

Лекция № 1  
**Полупроводники. Часть 1**

Содержание лекции

Отличия полупроводников от металлов и диэлектриков.  
 Зонная теория проводимости.  
 Собственная проводимость полупроводников.  
 Примесная проводимость полупроводников.  
 Полупроводники n-типа, p-типа.

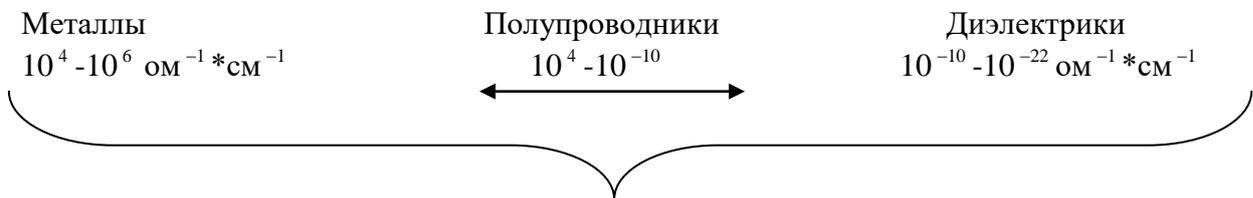
Полупроводники – это вещества, электронная проводимость которых резко изменяется по величине и по характеру ( $\rho, h$ ) в зависимости от условий.

По определению академика Иоффе полупроводники – это неметаллические проводники с «электронным механизмом тока».

Применение полупроводников обусловлено тем, что их свойства позволяют преобразовывать внешнюю информацию (изменение температуры, получение лучистой энергии) в электрические шкалы, поддающиеся лёгкой обработке и фиксации.

Сами по себе полупроводники позволяют осуществлять сложные радиотехнические схемы в миниатюрном исполнении, т.к. электрические свойства этих веществ можно изменять в широком диапазоне путем введения дозированных количеств тех или иных реагирующих компонентов.

Сходство полупроводников с металлами состоит в электронном механизме проводимости (проводники I рода). По величине электропроводности они лежат между металлами и диэлектрикам:

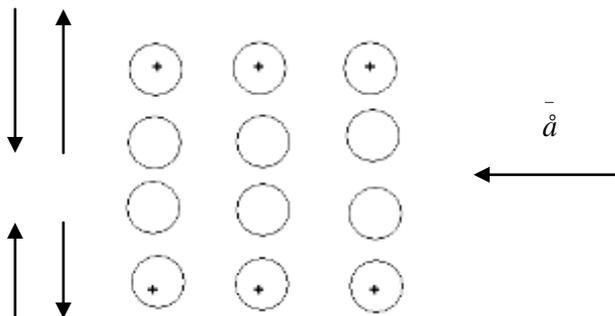


Удельная электропроводность

Однако есть еще характерные отличия полупроводников от металлов и диэлектриков по свойствам:

**1. Зависимость электропроводности от температуры.**

При повышении температуры проводимость металлов падает, а проводимость полупроводников растет. Это объясняется тем что в металлах с повышением температуры за счет теплового движения возрастает частота и амплитуда колебаний положительных ионов. Это препятствует движению электронов.



(Что с полупроводниками при этом происходит увидим позже)

При увеличении температуры в полупроводниках рвутся  $\delta$ -связь (в собственных полупроводниках) или же ионизируются в примеси (в примесных) это ведет к увеличению кол-ва собственных электронов.

## 2. Чувствительность к примесям.

Примеси в металле нарушают кристаллическое строение и проводимость такого металла оказывается меньше, чем чистого (именно поэтому медь подвергают электролитическому рафинированию).

Электропроводимость проводников при этом резко возрастает.

Объясняются эти факты тем, что связь внешних электронов с ядрами в полупроводниках по прочности занимает промежуточное положение между металлами (слабая связь) и диэлектриками (прочная связь). При комнатной температуре беспримесные полупроводники плохо проводят электрический ток, поскольку собственных свободных электронов у них мало. У полупроводников, в которые специально внесены ничтожные количества примесей, электрические свойства увеличиваются в миллионы раз, т.к. примеси легко ионизируются под влиянием внешних воздействий и выделяют свободные электроны.

3. Еще одной важной особенностью полупроводников является то, что они могут обладать как позитивной так и негативной проводимостью. Это долго не могли объяснить, поскольку протекание тока по полупроводнику не связано с перемещением ионов как в электролитах.

## Теория энергетических зон.

В настоящее время различную электропроводимость металлов, диэлектриков и полупроводников объясняют на основе квантово-механических представлений по теории энергетических зон.

### Сущность зонной теории:

При взаимодействии двух одинаковых атомов атомные уровни расщепляются и превращаются в две молекулярные орбиты.

\*общее число энергетических уровней равно числу действующих атомов (N).

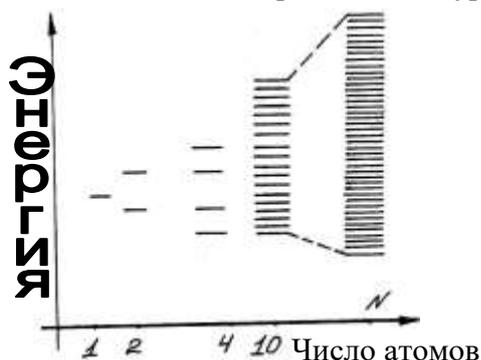


Рис. Расщепления энергетических уровней атомов Li в зонах при их взаимодействии в твердом теле на целую зону уровней.

Находясь на больших расстояниях атомы не взаимодействуют друг с другом, а при сближении атомов Li начинается взаимодействие между ними, происходит сильное расщепление дискретного атомного уровня валентных электронов 2s (на N уровней), более глубокий уровень  $1s^2$  практически не расщепляется. Между зонами состояний 1s и 2s в кристалле лития находится область неразрешенных состояний (запрещенная зона).

Заполнение уровней разрешенных зон подчиняется принципу Паули. Максимальное число  $\bar{a}$  в зоне не может быть больше  $2g^e$  (где g- степень вырождения исходных уровней атома). Следовательно, в зоне S может быть лишь 2N электронов, в зоне P может быть лишь 6N электронов.

Чем объясняется электропроводность щелочных металлов I группы? У них валентная зона занята только на половину (по одному  $S-\bar{a}$  - ну на атом, а число мест в зоне 2N по принципу Паули). Незаполненность верхней (зоны проводимости) зоны порождает электронную проводимость, характерную для металла (под влиянием электрического поля электроны способны наращивать энергию малыми порциями).

Если зона валентных состояний полностью заполнена электронами, то проводимость должна отсутствовать, т. е. тело должно иметь свойства диэлектрика. В полностью заполненной зоне электроны не могут наращивать энергию, т.к. внутри принцип Паули запрещает переходы внутри заполненной зоны.

Электропроводность щелочно-земельных металлов II группы (Be, Mg и др. эл. II гр.).

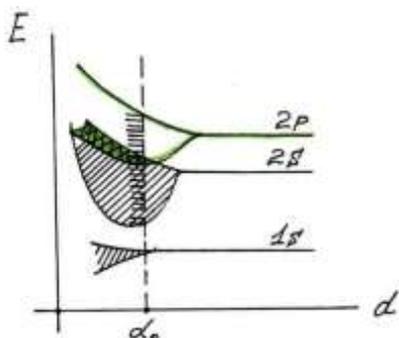


Рис. Расщепление уровней атома бериллия в кристалле при их сближении

У них полностью заполнена зона S-валентных состояний ( $2S^2$ -электроны). Однако кристаллы этих металлов хорошо проводят электрический ток. Дело здесь в том, что при сближении атомов Be до расстояния, равного параметру решётки  $d_0$ , расщеплённые уровни 2S и 2P перекрывают друг друга, образуя объединённую зону SP-состояний, в которой имеется 8N мест. Эта зона получается незаполненной на 3/4.

\*У всех остальных металлов зона также частично свободная от электронов

Не вдаваясь в дальнейшие подробности строения зон, отметим, что:

В полупроводниках зона внешних электронов заполняется полностью, как у диэлектриков, а ближайшая свободная зона (зона проводимости) отделена от валентной зоны зоной запрещённых состояний ( $\Delta A$ ) [\*Это справедливо лишь при абсолютном нуле  $0^\circ K$ ].



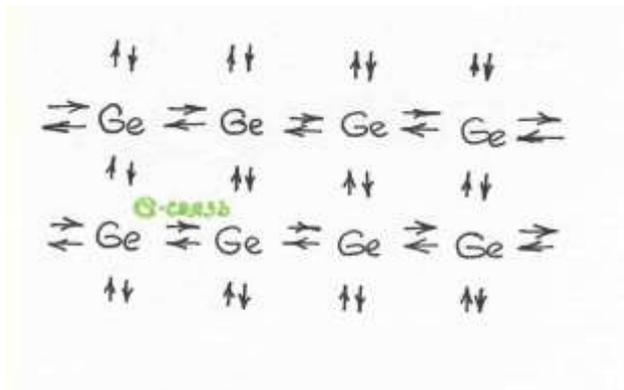
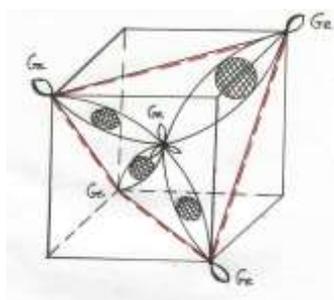
При этом ширина запрещённой зоны  $\Delta E$  у полупроводников 0,1 – 3 э.в., а у диэлектриков от 3 до 5 э.в.

Для прохождения тока в металлах не требуется иного воздействия кроме наложения электрического поля, т.к. валентная зона у них перекрывается с зоной проводимости. Чтобы возбудить проводимость в полупроводнике необходимо электрону валентной зоны сообщить энергию, достаточную для преодоления запрещенной зоны, только тогда у полупроводника появляется электропроводимость. Чем меньше  $\Delta E$ , тем большей при данной температуре проводимостью обладает полупроводник.

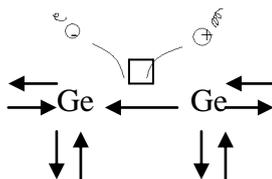
### Собственная проводимость полупроводников.

Полупроводниковыми свойствами обладают Si, Ge, Se и ряд других простых веществ, а так же ряд химических соединений PbS, Ga As, Ga P, Ju Sb. Такие вещества называются собственными проводниками в отличие от веществ, в которых явление полупроводимости зависит от введенных примесей - примесные полупроводники.

Возьмем германий. Его кристаллическая структура имеет алмазоподобную структуру – центрированный тетраэдр, вписанный в куб.



Все  $\delta$  – связи в структуре германия равноценны, построены из гибризованных  $Sp^3$  - орбиталей, поэтому идеальный кристалл полупроводника не проводит электрического тока. Однако идеальный кристалл м.б. только при  $0^0$  К; при любой другой температуре флуктуации в распределении теплового движения возможны разрывы  $\delta$  - связей атомами.



Разрыв  $\delta$  - связей приводит к освобождению одного электрона из пары, образующей  $\delta$  -связь. Появляется электрон способный перемещаться в электрическое поле и «вакансия» или «дырка», в которую захватываются электроны из близкорасположенных связей, что вызывает перемещение «вакансии» в противоположном движению электронов направлении.

Схематично:



Величина общей проводимости полупроводника суммируется из «электронной» проводимости  $\delta_n$  и «дырочной» проводимости  $\delta_p$

$$\delta_0 = \delta_n + \delta_p$$

Для проводимости собственных полупроводников:

$$\delta_n = \delta_p$$

При каждой температуре в полупроводнике существует определенное кол во электронов и дырок, а так же сохранившихся  $\delta - \bar{a} \dot{y} \dot{c} \dot{a} \dot{e}$ . Это можно записать в виде выражения:

$$K = \frac{[e][\bar{a}]}{[\delta]} = f(T)$$

Величина общей проводимости резко зависит от температуры:

$$\delta_0 = A \dot{a} \frac{-\Delta \dot{A}}{2e\dot{O}}$$

Где  $\Delta \dot{A} - \dot{y} \dot{a} \dot{d} \dot{a} \dot{e} \dot{y}$  возбуждения связи

K- константа Больцмана =  $1,38 * 10^{-16}$  эт/град. или  $0,863 * 10^{-4}$  э.в./град

Установлено, что ширина запретной зоны в квантово механическом понимании по сути дела – это энергия возбуждения связи.

Возьмем элементы главной подгруппы IV группы.

Найденные значения  $\Delta \dot{A}$  для алмаза, кремния, германия, и олова:

Позволяют сделать вывод:

Элементы	C <sub>(алмаз)</sub>	Si	Ge	Sn
$\Delta \dot{A} \dot{y} \dot{a}$	5,5	1,08	0,65	0,08

$\longleftrightarrow$  диэлектрик     $\longleftrightarrow$  полупроводник     $\longleftrightarrow$  металл

### Примесные полупроводники.

На практике часто встречаются полупроводники, содержащие в структуре примеси.

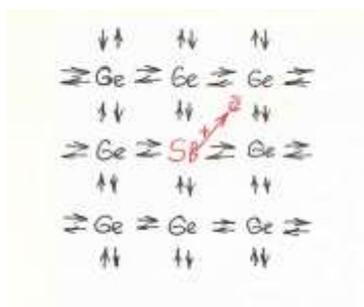
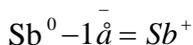
Внедрение в кристалл атома примеси вызывает изменение электропроводности полупроводника за счет нарушения химических связей между атомами матрицы (Si, Ge) и атомами примесей.

Существует два типа примесной проводимости:

**I.** Примесный атом – донор электронов.

Полупроводники n-типа

Возьмем в качестве матрицы элемент главной подгруппы IV группы-Ge, в качестве примеси элемент главной подгруппы V группы – Sb.



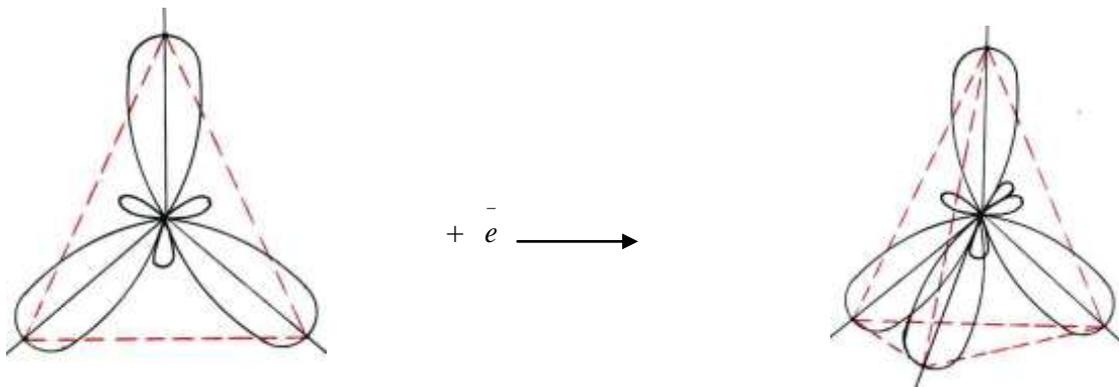
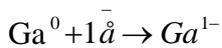
Так как у атома примеси на внешнем уровне пять электронов, то он, встав на место германия в узле решетки, образует четыре валентные связи с атомами Ge, пятый электрон будет избыточным. Он слабо связан со своим атомом в кристалле. Поэтому, чтобы перевести его в зону проводимости, нужно затратить во много раз меньше энергии, чем для перевода электрона, возникшего при разрыве связи.

Увеличив концентрацию сурьмы в германии, мы увеличиваем концентрацию свободных электронов, не увеличив концентрацию «дырок». В этом случае электроны станут основными носителями заряда, а «дырки» - неосновными. Такие полупроводники называются полупроводниками n-типа. У них  $\delta_n \gg \delta_p$

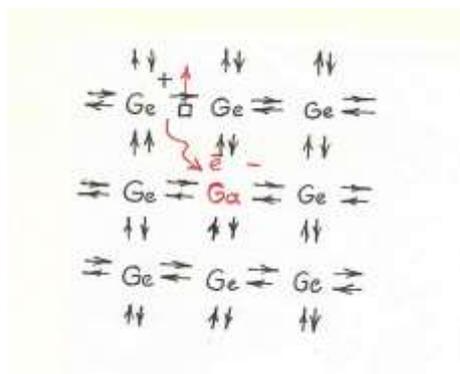
## II Примесный атом – акцептор электронов. Полупроводники p-типа.

Если у атома примеси число электронов на внешнем уровне меньше, чем у атома матрицы, то его состояние в решетке будет устойчиво в виде отрицательного иона, в который он обращается, захватывая электроны проводимости, т.е. атом примеси будет акцептором электронов.

В этом случае  $\delta_p \gg \delta_n$



Образование отрицательного иона возможно у металлических элементов III группы главной подгруппы (Ga, In), т.к. оно вызвано стремлением приобрести наиболее устойчивую форму тетраэдра



Захватывая электроны из  $\delta$ - $\tilde{n}\hat{a}\ddot{y}\grave{c}\grave{e}$  Ge-Ge атом Ga преобразуется в отрицательный ион  $Ga^{1-}$ , создавая тем самым электронную вакансию или дырку.

Полупроводники с избытком дырок ( с акцепторными примесями ) называются «дырочными» или р-типа полупроводниками.

Т.о. если у примесного атома число валентных  $\bar{a}$  больше 4, то он является донором электронов, если число валентных электронов меньше 4, то он является акцептором  $\bar{a}$ .  
 Подбор донорных и акцепторных примесей показан в таблице, где приведена часть периодической системы Д. И. Менделеева

ГРУППЫ					
I	II	III	IV	V	VI
Li	Be	B	C	N	O
Na	Mg	Al	Si	P	S
K	Ca	Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po

S-элементы
← Акцепторы
Доноры →

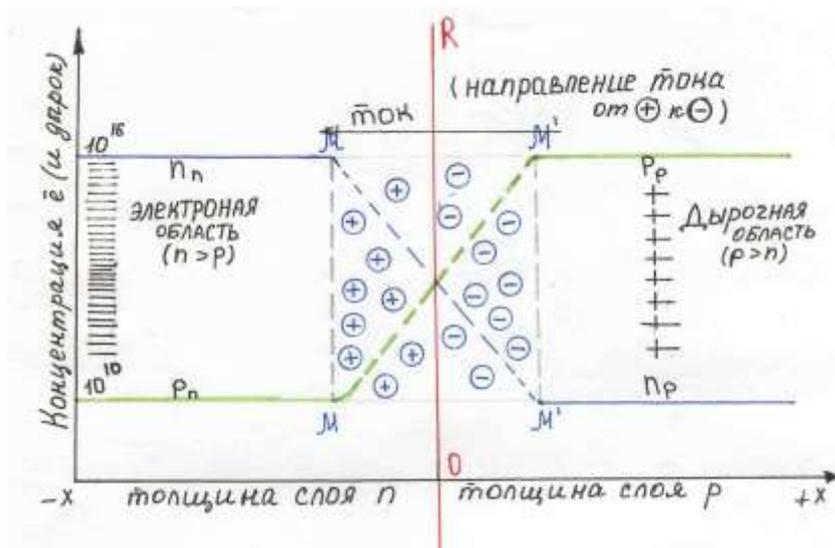
р-проводимость
п-проводимость

Вводя в один и тот же кристалл полупроводника примеси различного характера, можно, изменяя характер проводимости, создавать различные электронные схемы (диоды, триоды).

Электропроводность примесных полупроводников складывается из:  $\delta = \delta_1 + \delta_2$ , где  $\delta_1$  - собственной проводимости,  $\delta_2$  - примесной проводимости

## Полупроводники, часть 2

*Р-п – переход. Получение сплавного диода.*



Р-п – переход называется переходный слой между электронной и дырочной областью в монокристалле полупроводника.

Допустим, в монокристалле германия по одну сторону от плоскости OR находится однородная область n-типа, а по другую р-типа. Т.е. слева от плоскости OR преобладают донорные примеси, а справа акцепторные.

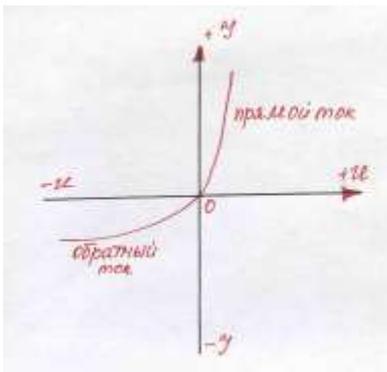
Через некоторое время за счет способности электронов диффундировать из n – области в р-область ( частично нейтрализуют дырки в р-область и оставляя в n-области положительные ионы доноров ) и аналогично диффузией дырок установится равновесное

распределение заряда в пространстве возле плоскости OR. Во время установления равновесия по полупроводнику течет диффузионный ток, обусловленный перемещением основных носителей заряда электронов и дырок.

За счет же непосредственных носителей заряда ионов по обе стороны от плоскости OR создается двойной электрический слой, напряженность которого противодействует дальнейшей диффузии электронов и дырок.

Область повышенного сопротивления р-п-перехода ( между плоскостями MM и M'M') называется запиорным слоем. И через него в прямом направлении ( пропускном – справа налево ) электрический ток проходит легко, а в обратном направлении ( запиорном ) – слабо. Т.е. запиорный слой обладает выпрямляющим действием.

Зависимость силы тока от величины и направления приложенного напряжения к р-п-переходу выражается его вольт-амперной характеристикой.



Чем слабее обратный ток, тем лучше выпрямляющее действие диода.

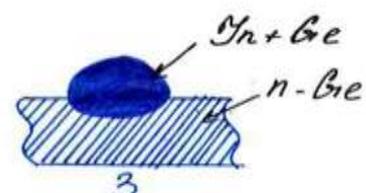
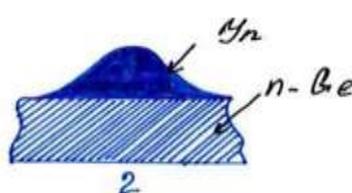
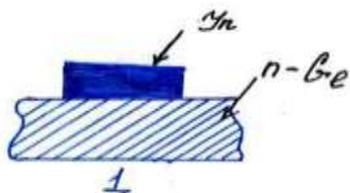
### Получение р-п-переходов.

Рассмотрим три метода получения р-п-переходов.

#### 1. Метод сплавления.

Получим этим методом р-п-переход для германиевого диода.

Монокристалл германия n-типа нарезают на квадратные пластинки со сторонами 1.5 – 2 мм. (!) толщиной  $d = 200$  мкм. Загрязненный поверхностный слой удаляют протравливанием пергидролем ( 30%  $H_2O_2$  ) с небольшим количеством щелочи. При травлении германий окисляется, его поверхностный слой переходит в раствор (  $d$  становится равной 75-100 мкм ). В качестве акцепторной примеси для германия берут индий в виде дисков диаметром 1мм. Их тоже подвергают травлению. Затем германий и индий промывают дионизированной водой, высушивают.



(в графитовой cassette помещают в вакуумную печь и выдерживают при  $500^{\circ}C$ )

(In расплавляется и смачивает поверхность германия)  
 $T_{\text{вддд}} = 156^{\circ}C$

(In растворяет германий и в пластинке появляется углубление, заполненное раствором германия в In)

- Пластины правильно нарезать по определенным плоскостям  $\{1,1,1\}$ , тогда фронт прокаливания будет плоский, то очень важно.

При остывании расплава германий начинает кристаллизироваться (рекристаллизация), захватывая небольшое число атомов индия, с которым он образует твердый раствор замещения. Рекристаллизационная область будет дырочной. Т.о. на основе пластинки n-е выражает пленка германия p-типа. К концу рекристаллизации закристаллизовывается и чистый индий, который играет роль невыпрямляющего контакта.

Другим контактом служит олово или золото с небольшим количеством донорной примеси.

### 2. Метод термической диффузии.

Заключается в том, что на поверхность полупроводниковой пластины наносят тонкий слой элемента – примеси, атомы которого в условиях нагрева диффундируют в толщу полупроводника и создают нужный тип проводимости (типичная токохимическая реакция). Используется так же метод газовой диффузии в твердый полупроводник.

### 3. Метод нанесения эпитаксиальных пленок.

Например, процесс наращивания эпитаксиальных пленок германия на горячую подложку какого либо кристалла. При восстановлении тетрахлоридов очень чистым водородом:

Газотранспортные реакции



Образуется тонкая пленка германия (или кремния) в точности повторяющая кристаллическую структуру подложки (так называемая эпитаксиальная пленка). Легирующие добавки вводят, впрыскивая летучие вещества в систему газообразных веществ.

Этим методом получают многосложные монокристаллические пленки с контролируемым содержанием примесей.

## Методы очистки полупроводниковых материалов. Получение монокристаллов.

Быстро развивающаяся полупроводниковая промышленность потребовала очень высокой частоты материалов.

Например, для создания германиевого диода нужны образцы, содержащие не больше одного атома примеси на  $1.0 \cdot 10^9$  атомов германия. В полупроводниковой технологии кроме очистки веществ так же громадное значение имеет получение совершенных монокристаллов, свойства которых строго регулярны. Это объясняется тем, что для полупроводниковых приборов нужны пластины, вырезанные по определенным плоскостям решетки монокристаллов.

Кратко остановимся на рассмотрении некоторых методов очистки материалов и получение монокристаллов полупроводников.

Все методы очистки базируются на законе распределения примесей в 2х фазах, находящихся в равновесии (расплав и твердая фаза-слиток).

На примере распределения иода в 2х несмешивающихся жидкостях: в воде и сероуглероде, мы знаем как записывается закон распределения

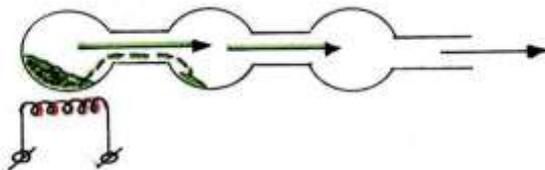
$$\frac{C_{I_2 \text{ в } CS_2}}{C_{I_2 \text{ в } H_2O}} = const = K(469)$$

(при определенной температуре)

Если концентрация примеси в твердой фазе равна  $C_{тв.}$ , а в жидкой  $C_{ж.}$ , тогда коэффициент распределения записывается:  $K = C_{тв.}/C_{ж.}$

Когда  $K < 1$ , т.е. когда  $C_{ж.} > C_{тв.}$ , то примесь концентрируется в расплаве, если  $K > 1$ , то – в твердой фазе.

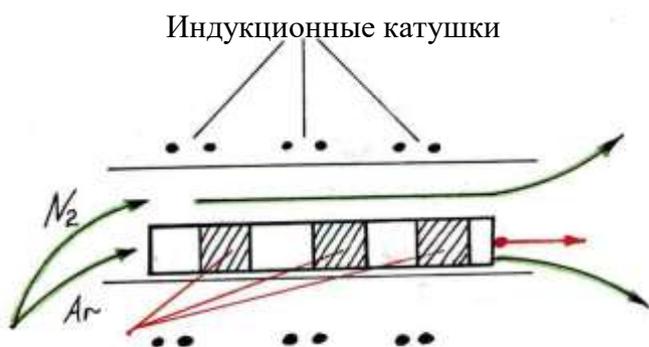
1. В качестве первого этапа глубокой очистки применяют метод переплавки веществ в вакууме



К вакуум-установке

Летучие примеси при этом откачиваются

2. Зонная плавка – один из наиболее совершенных методов очистки веществ, применяется на втором этапе очистки



Очищаемое вещество помещают в лодочку из графита (при очистки германия) или из кварца (при очистки кремния). Лодочку помещают в горизонтальную трубку, в которую подают инертный газ ( $N_2$  или  $Ar$ ).

С помощью интенсивных источников энергии (индукционные катушки, электронный луч, луч лазера) создают ряд узких расплавленных зон, через которые последовательно проводят весь монокристалл.

Примеси из твердой фазы уходят в жидкую (если  $K < 1$ ). При своем перемещении жидкая фаза освобождает от примесей один конец монокристаллов, обогащая им другой.

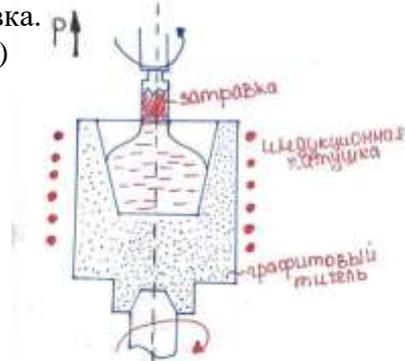
В принципе: примеси, для которых  $K > 1$ , концентрируются в жидкой фазе и перемещаются к одному концу слитка. Те примеси для которых  $K > 1$  наоборот попадают в твердую фазу и концентрируются на другом конце слитка.

Для изготовления приборов используют самую чистую часть слитка (середину). Этим методом можно очистить германий до образцов, которых остается  $\approx 1$  атом примеси на  $10^{10}$  атомов германия.

### Выращивание монокристаллов.

Монокристаллы неорганических веществ обычно выращивают из расплава, т.е.  $T$  разложения  $\gg T$  плавления. При этом достигается большая скорость выращивания, получаются крупные по размерам монокристаллы, отсутствие загрязнения кристалла растворителем.

1. Монокристаллы можно получить и сразу очистить методом зонной плавки. Если в каком либо конце лодочки поместить монокристаллическую затравку и образовать зону плавления непосредственно с затравкой, то перемещая лодочку можно получить весь слиток германия виде монокристалла с ориентацией кристаллографических плоскостей, какую имела затравка.
2. Рассмотрим классический метод Чохральского (1918г.)



Для лучшего перемешивания расплава, затравку вместе со штоком и тиглем вращают (2 – 100 об/мин.) когда затравка немного оплавится, то включают подъемный механизм. При вытягивании затравки на ней нарастает кристалл. Скорость подъема обычно 0.5 – 10 мм/мин. Весь процесс проводят в вакууме или атмосфере инертного газа.