

Напівпровідникові матеріали

1. Властивості напівпровідників

До напівпровідникових матеріалів відносять велику групу речовин. За питомим електричним опором вони займають проміжне місце між провідниками і діелектриками (звідси і походить їх назва). Діапазон значень питомого електричного опору ρ для провідників при кімнатній температурі становить від $1,6 \cdot 10^{-8}$ до 110^{-6} Ом-м. Для низькочастотних ізоляційних матеріалів питомий електричний опір ρ змінюється від $10^6 \dots 10^8$ до $10^{14} \dots 10^{16}$ Ом-м. Питомий електричний опір для напівпровідників становить $10^{-6} \dots 10^9$ Ом-м. Ці межі умовні і у визначеному діапазоні перекриваються, що пов'язано з особливостями матеріалів цих груп.

Електропровідність напівпровідників істотно залежить від зовнішніх чинників: зміна температури, опромінення, електричних магнітних полів, тиску, а також від наявності дуже незначної кількості домішок. На відміну від провідників у напівпровідників при зменшенні температури їх питома електрична провідність зменшується, а при наближенні температури до 0°K напівпровідники перестають проводити електричний струм і переходять у розряд діелектриків. При підвищенні температури питома електрична провідність у напівпровідників різко збільшується. Такий характер поведінки напівпровідників при зміні температури дозволяє використовувати тепло для керування їхньою питомою електричною провідністю.

Поведінка напівпровідника залежить також і від його внутрішньої структури.

Властивості напівпровідникових матеріалів характеризуються такими показниками:

власна і домішкова провідності напівпровідників,
електропровідність напівпровідників,
оптичні та фотооптичні явища у напівпровідниках,
електронні процеси на поверхні напівпровідників,
контактні явища у напівпровідниках.

Власна і домішкова провідності напівпровідників.

При дії на напівпровідник зовнішнього електричного поля електрон, що має негативний заряд, переміщується у напрямку, протилежному напрямку зовнішнього поля, досягаючи швидкості v . Відношення середньої швидкості дрейфу електрона v до напруженості електричного поля E називають *рухливістю* електрона, $m^2/(V \cdot s)$.

Рухливість електронів і дірок при власній провідності може бути різною, оскільки механізм переміщення в електричному полі вільних електронів і електронів, які переміщуються із ковалентних зв'язків по незаповнених зв'язках дірок, різний. Рухливість електронів, як правило, вище рухливості дірок.

Концентрація вільних електронів n в напівпровіднику на відміну від металів значно нижча концентрації атомів.

Процес утворення вільних негативно заряджених електронів власної провідності і позитивно заряджених дірок провідності називають *генерацією електронно-діркових пар*.

Одночасно з генерацією електронно-діркових пар у напівпровіднику виникає і зворотний процес, коли електрони повертаються із зони провідності у валентну зону з виділенням енергії ΔW . Цей процес називається *рекомбінацією* носіїв зарядів.

Провідність напівпровідника, яка виникає в результаті розриву власних ковалентних зв'язків, називають *власною* провідністю.

Власна електропровідність напівпровідника γ складається з електронної електропровідності γ_n і діркової електропровідності γ_p :

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_p$$

Домішкова провідність напівпровідників зумовлена недосконалістю кристалічної структури напівпровідника. Дефекти в кристалічних ґратках викликають утворення додаткових енергетичних рівнів всередині забороненої зони. Завдяки цьому для переходу електрона з додаткового рівня в зону провідності або з валентної зони на додатковий рівень необхідна енергія менша ширини забороненої зони ΔW . У випадку переходу електрона з додаткового енергетичного рівня в зону провідності з'являється додатковий електрон провідності. При переході електрона з валентної зони на додатковий рівень утворюється додаткова дірка провідності.

Електропровідність напівпровідників. За відсутності зовнішнього електричного поля носії зарядів у напівпровіднику (електрони та дірки) хаотично рухаються в межах кристала. В результаті прикладання зовнішнього поля електрони починають рухатися в напрямку, протилежному напрямку поля, а дірки — в напрямку поля.

У власному напівпровіднику носіями заряду є вільні електрони та дірки, концентрація яких однакова.

Густина струму крізь власний напівпровідник J дорівнює сумі електронної і діркової складової густини струму:

$$J = J_n + J_p$$

Питома електрична провідність власного напівпровідника $\gamma_{\text{влас}}$ визначається сумою електронної провідності γ_n γ_p

$$\gamma_{\text{влас}} = \gamma_n + \gamma_p$$

для напівпровідника з власною провідністю $n = p$.

Питома електрична провідність напівпровідників визначається концентрацією вільних носіїв заряду та їх рухомістю. Рухомість носіїв заряду m визначається їх ефективною масою, швидкістю і частотою зіткнень з вузлами і дефектами кристалічних ґраток і в цілому мало залежить від температури. Тому на характер залежності електропровідності напівпровідників від температури в основному впливає концентрація носіїв заряду.

Оптичні і фотоелектричні явища у напівпровідниках. При проходженні світла через напівпровідник частинки світла (фотони) частково відбиваються, а частково поглинаються електронами і атомами кристалічних ґраток. Ступінь поглинання електромагнітної енергії характеризується *коефіцієнтом поглинання* α . Значення, обернене коефіцієнту поглинання $1/\alpha$, дорівнює товщині шару напівпровідника, при проходженні крізь який інтенсивність світла зменшується в e разів ($e = 2,72$).

Поглинання світла у напівпровіднику призводить до появи додаткових при даній температурі нерівноважних носіїв заряду, що підвищує його електропровідність.

Провідність, викликану дією світла, називають *фотопровідністю*.

Залежність електропровідності напівпровідникових матеріалів від освітленості використовують для створення фоточутливих приладів, які працюють у широкому діапазоні довжини хвиль (від довгих інфрачервоних до коротких ультрафіолетових).

Електронні процеси на поверхні напівпровідників. Реальна поверхня напівпровідникового кристала відрізняється не тільки від його моделі, але й від об'ємної структури реального кристала. На реальній поверхні напівпровідника присутні різні макро та мікроскопічні дефекти.

Поява поверхневих зарядів погіршує частотні властивості напівпровідникових матеріалів, тому для виготовлення високочастотних напівпровідникових приладів необхідно ставити жорсткі вимоги до якості та чистоти поверхні напівпровідникових матеріалів, що використовуються, і досконалості кристалічної структури.

Контактні явища у напівпровідниках виникають навкруги межі розподілу контактного електричного поля. Дія його на поверхневі шари напівпровідника аналогічна дії деякого зовнішнього електричного поля.

2. Основні вимоги до напівпровідникових матеріалів

На основі напівпровідникових матеріалів створено багато різноманітних напівпровідникових приладів. Властивості й параметри напівпровідникового матеріалу значно впливають на властивості, параметри та характеристики цих приладів. Властивості електронно-діркового переходу покладено в основу принципу дії більшості напівпровідникових приладів, зокрема, випрямляючих діодів, стабілітронів, біполярних транзисторів, тиристорів, варикапів та ін. Стабільна робота напівпровідникових приладів можлива тільки при температурі, що відповідає домішкочувальній електропровідності. При високій температурі з'являється власна електропровідність, яка порушує нормальну роботу приладу. Максимально допустима температура напівпровідникового приладу, в першу чергу, визначається шириною забороненої зони напівпровідникового матеріалу.

Таким чином, використання матеріалу з великою шириною забороненої зони дозволяє збільшити максимальну допустиму температуру приладу. Крім того, прилади, що

використовують напівпровідникові матеріали з великою шириною забороненої зони, здатні працювати з більшою допустимою питомою потужністю розсіювання. За нормальних умов роботи в цих приладах можна зменшувати їх габарити або габарити тепловідвідних радіаторів.

Одним із найважливіших завдань напівпровідникової електроніки є підвищення пробивної напруги випрямного електричного переходу діода, а також колекторного переходу транзистора і тиристора. Тому особливе значення мають вимоги щодо однорідності напівпровідникового матеріалу, оскільки будь-які мікронеоднорідності та інші дефекти значно знижують пробивну напругу електронно-діркового переходу.

Розвиток електронної техніки супроводжується ускладненням апаратури, збільшенням числа елементів в установках. Це в свою чергу висуває підвищені вимоги щодо надійності кожного окремого елемента установки, що забезпечить її надійну роботу. Вимоги щодо надійності електронної апаратури викликані тим, що її стали широко використовувати при екстремальних зовнішніх умовах: високих і низьких температурах, радіаційному опромінюванні, наявності сильних електромагнітних полів при дії агресивних середовищ і мікроорганізмів, а також при великих статичних і механічних навантаженнях.

Вартість напівпровідникових матеріалів значною мірою залежить від відсотка виходу готових приладів, що в свою чергу залежить від недостатньої якості напівпровідникового матеріалу і недостатньої однорідності по кристалу.

Для виготовлення фоточутливих і фотоперетворювальних напівпровідникових приладів — фоторезистори, фотодіоди і фотоелементи доцільно використовувати напівпровідникові матеріали з різною шириною забороненої зони. Для безпосереднього перетворення енергії сонячного світла в електричну використовують кремнієві фотоелементи — сонячні батареї. Прилад на основі арсеніду галію можна експлуатувати в умовах підвищеної радіації.

При виготовленні фоторезисторів вимоги щодо високого ступеня очищення напівпровідникових матеріалів і досконалості його структури значно менші. Тому для виготовлення фоторезисторів використовують селеніди, сульфіди та інші сполуки в аморфному стані. Це значно знижує вартість напівпровідникових приладів.

Основні вимоги до напівпровідникових матеріалів, з яких виготовляються термістори, — це необхідність забезпечити широкий діапазон номінальних опорів, різний температурний коефіцієнт опорів, мале розкидання параметрів та ін.

Для виготовлення варисторів необхідні матеріали, які мають хімічну стабільність при високих температурах, бо при їхній роботі практично вся потужність виділяється в малому об'ємі активних областей під точковими контактами між окремими кристалами або зернами напівпровідника.

3. Прості напівпровідники

Простими називають такі напівпровідники, основний склад яких створений атомами одного хімічного елемента.

Більшість напівпровідникових матеріалів — це кристалічні тверді речовини з упорядкованою періодичною структурою.

Кристалічні речовини складаються із елементарних комірок.

Елементарна комірка — найменший об'єм кристалічної речовини у вигляді паралелепіпеда, переміщуючи який вздовж трьох незалежних напрямків, можна отримати кристал.

Проста кубічна елементарна комірка складається з атомів, що розміщені у вершинах куба. Типовим матеріалом з такою структурою є хлористий цезій, в ґратках якого послідовно чергуються позитивні іони цезію і негативні іони хлору.

Якщо атоми розміщуються не тільки у вершинах куба, але і в середині кожної грані, то матеріал має гранецентровану кубічну комірку. Типовим матеріалом з такою структурою є хлористий натрій (кухонна сіль) і алюміній.

Германій — практично не має своїх руд і в земній корі його вміст 0,001%. В мізерних кількостях (0,01...0,5%) германій міститься в цинкових рудах, вугільному пилу, золі і морській воді.

Одержують германій в результаті складного технологічного процесу із продуктів згоряння бурого вугілля.

Для виробництва напівпровідникових приладів використовують германій електронного і діркового типів з визначеним питомим електричним опором.

Кристалічний германій — твердий, крихкий матеріал з металевим блиском.

Атомна маса $m = 72,59$, густина при кімнатній температурі - $5,35 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення германію нижча ніж кремнію і становить $T_{\text{пл}} = 937^\circ\text{C}$.

З різними матеріалами германій реагує по-різному. На повітрі кристалічний германій стійкий проти температури 600°C , при температурі вище 600°C окиснюється до діоксиду германію; вода на нього не діє. У соляній, азотній і в холодній сірчаній кислотах германій не розчиняється; його активно розчиняє при кімнатній температурі «царська водка» (суміш соляної і азотної кислот), розчин пероксиду водню, різні травильники (суміші кислот). У розчинах киплячих лугів KOH і NaOH германій добре розчиняється, а в холодних мало розчиняється; додавання в розчини лугів пероксиду водню підвищує розчинність германію; у розплавлених лугах він швидко розчиняється з утворенням розчинних у воді германітів.

Навіть при нагріванні до температури 1500°C германій не взаємодіє з кварцем, тому в напівпровідниковому виробництві широко використовують графіт і кварц для виготовлення різноманітної технологічної тари.

Для видимого світла германій не прозорий, для інфрачервоних променів відносно прозорий при довжині хвилі понад $1,8 \text{ мкм}$.

Основними сполуками германію є монооксид, діоксид і тетрахлорид германію.

Кремній становить приблизно $1/4$ маси земної кори. Проте у вільному стані в природі він не зустрічається, його сполуками є такі природні матеріали, як кремнезем і силікати. Пісок і глина, що утворюють мінеральну частину ґрунту, — також сполуки кремнію.

Кристалічний кремній — темно-сіра тверда і крихка речовина з металевим блиском, хімічно інертна.

Густина твердого кремнію при кімнатній температурі 2320 кг/м^3 , а рідкого при температурі плавлення 2530 кг/м^3 , температура плавлення 1414°C .

Взаємодія кремнію з іншими матеріалами залежить від температури. Кристалічний кремній при низьких температурах хімічно інертний, при кімнатній температурі він хімічно стійкий. При нагріванні до температури $200\text{...}700^\circ\text{C}$ він з'єднується з галогенами, утворюючи галогеніди кремнію.

На повітрі при нагріванні до температури 900°C кремній стійкий, вище температури 900°C він інтенсивно окиснюється з утворенням діоксиду кремнію.

Розплавлений кремній має високу хімічну активність, що створює проблеми при виборі матеріалів для виготовлення тиглів, оскільки найбільш чисті матеріали кварц і графіт при високих температурах взаємодіють з кремнієм.

Не реагує з багатьма кислотами в будь-якій концентрації, проте добре розчиняється в суміші плавикової та азотної кислот; менш інтенсивно розчинюється в азотній кислоті з невеликими добавками бромю або перекису водню.

Кремній використовують для виготовлення діодів, транзисторів, тиристорів, стабілітронів, фотодіодів, датчиків Холла, тензометрів. Основними з'єднаннями, які використовують у напівпровідниковому виробництві для одержання полікристалічного і монокристалічного кремнію, є монооксид кремнію, діоксид кремнію, нітрид кремнію, тетрахлорид кремнію, трихлорсилан і моносилан.

Селен у земній корі зустрічається повсюди, але в невеликих концентраціях. Його вміст у земній корі дорівнює $6\text{--}10^{-5}\%$ (за масою).

При кімнатній температурі не взаємодіє з киснем повітря, а при нагріванні на повітрі згоряє з утворенням діоксиду селену.

При температурі 200°C реагує з воднем, з утворенням селенистого водню. Соляна і розбавлена сірчана кислота на селен не діють, азотна кислота окислює селен до діоксиду селену.

Сірий селен одержують нагріванням будь-якої алотропічної модифікації до температури $180\text{...}200^\circ\text{C}$, близької до температури плавлення. Кристалохімічні особливості сірого селену зумовлюють значну анізотропію його механічних, електричних і теплових властивостей. Наприклад, провідність і рухомість носіїв заряду селену залежно від напрямку відносно кристалографічних осей змінюється в 5 разів.

У напівпровідниковому виробництві використовують технічний селен, який одержують сульфатним або содовим методом. Він містить селену від 97,5 до 99%; заліза $2 \cdot 10^{-2}$ %; міді і свинцю $5 \cdot 10^{-2}$ %; миш'яку 0,5%; сірки 0,05%; телуру $5 \cdot 10^{-2}$ %.

Значний вміст домішок у технічному селені не дозволяє використовувати його безпосередньо для виготовлення напівпровідникових приладів; він слугує первинною сировиною для виробництва чистих марок селену.

Промисловість випускає селен марок СЧ-1 і СЧ-2, що містять відповідно 99,998 і 99,992% селену.

Тонкі плівки одержують нанесенням *селену* на металеві підкладки (сталеві або алюмінієві) вакуумним випаровуванням. Після нанесення плівки піддають термообробці при температурі 160...220°C протягом 1,5 год. Товщина таких плівок — від 50 до 100 мкм.

Селен використовують для виготовлення резисторів і фотоелементів, оскільки спектральні характеристики селенових фотоелектричних приладів майже повністю співпадають зі спектральною характеристикою ока. Використання селену для виготовлення фільтрів і захисних покриттів у приладах інфрачервоного діапазону пов'язано з тим, що він майже прозорий в інфрачервоному спектрі.

4. Напівпровідникові сполуки

Прості напівпровідники не завжди відповідають вимогам сучасного виробництва напівпровідникових приладів. Для створення матеріалів з різними властивостями широко використовують складні неорганічні та органічні напівпровідникові сполуки.

Структура складних напівпровідників утворена атомами різних хімічних елементів. До цієї групи відносять тверді розчини і хімічні сполуки.

Найбільш широко використовуються неорганічні кристалічні напівпровідники.

Оксидні напівпровідники прийнято називати бінарними з'єднаннями полярного типу, в яких ясно розрізняються металевий і неметалевий компоненти і які можуть розглядатися як іонні з'єднання. Напівпровідникові властивості мають деякі оксиди металів, в яких іон металу відноситься до елемента перехідного ряду Періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва (Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti).

На електричні властивості оксидних напівпровідникових матеріалів суттєво впливають домішки.

Серед оксидів найпоширенішими є закис міді Cu_2O , оксид цинку ZnO , діоксид титану TiO_2 , оксид заліза Fe_2O_3 , оксид нікелю NiO .

Закис міді — це типовий дірковий складний напівпровідниковий матеріал жовтого і червоного кольору, який має такі властивості: молекулярна маса $m = 143$; плавиться при температурі 1230°C без розкладання/

Закис міді не розчиняється у воді, але легко розчиняється у кислотах і використовується для виготовлення купоросних випрямлячів.

Переваги оксидних напівпровідників полягають в тому, що технологія їх виготовлення порівняно проста. У виробництві використовують полікристалічні оксиди у вигляді спечених зразків, які легко одержують за методами керамічної технології.

Суміш оксидів використовують для виготовлення терморезисторів (термісторів) з негативним температурним коефіцієнтом електричного опору ТКр, фоторезисторів, варисторів, опір яких значною мірою залежить від прикладеної напруги.

Склоподібні напівпровідники характеризуються дезорієнтуванням структури і перенасиченими хімічними зв'язками. У просторових ґратках таких матеріалів, крім ковалентно зв'язаних атомів, є полярні групування іонів і зв'язок між атомами здійснюється за рахунок короткодійних ковалентних сил Ван-дер-Ваальса.

Напівпровідникові властивості мають як кисневміщуючі стекла, так і безкисневі халькогенідні стекла. Кисневміщуючі стекла одержують сплавленням оксидів металів, наприклад, ванадій-фосфатні стекла типу $V_2O_5 - P_2O_5 - ZnO$.

Склоподібні напівпровідникові матеріали поки що мало вивчені і тому не знайшли широкого промислового використання.

Всі *органічні тверді напівпровідникові матеріали* поділяють на п'ять груп: молекулярні кристали, молекулярні комплекси, металоорганічні комплекси, полімерні напівпровідники, пігменти.

Молекулярні кристали — це поліциклічні низькомолекулярні ароматичні сполуки. Вони відрізняються наявністю ароматичних кілець з системою спряжених подвійних зв'язків.

До молекулярних кристалів відносять антрацен, нафталін, фенатрен, перилен, коронен, віолантрен, ізовіолантрен і фталоціани.

Молекулярні комплекси — це поліциклічні низькомолекулярні сполуки з електронною взаємодією між молекулами речовин. Вони мають дірково-акцепторну провідність: одна молекула може віддати електрон, а інша — приєднати; при передачі заряду виникає іонний зв'язок між молекулами. Електропровідність більша, ніж у молекулярних кристалів.

За структурою молекулярні комплекси бувають однорідними і шаруватими зі шарами n і p -типів.

Однорідну будову мають галогенароматичні комплекси. Типовим однорідним молекулярним комплексом є віолантрен-йод, в якому віолантрен має властивості донора, а йод — акцептора.

Пігменти — барвники, що мають напівпровідникові властивості, для яких характерні висока енергія забороненої зони і низька електропровідність.

До полімерних пігментів відносять індиго, еозин, пінаціанол, радофлавін, радамін, трипафлавін та ін.; до природних пігментів - хлорофіл, каротин та ін.

Як первинний матеріал для виготовлення різних приладів використовують монокристалічні і полікристалічні органічні напівпровідники

Органічні напівпровідники використовують для виготовлення терморезисторів з високою температурною стабільністю p -елемента, резонансних контурів в інтегральних схемах, радіаційних дозиметрів, фоторезисторів, квантових генераторів, тензодатчиків з високою чутливістю.

Прилади, виготовлені на основі органічних напівпровідників, відрізняються високою механічною і кліматичною стійкістю в умовах тропічного клімату і при підвищених вібраційних і ударних навантаженнях. Наприклад, радіаційні дозиметри використовують в атомних реакторах, терморезистори — для контролю температурних режимів у вібраційних установках.