

Тема 4.2 «Элементарные полупроводники и сложные полупроводниковые соединения»

К классу кристаллических полупроводников относятся элементарные полупроводники, а также химические соединения и твердые растворы на основе химических соединений.

Элементарными полупроводниками (некоторые из них относят к металлам, но в определенных условиях они проявляют свойства полупроводников) являются двенадцать элементов периодической системы Менделеева

- элемент 3 группы - В (бор);
- элементы 4 группы - С (углерод), Si (кремний), Ge (германий), Sn (олово);
- элементы 5 группы - Р (фосфор), As (мышьяк), Sb (сурьма);
- элементы 6 группы - S (сера), Se (селен), Te (теллур);
- элемент 7 группы - J (йод).

Из элементарных полупроводников в современной электронной технике широкое применение получили кремний и германий.

Кремний – атомный номер 14. 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.

Свойства. Кремний образует темно-серые с металлическим блеском кристаллы, имеющие кубическую гранецентрированную решётку типа алмаза с периодом $a = 5,43 \text{ \AA}$, ширина запрещенной зоны 1,12 эВ при 300 К плотностью 2,33 г/см³. Кремний плавится при температуре 1417°С, кипит при 2600 °С; прозрачен для длинноволновых ИК-лучей; показатель преломления (для $\lambda = 6 \text{ мкм}$) 3,42; диэлектрическая проницаемость 11,7. Кремний – хрупкий материал; заметная пластическая деформация начинается при температуре выше 800°С.

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°С. При нагревании кремний легко взаимодействует с галогенами, а при температурах 1100 ÷ 1300°С способен непосредственно соединяться с азотом с образованием нитрида Si₃N₄. Кремний хорошо растворим во многих расплавленных металлах (Al, Ga, Sn, Au, Ag и 136 др.). С рядом металлов (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg и др.) он образует устойчивые химические соединения – силициды.

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 электрическое сопротивление порядка 10⁻⁴ Ом·м и ведет себя

подобно жидким металлам, т.е. характеризуется малой подвижностью и высокой концентрацией носителей заряда.

Получение. Получение кремния полупроводниковой чистоты состоит из следующих этапов:

- превращение кремния в легколетучее соединение, которое после очистки может быть легко восстановлено;
- очистка соединения физическими и химическими методами;
- восстановление соединения с выделением чистого кремния;
- окончательная кристаллизационная очистка и выращивание монокристаллов.

Применение. Кремний является основным материалом при изготовлении транзисторов, аналоговых и цифровых интегральных микросхем (ИМС). В качестве активных элементов цифровых ИМС преимущественно используются полевые МДП-транзисторы или биполярные транзисторы.

Значительную долю полупроводниковых приборов составляют кремниевые дискретные приборы. Это выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, биполярные транзисторы, полевые транзисторы, приборы с зарядовой связью. Кремниевые транзисторы могут работать на частотах порядка 10 ГГц. На основе кремния создают лучшие стабилитроны (имеют напряжение стабилизации от 3 до 400 В) и тиристоры.

Наиболее масштабной областью применения кремниевых дискретных приборов является силовая электроника и силовая преобразовательная техника (вентили, тиристоры, мощные транзисторы). Мощные кремниевые приборы могут работать при напряжении до 10 кВ и пропускать ток до 7000 А. Эти приборы используются в системах и устройствах преобразования электрической энергии, в автомобилях, в источниках вторичного питания с бестрансформаторным входом, в роботах, сварочных аппаратах, электротранспорте, бытовой электронике и др.

Применяются также кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды. Спектр чувствительности фотодетекторов (0,3–1,1 мкм) хорошо согласуется со спектром излучения многих полупроводниковых источников света. Солнечные батареи изготавливают на основе кремниевых фотоэлементов. Принцип их действия основан на генерации неравновесных носителей заряда при поглощении фотонов и последующем их разделении внутренним полем р-п-перехода, КПД составляет 10–21%. Детекторы ядерных излучений, датчики Холла и тензодатчики (благодаря сильной зависимости удельного сопротивления от механических деформаций) производят на основе кремния. Кремниевые приборы могут работать при температурах до 180–200 °С.

Германий – атомный номер 32.

Свойства. Температура плавления 936 °С, собственное удельное сопротивление 0,47 Ом·м при температуре 20 °С, собственная концентрация носителей заряда $2,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, ширина запрещенной зоны 0,665 эВ при 300 К, 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.

Чистый германий обладает металлическим блеском, высокой твердостью и хрупкостью. Кристалл германия обладает структурой алмаза. Кристаллический германий химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании до температур свыше 650°C окисляется, образуя двуокись германия GeO_2 .

При комнатной температуре германий нерастворим в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Растворим в смеси азотной и плавиковой кислот, растворе перекиси водорода. При нагревании интенсивно взаимодействует с галогенами, серой и сернистыми соединениями.

Германий практически не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом. Жидкий германий интенсивно поглощает водород, причем водород является электрически нейтральной примесью.

Относительно невысокая температура плавления германия и малое давление насыщенного пара при этой температуре существенно упрощает технику очистки и выращивания монокристаллов германия.

Получение. Основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, германиевые концентраты, получаемые из медно-свинцово-цинковых руд.

Процесс получения германия состоит из следующих этапов:

- получение тетрахлорида германия GeCl_4 , представляющего собой жидкость с температурой кипения 83 °C;
- очистка методами экстракции и ректификации;
- гидролиз: $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$;
- восстановление GeO_2 водородом при $T = 650 \div 700$ °C.

Последняя стадия совмещается с плавлением образующегося порошка германия и направленной кристаллизацией расплава. В дальнейшем полученные слитки подвергают зонной плавке для получения особо чистого германия или используют при выращивании легированных монокристаллов.

Применение. Германий используется, в первую очередь, в диодах и транзисторах. Выпрямительные плоскостные диоды рассчитаны на прямые токи от 0,3 до 1000 А при падении напряжения не более 0,5 В. Недостатком германиевых диодов являются невысокие обратные напряжения.

Германиевые транзисторы могут быть низко- и высокочастотными, мощными и маломощными. Нанесение пленочной изоляции на SiO_2 позволяет изготавливать германиевые транзисторы по планарной технологии. Германий, легированный золотом используется в импульсных диодах. Благодаря высокой подвижности зарядов германий применяют при изготовлении датчиков Холла.

Оптические свойства германия позволяют использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз (для

инфракрасных лучей), оптических фильтров, а также счетчиков ядерных частиц. Рабочие температуры германиевых приборов находятся в диапазоне от -60°C до $+70^{\circ}\text{C}$. Невысокий верхний предел является существенным недостатком германия.

Сложные полупроводники — неорганические химические соединения, обладающие полупроводниковыми свойствами. К сложным полупроводниковым материалам относятся также аморфные и стеклообразные полупроводники.

К двойным полупроводниковым фазам относятся двойные полупроводниковые соединения и твердые растворы на их основе. Химические связи в этих фазах смешанные с преобладанием ковалентной, иногда это ковалентноионно-металлические связи, реже — ковалентно-ионные. Двойные алмазоподобные полупроводниковые фазы возникают при образовании sp^3 -гибридных химических связей и для них характерно тетраэдрическое расположение атомов в первой координационной сфере. К двойным алмазоподобным фазам относятся многие соединения классов $AIII BV$, $AII BVI$, $AIBVII$, AII_2BVI_3 , твердые растворы на основе этих соединений, а также карбид кремния, который является единственным бинарным соединением, образованным полупроводниковыми элементами IV группы. Широкое применение в полупроводниковом приборостроении имеют двойные полупроводниковые соединения $AIII BV$, $AII BVI$, $AIVBVI$