

**Содержательный
модуль 4**



"Электротехнические материалы"

Лекция 10

**Полупроводниковые
материалы. Методы
получения и легирования.
Методы получения p-n-
переходов**

Lec_10_el_mat_1MM_LNA_09-04-2015

Доцент Лалазарова Н.А.

Содержание



10.1. Методы получения сверхчистых полупроводниковых материалов. Химические методы



10.2. Кристаллофизические методы



10.3. Методы легирования полупроводниковых материалов



10.4. Методы получения р-n – переход



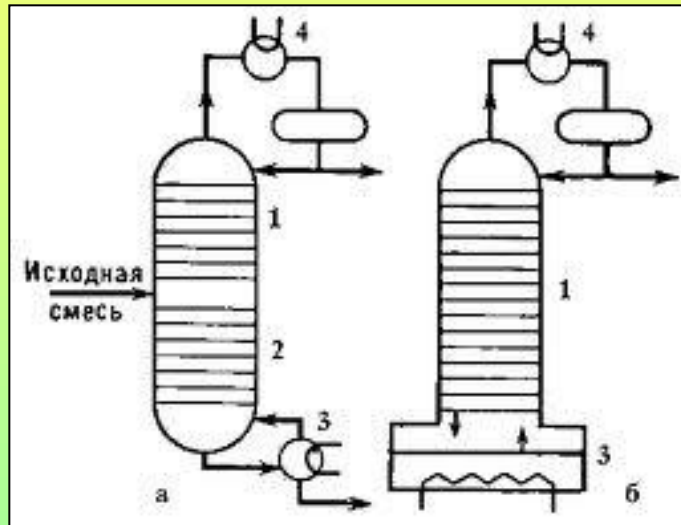
Задания для самостоятельной работы



10.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХЧИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Химические методы обеспечивают высокую степень очистки полупроводниковых материалов.

Дистилляция (испарение жидкой фазы) удаляет легкоиспаряющиеся примеси.



Ректификация (многократное испарение и конденсация) – примеси, имеющие невысокие температуры плавления, испарения и большой интервал жидкого состояния.

Сублимацией (испарением твёрдой фазы) очищают от механических примесей и газов и получают монокристалл, применяя ампулу с концом конической формы.



Контрольные вопросы

1. Какие методы получения сверхчистых полупроводниковых материалов относятся к химическим?

2. В чём суть дистилляции?

3. В чём суть ректификации?



10.2. КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

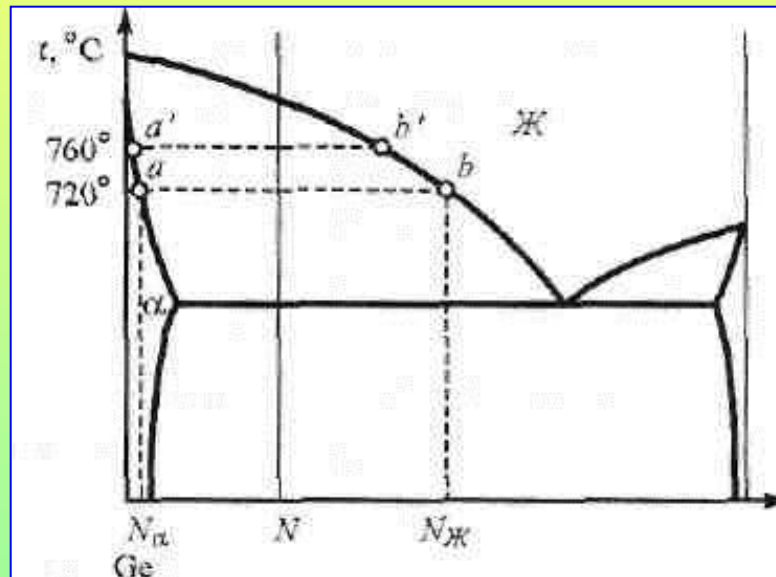
Кристаллофизические методы очистки основаны на различной растворимости примесей в твёрдой и жидкой фазах. В процессе кристаллизации в твёрдой фазе примесей гораздо меньше, чем в жидкой фазе. Распределение примеси между фазами характеризуется коэффициентом распределения K .

Коэффициент распределения K :

$$K = N_{\alpha} / N_{\text{ж}}$$

где N_{α} - количество примесей в твёрдой фазе;

$N_{\text{ж}}$ - количество примесей в жидком растворе.



Таким образом, если $K < 1$, то при кристаллизации примесь скапливается в жидкой фазе.

Диаграмма состояния системы германий - примесь

Это явление легло в основу нескольких методов очистки.



КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Метод нормальной направленной кристаллизации

Этот метод применяют для очистки **германия**. Химически очищенный полупроводник помещают в ампулу или в графитовую лодочку, которую перемещают в печи, имеющей по длине большой градиент температур.

В начале процесса полупроводник расплавляется, а затем часть его, попадая в зону печи с пониженной температурой, кристаллизуется.



Охлаждение
а)

Схема получения монокристалла методом нормальной направленной кристаллизации в лодочке (а), в ампуле (б)



б)

После кристаллизации конец кристалла, обогащенный примесью, отрезают.

Если кристаллизация начинается с острого конца ампулы, то растет очищенный монокристалл. Примеси, у которых $K < 1$, сохраняются в жидкой фазе.



КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Метод зонной очистки

Этот метод применяют для очистки **германия**. При методе зонной очистки прутки химически очищенного германия помещают в вакуум и при помощи индуктора ТВЧ расплавляют узкую зону, в которой и скапливаются примеси.

Лодочку (или индуктор) перемещают с постоянной скоростью, что обеспечивает постоянство коэффициента распределения.



Схема установки зонной очистки: 1 – затравка, 2 – расплавленная зона

После очистки конец прутка, обогащенный примесью, отрезают.

Очистку можно повторять многократно.



КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Метод вытягивания монокристалла из расплава

Этот метод применяют для очистки **германия** от примесей, у которых коэффициент $K = 1$. При медленном росте кристалла, лишенного дефектов, атомам примеси трудно внедряться в кристаллическую решетку основного элемента, и монокристалл получается химически чистым.

Германий помещают в тигель и расплавляют в вакууме. В расплав опускают затравку, которая представляет собой брусок сечением 5×5 мм.

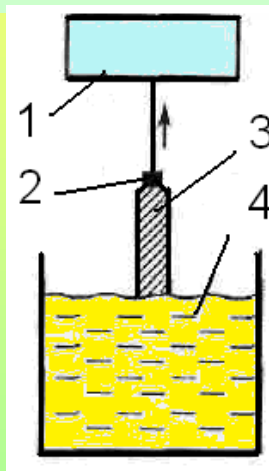


Схема установки для выращивания монокристалла: 1 - вытягивающее устройство; 2 - затравка; 3 - монокристалл; 4 - расплав полупроводника

Затравку слегка оплавляют для устранения остаточных напряжений, возникших при механической обработке, и медленно начинают вытягивать из расплава, который вследствие адгезии приподнимается над поверхностью, охлаждается и затвердевает.

Скорость вытягивания должна быть небольшой – порядка 0,1 мм/с. Затравка и тигель вращаются в разные стороны ($n > 60$ об/мин) или в одну сторону, но с разной скоростью.



КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Метод бестигельной зонной очистки

Для кремния рассмотренные методы не приемлемы из-за его высокой химической активности и высокой температуры плавления ($t_{пл}=1414^{\circ}\text{C}$). При такой высокой температуре кремний загрязняется материалом тигля.

Поэтому применяют метод бестигельной зонной очистки. Пруток технически чистого кремния укрепляют вертикально. В нижней части прутка укрепляют заправку монокристалла.

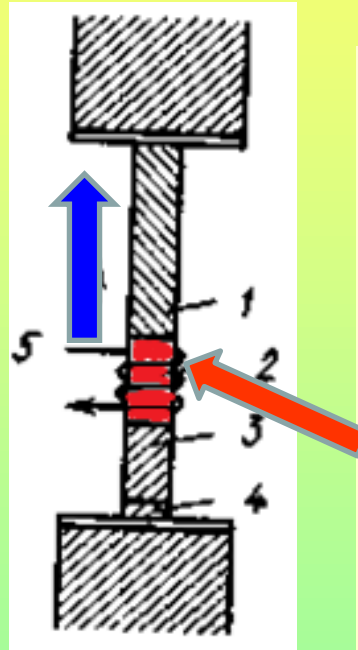


Схема установки для бестигельной зонной очистки кремния: 1 – поликристалл, 2 – расплавленная зона, 3 – монокристалл, 4 – заправка, 5 – индуктор

Нагрев производят индуктором ТВЧ, который слегка оплавляет заправку, а затем **медленно поднимается вверх**. Примеси скапливаются в **жидкой расплавленной зоне** и перемещаются к верхнему концу прутка, который после окончания процесса отрезают. Процесс повторяют многократно.

Таким способом очищают прутки небольшого размера. Ширина расплавленной зоны для лучшей очистки должна быть небольшой.



КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Метод эпитаксии

Эпитаксия – ориентированное наращивание одного кристаллического вещества на поверхности другого кристалла, служащего подложкой.

Метод эпитаксии позволяет создавать высокоомные (более чистые) пленки кремния и германия, исключает трудную технологическую операцию резки монокристаллов на тонкие пластины;

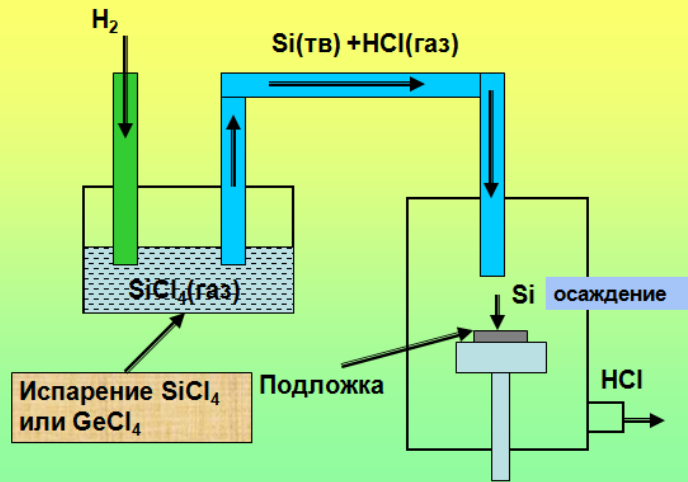


Схема установки для выращивания эпитаксиальных плёнок

дает возможность получать сложные полупроводниковые материалы (например, карбид кремния),

производство которых в виде объемных монокристаллов затруднено вследствие высокой стоимости процесса.



КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Метод эпитаксии

Эпитаксиальные пленки выращивают на подложке из монокристалла того же или другого материала.

В первом случае эпитаксиальный слой при правильной технологии становится естественным продолжением подложки.

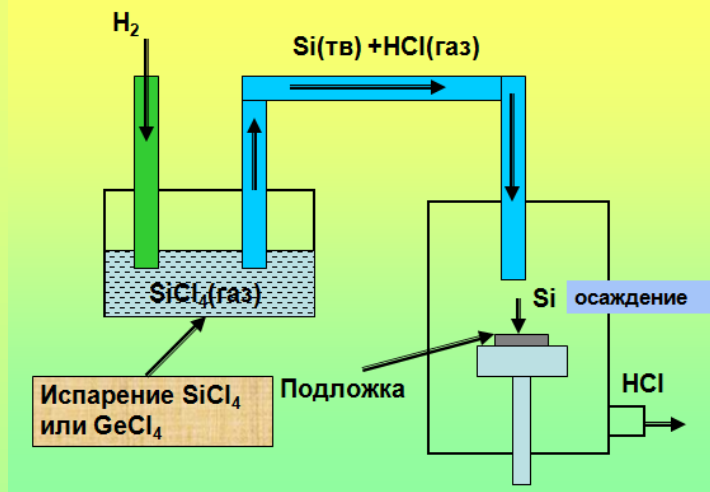


Схема установки для выращивания эпитаксиальных плёнок

Если подложка из другого материала, то эпитаксиальная пленка полупроводника будет монокристаллической только в том случае,

если между кристаллическими решетками имеется структурное и размерное соответствие, т.е. межатомные расстояния будут отличаться не более чем на 25 %.

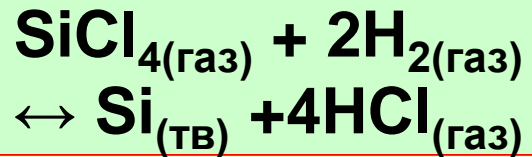


КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Метод эпитаксии

Наиболее распространенный вариант промышленной технологии получения кремниевых эпитаксиальных слоев базируется на процессе **водородного восстановления тетрахлорида кремния в соответствие с реакцией:**

Реакция протекает при температуре порядка 1200°C. Пары чистого полупроводника осаждаются на слабо подогретой подложке.

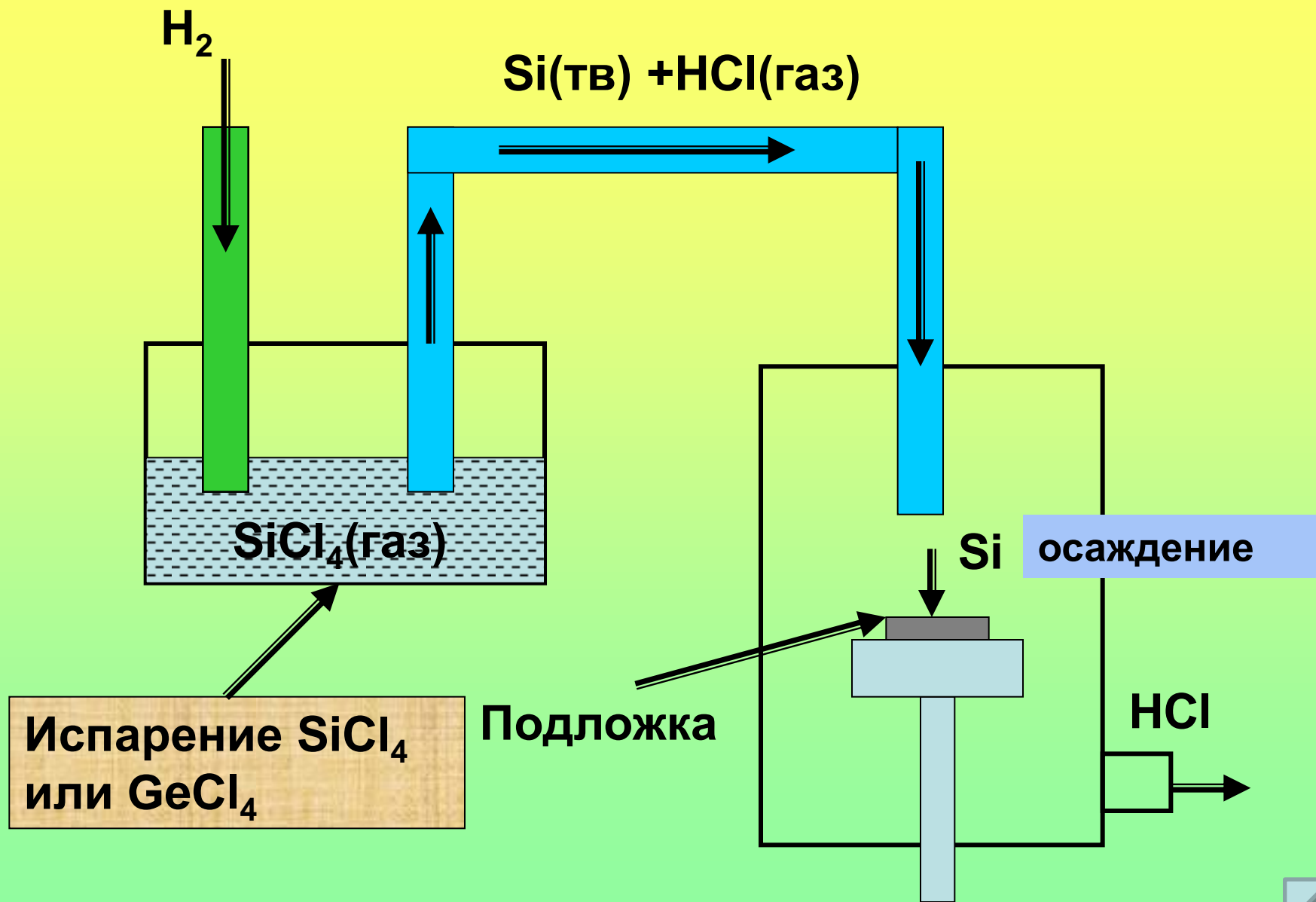


Такой метод используют для получения высокоомных пленок германия и кремния на монокристаллических низкоомных подложках. На практике используются слои от 2 до 20 мкм.

Этот же метод положен в основу получения легированных и сложных полупроводниковых веществ. Помимо хлоридов основного элемента в камеру вводят хлориды либо иные соединения легирующих веществ.



Схема установки для выращивания эпитаксиальных плёнок



Контрольные вопросы

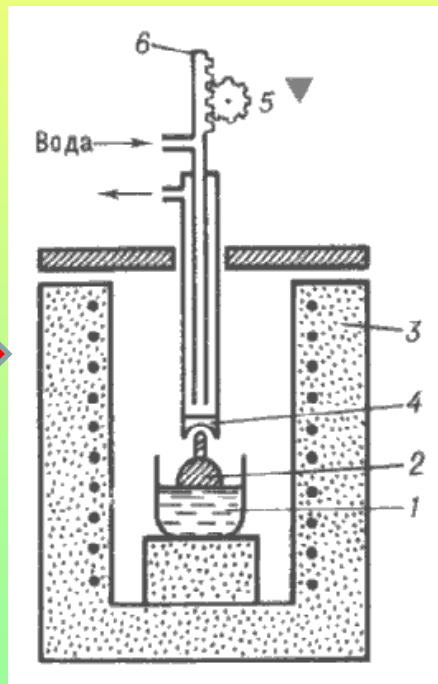
1. На чём основаны кристаллофизические методы?
2. В чём суть метода нормальной направленной кристаллизации?
3. В чём суть зонной очистки?
3. В каких случаях применяют бестигельную зонную очистку?
3. Что такое эпитаксия?



10.3. МЕТОДЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для получения в монокристалле определённой проводимости применяют специальное легирование очищенных германия и кремния. **Легирование осуществляют** методом **вытягивания монокристалла из расплава** очищенного полупроводника с введенной легирующей примесью, методом зонного выравнивания, методом эпитаксии.

Метод вытягивания монокристалла из расплава состоит в добавлении легированного полупроводника в расплав в процессе **вытягивания**.



Метод зонного выравнивания – равномерно вводят легирующую примесь в расплавленную зону.



Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Чохральского: 1 - тигель с расплавом, 2 - кристалл, 3 - печь, 4 - холодильник, 5,6 - механизм вытягивания.



Контрольные вопросы

1. Какие методы используют для легирования полупроводниковых материалов?

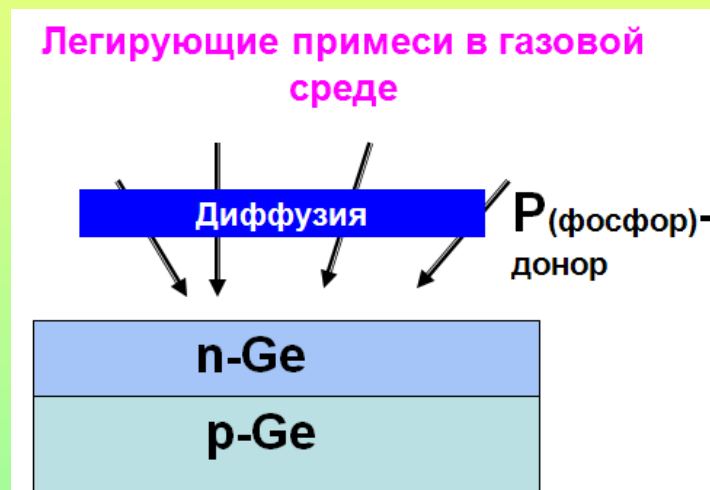
2. Как осуществляют легирование при использовании метода зонного выравнивания?



10.4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ p-n – ПЕРЕХОДОВ

В первую очередь к полупроводниковым приборам относятся **диоды** (выпрямители) и **триоды** (усилители). Основной частью полупроводниковых приборов являются **p-n-переходы**, то есть контактные соединения двух полупроводников, из которых один обладает электронной проводимостью, а другой – дырочной.

Для получения p-n-переходов используют сплавный, диффузионный и сплавно-диффузионный методы и ионное легирование в тлеющем разряде.



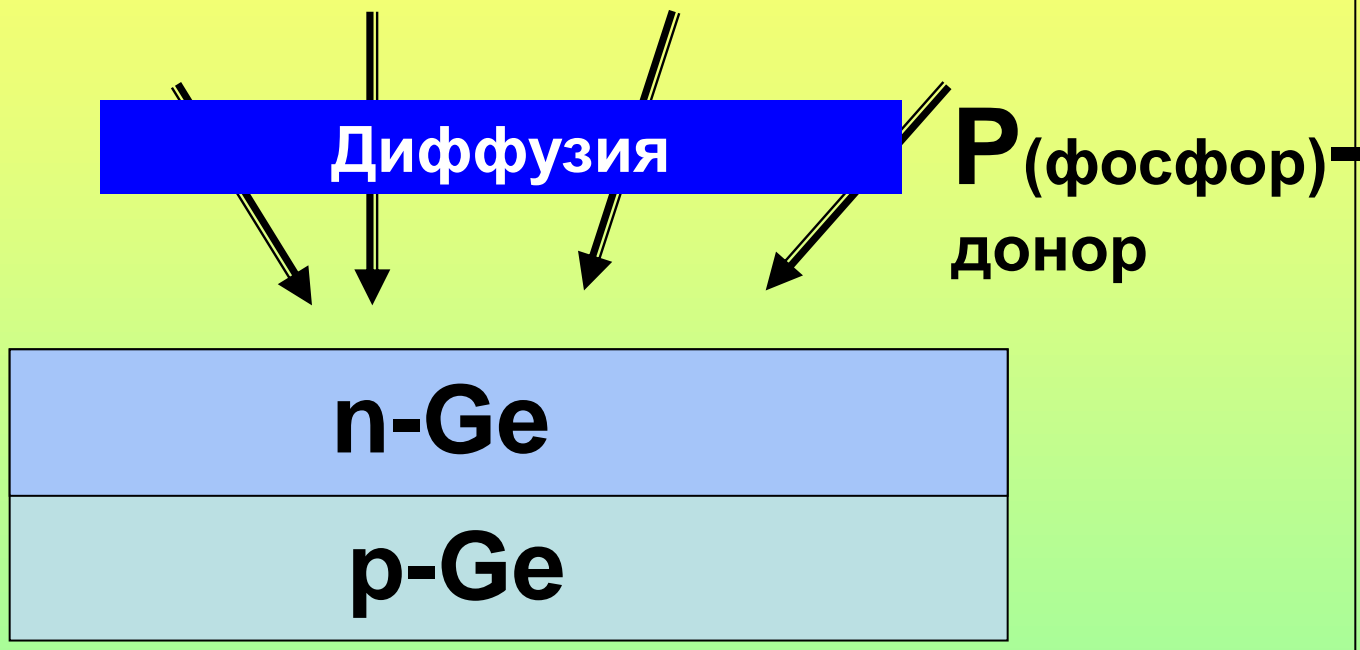
Диффузионный метод. Легирующая примесь попадает в пластинку полупроводника в результате диффузии из газовой фазы, в состав которой входит легирующая примесь.

Этот метод даёт хорошую воспроизводимость основных характеристик, что позволяет его использовать в серийном производстве.



ДИФФУЗИОННЫЙ МЕТОД

Легирующие примеси в газовой
среде

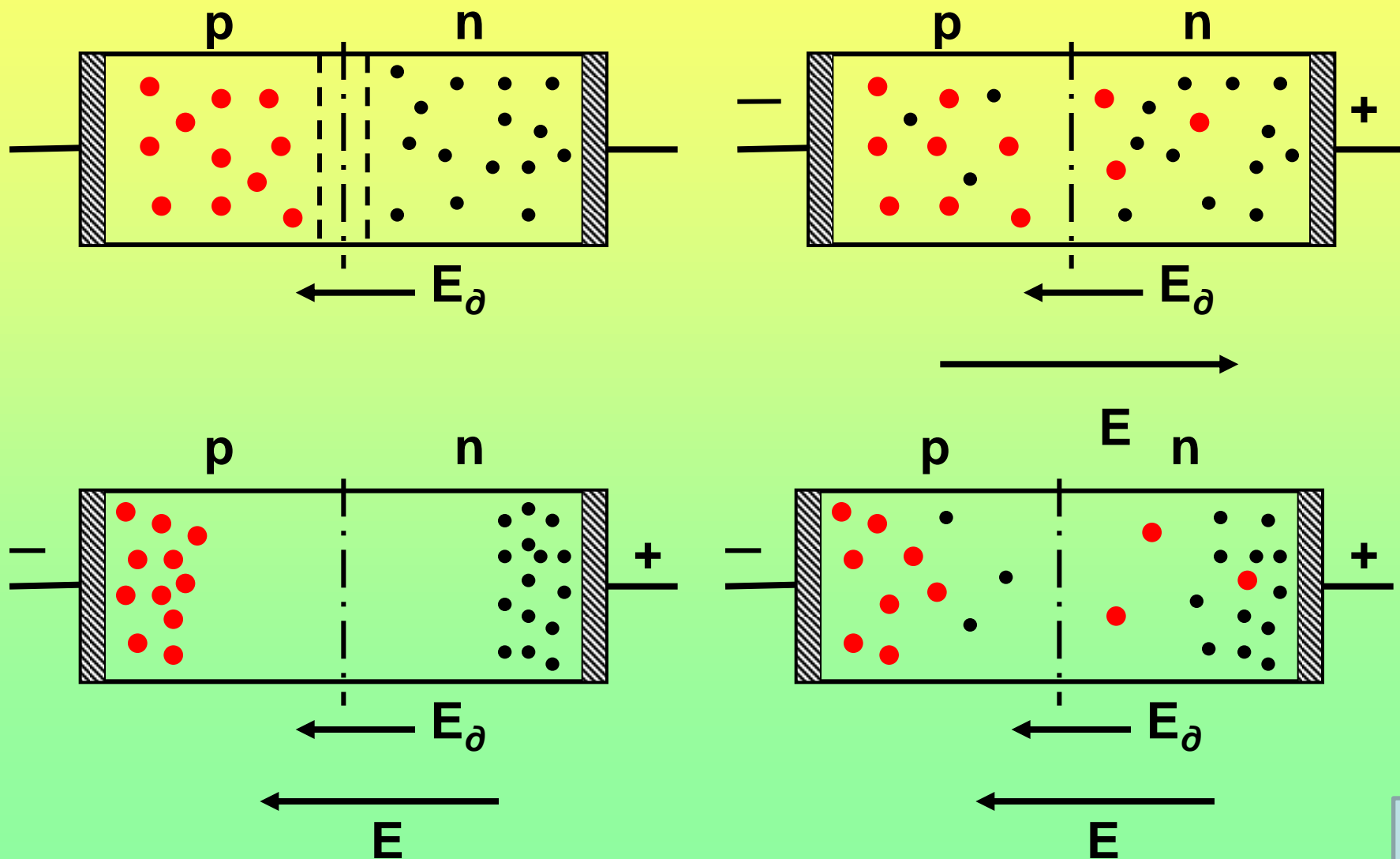


Диффузионный метод даёт возможность вводить примеси совместно, получая p-n-переходы на различной глубине. Этот метод позволяет получать сразу несколько переходов в одной пластине. В этом случае газовая среда должна содержать и донорную и акцепторную примеси.

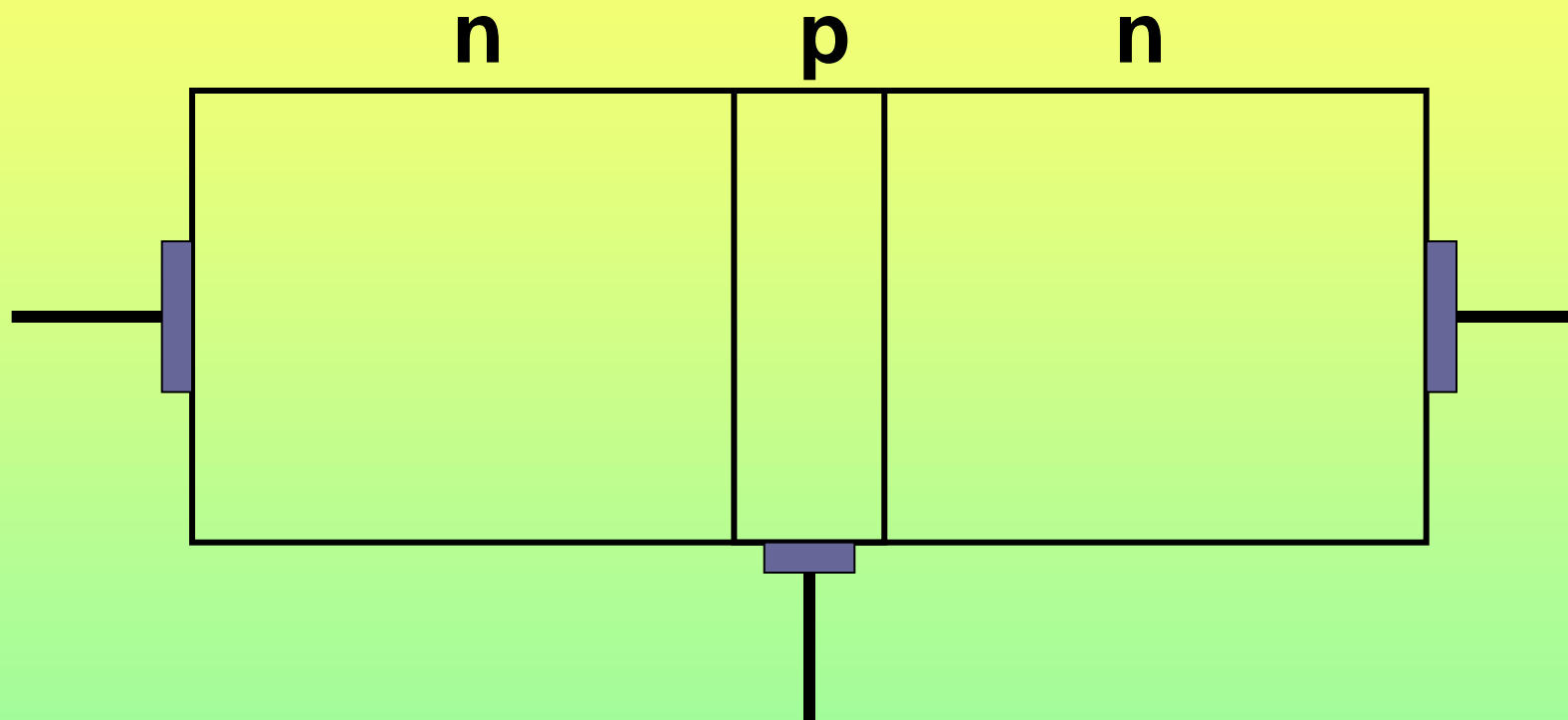


р-п – переходы – основа полупроводниковых выпрямителей и усилителей

Диоды – выпрямление тока



Полупроводниковый триод - транзистор



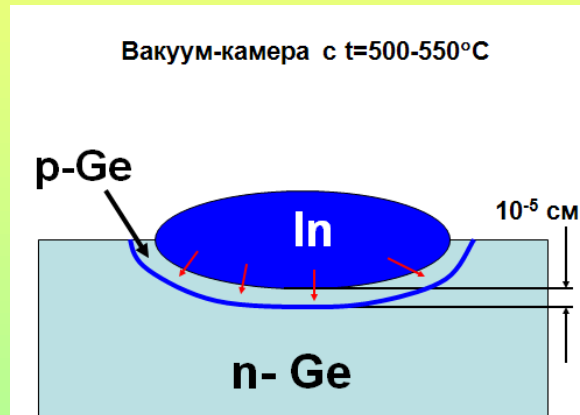
Усиление тока



МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ p-n – ПЕРЕХОДОВ

Сплавный метод заключается в том, что на пластинку n-полупроводника накладывают кусочек элемента III группы. Например, на пластинку **n-германия** можно поместить кусочек **индия**.

Если нагревать заготовку в вакууме до 500°C , то индий расплавится и за счет растворения германия в пластинке появится лунка, заполненная расплавом.



Сплавный метод

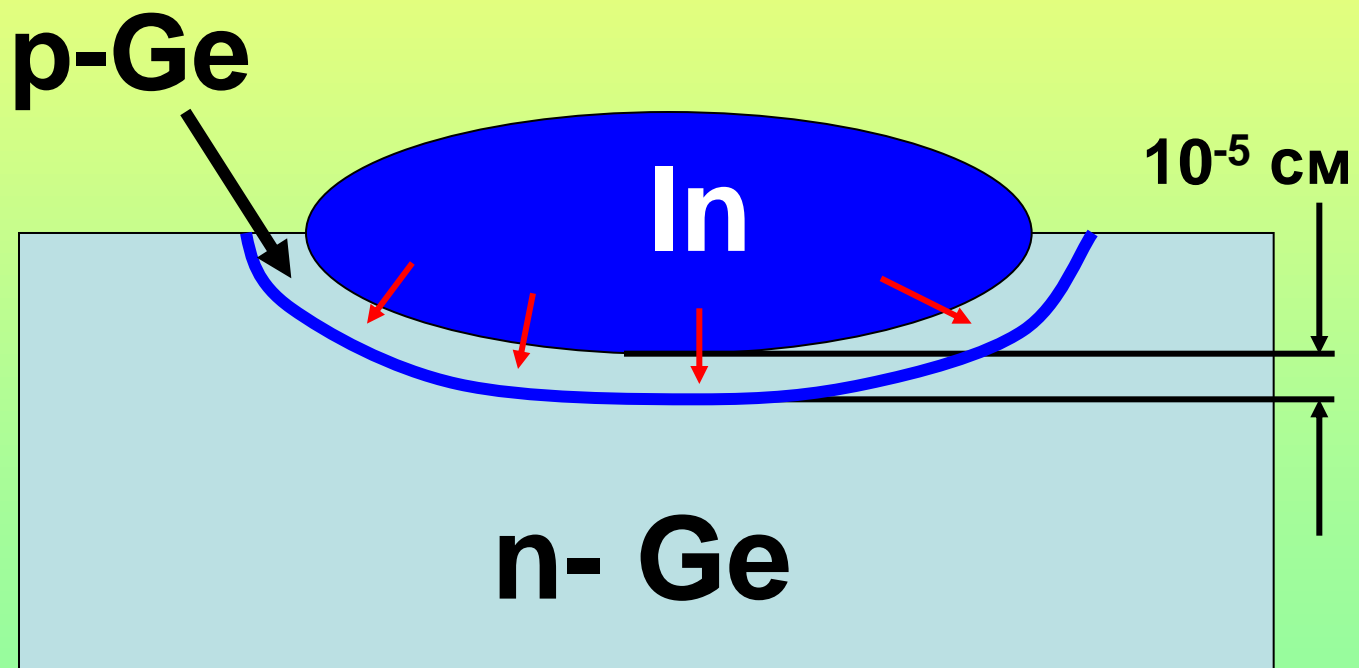
В процессе охлаждения начинается кристаллизация германия, в решетку которого попадают атомы индия — акцепторы. Образуется слой **p-германия**, в котором концентрация индия возрастает по мере приближения к поверхности.

Между n-германием и слоем p-германия возникает p-n -переход.



СПЛАВНЫЙ МЕТОД

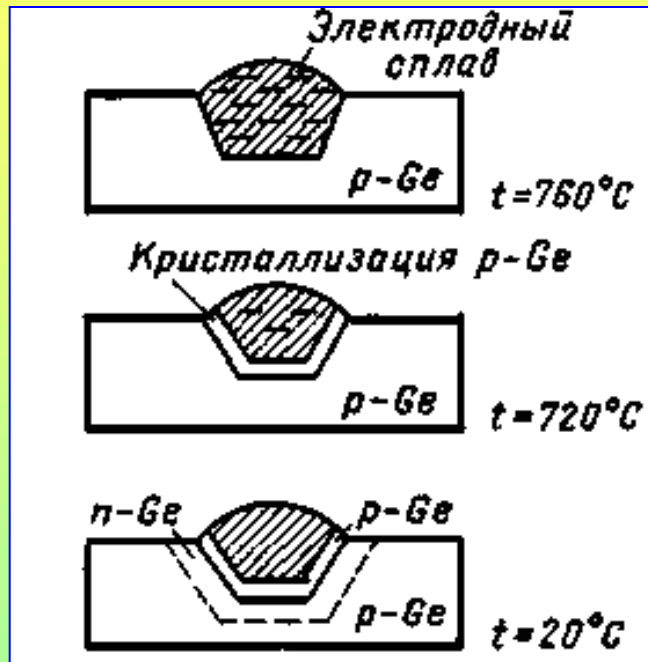
Вакуум-камера с $t=500-550^{\circ}\text{C}$



МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ p-n – ПЕРЕХОДОВ

При **сплавно-диффузионном методе** на пластину германия с p-проводимостью помещают шарик из сплава на основе свинца с примесью **галлия (акцептор)** и **сурьмы (донор)** и нагревают до 760°C .

При этой температуре сплав расплавляется, и примесь растворяется в германии. После выдержки (2ч) температуру понижают до 720°C , и растворимость увеличивается.



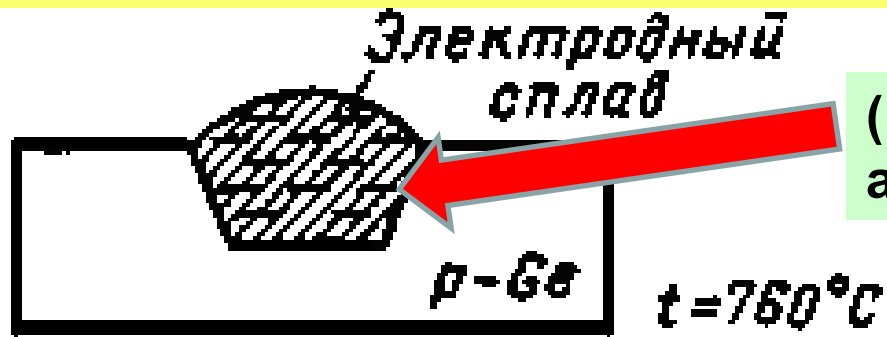
Сплавно-диффузионный метод

Германий захватывает небольшое количество донорной и акцепторной примесей, но в связи с большей растворимостью в германии галлия, чем сурьмы, эта зона германия, обогащённая примесью, сохраняет p-проводимость.

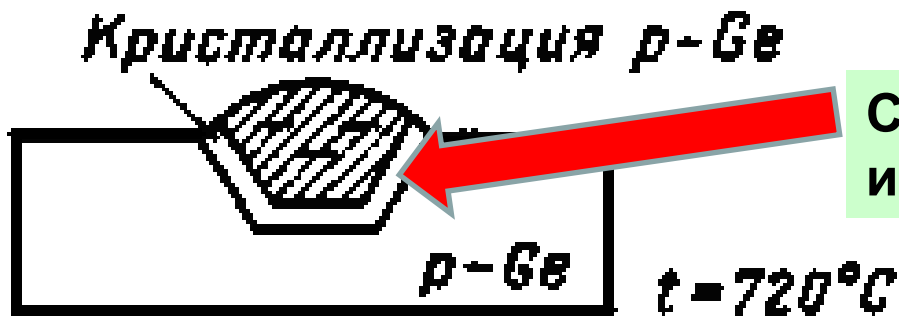
В процессе длительной (10 ч) выдержки при 720°C происходит диффузия галлия и сурьмы из образовавшейся p-зоны в основную пластинку p-германия. Благодаря большей диффузионной подвижности сурьмы в пластинке германия создаётся зона n-проводимости, что в итоге приводит к образованию двух переходов типа p-n-p.



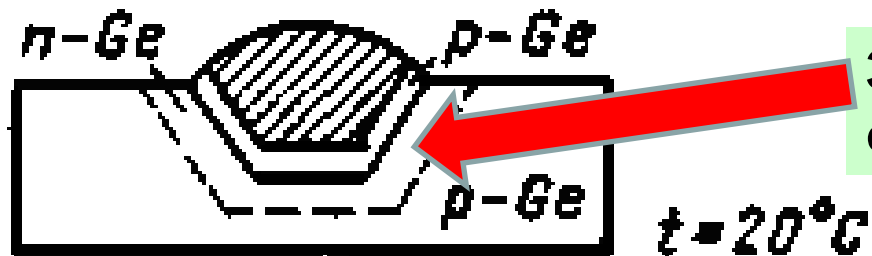
СПЛАВНО-ДИФФУЗИОННЫЙ МЕТОД



(Pb с примесью Ga-акцептор и Sb-донор)



Сначала растворяется Ga и образуется $p\text{-Ge}$



Затем растворяется Sb и образуется $n\text{-Ge}$



Контрольные вопросы

1. В чём суть сплавного метода получения p-n - переходов?

2. В чём суть диффузионного метода получения p-n - переходов?



Задания для самостоятельной работы

1. Изучить сущность и применение химических методов получения сверхчистых полупроводниковых материалов.

2. Ознакомиться с применением кристаллофизических методов получения сверхчистых полупроводниковых материалов.

3. Ознакомиться с применением метода эпитаксии для легирования полупроводниковых материалов.

4. Сравнить диффузионный и сплавный метод легирования.

5. Сравнить метод вытягивания из расплава и метод нормальной направленной кристаллизации.





Кафедра технології металлов и матеріалознавства

Лалазарова Наталиа Алексеевна

E-mail: lalaz1991@mail.ru

г. Харьков, ул. Петровского, 25, ХНАДУ, КАФЕДРА ТМ и М

Tel.(8-057)707-37-92

