

Полупроводниковые материалы

Удельное сопротивление

$$\rho_v = 10^{-5} - 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м.}$$

$$\Delta E_{зз} < 3 \text{ эВ}$$

Полупроводниковые материалы

Электропроводность зависит от:

- внешних энергетических воздействий
- вида примеси
- концентрации примеси
- наличия дефектов

Полупроводниковые материалы

Химические элементы

1. Химические соединения
типа A^3B^5 A^4B^4 A^2B^6

3. Оксиды, сульфиды,
селениды и др.

Название	Обозначение	Группа
Германий	Ge	4
Кремний	Si	4
Фосфор	P	5
Мышьяк	As	5
Бор	B	3
Индий	In	3

Название	Обозначение
Арсенид галия	GaAs
Фосфид индия	InP
Антимонид индия	InSb (Сурьма)

Название	Обозначение
Окись меди	Cu_2O
Сульфид свинца	PbS
Селенид свинца	PbSe

Основные параметры полупроводника

1. Ширина запрещенной зоны ΔE -

фундаментальный параметр, отражающий зонную структуру энергетического спектра электронов в кристалле.

Ширина запрещенной зоны измеряется в эВ и ее значение прежде всего зависит от типа связей между элементами структуры атомами или ионами. Зависимость эта сложная и расчетных методов определения ΔE не существует.

Основные параметры полупроводника

Ширина запрещенной зоны определяет многие свойства полупроводника. К ним относятся:

а) электропроводность и ее температурная зависимость,

$$\gamma = A * e^{(-\Delta E / 2kT)},$$

где ΔE - ширина запрещенной зоны для собственного полупроводника или энергия активации для примесей.

Основные параметры полупроводника

б) Значение ΔE определяет предельную рабочую температуру примесного полупроводника. Само значение ΔE слабо зависит от температуры, например для Si

$$d\Delta E/dT = -4 \cdot 10^{-4} \text{ В/град}$$

в) Величина ΔE определяет многие оптические свойства материала, в первую очередь его прозрачность для света данной длины волны.

$$\underline{\Delta E} : 1.24/\lambda, \text{ где } \lambda \text{ в мкм.}$$

Свет с энергией $> \Delta E$ поглощается материалом, генерируя пару электрон-дырка, свет с $< \Delta E$ проходит через материал.

Основные параметры полупроводника

2. Концентрация носителей заряда.

Собственная концентрация носителей заряда (в собственных п/п) используется редко, поскольку практически все п/п компоненты и все ИС изготавливаются на легированных полупроводниках.

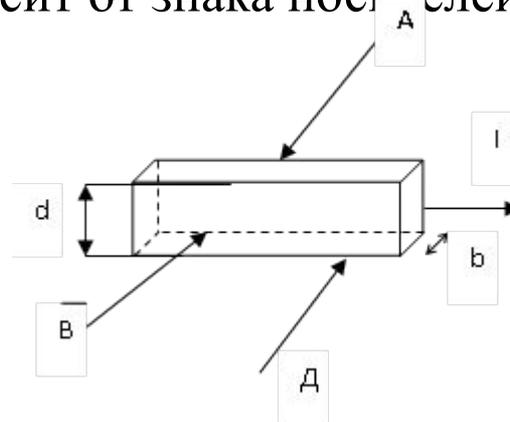
Для определения концентрации носителей заряда используют метод Холла.

Метод Холла

Пусть по проводнику течет ток I , напряжение между точками А и Д $U_x = 0$. При помещении полупроводника в магнитное поле B , направленное перпендикулярно направлению протекания тока I

$$U_x = (1/q * n) * (I * B / b);$$
$$R_x = 1/q * n \text{ – коэф. Холла.}$$

Определив R_x , получаем значение концентрации n . Знак холловской разности потенциалов зависит от знака носителей заряда в полупроводнике



Основные параметры полупроводника

3. Подвижность носителей μ - скорость дрейфа в электрическом поле напряженностью 1 В/м:

$$\mu = V/E \quad [\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})]$$

где: V – скорость дрейфа зарядов;

E – напряженность электрического поля

Чем больше подвижность, тем больше скорость движения носителей и тем выше быстродействие полупроводникового элемента.

Подвижность электронов μ_n всегда больше подвижности дырок μ_p .

Основные параметры полупроводника

Подвижность носителей заряда зависит от ряда факторов, важнейшим из которых является температура.

Зависимость μ от температуры определяется механизмом рассеяния носителей. Поскольку с повышением температуры увеличивается интенсивность колебания атомов кристаллической решетки, то возрастает и число столкновений в единицу времени, следовательно, наблюдается падение подвижности носителей.

Для кремния п-типа можно записать

$$\mu = \mu_0 (T_0 / T)^{3/2},$$

где μ_0 - подвижность носителей при начальной (комнатной) температуре T_0 .

Основные параметры полупроводника

Подвижность носителей заряда μ в примесных полупроводниках обычно уменьшается с повышением концентрации примесей, причем степень влияния концентрации примесей возрастает при ее увеличении, так как ионизированные атомы примеси являются такими же центрами рассеяния, как и атомы загрязняющих примесей.

В технологии полупроводников величина подвижности служит критерием чистоты и структурного совершенства материала

Основные параметры полупроводника

4. Удельное сопротивление ρ_v

ρ_v - удельное сопротивление

5. Удельная электропроводность γ -

наиболее часто измеряемый параметр в полупроводниковом производстве.

$$\gamma = \mu n e$$

где: n – концентрация носителей заряда,

μ - подвижность носителей заряда,

e - заряд электрона.

Основные параметры п/п материалов

Параметр	Обозначение	Ед. измер.	
Ширина запрещенной зоны	ΔE	Эв	Электронвольт
Проводимость	γ	См/м	Сименс/ метр; $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.
Подвижность электронов	μ_n	$\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	
Подвижность дырок	μ_p	$\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	

$$\mu = V/E \quad [\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}]$$

V – скорость дрейфа зарядов

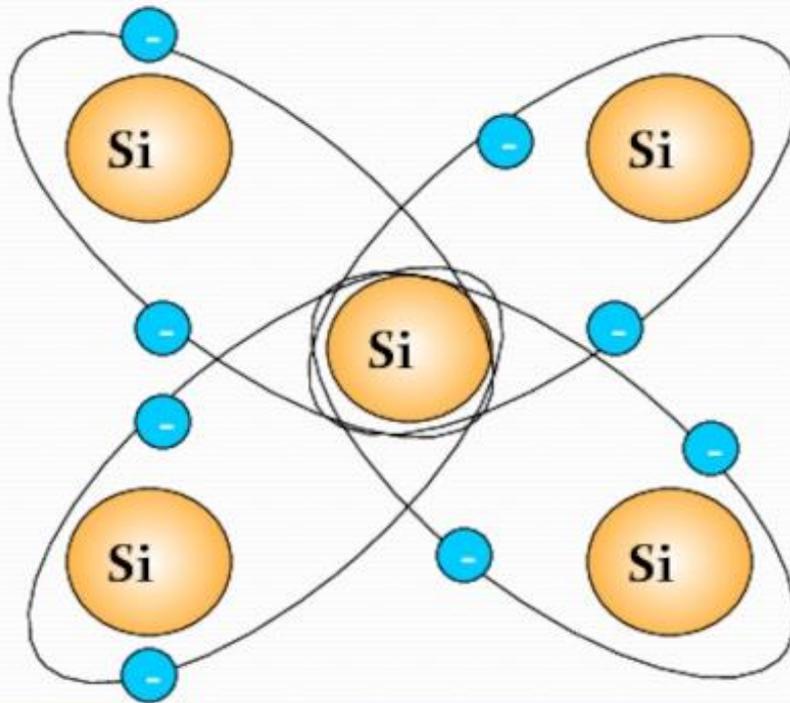
E – напряженность электрического поля

Основные параметры полупроводника

Полупроводник	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta E_{зз}, \text{эВ}$ при 300°K	$\mu_n, \text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 300°K	$\mu_p, \text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 300°K
Ge	937	0,67	0,39	0,19
Si	1417	1,12	0,13	0,048
GaP	1450	2,25	0,011	0,0075
InP	1062	1,29	0,46	0,15
GaAs	1237	1,43	0,85	0,043
InAs	942	0,36	3,3	0,046
InSb	525	0,17	7,7	0,08

Ковалентная связь в кремнии

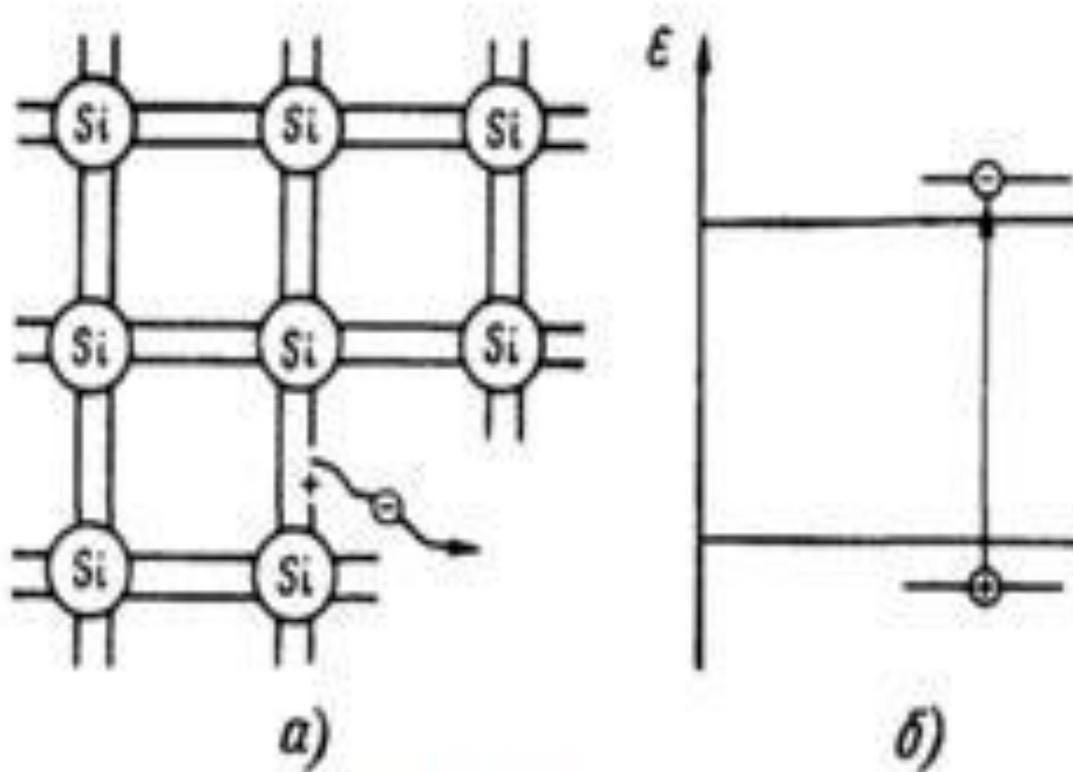
Рассмотрим проводимость полупроводников на основе кремния Si



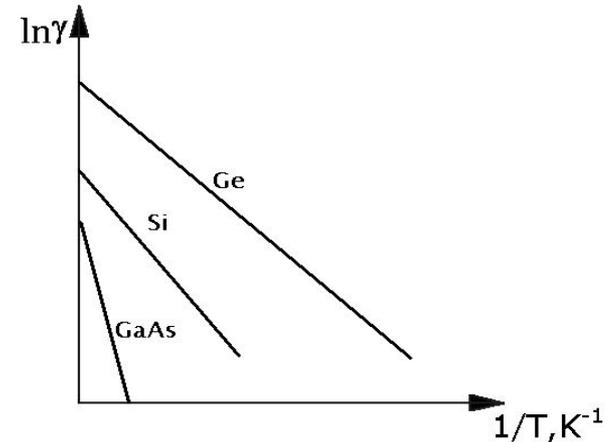
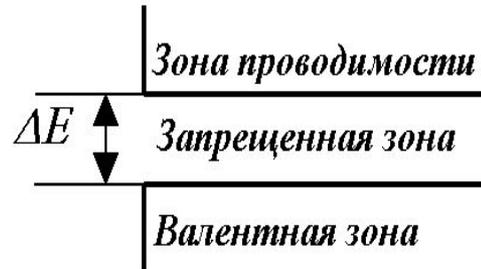
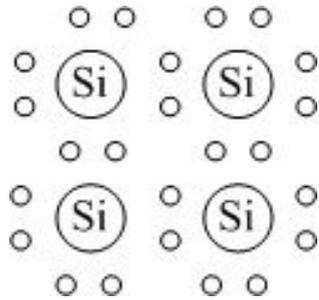
Кремний – 4 валентный химический элемент. Каждый атом имеет во внешнем электронном слое по 4 электрона, которые используются для образования парноэлектронных (ковалентных) связей с 4 соседними атомами

При обычных условиях (невысоких температурах) в полупроводниках отсутствуют свободные заряженные частицы, поэтому полупроводник не проводит электрический ток

Собственная проводимость п/п



Собственная проводимость п/п



$\ln \gamma = f(1/T)$ Аррениус $\gamma_i = A e^{-\Delta E_{зз}/2KT}$

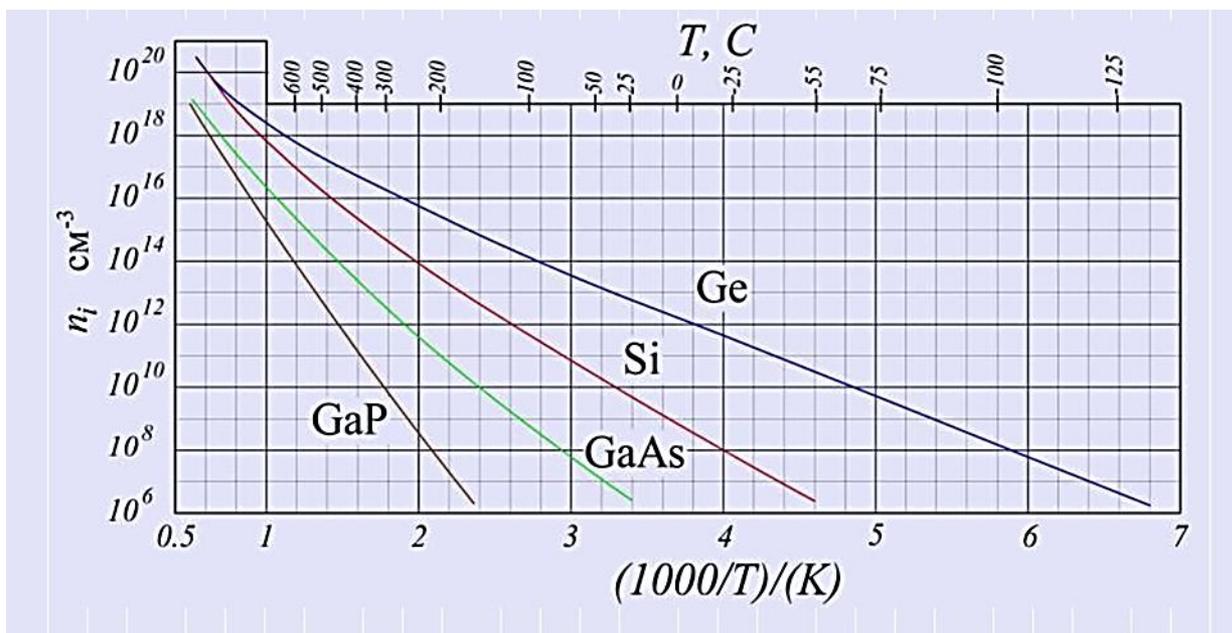
$\Delta E(\text{Ge}) = 0,67 \text{ эВ}$; $\Delta E(\text{Si}) = 1,12 \text{ эВ}$; $\Delta E(\text{GaAs}) = 1,4 \text{ эВ}$

$$\gamma_i = \gamma_n + \gamma_p = n e \mu_n + p e \mu_p = n e (\mu_n + \mu_p)$$

μ - подвижность носителей,

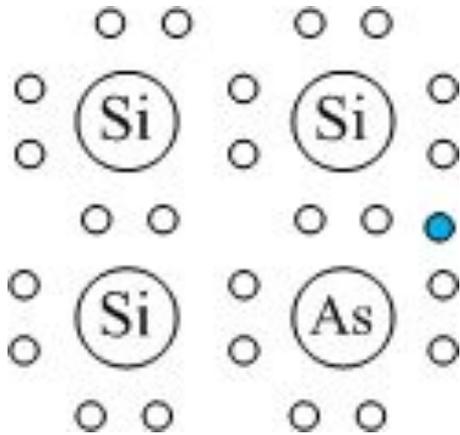
e - заряд электрона

Собственная проводимость п/п

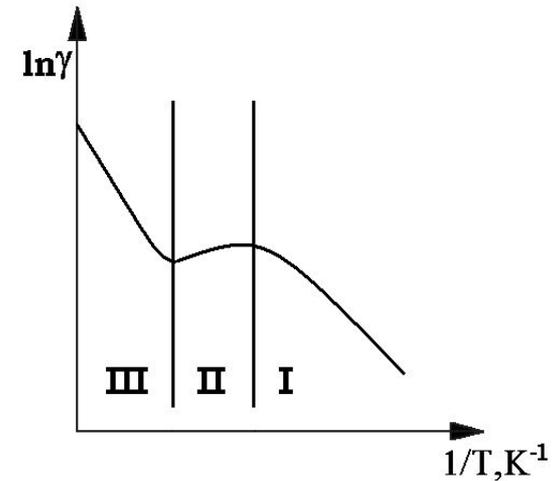
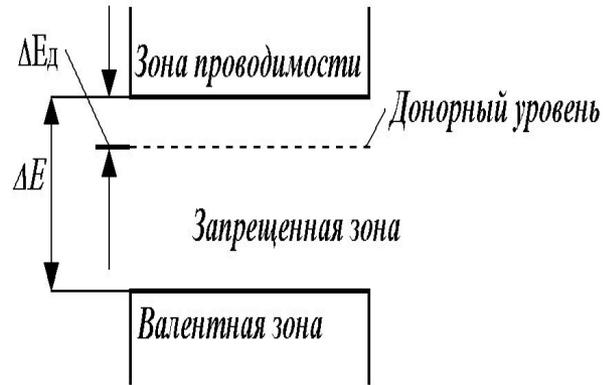


Примесная проводимость п/п

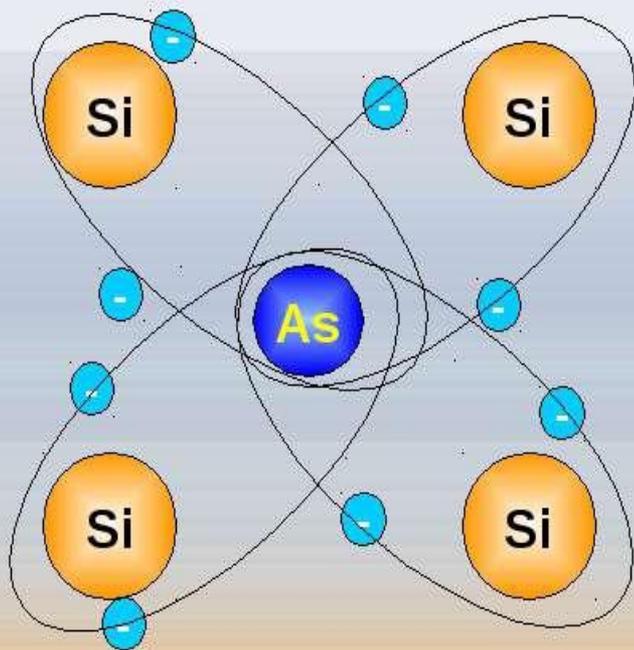
Донорные примеси



5 группа



Донорная примесь



- **Донорные примеси**

При легировании 4-валентного кремния Si 5-валентным мышьяком As, один из 5 электронов мышьяка становится свободным.

As – положительный ион. Дырки нет!

Такой полупроводник называется полупроводником **n – типа**, основными носителями заряда являются **электроны**, а примесь мышьяка, дающая свободные электроны, называется **донорной**.

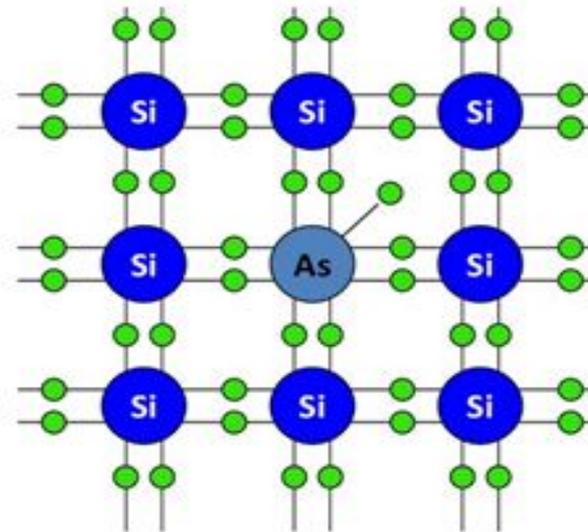


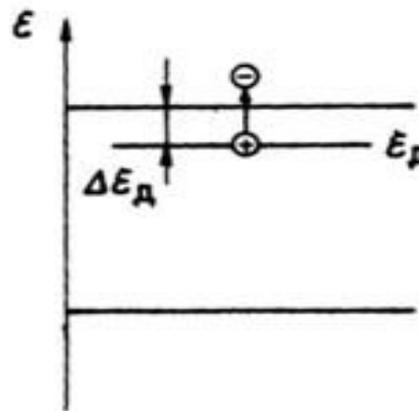
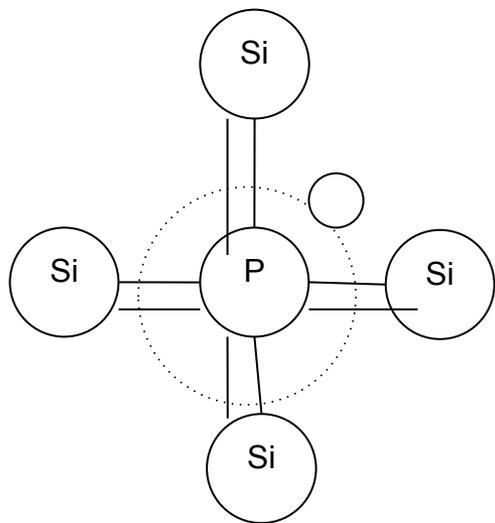
Донорный полупроводник

Строение полупроводников

Для обогащения полупроводника свободными электронами используют донорные примеси – пентавалентный мышьяк As.

Полупроводники с избыточными электронами называются полупроводниками **n-типа**



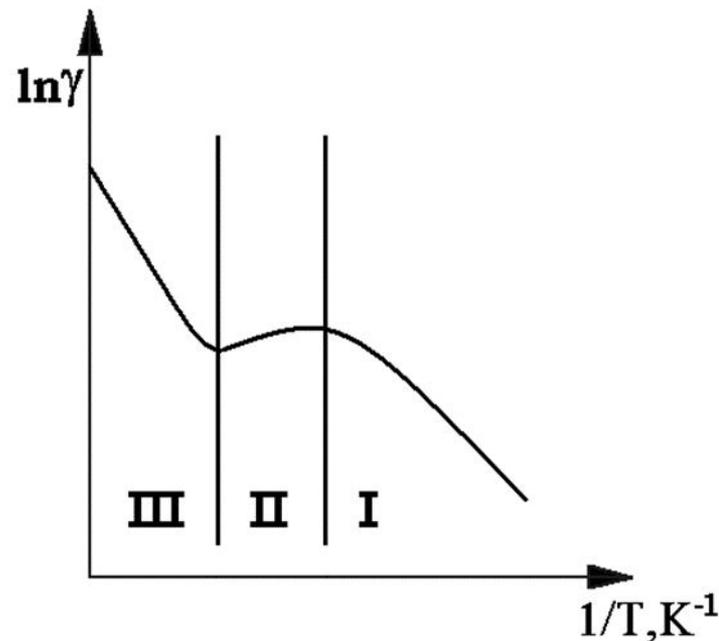


$$\gamma_d = n e \mu_e$$

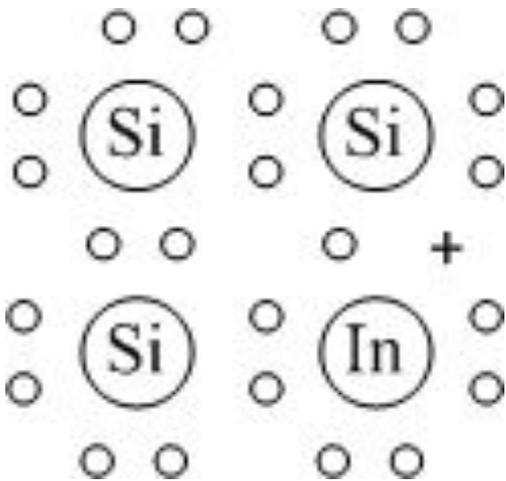
n – концентрация носителей
заряда – электронов

μ_e – подвижность носителей
заряда – электронов

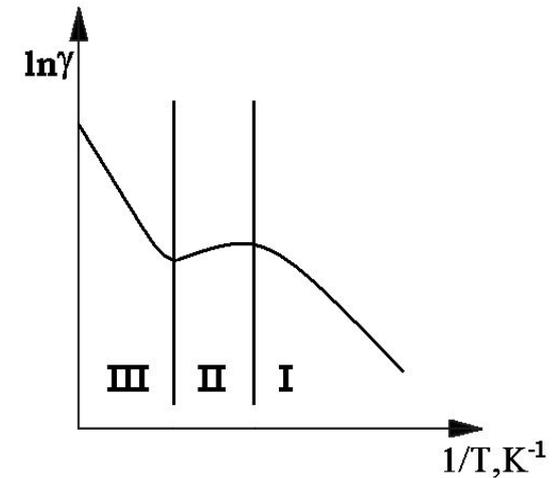
$$\gamma_d = A e^{-\Delta E_d / 2KT}$$



Примесная проводимость п/п Акцепторные примеси

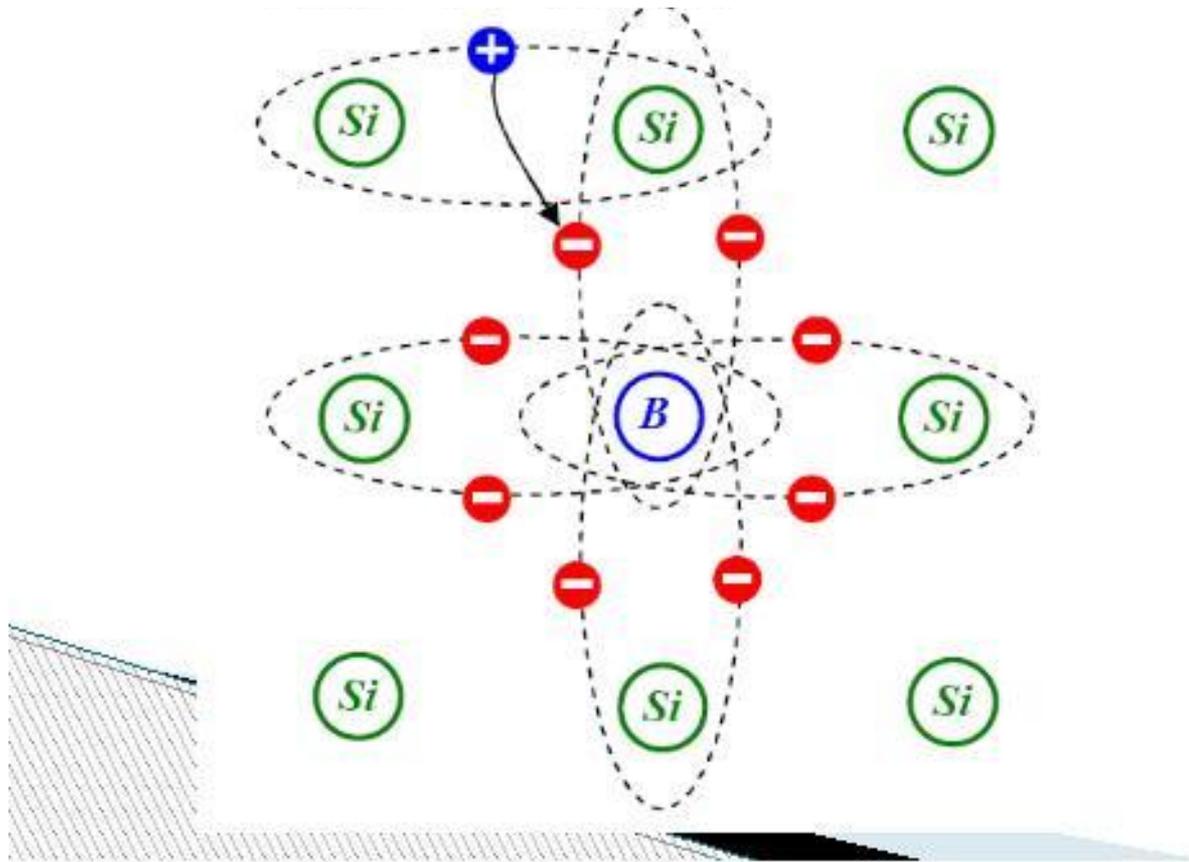


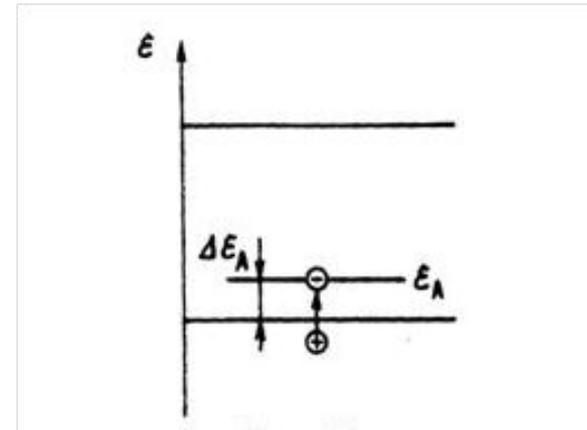
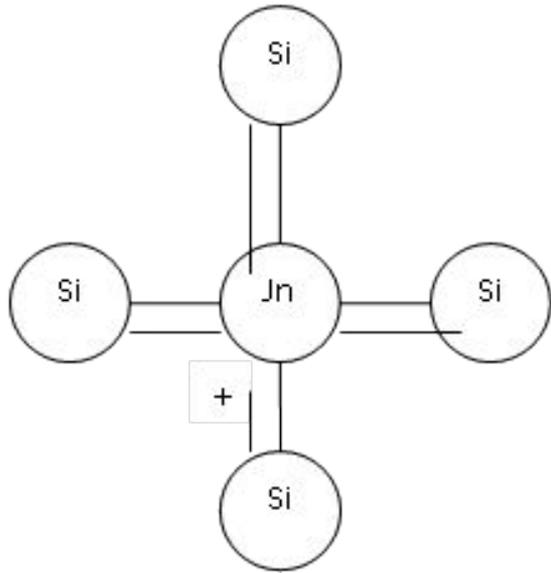
3 группа



Примесная проводимость п/п

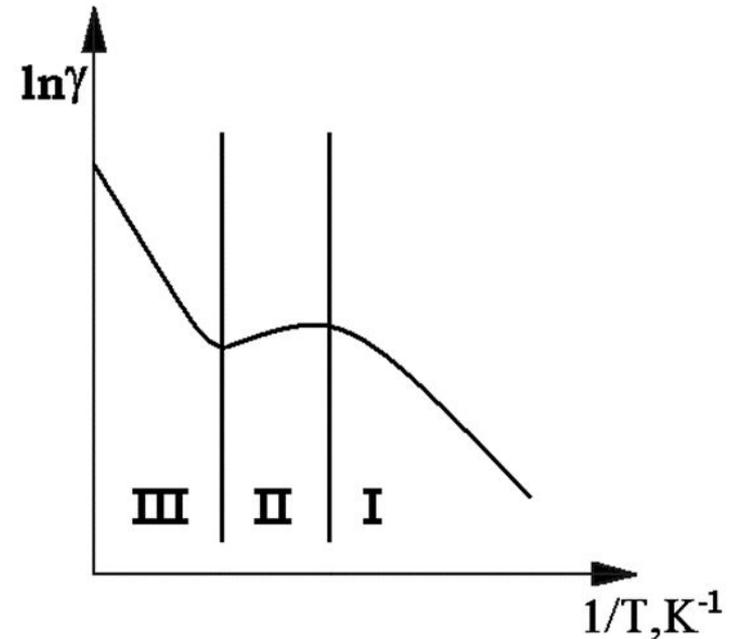
Акцепторные примеси



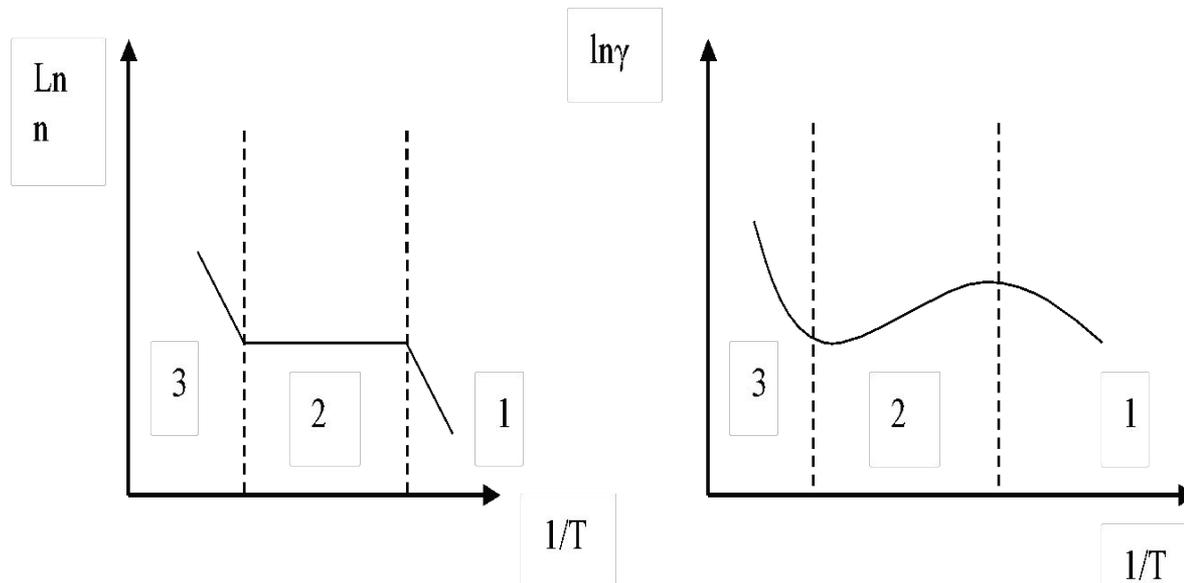


$\gamma_a = n e \mu_d$
 n – концентрация носителей
 заряда – дырок
 μ_d – подвижность носителей
 заряда – дырок

$$\gamma_a = A e^{-\Delta E_A / 2KT}$$



Зависимость концентрации основных носителей заряда n от температуры и зависимость удельной электропроводности от температуры.



Из-за малых значений $\Delta E_{\text{д}}$ и $\Delta E_{\text{А}}$ рост электропроводности проявляется в области низких температур (участок 1) за счет увеличения концентрации свободных носителей заряда. В этом диапазоне температур в полупроводнике n-типа происходит переход электронов с донорного уровня в зону проводимости, а в полупроводнике p-типа – из валентной зоны на акцепторный уровень. Процесс возрастания γ с повышением температуры происходит до тех пор, пока не ионизируются все атомы примесей.

Собственная же электропроводность полупроводника еще не проявляется. В этих условиях концентрация свободных носителей практически от температуры не зависит и характер изменения γ определяется зависимостью подвижности носителей заряда от температуры. Подвижность носителей заряда с ростом температуры падает из-за усиления колебаний атомов в узлах кристаллической решетки, которые являются центрами рассеяния свободных носителей заряда (участок 2). Именно в этом диапазоне температур, т.е. на участке 2 работают полупроводниковые приборы.

Резкое увеличение удельной электропроводности при дальнейшем росте температуры объясняется началом генерации электронно-дырочных пар и соответствует области собственной электропроводности (участок 3). При этой температуре происходит **потеря работоспособности** приборов на p-n переходах. Из графика на видно, что предельная максимальная рабочая температура полупроводниковых приборов определяется шириной запрещенной зоны полупроводникового материала.

Полупроводниковые материалы

Примесь	Проводимость	Основные носители заряда	Полупроводник
-	Собственная	Электроны и дырки	Собственный
Донорная	Электронная	Электроны	n - типа
Акцепторная	Дырочная	Дырки	p - типа

Германий

$$\Delta E_{зз} = 0,67 \text{ эВ при } 300^\circ \text{ К}$$

$$\mu_n = 0,39 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с} \quad \mu_p = 0,19 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$$

$$T_{пл} = 937^\circ \text{ С} \quad T_{раб} = -60^\circ + 80^\circ \text{ С}$$

Применение:

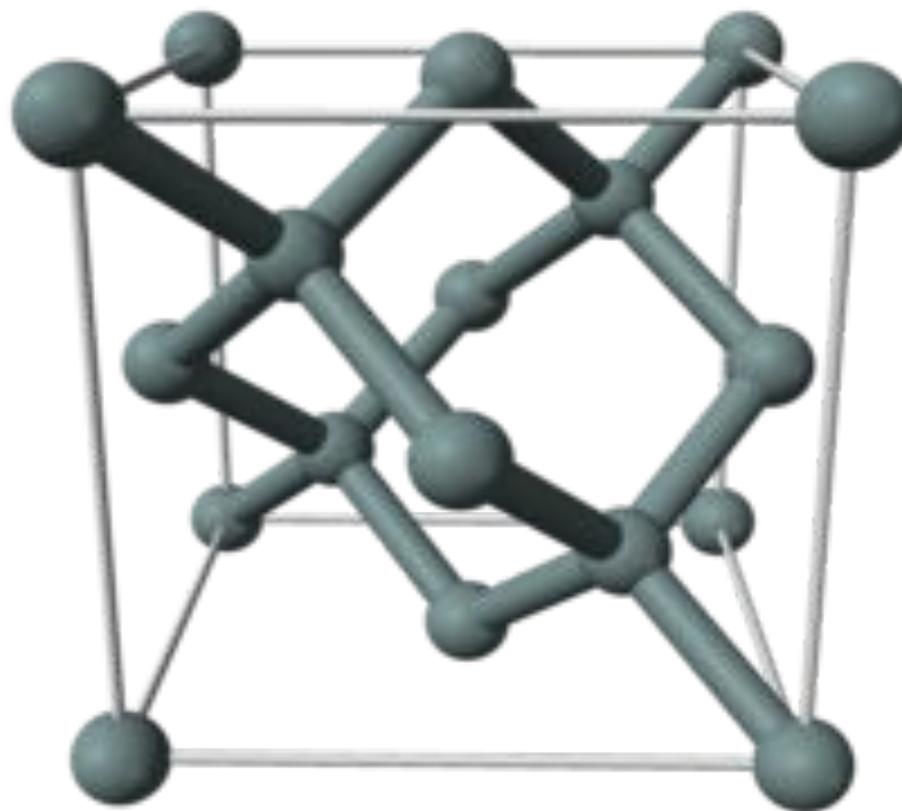
- выпрямительных и импульсных диодов,
 - различных видов транзисторов,
 - фотодиодов,
 - фоторезисторов,
 - детекторов инфракрасного излучения и т.д.
- Диапазон рабочих температур этих приборов от -60° С до 80° С .

Германий

Германий обладает кубической решеткой с ковалентными связями. По внешнему виду благодаря характерному блеску он напоминает металл.

Его кристаллы очень твердые и хрупкие. Сравнительно высокая стоимость германия объясняется сложностью получения исходного сырья.

Элементарная кристаллическая ячейка германия



Германий

Невысокий верхний предел рабочей температуры является существенным недостатком германия.

При нагревании на воздухе до температуры 650°C германий окисляется с образованием GeO_2 , но эта пленка имеет плохие защитные свойства.

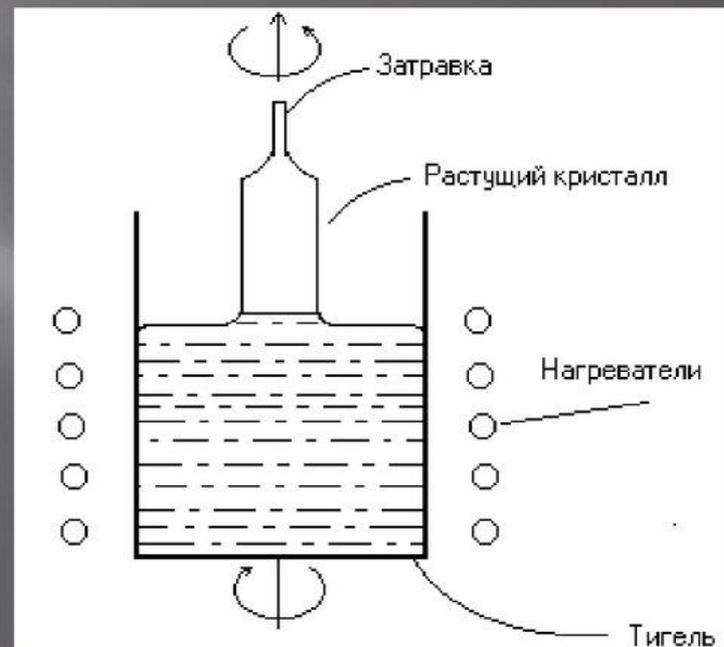
Германий- элемент 4-й группы, Содержание германия в земной коре невелико $7 \cdot 10^{-4} \%$.

Материалы с большой концентрацией германия не встречаются в природе. Этот материал получают из побочных продуктов цинкового производства или из медно-свинцовых руд.

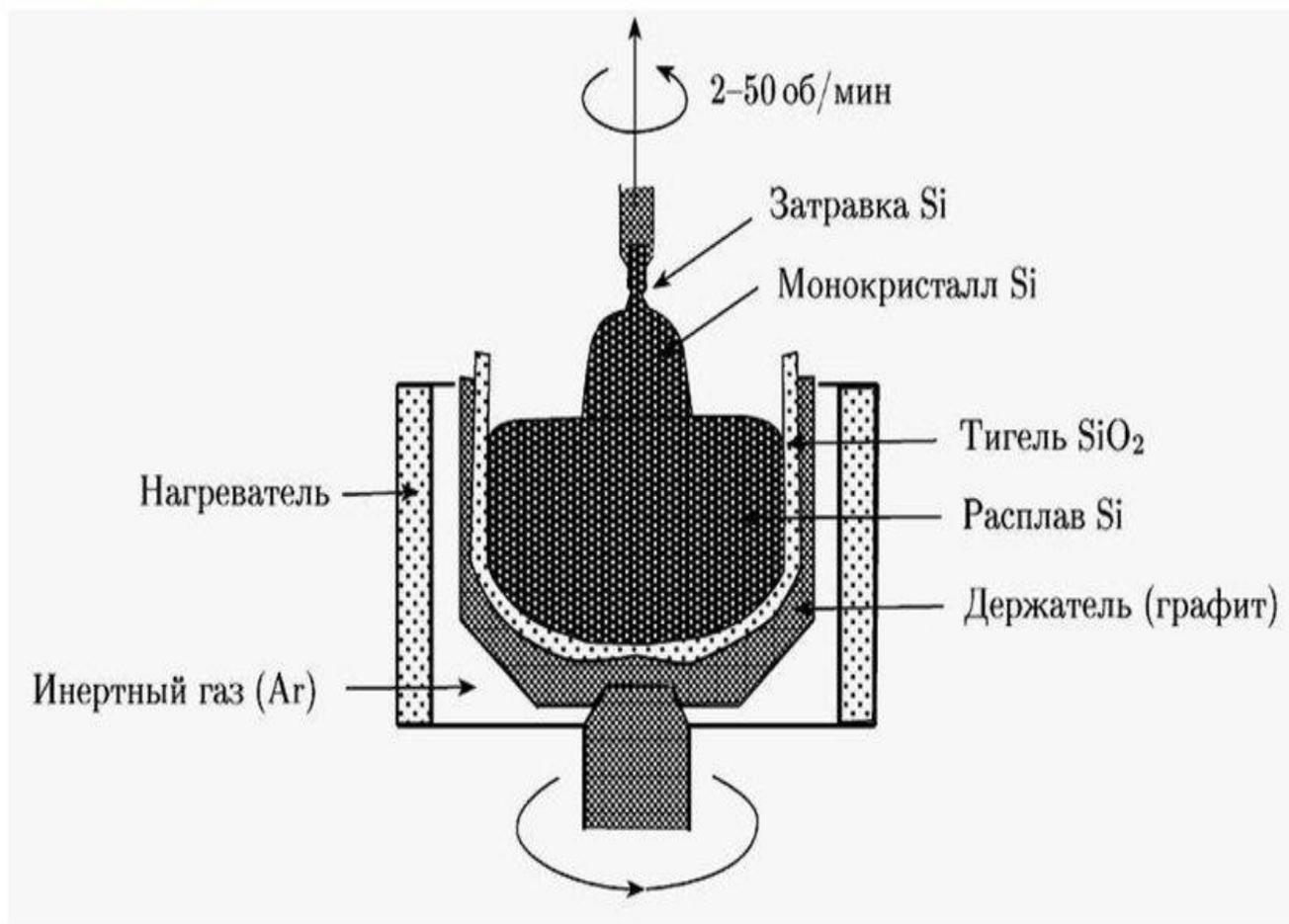
Для получения чистого германия используют метод вытягивания из расплава (метод Чохральского).

Метод Чохральского

Метод Чохральского относится к методам с неограниченным объемом расплава, поскольку перед кристаллизацией исходный материал в тигле целиком расплавляется. При этом температура расплава поддерживается постоянной, а выращивание осуществляется за счет вытягивания монокристалла из



Метод Чохральского

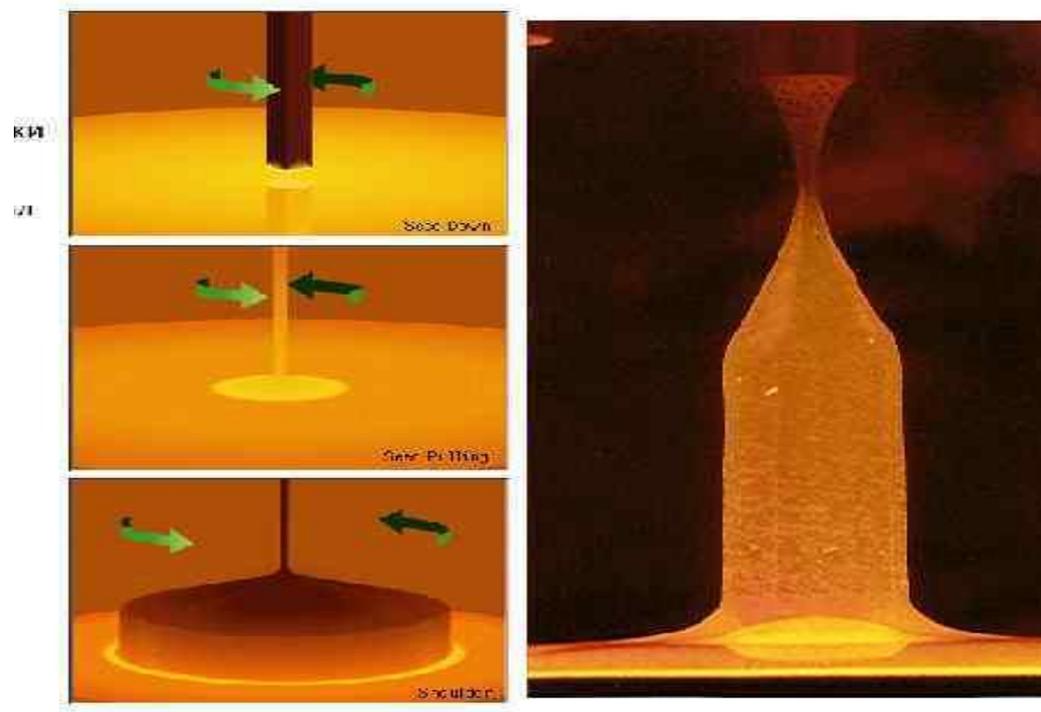


Метод Чохральского

Основные стадии процесса:

- плавление поликристаллической загрузки
- оплавление монокристаллической затравки и кристаллизация на ней первых порций расплава
- подъем затравки и вытягивание щетки
- разращивание монокристалла до номинального диаметра
- рост монокристалла постоянного диаметра
- оттяжка на конус, обрыв кристалла
- охлаждение выращенного монокристалла

Выращивание монокристалла из расплава



Очистка германия

Германий, используемый для изготовления полупроводниковых приборов, не должен содержать случайных примесей больше $5 \times 10^{-9} \%$.

Наиболее распространенным способом очистки германия является метод зонной плавки. Метод зонной плавки основан на сегрегации примесей в жидкой и твердой фазе, т.е. разной растворимости в жидкой и твердой фазе.

В ходе плавки все примеси, имеющие Тпл. примеси < Тпл Ge захватываются жидкой фазой и вместе с ней уносятся к концу слитка, которую отрезают (20 – 25 мм).

Для получения чистого германия используют метод зонной плавки.

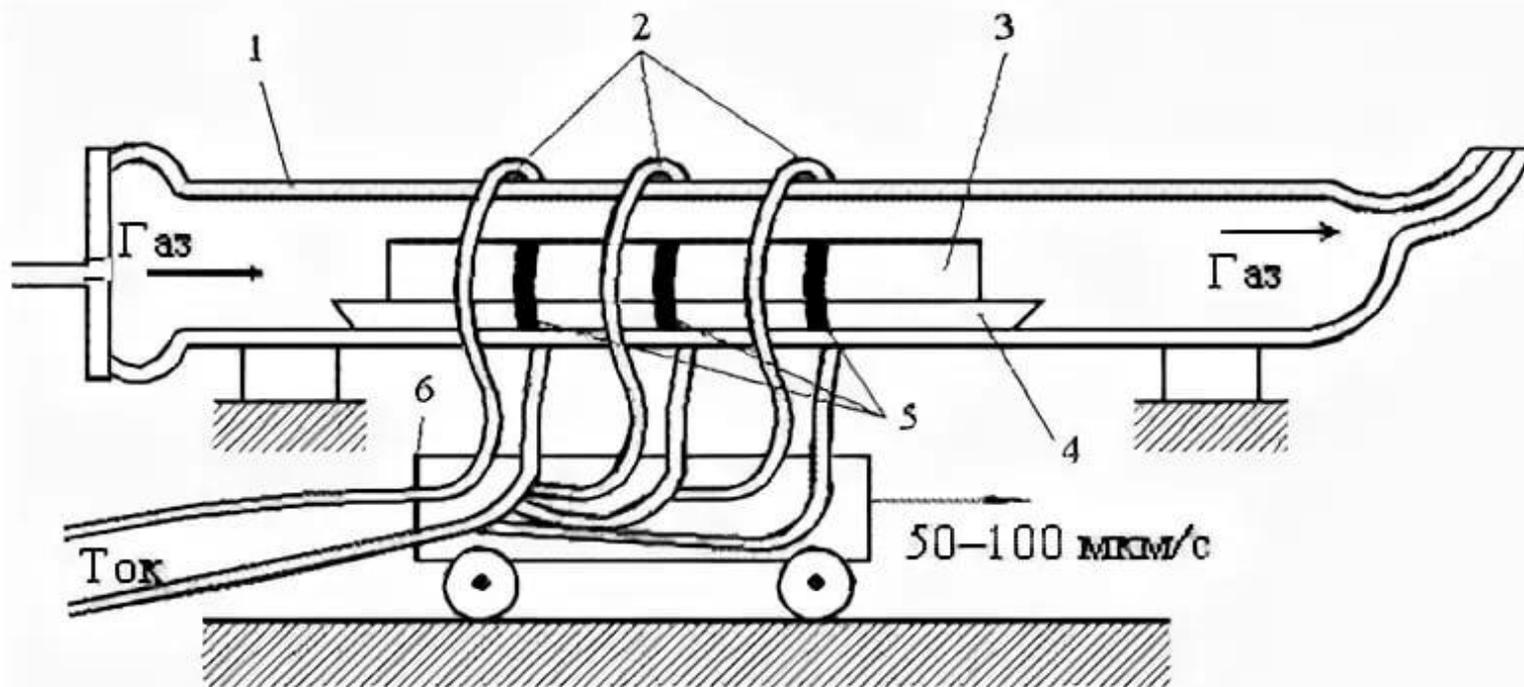
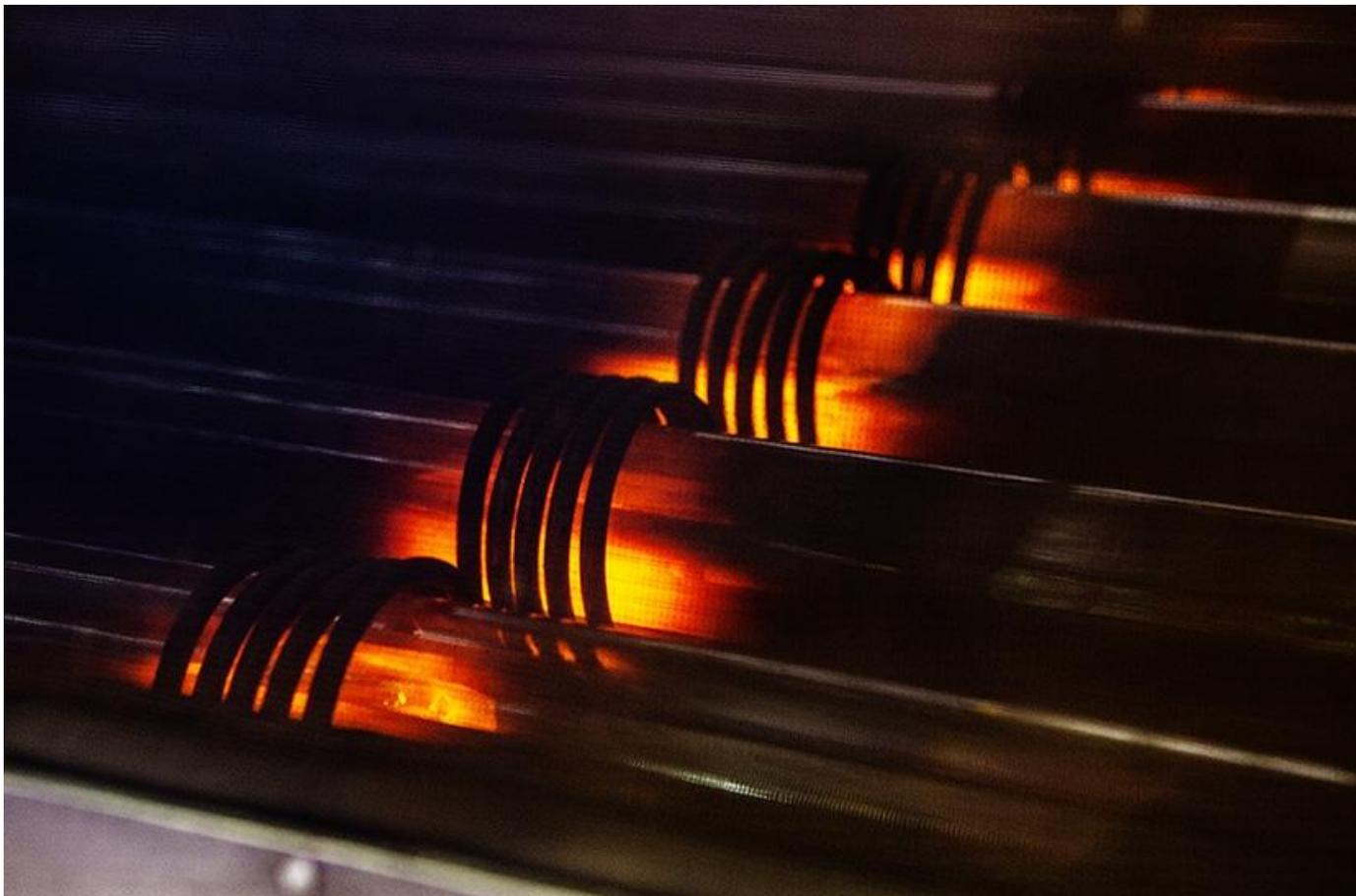


Рисунок 3.11 – Процесс очистки слитка германия методом зонной плавки

Зонная плавка германия



Кремний

$$\Delta E_{\text{зз}} = 1,12 \text{ эВ}, \rho_v = 2 \cdot 10^3 \text{ [Ом*м]},$$
$$\mu_n = 0,14 \text{ [м}^2\text{/В*сек]}, \mu_p = 0,05 \text{ [м}^2\text{/В*сек]}$$
$$\lambda = 0,8 \text{ Вт/м*град}$$

1. Оптимальная $T_{\text{пл}} = 1420^0 \text{ С}$. При более низкой температуре не возможно было бы проводить диффузию, протекающую при 1220^0 С , а при более высокой создало бы проблемы для материалов реакторов.
2. Ширина запрещенной зоны обеспечивает хороший температурный диапазон $-60\text{-}+150^0 \text{ С}$
3. Возможность получения на поверхности Si собственного окисла SiO_2 , обладающего хорошими защитными свойствами.
4. Доступность сырья: содержание кремния в земной коре составляет около 28%.

Кремний

Недостатки:

1. Невысокая подвижность носителей, что препятствует созданию на нем сверхвысокочастотных приборов.
2. Высокая химическая активность в расплавленном состоянии
3. Наличие трудноудаляемых примесей (бор), температура плавления которого значительно выше (2300°C)
4. Невысокая радиационная стойкость.

Кремний

Кремний (Si) является самым распространенным элементом в земной коре после кислорода, его содержание в ней 28%. Однако в свободном состоянии в природе он не встречается. Его соединениями являются такие распространенные природные материалы, как кремнезем и силикаты.

Кремний применяют для изготовления различных диодов и транзисторов, стабилитронов, фотодиодов, датчиков Холла и многих других полупроводниковых приборов. Кремний используется при изготовлении интегральных схем. Практически 98% полупроводниковых интегральных схем, в настоящее время, выполняются на основе кремния.

Кремний

В технологическом отношении кремний более сложный материал, чем германий, так как он имеет высокую температуру плавления 1420°C и в расплавленном состоянии химически весьма активен (вступает в реакцию практически со всеми тигельными материалами).

Кремний дешевле германия из-за доступности исходного сырья. Допустимое содержание посторонних примесей в кремнии, используемом в производстве полупроводниковых приборов, не должно превышать 10^{-11} %.

Кремний

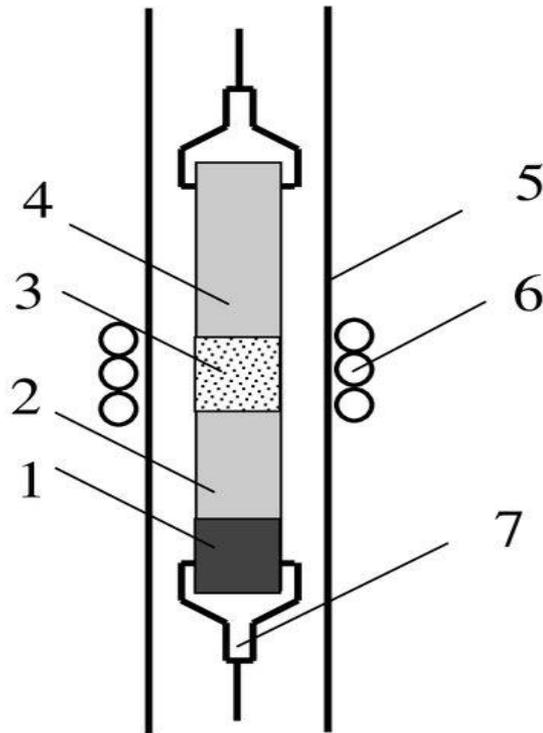
Очистка:

- допустимое содержание примесей 10-11%
- для Si метод зонной плавки не нашел применения из-за активности кремния (активно реагирует с углеродом)
- температура плавления кремния близка к температуре плавления кварцевого стекла.

Получение монокристалла:

1. метод Чохральского (диаметр слитков до 100,150мм)
2. метод бестигельной зонной плавки, диаметр до 60 мм.

Метод бестигельной зонной плавки



1-затравка;

2- кристалл;

3- расплавленная зона;

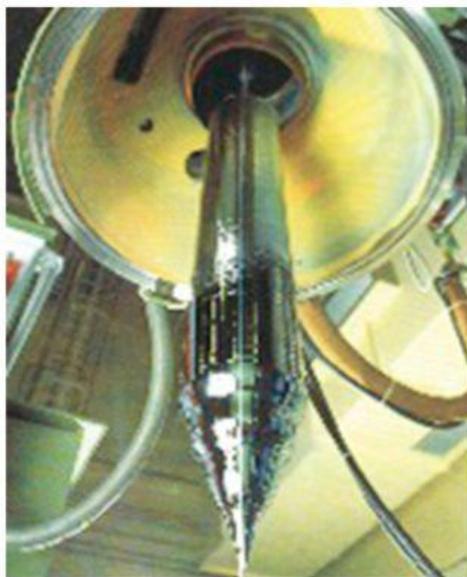
4- исходный материал;

5- стенки герметичной камеры;

6- индуктор;

7- кристаллодержатель

Метод бестигельной зонной плавки



Кристалл не касается
стенок тигля.
Разогрев – СВЧ методом.



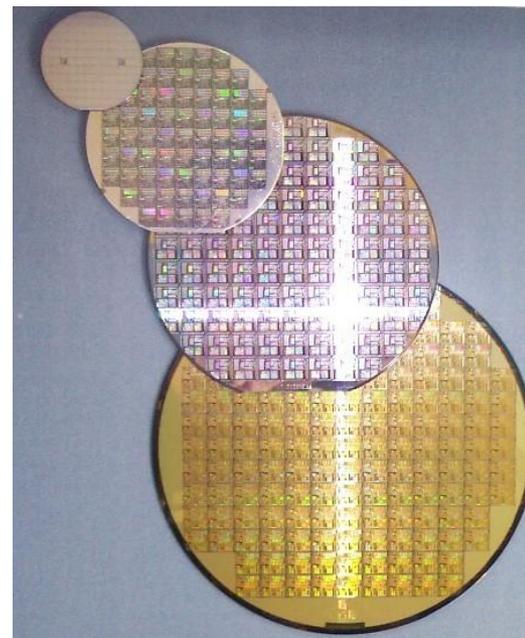
Метод бестигельной зонной плавки

При этом методе узкая зона расплава удерживается между твердыми частями слитка за счет сил поверхностного натяжения.

Использование метода возможно при малой плотности и большом коэффициенте поверхностного натяжения в жидком материале, которые имеют место в жидком Si.

- К недостаткам метода бестигельной зонной плавки относится высокая стоимость.

Образцы полупроводниковых пластин



Основные проблемы получения пластин Si.

1. Увеличение диаметра → уменьшение стоимости.

- Увеличение диаметра → недопустимое искривление поверхности при высокотемпературных обработках и краевые сколы.
- Поэтому увеличение диаметра требует увеличения толщины, а увеличение толщины приводит к увеличению стоимости единицы площади и увеличению внутренних напряжений.
- При росте стоимости падает эффект от использования пластин большого диаметра. Поэтому диаметр целесообразно выбирать в зависимости от назначения пластин.

Основные проблемы получения пластин Si.

- В зависимости от назначения пластины:
- Диаметр пластины - 40мм- для диодов
- Диаметр пластины - 50-60мм- для транзисторов и ИС малой и средней степени интеграции.
- Диаметр пластины - 76мм и выше – для БИС и СБИС

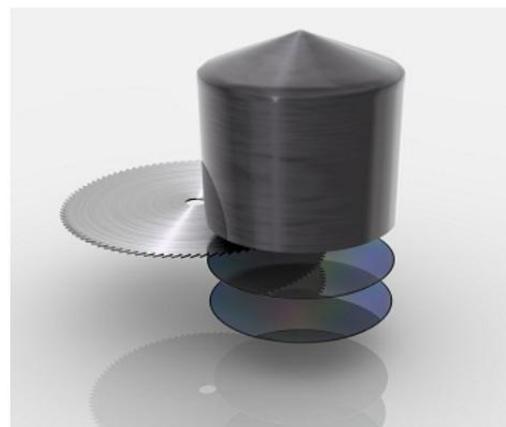
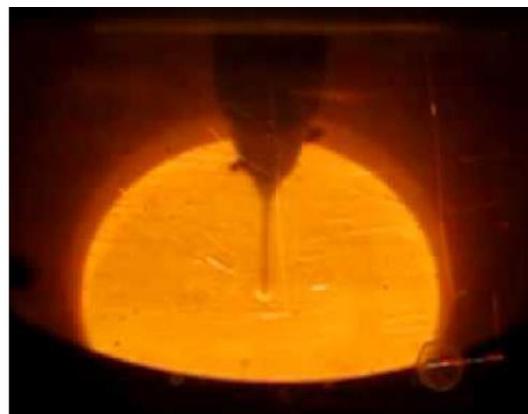
2. Получение бездефектных кристаллов, т.к. любая даже внутренняя дислокация может выйти на поверхность и нарушить работу отдельных элементов и всей схемы в целом.

3. Получение гладкой поверхности, обработанной по 14 классу. Химическая полировка, уничтожая неровности, может создать ямки травления.

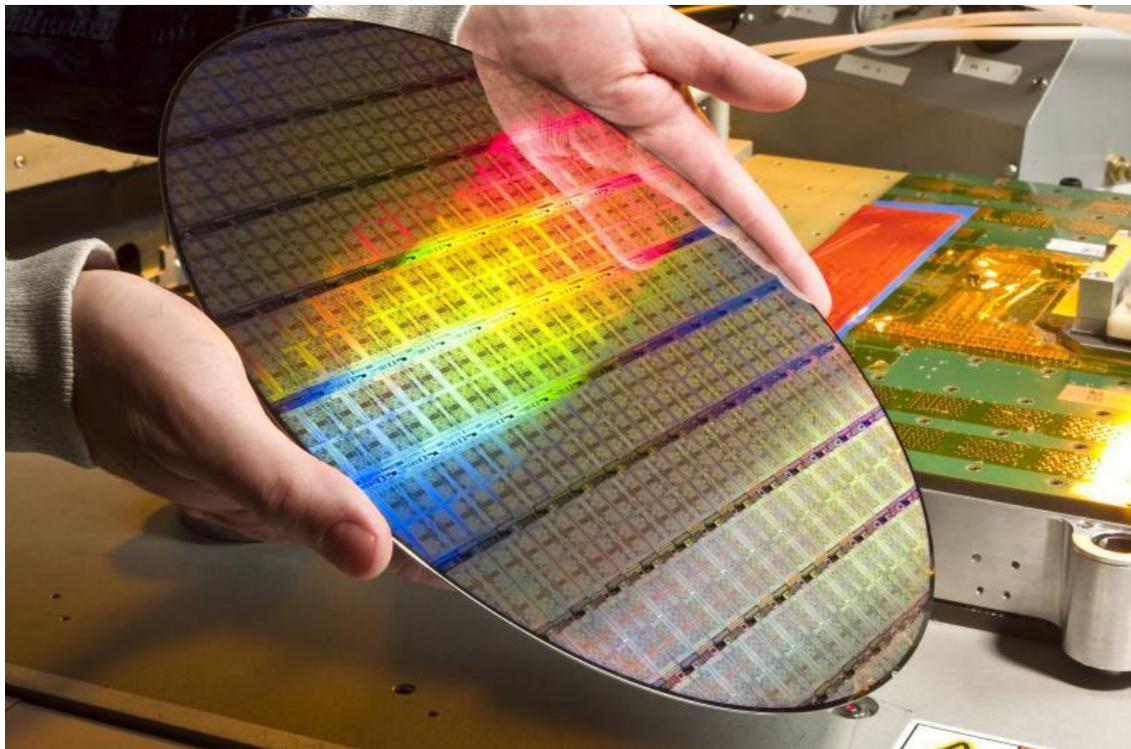
Применение кремния

- Кремний - основной материал при изготовлении планарных транзисторов и ИС.
- Выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды.
Кремниевые выпрямительные плоскостные диоды могут выдерживать обратные напряжения до 1500В и пропускать ток до 1500А, превосходя по этим параметрам германиевые диоды.
- Фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды.
Фотоэлементы из кремния используются в солнечных батареях.
- Кремний, как и германий, используется для изготовления датчиков Холла и тензодатчиков (приборах, использующих сильную зависимость удельного сопротивления от механических деформаций)

Монокристалл кремния



Полупроводниковая пластина



Полупроводниковые соединения.

Наиболее часто используемые соединения:

- $\underline{A}^{\text{IV}}\underline{B}^{\text{IV}}$ - SiC – карбид кремния.
- $\underline{A}^{\text{III}}\underline{B}^{\text{V}}$ – GaAs – арсенид галлия, GaP, InP – фосфиды галлия и индия, InSb – антимонид индия, InAs - арсенид индия.
- Оксидные полупроводники.

Оксиды – соединения, в которых обычно присутствует ионная связь закись меди Cu_2O , окись цинка ZnO , окись марганца Mn_3O_4 .

Карбит кремния

- Химическая связь SiC – ковалентная, т.е. высокая температура плавления, высокая термостойкость и твердость.
- Чистый SiC - бесцветный, по цвету можно определить наличие примесей и % соотношение Si и C.
- Элементы 5 группы – азот, фосфор, арсенид, сурьма, висмут и железо дают зеленую окраску и электропроводность n-типа.
- Элементы 2 группы – кальций, магний, и 3 группы – бор, алюминий, галлий, индий – голубую и фиолетовую окраску (в толстых слоях – черную) и электропроводность p-типа.

Карбит кремния

Параметры карбида кремния :

$$\Delta E = 2,8 - 3,1 \text{ эВ},$$

$$\mu_n = 0,3 \text{ [м}^2/\text{В*сек]}, \mu_p = 0,02 \text{ [м}^2/\text{В*сек]}$$

Достоинства карбида кремния:

- высокая стабильность параметров,
- почти полное отсутствие старения, поэтому используется в качестве световых эталонов и опорных источников света в измерительных устройствах.
- В ювелирных изделиях «муассанит» похож на алмаз.

Кольцо с синтетическим муассанитом



Арсенид галлия (GaAs)

- Получение - метод Чохральского - реакция синтеза из высокочистого мышьяка и галлия. Трудности - высокая летучесть мышьяка (много дефектов в структуре).

Параметры арсенида галлия:

$$\Delta E = 1,424 \text{ эВ},$$

$$\mu_n = 0.85 \text{ [м}^2/\text{В*сек]}, \mu_p = 0,04 \text{ [м}^2/\text{В*сек]}$$

Достоинства арсенид галлия

- Широкий рабочий диапазон температур.
- Частотный диапазон до 10^{10} Гц.
- Высокая плотность упаковки ($\rho = 10^7$ Ом*м).
- Малые шумы на высоких частотах.
- Высокая радиационная стойкость (выше чем у кремния) – космические солнечные батареи

Арсенид галлия (GaAs)

Недостатки арсенид галлия

- Невысокую теплопроводность (в 3,5 раз меньше чем у Si)
- Высокая активность в расплавленном состоянии (в качестве контейнерного материала используют синтетический кварц).
- Пластины из арсенида галлия очень хрупкие.

Применение арсенид галлия

Светодиоды, туннельные диоды, диоды Ганна, лазеры, полевые транзисторы, солнечные батареи и др.

Основные параметры п/п и соединений типа $A^{III}B^V$

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta E_{зз}, \text{эВ}$ при $300^\circ K$	$\mu_n, \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при $300^\circ K$	$\mu_p, \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при $300^\circ K$
Ge	937	0,67	0,39	0,19
Si	1417	1,12	0,13	0,048
GaP	1450	2,25	0,011	0,0075
InP	1062	1,29	0,46	0,15
GaAs	1237	1,43	0,85	0,043
InAs	942	0,36	3,3	0,046
InSb	525	0,17	7,7	0,08

Оксидные полупроводники

Закись меди Cu_2O . Ионный кристалл Решетка кубическая. Дырочная проводимость

Cu_2O – вещество красно-малинового цвета.

Электропроводность очень сильно зависит от примесей и термической обработки.

Параметры:

$\Delta E = 1,56$ эВ, $\mu_p = 0,005$ [$\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$], $T_{\text{пл}} = 1232^0$ С

Применение:

полупроводниковые выпрямители и фотоэлементы.

Оксидные полупроводники

Окись цинка ZnO. Ионный кристалл Решетка кубическая. ZnO является полупроводником n-типа.

Параметры:

$$\Delta E = 3,2 \text{ эВ}, \mu_n = 0.05 \text{ [м}^2/\text{В*сек]}$$

Применение:

полупроводниковые выпрямители, варисторы и фотоэлементы.

Оксидные полупроводники

Окись марганца Mn_3O_4 . Ионный кристалл.
Решетка кубическая.

Особенностью Mn_3O_4 является резко выраженная зависимость удельного сопротивления от температуры, поэтому этот материал как правило, используют при изготовлении терморезисторов с резко выраженным отрицательным ТКР $(1 - 8) \cdot 10^{-2}$ 1/град.

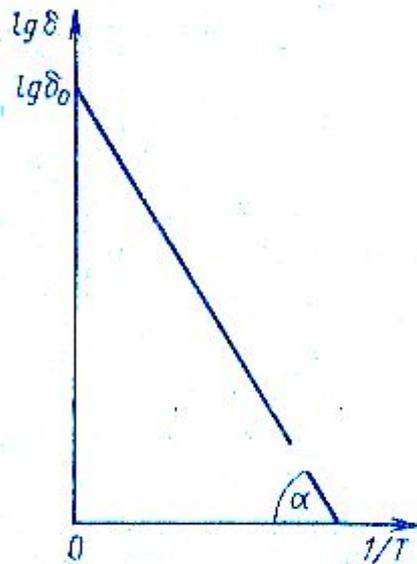


Рис. 8.3. Зависимость электропроводности от температуры для собственного полупроводника

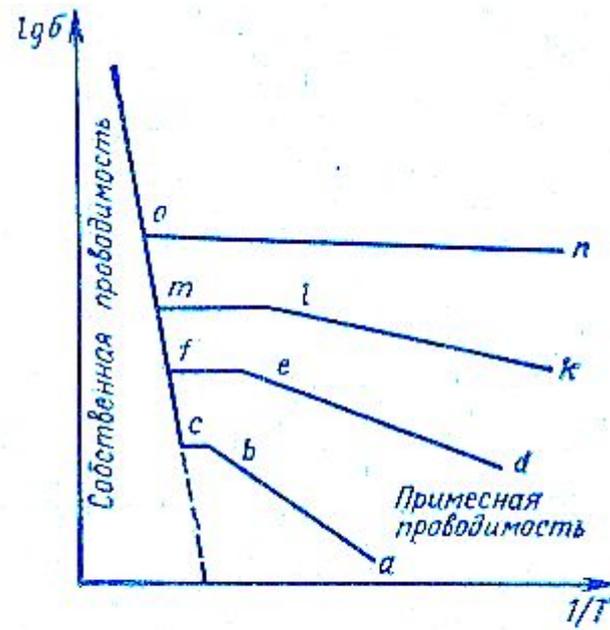


Рис. 8.4. Зависимость электропроводности полупроводника с различной концентрацией примесей