

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ И ИХ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

План лекции

4.1.1 Классификация полупроводниковых материалов по составу и свойствам.

4.1.2 Элементарные полупроводники. Кремний и германий: строение и свойства.

4.1.3 Создание полупроводниковых монокристаллов.

4.1.1 Классификация полупроводниковых материалов по составу и свойствам

Полупроводники представляют собой весьма многочисленный класс материалов. В него входят сотни самых разнообразных веществ — как элементов, так и химических соединений. Полупроводниковыми свойствами могут обладать как неорганические, так и органические вещества, кристаллические и аморфные, твердые и жидкие, немагнитные и магнитные. Несмотря на существенные различия в строении и химическом составе, материалы этого класса роднит одно качество — способность сильно изменять свои электрические свойства под влиянием небольших внешних энергетических воздействий.

Одна из возможных схем классификации полупроводниковых материалов приведена на рис. 4.1.1

Основу современной электроники составляют неорганические кристаллические полупроводники. Полупроводниковые свойства проявляют 12 химических элементов, находящихся в средней части Периодической системы Д. И. Менделеева. Значения ширины запрещенной зоны элементарных полупроводников указаны в табл. 4.1.1. Расположив элементы в



порядке их следования в Периодической системе, можно выявить некоторые закономерности в изменении ширины запрещенной зоны: она возрастает в каждом периоде при переходе от элемента к элементу слева направо, но уменьшается в каждой группе при движении сверху вниз.

Из табл. 4.1.1 видно, что полупроводниковыми свойствами обладают и некоторые модификации олова и углерода. Последний существует в двух аллотропных формах — алмаз и графит. Графит по электрическим свойствам близок к проводникам ($\Delta E < 0,1$ эВ), а чистые алмазы являются диэлектриками. Однако искусственные алмазы за счет вводимых примесей приобретают свойства полупроводников.

По совокупности электрофизических свойств, отработанности технологических процессов, количеству и номенклатуре выпускаемых приборов кремний и германий занимают ведущее место среди полупроводниковых материалов.

Весьма обширна группа полупроводниковых неорганических соединений, которые могут состоять из двух, трех и большего числа элементов. В качестве примеров таких соединений можно привести InSb, BiTe, ZnSiAs, CuAlS, CuGeP. Кристаллическая структура многих соединений характеризуется тетраэдрической координацией атомов, как это имеет место в решетке алмаза. Такие полупроводниковые соединения получили название

алмазоподобных полупроводников. Среди них наибольший научный и практический интерес представляют бинарные соединения типа А В и А В , которые в настоящее время являются важнейшими материалами полупроводниковой оптоэлектроники.

Большинство алмазоподобных полупроводников с родственными свойствами образуют между собой изовалентные твердые растворы.

Таблица 4.1.1

Элемент	$\Delta\epsilon$	Элемент	$\Delta\epsilon$
Бор	1,1	Мышьяк	1,2
Углерод(алмаз)	5,6	Сурьма	0,12
Кремний	1,12	Сера	2,5
Германий	0,665	Селен	1,8
Олово (a-Sn)	0,08	Теллур	0,36
Фосфор	1,5	Йод	1,25

В твердых растворах путем изменения состава можно плавно и в достаточно широких пределах управлять важнейшими свойствами полупроводников, в частности, шириной запрещенной зоны и подвижностью носителей заряда. Это открывает дополнительные возможности для оптимизации параметров полупроводниковых приборов, позволяет добиться лучшего согласования физических характеристик различных компонентов электронной аппаратуры.

Для изготовления полупроводниковых приборов используют как монокристаллы, так и поликристаллические материалы. Монокристаллы представляют собой более простые системы, с более совершенным строением, чем поликристаллические материалы. Они наиболее глубоко изучены, физические явления в них лучше поддаются расчетам, и они обеспечивают большую надежность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

Свойства аморфных, органических и магнитных полупроводников изучены пока недостаточно, хотя практическая значимость этих веществ непрерывно возрастает. В механизме электропроводности аморфных неорганических и кристаллических органических полупроводников выявлен

ряд общих особенностей. Интерес к органическим полупроводникам вызван тем, что в некоторых из них полупроводниковые свойства сочетаются с эластичностью, которая позволяет изготавливать рабочие элементы в виде гибких лент и волокон.

4.1.2 Элементарные полупроводники. Кремний и германий: строение и свойства

Кремний

Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре, где его содержится 29,5% (по массе). По распространенности кремний занимает среди элементов второе место после кислорода. Многочисленные соединения кремния входят в большинство горных пород и минералов. Песок и глина, образующие минеральную часть почвы, также представляют собой соединения кремния. Наиболее распространенным соединением этого элемента является двуокись кремния SiO_2 . Свободная двуокись кремния встречается в основном в виде минерала кварца. В ряде месторождений чистота кварцевого песка достигает 99,9%. Кремний в свободном состоянии в природе не встречается. В элементарном виде он впервые был получен в 1811 г., т. е. намного раньше германия. Однако как материал полупроводниковой электроники кремний нашел широкое применение лишь во второй половине XX столетия после разработки эффективных методов его очистки.

Кремний образует темно-серые с металлическим блеском кристаллы, имеющие кубическую гранцентрированную решётку типа алмаза с периодом $a=0,357 \text{ нм}$, плотностью $2,33 \text{ г/см}^3$. При очень высоких давлениях получена новая (по-видимому, гексагональная) модификация с плотностью $2,55 \text{ г/см}^3$. Кремний плавится при температуре 1417°C , кипит при 2600°C . Кремний прозрачен для длинноволновых ИК-лучей; показатель преломления (для $\lambda=0,6 \text{ мкм}$) 3,42; диэлектрическая проницаемость 11,7. Кремний – хрупкий материал; заметная пластическая деформация начинается при температуре выше 800°C .

Кремний кристаллизуется в структуре алмаза с несколько меньшим, чем у германия, периодом идентичности кристаллической решетки. Меньшие, чем у германия, расстояния между атомами в решетке

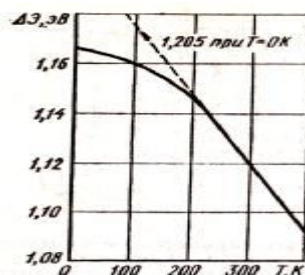
обуславливают более сильную ковалентную химическую связь и, как следствие этого, более широкую запрещенную зону.

В химическом отношении кристаллический кремний при комнатной температуре является относительно инертным веществом. Он нерастворим в воде, не реагирует со многими кислотами в любой концентрации. Хорошо растворяется лишь в смеси азотной и плавиковой кислот и в кипящих щелочах.

Кремний устойчив на воздухе при нагревании до 900°C . Выше этой температуры он начинает интенсивно окисляться с образованием двуоксида SiO_2 . При нагревании кремний легко взаимодействует с галогенами, а при температурах $1100 - 1300^{\circ}\text{C}$ способен непосредственно соединяться с азотом с образованием нитрида Si_3N_4 . Кремний хорошо растворим во многих расплавленных металлах (Al, Ga, Sn, Au, Ag и др.). С рядом металлов (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg и др.) он образует устойчивые химические соединения – силициды.

Кремний обладает сравнительно высокой температурой плавления и в расплавленном состоянии отличается высокой химической активностью. Поэтому возникают большие трудности с подбором тигельного материала при выращивании монокристаллов. Наиболее чистые материалы (кварц и графит), из которых обычно изготавливают лодочки и тигли, при высоких температурах взаимодействуют с кремнием. В результате реакции кремния с углеродом образуется карбид кремния SiC — очень устойчивое химическое соединение с полупроводниковыми свойствами.

На рис. 4.1.2 показано изменение ширины запрещенной зоны кремния в зависимости от температуры. Выше 250K справедливо линейное приближение: $\Delta E = 1,205 - 2,84 \cdot 10^{-4} T$ (эВ).

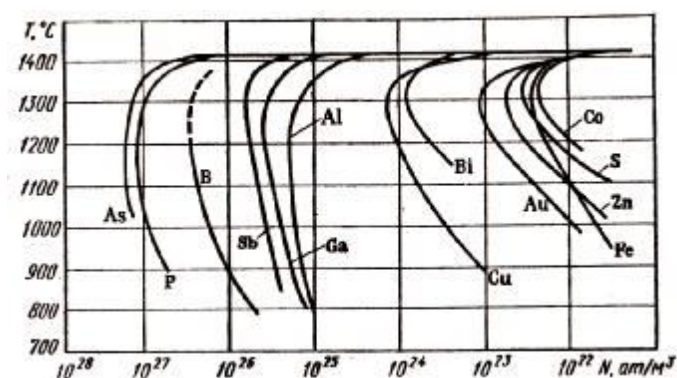


При переходе от германия к кремнию край собственного оптического поглощения сдвигается ближе к видимой области спектра. В нормальных условиях чистый кремний прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,1 мкм.

Благодаря более широкой запрещенной зоне собственное удельное сопротивление кремния на три с лишним порядка превосходит собственное сопротивление германия. Однако для соблюдения собственной электропроводности при комнатной температуре содержание остаточных примесей в кремнии не должно превышать 10^{-6} м. Используемые методы очистки полупроводников не позволяют добиться столь высокой степени чистоты.

Атомы элементов III и V групп Периодической системы, являясь соответственно акцепторами и донорами, создают мелкие уровни в запрещенной зоне. Однако из-за меньшей диэлектрической проницаемости и большей эффективной массы носителей заряда энергия ионизации мелких доноров и акцепторов в кремнии существенно больше, чем в германии, и для большинства примесей составляет около 0,05 эВ. Тем не менее, и в этом случае комнатная температура соответствует области истощения примесей.

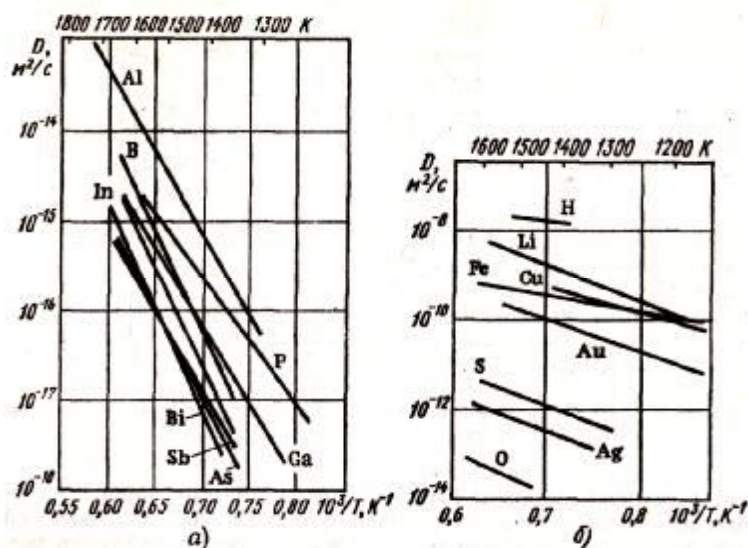
Примеси элементов I, II, VI и VII групп вносят глубокие уровни в запрещенную зону и сильно ограничивают время жизни неравновесных носителей заряда. По сравнению с германием кремний обладает более высокой предельной растворимостью мелких доноров и меньшей растворимостью акцепторов (рис. 4.1.3). При этом большинство примесей имеет максимум растворимости при температурах 1200 – 1300°C.



В планарной технологии кремниевых приборов одним из основных методов легирования полупроводниковых пластин и создания p - n -переходов является диффузия электрически активных примесей. Сведения о коэффициентах диффузии различных примесей в кремнии приведены на рис. 4.1.4.

Как видно из рис. 4.1.4, a , в кремнии все мелкие доноры, за исключением фосфора, диффундируют значительно медленнее мелких акцепторов.

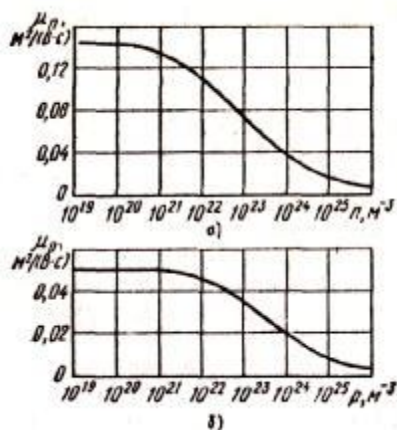
В кремнии большинство вакансий находится в нейтральном состоянии, поэтому кулоновское взаимодействие между ними и примесными ионами отсутствует. Более высокая скорость диффузии акцепторов обусловлена более сильным отличием их атомных радиусов от размеров атомов кремния. Рис. 4.1.5, a и b иллюстрируют влияние концентрации электрически активных примесей на удельное сопротивление и подвижность носителей заряда в кремнии. Рассеяние носителей заряда на ионизированных примесях



играет существенную роль при комнатной температуре, если содержание легирующей примеси превосходит 10^4 м. В чистых кристаллах кремния подвижность электронов примерно в три раза превышает подвижность дырок. Уменьшение подвижности носителей заряда при увеличении степени легирования кристаллов является причиной нелинейной зависимости удельной проводимости от концентрации легирующих примесей. Низкая

подвижность носителей заряда и ограниченная растворимость примесей затрудняют получение монокристаллов кремния с удельным сопротивлением менее 10 Ом·м. При содержании примесных атомов более 10^{21} м в полупроводнике возможно образование различных комплексов и микровыделений второй фазы, что сопровождается изменением электрической активности примесей. Это выражается в несоответствии концентрации носителей заряда концентрации введенных доноров и акцепторов.

Плавление кремния сопровождается некоторым увеличением его плотности (примерно на 10%) и скачкообразным уменьшением удельного сопротивления (примерно в 30 раз). В расплавленном состоянии кремний имеет удельное сопротивление порядка 10 Ом·м и ведет себя подобно жидким металлам, т.е. характеризуется малой подвижностью и высокой концентрацией носителей заряда.



Германий

Существование и основные свойства германия предсказал в 1870 г. Д. И. Менделеев, назвав его экасилицием. В 1886 г. немецкий химик К. Винклер обнаружил в минеральном сырье новый элемент, который назвал германием. Германий оказался тождественным экасилицию. Открытие германия явилось торжеством Периодического закона Д. И. Менделеева.

Чистый германий обладает металлическим блеском, характеризуется относительно высокими твердостью и хрупкостью. Подобно кремнию он кристаллизуется в структуре алмаза, элементарная ячейка которого содержит

восемь атомов. Кристаллическую решетку типа решетки алмаза можно рассматривать как наложение двух кубических гранецентрированных решеток, сдвинутых друг относительно друга в направлении объемной диагонали на четверть ее длины. Каждый атом решетки находится в окружении четырех ближайших соседей, расположенных в вершинах правильного тетраэдра.

Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании на воздухе до температур выше 650°C он окисляется с образованием двуокиси GeO_2 . В большинстве случаев образующаяся двуокись германия представляет собой смесь аморфной и гексагональной модификаций, которые обладают заметной растворимостью в воде. Из-за нестабильности свойств собственный окисел на поверхности германия, в отличие от собственного окисла кремния, не может служить надежной защитой материала при проведении процессов планарной технологии (фотолитографии и локальной диффузии).

При комнатной температуре германий не растворяется в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Активными растворителями германия в нормальных условиях является смесь азотной и плавиковой кислот, раствор перекиси водорода и травители, содержащие в своем составе окисляющие реагенты. При нагревании германий интенсивно взаимодействует с галогенами, серой и сернистыми соединениями.

Германий обладает относительно невысокой температурой плавления (936°C) и ничтожно малым давлением насыщенного пара при этой температуре. Отмеченное обстоятельство существенно упрощает технику кристаллизационной очистки и выращивания монокристаллов. Даже в расплавленном состоянии германий практически не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом, что позволяет использовать их в качестве тиглей и лодочек при проведении металлургических процессов. Жидкий германий обладает способностью интенсивно поглощать водород, предельная растворимость которого в твердой фазе не превышает, однако, $4 \cdot 10^{-4}$ м, причем водород является электрически нейтральной примесью.

Ширина запрещенной зоны германия при температуре выше 200 К изменяется по линейному закону:

$$\Delta E = 0,782 - 3,9 \cdot 10^{-4} T \text{ (эВ)}.$$

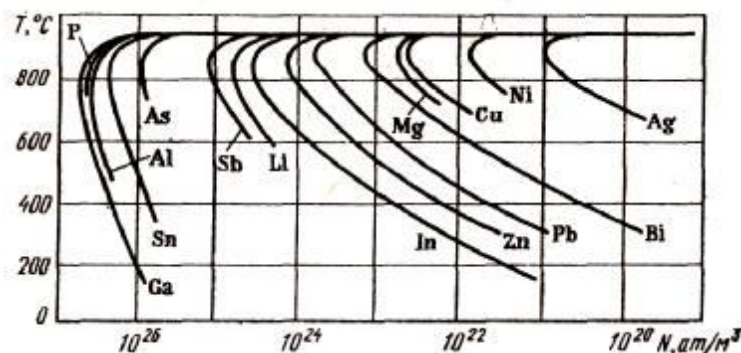
Температура плавления – 936 °С, собственное удельное сопротивление при температуре 20°С – 0,47 Ом·м, собственная концентрация носителей заряда $2,5 \cdot 10^7$ м, ширина запрещенной зоны при 300 К – 0,665 эВ, диэлектрическая проницаемость 16.

В нормальных условиях чистый германий прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,8 мкм.

При комнатной температуре подвижность электронов примерно в два раза превышает подвижность дырок. Однако при изменении температуры это соотношение не остается неизменным.

Для изготовления полупроводниковых приборов применяют германий с определенными добавками электрически активных примесей. Процесс введения примесей в основной материал называют легированием. В качестве доноров и акцепторов наиболее часто используют соответственно элементы V и III групп Периодической системы. Эти примеси создают мелкие уровни в запрещенной зоне с энергией ионизации порядка 0,01 эВ. Более сложным поведением характеризуются примеси элементов I, II, VI, VII и VIII групп. При введении в решетку германия атомы большинства из этих элементов проявляют свойства многозарядовых центров, т. е. создают несколько достаточно глубоких уровней в запрещенной зоне, что обусловлено сильными различиями в валентностях атомов примеси и основы.

Все перечисленные элементы образуют с германием твердые растворы с весьма ограниченной растворимостью (доли атомного процента). На рис. 4.1.6 показаны температурные зависимости растворимости ряда примесей в германии.

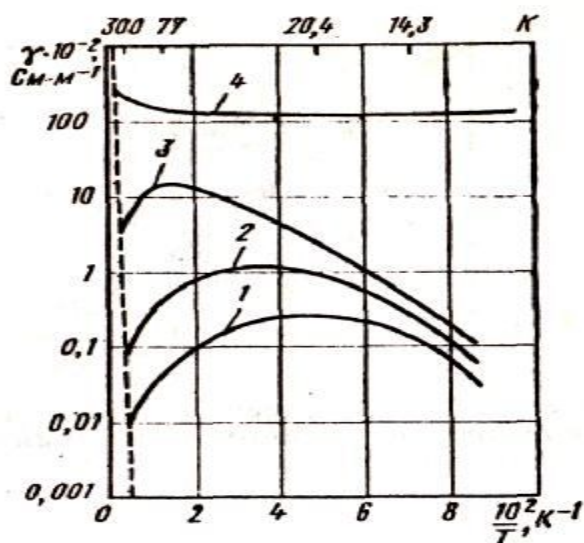


Как видно, все кривые имеют однотипный характер с максимумом растворимости в области температур 800 – 875°C. При этом растворимость примесей элементов, образующих глубокие уровни, существенно меньше растворимости простых (т. е. однозарядных) доноров и акцепторов.

Влияние примесей, создающих глубокие уровни, относительно слабо сказывается на электрической проводимости германия. Вместе с тем, несмотря на низкую растворимость, они могут играть важную роль в процессах рекомбинации и фотопроводимости.

Мелкие доноры и акцепторы при температуре выше 90 К полностью ионизированы, поэтому в нормальных условиях концентрация носителей заряда в германии определяется концентрацией примеси.

На рис. 4.1.7 приведены зависимости удельной проводимости германия *n*-типа от температуры при различном содержании примеси мышьяка. На рисунке видны области температур, в которых проявляются собственная и примесная электропроводности германия. При большом содержании примесей (кривая 4) получается вырожденный полупроводник.

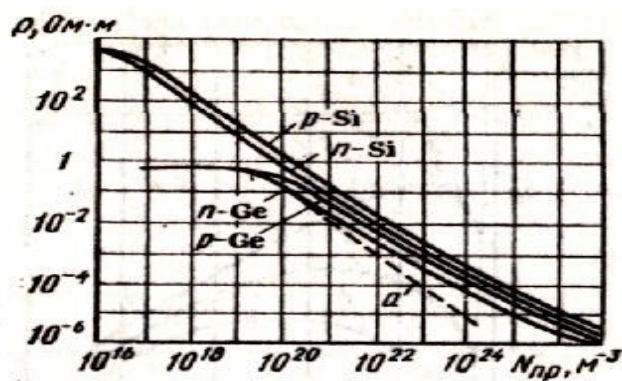


В слаболегированном германии в достаточно широком диапазоне температур наблюдается положительный температурный коэффициент удельного сопротивления, т. е. уменьшение проводимости при нагревании,

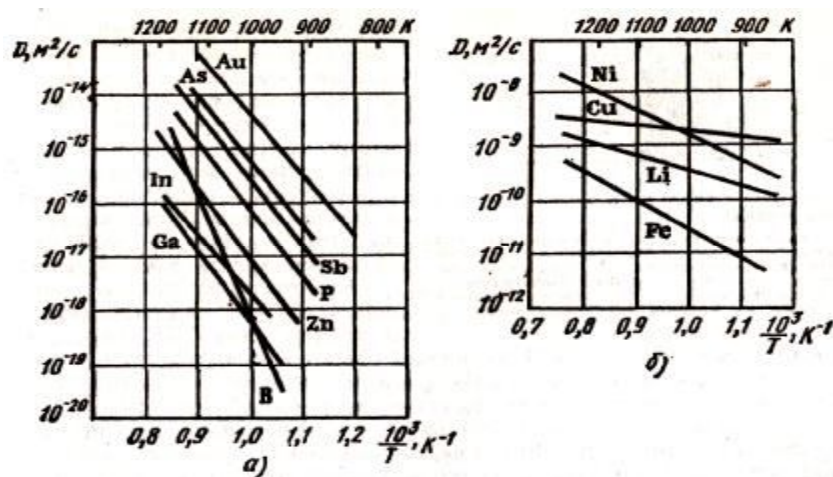
что обусловлено снижением подвижности носителей заряда за счет усиливающегося их рассеяния на тепловых колебаниях узлов решетки. Температура, при которой начинает проявляться собственная электропроводность, зависит от концентрации легирующей примеси. Так, при содержании мелких доноров $8 \cdot 10^8$ м собственная электропроводность возникает при 50°C , а если концентрация доноров составляет $7 \cdot 10^8$ м, то для появления собственной электропроводности германий необходимо нагреть выше 200°C .

Чтобы электропроводность германия была собственной при комнатной температуре, его следует очистить до содержания примесей не более 10^8 м, т. е. на один миллиард атомов германия должно быть не более одного атома примеси, если считать, что в 1 м твердого тела находится около 10^{23} атомов.

Практический интерес представляет зависимость удельного сопротивления германия от концентрации примесных атомов (доноров или акцепторов). Эта зависимость, установленная экспериментальным путем, показана на рис. 4.1.8. Она используется при расчетах количества легирующей примеси, необходимой для выращивания монокристаллов германия с требуемым удельным сопротивлением. Ввиду того, что при комнатной температуре мелкие доноры и акцепторы полностью ионизированы, для удельного сопротивления в области примесной электропроводности справедливо выражение $\rho = 1/(eN \mu)$, где N — концентрация примесных атомов (доноров или акцепторов).



В технологии изготовления микроэлектронных структур весьма распространенным процессом является диффузия электрически активных примесей в полупроводник. Ускоренная диффузия некоторых примесей может приводить к необратимым изменениям характеристик полупроводниковых приборов в процессе их эксплуатации. Диффузионные процессы в германии изучены достаточно подробно. Сведения о скорости диффузии различных примесей в германии систематизированы на рис. 4.1.9. Обращает на себя внимание различие в значениях коэффициентов диффузии элементов *III—V* групп и элементов *I* и *VIII* групп таблицы Д. И. Менделеева. Последние имеют коэффициенты диффузии на 5 – 6 порядков выше.



Между коэффициентами диффузии и растворимостью примесей в германии существует определенная взаимосвязь: чем больше растворимость (чем шире область существования твердого раствора полупроводник — примесь), тем меньше коэффициент диффузии, и наоборот. Физическая сущность такой корреляции вытекает из кинетики теплового движения дефектов в кристаллах. Чем менее устойчиво состояние, тем выше скорость диффузии. В случае высокой растворимости примесные атомы проникают в кристаллическую решетку в основном по вакансиям. Если же атомы растворяемого элемента не могут замещать узлы решетки или не могут удержаться там вследствие слабой химической связи, то диффузия идет по междуузлиям. Этот механизм характеризуется большой скоростью

диффузии. В то же время в междуузельном пространстве может разместиться небольшое число атомов, что обуславливает малую растворимость.

Поскольку в германии полезные примеси *III* и *V* групп, специально вводимые в полупроводник для придания ему необходимых свойств, диффундируют очень медленно, а некоторые нежелательные примеси (особенно медь) диффундируют быстро, то при термообработке германия надо принимать меры, исключающие проникновение вредных примесей.

4.1.3 Создание полупроводниковых монокристаллов

Исходным сырьем при получении кремния является природная двуокись (кремнезем), из которой кремний восстанавливают углеродсодержащим материалом в электрических печах. Технический кремний представляет собой мелкокристаллический спек, содержащий около 1% примесей.

Технология получения кремния полупроводниковой чистоты включает в себя следующие операции: 1) превращение технического кремния в легколетучее соединение, которое после очистки может быть легко восстановлено; 2) очистка соединения физическими и химическими методами; 3) восстановление соединения с выделением чистого кремния; 4) окончательная кристаллизационная очистка и выращивание монокристаллов.

В полупроводниковом производстве наибольшее распространение получил метод водородного восстановления трихлорсилана SiHCl_3 . Последний получают обработкой измельченного технического кремния сухим хлористым водородом при температуре 300 – 400°C:

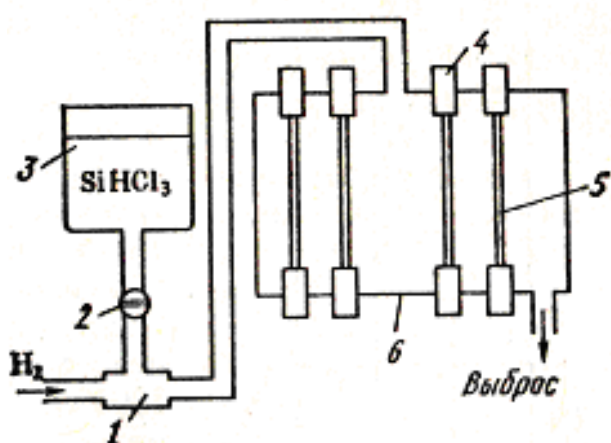


Трихлорсилан представляет собой жидкость с температурой кипения 32°C. Поэтому он легко очищается методами экстракции, адсорбции и ректификации.

Процесс водородного восстановления кремния осуществляется по схеме, изображенной на рис. 4.1.10. Пары очищенного хлорсилана потоком водорода доставляют от испарителя в камеру восстановления, в которой на специальных токопроводах расположены тонкие стержни-затравки из чистого кремния. Эти стержни нагреваются при пропускании по ним

электрического тока до температуры 1200–1300°C. Осаждение выделяющегося кремния на затравках позволяет получать чистые поликристаллические стержни необходимого диаметра.

Основная очистка кремния от примесей осуществляется химическими методами. Кристаллизационные методы имеют целью превратить поликристаллический кремний, полученный химическим путем, в монокристаллы с определенными электрофизическими свойствами. Объемные монокристаллы кремния выращивают методами вытягивания из расплава и бестигельной зонной плавки. Первый метод применяется, как



правило, для получения крупных монокристаллов с относительно небольшим удельным сопротивлением (менее 2,5 Ом·м). Второй метод используется для получения высокоомных монокристаллов кремния (с удельным сопротивлением до 200 Ом·м) с малым содержанием остаточных примесей, особенно кислорода.

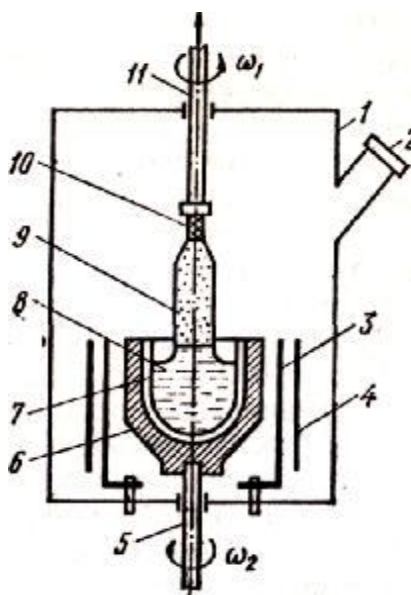
Поликристаллический кремний, прошедший химическую очистку, помещают в тигель из оптического кварцевого стекла.

Разогрев тигля осуществляется индукционным путем или с помощью графитовых нагревателей сопротивления. Во избежание деформации тигля, вызываемой размягчением кварцевого стекла, его помещают в графитовый стакан, который одновременно способствует выравниванию теплового поля.

Вытягивание производят со скоростью 20—40 мкм/с в атмосфере инертного газа или в вакууме. Главным недостатком этого метода является загрязнение кристаллов кислородом. Источником кислорода служит кварцевый тигель, который взаимодействует с расплавом в соответствии с реакцией

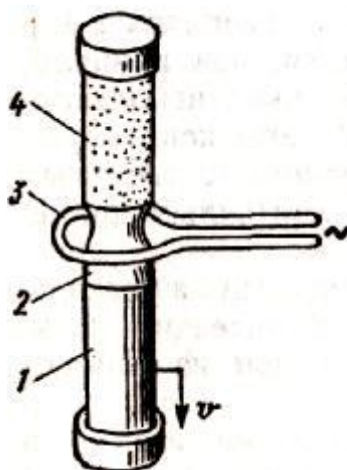


Скорость растворения кварца зависит от скорости испарения летучей монооксида Si с поверхности расплава. Растворение кварца в жидком кремнии вызывает не только насыщение расплава кислородом, но и вводит примеси, присутствующие в кварцевом стекле. Как правило, кристаллы кремния, полученные вытягиванием из расплава, содержат кислород в концентрации 10 —10 ат/м. В качестве легирующих примесей наиболее часто используют фосфор и бор, обладающие высокой растворимостью в кремнии. Такие кристаллы электронного и дырочного кремния маркируются символами КЭФ и КДБ соответственно (рис. 4.1.11).



Методом вытягивания из расплава в промышленных условиях получают бездислокационные монокристаллы кремния диаметром до 150 мм и длиной до одного метра с широким диапазоном номиналов удельного сопротивления.

Вертикальная бестигельная зонная плавка обеспечивает возможность кристаллизационной очистки кремния и получение кремния с малым содержанием кислорода и большим временем жизни неосновных носителей заряда (до нескольких тысяч микросекунд). В этом методе узкая расплавленная зона удерживается между твердыми частями слитка за счет сил поверхностного натяжения (рис. 4.1.12). Малая плотность и большой коэффициент поверхностного натяжения жидкого кремния обеспечивают устойчивость расплавленной зоны требуемой высоты, при которой фронт кристаллизации имел бы плоскую форму. На стабильность зоны оказывает влияние и направление ее движения относительно проплавляемой заготовки. Установлено, что наибольшая устойчивость расплавленной зоны обеспечивается при ее движении по кристаллу снизу вверх. Расплавление слитков осуществляют с помощью высокочастотного индуктора. По ряду соображений для индукционного нагрева используют генераторы, работающие на частоте 5 МГц. Высокочастотный нагрев позволяет проводить процесс бестигельной зонной плавки и в вакууме, и в атмосфере защитных газов.



При плавке в вакууме наряду с оттеснением примеси в жидкую фазу происходит их испарение из расплава. Поэтому эффективная очистка от кислорода достигается даже после одного прохода жидкой зоны в вакууме. Плавка в водороде используется в тех случаях, когда проводится легирование из газовой фазы (водород служит газом-носителем). В течение всего процесса бестигельной зонной плавки верхняя и нижняя части кристалла вращаются в разные стороны со скоростью около 30 об/мин.

Методом вертикальной бестигельной зонной плавки получают однородные кристаллы кремния диаметром 30—60 мм, а усовершенствованные варианты метода позволяют увеличить диаметр кристаллизуемых слитков до 150 мм.

В отличие от кремния, германий относится к числу сильно рассеянных элементов, т. е. часто встречается в природе, но присутствует в различных минералах в очень небольших количествах. Его содержание в земной коре составляет около 7-10 %, что примерно равно природным запасам таких распространенных металлов, как олово и свинец, и существенно превышает количество серебра, кадмия, ртути, сурьмы и ряда других элементов. Тем не менее, получение германия в элементарном виде вызывает большие затруднения. Минералы с большой концентрацией германия встречаются очень редко и не могут служить сырьем для производства полупроводников. В настоящее время основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из медноцинковых руд.

В результате химической переработки исходного сырья образуется тетрахлорид германия, который представляет собой жидкость с невысокой (83°C) температурой кипения. Жидкость подвергают глубокой очистке, используя методы экстракции и ректификации, после чего очищенный тетрахлорид путем гидролиза переводят в двуокись согласно реакции:



Элементарный германий получают восстановлением двуокиси чистым водородом:



Процесс водородного восстановления проводят в электрических печах при температуре 650–700°С с использованием графита в качестве тигельного материала. Заключительная стадия восстановительного процесса совмещается с плавлением образующегося порошка германия и направленной кристаллизацией расплава. Изготовленные таким способом поликристаллические слитки в дальнейшем подвергают зонной плавке для получения германия особой чистоты или используют в качестве исходного материала при выращивании легированных монокристаллов методом вытягивания из расплава.

Наиболее совершенные монокристаллы германия выращивают методом вытягивания из расплава. Для расплавления используют германий, тщательно очищенный от примесей. Рабочим объемом служит герметичная водоохлаждаемая стальная камера, внутри которой создается вакуум порядка 10 Па, или защитная газовая среда (из водорода или аргона высокой чистоты). Нагрев тигля наиболее часто осуществляется разрезным графитовым нагревателем электросопротивления, имеющим форму корзинки. Система графитовых экранов обеспечивает заданное распределение температуры в зоне кристаллизации. При постепенном опускании штока в расплав медленно вводится монокристаллическая затравка, которая может быть ориентирована в желательном кристаллографическом направлении. Затравка выдерживается в расплаве, пока не оплавится с поверхности. Когда это достигнуто, затравку, вращая, начинают медленно поднимать. За затравкой тянется жидкий столбик расплава, удерживаемый поверхностным натяжением.

Попадая в область низких температур над поверхностью тигля, расплав затвердевает, образуя одно целое с затравкой.

Скорость вытягивания может изменяться в пределах 10 –10 м/с. Диаметр вытягиваемого слитка можно по желанию изменять несколько понижая (для увеличения диаметра) или повышая (для уменьшения диаметра) температуру расплава.

Чтобы получить монокристаллы постоянного диаметра по всей длине, температура расплава должна поддерживаться постоянной с точностью до десятых долей градуса. Этим способом получают монокристаллы германия диаметром до 100 мм, а иногда и более.

Процесс вытягивания монокристаллов сопровождается их одновременным легированием. Легирующие примеси в строго контролируемых количествах вводятся непосредственно в расплав. Для получения германия *n*-типа в качестве донорной добавки обычно используют сурьму, а для выращивания кристаллов германия *p*-типа в расплав вводят галлий. С учетом этого промышленные монокристаллы электронного и дырочного германия маркируются соответственно как ГЭС и ГДГ с числовым индексом, характеризующим значение удельного сопротивления, выражаемого в Ом · см. Выбор указанных легирующих примесей определяется лишь технологическими удобствами их введения.

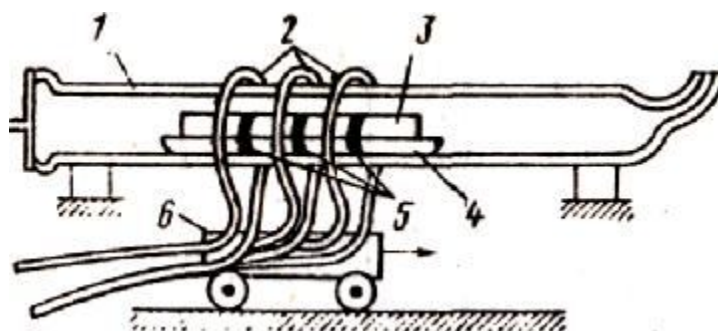
Воспроизводимость характеристик полупроводниковых приборов во многом зависит от структурного совершенства исходных кристаллов и содержания в них посторонних примесей. Материалы, прошедшие химическую очистку, далеко не всегда удовлетворяют требованиям полупроводникового приборостроения. Для получения кристаллов с минимальным количеством остаточных примесей используют различные методы кристаллизационной очистки. Среди них наиболее эффективным является метод зонной плавки.

Кристаллизационная очистка основана на явлении сегрегации примесей, т. е. их неодинаковой растворимости в жидкой и твердой фазах, находящихся в равновесии. Отношение концентраций примеси в контактирующих твердой и жидкой фазах называют коэффициентом распределения: $k = N / N$.

Численное значение k определяется диаграммой состояния полупроводник — примесь. При этом, если введение примесного компонента понижает температуру плавления чистого вещества, то коэффициент распределения примеси меньше единицы. На практике подобный случай наиболее распространен. В частности, в германии и кремнии подавляющее большинство примесей имеют коэффициенты распределения намного меньше единицы. Поэтому в процессе направленной кристаллизации они эффективно оттесняются межфазной границей в объем расплава.

Процесс зонной очистки германия проводится в атмосфере водорода, инертных газов или смеси водорода и инертных газов. Подвергаемый очистке слиток 3 обычно помещают в графитовую лодочку 4, заключенную в кварцевую трубу 1, по которой непрерывно проходит защитный газ

(рис. 4.1.13). С помощью индуктора 2, питаемого от высокочастотного генератора, получают узкую расплавленную зону 5 шириной 40—50 мм, которую с помощью подвижной каретки 6 медленно перемещают вдоль образца (со скоростью 50—100 мкм/с). Длина слитка доходит до 1000 мм и более. Требуемая степень чистоты достигается после 5—8 последовательных проходов расплавленной зоны в одном направлении. При большем числе проходов улучшения очистки не наблюдается, так как эффект оттеснения примесей перекрывается поступлением их в расплав из лодочки и окружающей атмосферы в количествах, возрастающих пропорционально времени контакта. Для ускорения процесса очистки по длине слитка создают не одну, а сразу несколько расплавленных зон. В этом случае один проход нагревателя эквивалентен сразу нескольким циклам очистки.



Расплавленная зона может быть получена также при разогреве слитка с помощью электронной бомбардировки, подводом теплоты от нагревательных элементов и др.

В ходе зонной плавки все примеси, имеющие коэффициент распределения меньше единицы, преимущественно захватываются жидкой зоной и вместе с ней уносятся в хвостовую часть слитка, которая обрезается по окончании процесса очистки. Контроль качества слитков после зонной плавки осуществляется измерением удельного сопротивления материала.

Вопросы для самопроверки

1. Какие материалы называются полупроводниковыми?
2. Каков диапазон величины электропроводности полупроводников?
3. Каково качественное отличие полупроводников от проводников?
4. Как электрические свойства германия и кремния связаны с шириной запрещенной зоны?
5. Каков температурный предел работы германиевых и кремневых устройств?
6. Какие электрические свойства проявляют беспримесные полупроводники? Чем они в этом отношении отличаются от легированных полупроводников?
7. Назовите современные технологии выращивания монокристаллов.
8. Каковы способы очистки полупроводниковых материалов от примесей?
9. Какие примеси называются неконтролируемыми?
10. Каковы критерии выбора примеси для легирования кремния и германия?