# 3 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Основной особенностью полупроводников является их способность изменять свои свойства под влиянием различных внешних факторов (температуры, освещения, воздействия электрического и магнитного полей и т. д.). К полупроводникам относится большое количество веществ, удельное сопротивление которых при нормальной температуре находится между значениями удельного сопротивления проводников и диэлектриков. В отличие от металлов полупроводники имеют отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления в широком интервале температур. Факт уменьшения удельного сопротивления при нагревании твёрдых тел впервые был установлен Фарадеем ещё в 1833 г. при исследовании свойств сернистого серебра, поэтому Фарадея можно считать первооткрывателем класса полупроводниковых материалов.

Долгое время полупроводники считали непригодными для целей электротехники, т. к. это «плохие проводники и плохая изоляция». Первые направления их применения – люминофоры газосветных ламп и катодно-лучевых трубок, селеновые фотоэлементы, купроновые (купроксные) и селеновые выпрямители, термоэлектрические генераторы, а также материалы на основе карбида кремния (силит, вилит, тирит). Здесь следует отметить опыты Олега Владимировича Лосева с кристаллами карбида кремния и созданный им в 1922 г. полупроводниковый радиоприемник «кристадин». Однако подлинным началом полупроводниковой революции в электронике следует считать середину 20 века. В 1947 г. группе учёных *Bell Telephone Laboratories* под руководством Уильяма Шокли удалось получить первую модель *транзистора* с точечными контактами – полупроводниковый усилитель (англ. *transfer resistance*).

В 1951 г. Шокли представил первый трехслойный германиевый транзистор, выполнявший те же функции, что и электронная лампа, но имевший гораздо меньшие размеры, более надёжный и экономичный (Нобелевская премия 1956 г. вместе с Джоржем Бардином и Уолтером Браттейном). В 1954 г. Гордону Тилу из *Texas Instruments* удалось изготовить транзисторы из дешевого кремния, что снизило их себестоимость и положило начало процессу микроминиатюризации полупроводниковой электроники – применению *интегральных микросхем*. Дальнейшее развитие *микроэлектроники* шло в направлении совершенствования технологий выращивания кристаллов и монокристаллических плёнок кремния. Следующий качественный скачок в разработке полупроводниковых материалов был вызван развитием *оптоэлектроники.* Здесь ключевым моментом следует считать создание в 1962 г. инжекционного арсенид-галиевого лазера. Потребности оптоэлектроники явились мощным стимулом для разработки новых светочувствительных и светоизлучающих полупроводниковых соединений, в том числе и органических.

Развитие *магнитоэлектроники* – использования магнитных явлений в электронных и оптоэлектронных устройствах – стимулировало разработку *магнитных полупроводников*. Открытие в 1988 г. эффекта гигантского магнетосопротивления GMR (Нобелевская премия 2007 г.), а также увеличение быстродействия электронных устройств за счёт применения полупроводниковых соединений привели к их дальнейшей миниатюризации и переходу от микро- к *наноэлектронике*. Самыми перспективными полупроводниковыми материалами наноэлектроники считаются открытые в 2004 г. графены – сверхтонкие углеродные плёнки. Магнитоэлектроника в условиях перехода к нанотехнологиям совершила качественный скачок и получила новое название – *спинтроника*. Материальной базой спинтроники являются химические соединения, содержащие ионы переходных и редкоземельных металлов (напомним, что за счёт незаполненных внутренних оболочек они представляют собой очень маленькие магниты, направлением намагничивания которых можно управлять).

Основными параметрами, характеризующими возможность использования полупроводниковых материалов, являются: ширина зоны запрещённых энергетических состояний (запретной зоны); подвижность носителей зарядов (электронов и дырок); концентрация примесей и значение энергии их активации.

Полупроводниковые свойства проявляют 12 химических элементов ([таблица 3.1](#Табл3_1)), находящихся в правой части Периодической таблицы Д. И. Менделеева.

*Таблица 3.1* – **Ширина запретной зоны у элементарных полупроводников**

В электрон-вольтах

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sn | Sb | Te | Ge | B | Si | As | I | P | Se | S | C |
| 0,08 | 0,12 | 0,36 | 0,665 | 1,1 | 1,12 | 1,2 | 1,25 | 1,5 | 1,8 | 2,5 | 5,6 |

Число полупроводниковых соединений очень велико и непрерывно возрастает. По химическому составу среди них различают неорганические и органические (отметим, что и те и другие могут быть магнитными), а по структуре – моно- и поликристаллические, аморфные (в том числе и стекловидные), а также полимерные и композиционные.

*Монокристаллы* отличаются более совершенным строением, они наиболее глубоко изучены, физические явления в них лучше поддаются расчётам, и они обеспечивают большую надёжность и идентичность параметров полупроводниковых приборов.

*Поликристаллические* полупроводники могут быть использованы в виде порошков и твёрдых материалов, в том числе и текстурованных. В ряде случаев они имеют преимущества по сравнению с монокристаллическими.

*Аморфные* полупроводниковые материалы характеризуются наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего порядка. Для *стеклообразных* полупроводниковых материалов характерно наличие полярных группировок ионов, структуру этих материалов можно изменять с целью записи и обработки информации. Гибкость *органических полимерных* полупроводников позволяет изготавливать электронные устройства в виде гибких плёнок, лент и волокон. *Композиции* полупроводников различной структуры, а также полупроводников с проводниками или диэлектриками позволяют добиться особых эффектов, недостижимых в условиях однородного материала.

## 3.1 Свойства и применение собственных полупроводников

Свойства полупроводников очень сильно зависят от содержания примесей, присутствующих в кристалле, а также дефектов кристаллической структуры. *Собственным* называют настолько чистый и правильный по структуре полупроводник, что влиянием примесей и дефектов можно пренебречь. Рассмотрим процессы, происходящие в собственном полупроводнике на примере кремния. Являясь элементом 14-й группы системы Менделеева, кремний кристаллизуется в структуре алмаза, при этом каждый атом находится в центре тетраэдра в окружении четырёх ближайших соседей, с которыми взаимодействует силами ковалентных связей.

Все валентные электроны кремния задействованы в ковалентных связях, и свободные носители электрических зарядов отсутствуют. Однако при получении кванта энергии валентный электрон может перейти в зону проводимости, каждый такой переход приводит к образованию дырки в валентной зоне. Электрон и оставленная им дырка остаются связанными силами электростатического притяжения, такую связку называют *экситоном*. Расстояние между электроном и дыркой в экситоне может достигать десятков межатомных расстояний. Экситон может блуждать по кристаллу, передаваясь от одного атома к другому, т. к. он представляет собой в целом нейтральное сочетание электрона с дыркой, то движение экситонов по кристаллической решётке не создаёт электрического тока.

Энергию связи электрона с дыркой оценивают в пределах нескольких миллиэлектронвольт. Под воздействием внешнего электрического поля экситон разрывается и окончательно освободившиеся электроны движутся к положительному электроду – это называют *электронной* электропроводностью полупроводника. Благодаря дыркам электроны валентной зоны также принимают участие в процессе электропроводности, они поэтапно передаются соседним атомам, заполняя образующиеся дырки. В результате дырка постепенно передвигается к отрицательному электроду – это называют *дырочной электропроводностью полупроводника*.

Для характеристики прохождения тока по материалу используют понятие *подвижность носителей заряда*, которую определяют как отношение установившейся средней скорости движения к напряжённости электрического поля. В полупроводниках различают подвижность электронов и подвижность дырок. Интересно, что подвижность электронов в полупроводнике может быть в сотни и тысячи раз больше, чем в металле; высокое сопротивление полупроводников обусловлено малой концентрацией этих носителей заряда. Однако, инжектируя («впрыскивая») электроны в полупроводник, удаётся резко снизить его сопротивление и добиться больших значений плотности тока, сравнимых с плотностью токов в металлах.

Нагрев собственного полупроводника увеличивает электропроводность. При низких температурах валентная зона собственного полупроводника полностью заполнена электронами, а зона проводимости абсолютно свободна, полупроводник ведёт себя подобно идеальному диэлектрику. С повышением температуры у узкозонных полупроводников раньше, а у широкозонных – позже, начинается процесс генерации носителей заряда, который заключается в переходе некоторых электронов в зону проводимости и образовании дырок. Одновременно с генерацией непрерывно идет обратный процесс – рекомбинация носителей заряда – путём возвращения электронов в валентную зону и заполнения дырок. Чем выше температура, тем выше скорость обоих процессов как генерации, так и рекомбинации, но количество не успевших рекомбинировать носителей заряда возрастает. Поэтому с увеличением температуры возрастают как электронная, так и дырочная проводимость.

*Контактная ЭДС и термоЭДС* в месте контакта двух полупроводников или полупроводника с металлом возникает по тем же причинам, что и в контакте двух проводников (см. [подразд. 2.10](#Подр2_10)) – это стремление электрона занять минимально возможный энергетический уровень. Однако значение контактной ЭДС и термоЭДС в полупроводниковых контактах намного больше, чем в чисто металлических. Это позволяет использовать их в качестве эффективных преобразователей тепловой энергии в электрическую. Термобатареи составляют из множества последовательно включённых термоэлементов, каждый из которых представляет собой контакт положительной и отрицательной ветвей, изготовленных из полупроводников с разным типом электропроводности. Для получения электроэнергии горячие и холодные контакты должны чередоваться. Основной материал для положительных ветвей термоэлементов – тройной сплав Bi–Sb–Zn, а для отрицательных – твёрдые растворы халькогенидов свинца (см. [подразд. 3.9](#_Применение_халькогенидов_и)).

*Воздействие на полупроводник света*и других электромагнитных излучений проявляется в увеличении электропроводности. Некоторые кванты электромагнитного излучения, падающего на полупроводник, отражаются от его поверхности (у большинства полупроводников коэффициент отражения находится в пределах 25–36 %), однако большая часть проникает вглубь и отдаёт энергию материалу. В инфракрасной области спектра энергия квантов мала, и они попросту нагревают материал. Если полупроводник не чистый, то атомы примеси создают внутри запретной зоны отдельные разрешённые уровни. Поглощение кванта соответствующей энергии приводит к ионизации этих примесей с образованием либо свободных электронов, либо дырок. В чистом полупроводнике поглощение кванта приводит к образованию пары электрон-дырка если его энергия превышает ширину запретной зоны. В обоих случаях увеличение освещённости приводит к увеличению электропроводности, что называют*фотопроводимостью*или*фоторезистивным эффектом*.

Фотопроводимость носит временный характер; после прекращения облучения электропроводность более или менее быстро возвращается к тому значению, которое она имела до облучения. У одних полупроводников фотопроводимость исчезает за микросекунды, у других длится в течение минут и даже часов, чем больше фоточувствительность, тем больше инерция, и, наоборот, с уменьшением чувствительности возрастает быстродействие. Фотопроводимость монотонно возрастает с увеличением интенсивности облучения. Она возрастает и при увеличении частоты излучения, т. е. энергии поглощаемых квантов, но эта зависимость сложнее. В спектральной характеристике фотопроводимости есть максимумы проявления фотоэффекта, соответствующие поглощению квантов, энергия которых равна энергии активации примесей, а также ширине запретной зоны.

Особо высокой светочувствительностью отличается селен Se, электропроводность которого при освещении возрастает примерно в 1000 раз. Селен является характерным примером собственного полупроводника. Селеновые фотоэлементы превращают энергию света в электрическую и могут применяться без дополнительных источников питания, например в фотоэкспонометрах. Их используют как датчики светового потока в системах автоматического включения уличного освещения, при воспроизведении звука со звуковой дорожки кинофильма, при восприятии изображения в телевизионных камерах, в фототелеграфе. Амфотерный селен входит в состав светочувствительных слоёв аппаратов для ксерокопирования. Контакт селена с металлом используется в селеновых выпрямителях.

Для изготовления фоторезисторов используют сульфид (CdS) и селенид (CdSe) кадмия, чувствительные к видимому излучению, сульфид свинца (PbS), а также арсенид (InAs) и антимонид (InSb) индия, чувствительные к инфракрасному излучению.

*Люминесценцией* называют свечение без нагрева, т. е. холодное свечение. Если такое свечение длится недолго, его называют *флуоресценцией*, длительное свечение называют *фосфоресценцией*. Причина люминесценции – возвращение электрона на более низкий энергетический уровень через некоторое время после его возбуждения. Вещества, способные люминесцировать, называются люминофорами – это полупроводники с широкой запретной зоной.

В зависимости от вида возбуждения люминофора различают фотолюминесценцию (возбуждение светом), катодолюминесценцию (возбуждение электронным лучом) и электролюминесценцию (свечение под действием электрического поля).

Люминесцентные свойства твёрдых тел во многом определяются концентрацией примесей и дефектов структуры. Примесные атомы, образующие локальные уровни в запретной зоне полупроводника и ответственные за свечение материала, называют активаторами люминесценции; тип активатора определяет цвет излучения.

В газосветных лампах ультрафиолетовое излучение электрического разряда, происходящего в ионизированных парах ртути, с помощью люминофора преобразуется в видимый свет (фотолюминесценция). Спектральный состав света лампы можно изменять подбором люминофора, покрывающего изнутри её стенки. В электронно-лучевых трубках осциллографов, телевизионных кинескопах и электронных микроскопах используется свечение люминофоров при бомбардировке их потоком электронов (катодолюминесценция). Однако наибольший практический интерес вызывает явление свечения под действием электрического напряжения (электролюминесценция), что в немалой степени обусловлено быстрым развитием оптоэлектроники. Различают два основных вида электролюминесценции: инжекционную и предпробойную.

*Инжекционная* электролюминесценция была открыта О.В. Лосевым в 1923 г. при изучении кристаллических детекторов на основе карбида кремния. Она наблюдается при включении *p-n*-перехода в прямом направлении (см. [подразд. 3.2](#_Примесные_полупроводники_и) и [рисунок 3.9](file:///H:\Электротехнические%20материалы%20и%20технология%20электромонтажных%20работ\Часть%201%20ПР%20и%20ПП%20мат-лы.docx#Рис3_9)) и лежит в основе принципа действия светодиодов и полупроводниковых лазеров.

*Предпробойная* электролюминесценция наблюдается в порошкообразных люминофорах, введённых в диэлектрик и помещённых между обкладками конденсатора, на которые подано переменное или постоянное напряжение. Под действием сильного электрического поля в диэлектрике создаются условия для ударной ионизации, образующиеся при этом свободные электроны тут же отдают свою энергию атомам полупроводникового люминофора, поэтому развития пробоя не происходит. Через короткий промежуток времени атом люминофора излучает квант определённого цвета. Конструкция *электролюминесцентного конденсатора* показана на рисунке 3.1.

Для использования явления электролюминесценции специально приготовленный порошок электролюминофора со связкой 2 наносят на стекло 4 с прозрачным проводящим покрытием 3 или напыляют электролюминофор на это стекло в вакууме. На поверхность активного слоя наращивают металлический электрод 1. Свечение электролюминофора наблюдают через стекло, прикладывая постоянное или переменное напряжение между металлическим электродом и проводящим прозрачным покрытием. Яркость свечения возрастает с увеличением напряжения и частоты тока. Порошковые покрытия для получения достаточной яркости свечения требуют напряжения в несколько десятков или сотен вольт при частотах 400–600 Гц; тонкие плёнки могут светиться при напряжениях от 25 до 35 В постоянного тока. Нанося слой электролюминофора через трафареты, можно получить светящиеся цифры, буквы и схемы и т. п.

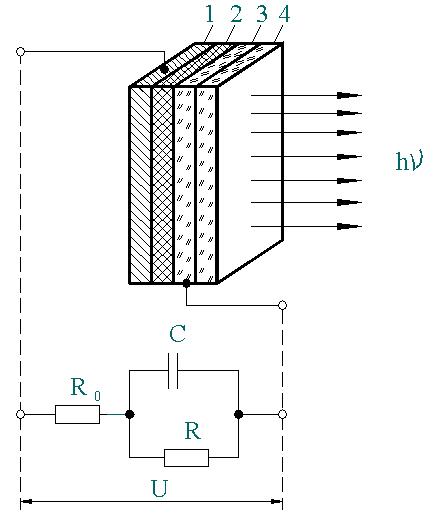


Рисунок 3.1 – Конструкция электро-люминесцентного конденсатора

*h*ν

*R*

*U*

*C*

*R*0

*Гальваномагнитные эффекты*возникаютв полупроводнике при одновременном воздействии на него электрического и магнитного полей. На электрон, движущийся в магнитном поле, действует сила Лоренца, которая направлена поперёк движения. На рисунке 3.2 ток направлен к нам, а электроны движутся от нас. Магнитная индукция сбивает их к левой грани полупроводниковой пластины; при этом возрастает сопротивление протеканию электрического тока – это называют *магниторезистивным* эффектом. По той же причине на боковых гранях пластины появляется разность потенциалов – это называют *эффектом Холла*. Значение поперечной ЭДС Холла пропорционально как силе тока, так и значению индукции магнитного поля. На основе эффекта Холла изготавливают полупроводниковые измерители магнитной индукции и тока, анализаторы спектра, фазочувствительные детекторы, модуляторы и т. п.



*В сильных электрических полях* облегчается активация примесей, увеличивается количество носителей заряда, что приводит к *отступлению от закона Ома* – нарушается пропорциональность между плотностью тока в полупроводнике и напряжённостью внешнего электрического поля. В очень сильных полях возможен переброс электронов из валентной зоны в зону проводимости. При этом, благодаря своим волновым свойствам электроны способны преодолевать высокие, но тонкие потенциальные барьеры, т. е. проникать сквозь тонкие изоляционные плёнки, что называют *туннельным эффектом***.**

Туннельный эффект используют в разрядниках для защиты от перенапряжений, а также для создания полупроводниковых элементов с ярко выраженной нелинейной зависимостью тока от напряжения – варисторов и туннельных диодов.

К эффектам сильного поля относится также *эффект Ганна*, открытый в 1963 г. Сущность его заключается в появлении высокочастотных колебаний электрического тока при воздействии на полупроводник постоянного электрического поля высокой напряжённости (рисунок 3.3). За счёт неравномерности структуры полупроводника вблизи катода создаются условия для ударной ионизации и зарождается область повышенной концентрации электронов, называемая электрическим доменом, которая затем прорастает к аноду. При этом вблизи катода напряжённость уменьшается и происходит рекомбинация, что приводит к отрыву домена от катода. Домен движется к аноду и, достигнув его, разряжается; возникает импульс тока. После этого создаются условия для зарождения следующего домена и продвижения его к аноду, таким образом возникает непрерывная последовательность импульсов. Впервые эффект Ганна наблюдался на образцах из арсенида галлия GaAs и фосфида индия InP с электропроводностью *n*-типа. Пороговая напряжённость поля для GaAs составляет 0,3 МВ/м, а для InP – около 0,6 МВ/м. На основе эффекта Ганна разработаны приборы, генерирующие электромагнитные колебания в диапазоне частот до сотен гигагерц. Например, при толщине кристаллов арсенида галлия около 100 мкм и напряжении несколько десятков вольт, частота генерации составляет примерно 1 ГГц.

Рисунок 3.3 – Эффект Ганна

Катод

Домен

Анод

Кристалл полупроводника

## 3.2 Примесные полупроводники и применение p-n-перехода

*Примесный* – это такой полупроводник, электрофизические свойства которого в основном определяются примесями. Примеси вводят в строго дозированных количествах; они создают дополнительные уровни в запретной зоне. При малой концентрации примесей расстояние между примесными атомами велико, их электронные оболочки не взаимодействуют друг с другом, вследствие этого примесные энергетические уровни являются дискретными, т. е. не расщепляются в зону.

На рисунке 3.4 показана энергетическая диаграмма примесного полупроводника *p*-типа. Здесь примесь создаёт разрешённые уровни, обозначенные точками вблизи от верхнего края («потолка») валентной зоны, такую примесь называют акцепторной.



Акцепторные свойства в четырёхвалентных кремнии и германии проявляют трёхвалентные элементы – алюминий, бор, галлий, индий. Для установления химических связей с четырьмя соседними атомами у трёхвалентного атома акцептора не хватает одного электрона, вследствие чего одна ковалентная связь оказывается невыполненной. Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону валентной зоны, чтобы перевести его на акцепторный уровень, называют энергией ионизации акцептора или энергией активации акцепторной примеси. Она составляет сотые доли электрон-вольта (таблица 3.2).

*Таблица 3.2* **– Энергия активации донорных и акцепторных примесей**

**в германии и кремнии**

В электрон-вольтах

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Элемент примеси | Тип примеси | Энергия активации примеси | |
| в германии | в кремнии |
| Бор | Акцепторная | 0,0104 | 0,045 |
| Алюминий | 0,0102 | 0,057 |
| Галлий | 0,0108 | 0,065 |
| Индий | 0,0112 | 0,072 |
| Фосфор | Донорная | 0,0120 | 0,044 |
| Мышьяк | 0,0127 | 0,049 |
| Сурьма | 0,0096 | 0,039 |

Если акцептор имеет достаточно энергии, он может захватить недостающий электрон у одного из соседних атомов кремния и превратиться в отрицательно заряженный ион, обозначенный на [рисунке 3.4](#Рис3_4) значком «**–**». Энергия захваченного электрона при этом возрастает, и на диаграмме он поднимается вверх, занимая разрешённый энергетический уровень в атоме акцептора. В том месте, откуда ушёл электрон, остаётся избыточный положительный заряд, называемый дыркой; обозначена значком , т. к. может перемещаться. Дырка притянута к иону электростатической силой Кулона и блуждает вокруг него, переходя от одного соседнего атома к другому. Если к полупроводнику приложить напряжение, то дырка оторвётся от иона и будет постепенно перемещаться к отрицательному электроду, обеспечивая дырочную электропроводность. Условно считают, что в полупроводнике *p*-типа заряд переносят положительные дырки (лат. *positivus* – положительный).



На рисунке 3.5 показана энергетическая диаграмма примесного полупроводника *n*-типа. Здесь примесь создаёт разрешённые уровни вблизи нижнего края зоны проводимости, такие примеси называют донорами. Типичными донорами в кремнии и германии являются мышьяк, фосфор и сурьма. Они имеют пять электронов на внешнем уровне. Встраиваясь в узел решётки, атом донора использует четыре электрона для образования связей с ближайшими соседями, а пятый электрон оказывается лишним, т. е. не участвует в создании ковалентных связей. Из-за большой диэлектрической проницаемости среды (для германия ε = 16, кремния ε = 12) кулоновское притяжение этого лишнего электрона ядром в значительной мере ослаблено (соответственно в 256 и 144 раз). Радиус электронной орбиты оказывается большим, она охватывает несколько межатомных расстояний, достаточно небольшого теплового возбуждения, чтобы оторвать избыточный электрон от атома примеси. При этом электрон на диаграмме ([рисунок 3.5](#Рис3_5)) поднимается в свободную зону, а донор превращается в положительно заряженный ион, обозначенный как «+». Минимальную энергию, которую необходимо сообщить электрону для перевода его с уровня донора в зону проводимости, называют энергией ионизации донора или энергией активации донорной примеси. Значение энергии активации донорных примесей в германии и кремнии приведено в [таблице 3.2.](#Табл3_2) Электрон притянут к иону донора электростатической силой Кулона, но под действием приложенного напряжения легко отрывается и перемещается к положительному электроду, обеспечивая электронную электропроводность полупроводника *n*-типа (лат. *negativus* – отрицательный).

*Электропроводность* примесного полупроводника определяется концентрацией и подвижностью носителей зарядов и сложным образом зависит от температуры. Рассмотрим график этой зависимости, изображённый на рисунке 3.6 в несколько необычной системе координат: по вертикали в логарифмическом масштабе отложена удельная объёмная проводимость, а по горизонтали – величина, обратная температуре; нагреву соответствует движение справа налево. Наклонные участки с правой стороны графиков соответствуют процессу активации примесей, по мере увеличения температуры растёт число носителей заряда, вовлечённых в процесс электропроводности, а значит и проводимость. Однако, когда все примеси ионизируются, этот рост заканчивается и, при дальнейшем увеличении температуры, наблюдается спад электропроводности, вызванный уменьшением подвижности носителей зарядов. Этот спад обусловлен усилением тепловых колебаний атомов кристаллической решётки полупроводника и торможения движущихся электронов этими атомами. При дальнейшем нагреве в левой части графиков начинается ионизация собственных атомов полупроводника, и электропроводность резко возрастает.

*ln*γ

←Возрастание температуры 1/*Т*

↑

проводимость

Высокая концентрация примесей

Низкая концентрация

примесей

Рисунок 3.6 – Зависимость

электропроводности примесного полупроводника от температуры

Работа большинства усилительных и переключающих полупроводниковых приборов происходит в режиме использования примесной электропроводности. В тот момент, когда в результате повышения температуры возникает собственная электропроводность, их работа нарушается. Это ограничивает температурный диапазон применения полупроводниковых приборов.

Рассмотрим процессы, происходящие на границе двух участков полупроводника с различным типом электропроводности, называемой ***p-n*-переходом.** Здесь пятые электроны доноров покидают их оболочки и дополняют оболочки близко расположенных трёхвалентных акцепторов, комплектуя четвёртую ковалентную связь. При этом доноры превращаются в положительные, а акцепторы – в отрицательные ионы; возникает область объёмного заряда ООЗ (рисунок 3.7). Толщина ООЗ может быть от единиц до десятков межатомных расстояний, чем больше легирующих примесей, тем она тоньше.

Внутри ООЗ находятся положительные ионы доноров и отрицательные ионы акцепторов, а подвижных носителей зарядов нет; её можно рассматривать как заряженный конденсатор. Описанная картина характерна для низких температур, когда примеси не активированы. При нагреве полупроводника ионизация акцепторов и доноров происходит не только на *p-n*-переходе, но и во всём объёме полупроводника; в валентной зоне *p*-участкапоявляются дырки, а в свободной зоне *n*-участка – электроны.



Соединим *p*- и *n*-участки резистором, как показано на рисунке 3.8, и осветим. При достаточной энергии квантов света *h*ν возникнет движение электронов, при котором световая энергия квантов преобразуется в электрическую, это используют в элементах солнечных батарей. Подвижные заряды (электроны и дырки) на [рисунке 3.8](#Рис3_8) показаны в кружках, движение электронов по полупроводнику происходит слева направо, а поэтапное перемещение дырок – справа налево. Направление тока показано пунктирной линией, неподвижные заряды (положительные и отрицательные ионы) показаны без кружков. Аналогичные процессы происходят в контактах термоэлементов при их нагревании; разница – в ширине запретной зоны, которую должен преодолеть электрон. Заметим, что при таком направлении движения электронов через *p-n*-переход происходит поглощение тепла (охлаждение); это явление используют в холодильниках и термостатах.



При подаче на *p-n*-переход внешнего напряжения прямой полярности область объёмного заряда становится тоньше, а затем исчезает, и *p-n*-переход проводит электрический ток – это показано на [рисунке 3.9](#Рис3_9) в виде движения электронов справа налево. Большая часть прямого напряжения, прикладываемого к *p-n*-переходу, затрачивается на то, чтобы поднять энергию электрона до уровня зоны проводимости, и совсем немного – на продвижение электрона по *n*-участку и дырок по *p-*участку. Суммарное напряжение на открытом *p-n*-переходе в основном определяется шириной запретной зоны полупроводника и слабо зависит от тока.

У широкозонных полупроводников при «падении» электрона из зоны проводимости в валентную излучается квант света, величина которого соответствует ширине запретной зоны: это используют в светодиодах и полупроводниковых лазерах. От ширины запретной зоны зависит цвет свечения.



В сильно легированных полупроводниках ООЗ тонкая; подвижный электрон как волна может проскочить в зону проводимости *p-*участка даже при очень малых значениях прямого напряжения; это используют в туннельных диодах.

При подаче на *p-n*-переход внешнего напряжения обратной полярности область объёмного заряда разрастается, и её границы раздвигаются (рисунок 3.10). Большой наклон картинки связан с большой величиной обратного напряжения.



Однако увеличение объёмного электрического заряда происходит непропорционально росту напряжения, а ёмкость *p*-*n*-перехода уменьшается; это используют в варикапах.

Изоляционные свойства закрытого *p-n*-перехода сохраняются до пробоя, который может быть туннельным, лавинным и тепловым. При лавинном пробое напряжение на *p-n*-переходе почти не зависит от тока; это используют в стабилитронах, используемых в параметрических стабилизаторах напряжения. При тепловом пробое полупроводник выходит из строя

## 3.3 Получение и применение германия

При составлении периодической таблицы элементов Д.И. Менделеев предсказал основные свойства германия, назвав его экасилицием. Вскоре немецкий химик Клеменс Винклер обнаружил в минеральном сырье новый элемент, который назвал германием.

Германий относится к числу очень рассеянных элементов, т. е. часто встречается в природе, но присутствует в различных минералах в очень небольших количествах. В настоящее время основными источниками промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, коксования углей, а также германиевые концентраты, получаемые из медно-свинцовых руд. Из исходного сырья получают тетрахлорид германия, который переводят в диоксид, а затем восстанавливают в водородной печи при температуре 650–700 °С до состояния металлического порошка и сплавляют в слитки. Возможно получение порошка германия и путём непосредственного разложения тетрахлорида.

С целью получения германия, пригодного для полупроводникового приборостроения, его очищают от загрязнений методом *зонной плавки*, который изображён в схематическом виде на рисунке 3.11.

Процесс зонной плавки германия проводится в атмосфере водорода или инертных газов, или их смеси. В кварцевую трубу 1, расположенную внутри индуктора 2, помещают подвергаемый очистке слиток 3 в графитовой лодочке 4. По индуктору протекает высокочастотный ток, который нагревает и расплавляет зону 5шириной 40–50 мм. С помощью подвижной каретки **6**расплавленную зонумедленно (со скоростью 50–100 мкм/с) перемещают вдоль образца. В ходе зонной плавки все примеси захватываются жидкой фазой и вместе с ней уносятся в хвостовую часть слитка, которая обрезается по окончании процесса очистки. Выкристаллизовывается чистый металл. Длина слитка может превышать 1 м. Требуемая степень чистоты достигается после 5–8 последовательных проходов расплавленной зоны в одном направлении; качество контролируют путём измерения удельного электрического сопротивления материала. Для ускорения процесса очистки по длине слитка создают не одну, а несколько расплавленных зон. В этом случае один проход нагревателя эквивалентен сразу нескольким циклам очистки.

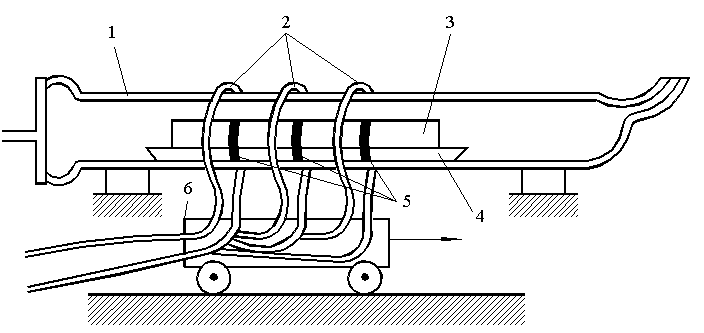


Рисунок 3.11 – Процесс очистки слитка германия методом зонной плавки

Газ

Газ

Ток

50–100 мкм*/*с

Наиболее совершенные монокристаллы германия вытягивают из расплава по *методу Чохральского*, который схематически изображён на рисунке 3.12. В расплав чистого германия с помощью штока вводят монокристаллическую затравку и ждут, пока она не оплавится с поверхности, затем, непрерывно вращая, шток начинают поднимать. За затравкой тянется жидкий столбик расплава, удерживаемый поверхностным натяжением, остывая он кристаллизуется, копируя решётку затравки. Скорость вытягивания может изменяться в пределах от 10**–**5 до 10**–**4 м/с, диаметр вытягиваемого слитка до 100 мм, его можно по желанию изменять, несколько понижая или повышая температуру расплава за счёт регулировки тока в витках индукционного или нихромового нагревателя. Процесс вытягивания монокристаллов сопровождается их одновременным легированием. Легирующие примеси в строго контролируемых количествах вводятся непосредственно в расплав через специальную трубку.



На основе германия изготавливают приборы самого различного назначения, в первую очередь диоды и транзисторы. Достоинством германиевых диодов является малое значение потери напряжения при протекании тока в прямом направлении, а недостатком – невысокие допустимые обратные напряжения. Германий используют для создания туннельных диодов и варикапов, высокочастотных, импульсных и СВЧ-диодов. В импульсных диодах для достижения высокой скорости переключения германий легируют золотом.

Благодаря относительно высокой подвижности носителей заряда германий применяют для изготовления датчиков Холла и других магниточувствительных приборов. В нормальных условиях чистый германий прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,8 мкм, что позволяет использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз с большой светосилой (для инфракрасных лучей), оптических фильтров, модуляторов света и коротких радиоволн, а также счётчиков ядерных частиц.

Рабочий диапазон температур германиевых приборов – от минус 60 до плюс 70 °С.*Невысокий верхний предел рабочей температуры является основным недостатком изделий из германия.*

## 3.4 Получение и применение кремния

Кремний является одним из самых распространённых элементов, в земной коре его содержится 29,5 % (по массе). Наиболее распространённым соединением этого элемента является диоксид кремния SiO2 в виде минерала кварца и кварцевого песка. Впервые кремний был получен ещё в 1811 г., однако как материал полупроводниковой электроники стал широко применяться после разработки эффективных методов его очистки. По сравнению с германием у кремния меньше размеры атомов и период кристаллической решётки, что обусловливает более сильную ковалентную химическую связь и, как следствие этого, большие ширину запретной зоны, удельное электрическое сопротивление и допустимую рабочую температуру.

Технический кремний, содержащий около 1 % примесей, получают при восстановлении его из оксидов с углеродом в электрических печах. Технология получения и применения кремния полупроводниковой чистоты включает в себя следующие операции: 1) превращение технического кремния в легколетучую жидкость – трихлорсилан SiHCl3; 2) очистка трихлорсилана физическими и химическими методами; 3) термическое разложение с выделением чистого кремния; 4) кристаллизационная очистка с применением зонной плавки; 5) выращивание монокристаллов вытягиванием из расплава; 6) эпитаксия.

При зонной плавке кремния, из-за высокой температуры, графитовые лодочки применять нельзя, поэтому слиток располагают вертикально, а расплавленный кремний удерживается силами поверхностного натяжения. Методом вытягивания из расплава выращивают монокристаллы кремния диаметром до 150 мм и длиной до метра с нужным типом проводимости и широким диапазоном значений удельного сопротивления, однако, из-за высокой температуры, эти монокристаллы загрязнены кислородом из тигля.

*Эпитаксия кремния.* При изготовлении кремниевых приборов и интегральных микросхем важную роль играют технологии эпитаксиального осаждения тонких слоёв.

Термин «эпитаксия» означает ориентированное наращивание кристаллической плёнки одного вещества на поверхности другого кристалла, служащего подложкой. Наиболее распространённый вариант промышленной технологии получения кремниевых эпитаксиальных слоёв основан на процессе водородного восстановления тетрахлорида кремния в соответствии с реакцией, изображённой на рисунке 3.13,

SiCl4(газ) + 2H2(газ) ↔ Si(твёрдый) + 4HCl(газ).



Реакция протекает в кварцевых реакторах 1 при температурах порядка 1200 °С; подложками служат монокристаллические пластины кремния 2, расположенные на графитовой подставке 3; для нагрева используют высокочастотный индуктор 4. Подложки вырезают из слитков и предварительно подвергают механической и химической полировке.

В ряде случаев при изготовлении интегральных микросхем эпитаксиальные слои кремния осаждают на диэлектрические подложки. В качестве материала таких подложек используют различные монокристаллы: сапфир (Аl2О3), шпинель (MgO·Al2O3), берилл (Аl2Ве3[Si6O18]), кварц (SiO2) и др. Ориентированное выращивание монокристаллических плёнок кремния на диэлектрических подложках открывает возможности создания интегральных микросхем с практически идеальной изоляцией элементов.

Изоляционные *оксидные плёнки* из SiO2 получают методом термического окисления чистым кислородом или парами воды при температуре 1000–1300 °С. Они имеют стеклообразную структуру и по свойствам близки к расплавленному кварцу.

Кремний является основным материалом при изготовлении интегральных микросхем, а также дискретных полупроводниковых приборов. Из кремния изготавливают выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, стабилитроны, тиристоры, низкочастотные и высокочастотные, мощные и маломощные биполярные транзисторы, полевые транзисторы и приборы с зарядовой связью; рабочие частоты кремниевых приборов достигают 10 ГГц.

Кремниевые выпрямительные диоды и тиристоры могут выдерживать обратные напряжения до нескольких киловольт и пропускать ток в прямом направлении до нескольких килоампер. Кремниевые стабилитроны, в зависимости от степени легирования материала, имеют напряжение стабилизации от 3 до 400 В.

Чистый кремний прозрачен для электромагнитного излучения с длиной волны более 1,1 мкм. Кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды, отличаются высоким быстродействием. Спектр фоточувствительности кремниевых фотодетекторов лежит в пределах 0,3–1,1 мкм и хорошо согласуется со спектром излучения лазеров. Кремниевые фотоэлементы, под названием солнечных батарей, применяют для получения электрической энергии, их коэффициент полезного действия доходит до 10–12 %. Кремний применяют для изготовления тензодатчиков, в которых используется сильная зависимость удельного электрического сопротивления кремния от механических напряжений.

При изготовлении больших интегральных микросхем используют *поликристаллический кремний,* который может выполнять функции резистора, проводникового соединения, а также контактного соединения с различными областями кристаллов. Осаждение плотного мелкозернистого слоя поликристаллического кремния проводят по способу термического разложения силана SiH4  при температуре 700–1000 °С. Для получения высокой электропроводности поликристаллический кремний легируют.

*Аморфный кремний* выступил в качестве более дешёвой альтернативы монокристаллическому, например, при изготовлении на его основе солнечных элементов. Аморфные пленки Si по своим свойствам не представляют практического интереса, однако при добавке водорода получают гидрированный кремний Si:H. Его можно легировать традиционными донорными (фосфор P, мышьяк As) и акцепторными (бор В) примесями, придавая ему электронный или дырочный тип проводимости, создавать в нем *p-n*-переходы.

Оптическое поглощение аморфного кремния в 20 раз выше, чем кристаллического. Поэтому для существенного поглощения видимого света достаточно пленки Si:Н толщиной 0,5–1 мкм вместо дорогостоящих кремниевых 300-мкм подложек. По сравнению с поликристаллическими кремниевыми элементами изделия на основе Si:Н производят при более низких температурах (300 °С).

На основе гидрированного кремния синтезирован ряд аморфных полупроводников, обладающих интересными электрическими и оптическими свойствами: Si1*-x*C*x*:H, Si1*-x*Ge*x*:H, Si1*-x*N*x*:H, Si1*-x*Sn*x*:H. Гидрированный кремний является прекрасным материалом для создания светочувствительных элементов в ксерографии, датчиков первичного изображения (сенсоров), мишеней видиконов для передающих телевизионных трубок. Оптические датчики из гидрированного аморфного кремния используются для записи в памяти видеоинформации, для целей дефектоскопии в металлургической и текстильной промышленности, в устройствах автоматической экспозиции и регулирования яркости.

Температурный диапазон кремниевых приборов – до 180 °С.

## 3.5 Получение и применение графенов

В 2004 г. Константин Новосёлов и Андре Гейм представили своё совместное изобретение – графены, которые сразу же стали самым перспективным материалом наноэлектроники (Нобелевская премия 2010 г.). Графены представляют собой плоские кристаллические плёнки углерода толщиной от одного до нескольких атомов и признаны самым прочным материалом на Земле. Для получения графеновых плёнок применяют два основных способа:

1 Слой карбида кремния нагревают в вакууме, кремний испаряется, остаётся углеродная плёнка; лишние слои удаляют травлением.

2 Графит пропитывают веществом, которое способно резко увеличивать свой объём, как бы «взрываться» при ударе, нагреве либо под действием ультразвука. При «взрыве» кусок графита как бы «распушается», превращаясь в легчайший чёрный пух, при этом образуются однослойные плёнки, которые, однако, способны сворачиваться в нанотрубки; свободные радикалы соединяются с кислородом, образуя оксид графена. Раствор оксида графена пропускают через целлюлозную мембрану до достижения нужной толщины слоя, затем прижимают мембрану к какой-либо основе и растворяют целлюлозу ацетоном. Восстанавливают графен парами гидразина с последующим отжигом в инертной атмосфере при 200 °С.

Однослойный графен является проводником, а двуслойный – полупроводником; из всех известных материалов в нём самая высокая подвижность электронов. Двуслойный графен обладает уникальным свойством – ширина его запретной зоны может изменяться в широком диапазоне от 0 до 1 эВ и выше под действием напряжённости внешнего электрического поля менее 1 В/нм.

Уникальные оптические, электрические и механические свойства графенов можно использовать в самых разных приложениях наноэлектроники, от сверхминиатюрных транзисторов и сверхёмкой памяти до суперчувствительных химических датчиков и эффективных солнечных батарей.