кремнієм. У результаті реакції кремнію з вуглецем утворюється карбід кремнію SiC – дуже стійка хімічна сполука з напівпровідниковими властивостями.

При переході від германію до кремнію край власного оптичного поглинання зміщується ближче до видимої області спектра. У нормальних умовах чистий кремній прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі більше 1,1 мкм.

Завдяки більш широкій забороненій зоні власний питомий опір кремнію більш ніж на три порядки перевершує власний опір германію. Однак для спостереження власної електропровідності при кімнатній температурі вміст залишкових домішок у кремнію не повинен перевищувати 10^{16} м^{-3} (рис. 2.4). Використовувані методи очищення напівпровідників не дозволяють домогтися настільки високого ступеня чистоти.

Поводження домішок у кремнію підкоряється в основному тим же закономірностям, що й у германію. Атоми елементів III і V груп Періодичної системи, будучи відповідно акцепторами і донорами, створюють мілкі рівні в забороненій зоні. Однак через меншу діелектричну проникність і більшу ефективну масу носіїв заряду енергія йонізації мілких донорів і акцепторів у кремнію істотно більша, ніж у германію, і для більшості домішок складає близько 0,05 еВ. Проте, і в цьому випадку кімнатна температура відповідає області виснаження домішок.

Домашнє завдання:

- **Виконати конспект по темі.**
- **Виконані завдання надіслати викладачу mTanatko@ukr.net**