

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ  
з дисципліни  
«Технологічні основи електроніки»  
для студентів спеціальності  
153 «Мікро– та наносистемна техніка»  
Частина 1

Затверджено  
на засіданні кафедри фізичного  
матеріалознавства для електроніки  
та геліоенергетики,  
протокол №8 від 06.01.2021 р.

**Конспект лекцій** з дисципліни «Технологічні основи електроніки» для студентів спеціальності 153 «Мікро– та наносистемна техніка». Частина 1 / Уклад.: Р.В. Зайцев, А.М. Дроздов, Л.В. Зайцева, Г.С. Хрипунов. – Харків: НТУ «ХПІ», 2021. – 64 с.

Укладачі: Р.В. Зайцев,  
А.М. Дроздов,  
Л.В. Зайцева,  
Г.С. Хрипунов

Рецензент доц. Кіріченко М.В.

Кафедра фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики

## Вступ

Мікроелектроніка як сучасний напрямок проектування та виробництва електронної апаратури різного призначення є каталізатором науково-технічного прогресу. Автоматизація виробництва, створення сенсорної техніки, розвиток автономних систем неможливі без використання інтегральних мікросхем, мікропроцесорів та мікросборок. Технологія виготовлення виробів мікроелектроніки забезпечує в першу чергу високий рівень продуктивності праці, комплексну мініатюризацію електронної апаратури, автоматизації, обчислювальної техніки і включає в себе передовий досвід та досягнення багатьох галузей науки і техніки: від фізики взаємодії атомних та ядерних частинок з речовиною до мікрOMETALURGIЇ та приладобудування.

З кожним роком напівпровідники все більше проникають в різні галузі науки і техніки. З приладів, де використовуються напівпровідники, які вже завоювали собі місце в житті, можна назвати такі:

1. Випрямлячі змінного струму.
2. Діоди, тріоди та складніші кристалічні системи, застосовувані в приладах для радіозв'язку та телебачення.
3. Фото опори, фотодіоди, фото тріоди, вентильні фотоелементи, що використовуються в мікросхемах автоматики і телемеханіки, в пристроях, що керують атомно-енергетичними установками, рухом супутників Землі, космічних ракет і кораблів.
4. Термогенератори, фотоелементи, ядерні або атомні батареї, які безпосередньо перетворюють теплову, світлову і ядерну енергію в електричну. Вони є основою напівпровідникової енергетики.

В рамках дисципліни розглядаються загальна характеристика технологічного процесу виготовлення напівпровідникових матеріалів, технологія напівпровідникових та гібридних інтегральних мікросхем, основні технологічні базові процеси.

## Тема 1. Теоретичні основи технології напівпровідників

### 1.1 Визначення предмета і задач технології напівпровідників

Технологія напівпровідникових матеріалів – це сукупність знань про способи виготовлення і обробки напівпровідникових матеріалів з різноманітними наперед заданими електричними і іншими характеристиками.

Вона ґрунтується на знанні фізичних і хімічних властивостей застосовуваних матеріалів і технологічних процесів.

Основною технічно важливою рисою напівпровідників, яка виділяє їх серед інших твердих тіл, є висока залежність їх електропровідності від дії різних факторів: температури, опромінювання, електричного і магнітного поля, взаємодії з різними частками високих енергій тощо. Ця властивість напівпровідників може проявлятися залежно від присутності в них невеликих кількостей певних хімічних домішок і просторової упорядкованості атомів.

Виробництво напівпровідникових приладів вимагає матеріалів з різноманітними електричними параметрами і різними залежностями їх від дії зазначених факторів. Задовольнити ці вимоги можливо шляхом раціонально побудованої технології виготовлення і обробки матеріалів.

Найголовнішим завданням сучасної технології напівпровідникових матеріалів є:

1) розробка високопродуктивних і дешевих способів очистки матеріалів для синтезу напівпровідників і легування;

2) розробка методик одержання напівпровідникових матеріалів з наперед заданими фізичними і хімічними властивостями, наприклад, певних електричних параметрів, оптично прозорих і непрозорих для певних довжин хвиль;

3) розробка методик контролю чистоти і структурних якостей напівпровідникових матеріалів надвисокої чистоти;

4) відшукування можливостей заміни дефіцитних рідкісних елементів матеріалами, синтезованими з дешевших і розповсюджених;

5) розробка раціональних методик виділення цінних рідкісних елементів з відходів виробництва у максимально можливих кількостях, що дало б збільшення виходу і здешевлення вихідних продуктів;

6) удосконалення технології обробки матеріалів і виготовлення приладів.

Технологічне розв'язання цих проблем можливе при використанні знань фізики твердого тіла, квантової механіки і побудованих на ній зонній теорії напівпровідників і теорії хімічного зв'язку. При викладі курсу будемо користуватися уявленнями обох теорій (зонної і хімічного зв'язку)

Визначимо місце напівпровідників серед інших твердих тіл, умови виникнення електропровідності і елементарні закономірності проходження струму у різних групах твердих тіл.

## 1.2 Електропровідність твердих тіл

Усі тверді тіла в більшій чи меншій мірі є провідниками електричного струму. Одні його проводять добре за будь-яких фізичних умов, інші лише при деяких, наприклад, при достатньо високій температурі, значній напруженості електричного поля, опроміненні світлом певного складу або частинками високих енергій, підвищеного тиску тощо.

Для існування електропровідності потрібні дві умови: 1) існування в тілі певної концентрації рухливих зарядів, 2) можливість рухливим зарядам набувати енергії в прикладеному електричному полі і переміщатися під дією електричних сил.

До недавнього часу в фізиці і електротехніці була загально визнана класифікація тіл за величиною їх електропровідності при 0 °С або кімнатних температурах.

Тверді тіла розподіляли на три групи: 1) провідні електрики (метали), 2) непровідні електрики, ізолятори (діелектрики), 3) напівпровідники.

До металів відносили тіла, що мали питому електропровідність від  $10^6$  до  $10^5 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . До діелектриків –  $10^{-10}$  –  $10^{-15} \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

До напівпровідників відносили усі інші тіла із значенням електропровідності меншим від  $10^5 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  і більшим ніж  $10^{-10} \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Вивчення електропровідності твердих тіл показало, що тільки кількісна міра провідності для класифікації є недостатньою. За цією ознакою в деяких випадках трудно вирішити, до якої групи слід віднести те чи інше тіло. Так, германій, телур, бор, сіре олово відносили до металів.

Сучасні визначення належності тіла до якоїсь групи включає в себе не тільки урахування величини електропровідності, але доповнюється сукупністю якісних ознак.

Такими ознаками є:

- а) природа носіїв струму (іони, електрони);
- б) причини, що створюють рухливі заряди (колективізовані електрони, теплові збудження, дія світла, поля);
- в) умови, що створюють можливість для пересування зарядів при дії зовнішнього електричного поля (дефекти решітки, рух у міжатомному проміжку, незаповнені електронні стани).

Додержуватимемося далі такої класифікації, усі тверді тіла розділяються на три групи: 1) електронні провідники; 2) іонні провідники; 3) електронні напівпровідники.

Розглянемо умови існування електропровідності в кожній групі окремо.

### 1.2.1 Електронні провідники

До електронних провідників відносять метали, більшість їх сплавів та деякі хімічні сполуки. Концентрація носіїв заряду – вільних електронів – у них не залежить від температури і становить для різних металів  $10^{22}$  –  $10^{23}$  електронів в  $1 \text{ см}^3$ , тобто приблизно дорівнює числу атомів в  $1 \text{ см}^3$ .

Електропровідність  $\sigma$  металу дорівнює добуткові зарядів електрона  $e$  на їх концентрацію  $n$  і на рухливість  $\mu$  в електричному полі

$$\sigma = en\mu. \quad (1)$$

Оскільки концентрація вільних електронів в металах не залежить від температури, температурна залежність електропровідності цілком наслідують залежність рухливості від температури. При кімнатних температурах рухливості електронів у металах зовсім невелика –  $1 \div 100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  і зменшується при підвищенні температури. При абсолютному нулі енергія коливань іонів решітки мінімальна і розсіяння електронів на них зникає. Тому опір металів при зниженні температури до  $0 \text{ }^\circ\text{K}$  стає дуже малим; для більшості металів, сплавів і сполук з металічним типом провідності настає стан надпровідності.

Таким чином, основними ознаками електронних провідників є: незалежність концентрації електронів від температури, незначна залежність енергії електронів провідності від температури, висока їх концентрація, позитивний температурний коефіцієнт опору.

### 1.2.2 Іонні провідники (тверді електроліти)

До інших провідників (електролітів) відносять тверді солі (іонні кристали), стекла, смоли, полімерні речовини і інші діелектрики.

Речовина твердих електролітів може складатися з іонів обох знаків, або з нейтральних молекул. Носіями струму у них є іони – іонізовані атоми. Процес перенесення заряду в електричному полі супроводжується перенесенням речовини, що спричиняє хімічні зміни в об'ємі твердого тіла. На відміну від рідких електролітів перенесення струму у них переважно здійснюється іонами тільки одного знака. Щоб утворити рухомий іон, потрібно вивести його з положення мінімальної потенційної енергії, в якому він перебуває при низькій температурі в решітці або молекулі. Для цього потрібно затратити певну енергію, що зветься енергією дисоціації. При значному підвищенні температури цю енергію можуть постачати флуктуації теплового руху. Для проходження струму потрібно, щоб дисоційований іон міг переміщуватися в тілі відносно інших іонів чи молекул.

Таким чином, електропровідність твердих електролітів може виявитися лише при підвищеній температурі. При низьких температурах і ідеальній кристалічній решітці проходження іонного струму неможливе – тіло є ізолятор.

Рухливість атомів або іонів у решітці зв'язана з температурою плавлення  $T_{\text{пл}}$ . Помітна рухливість починається при температурі, яка приблизно дорівнює  $0,52 T_{\text{пл}}$  в градусах Кельвіна.

Електропровідність чистих твердих електролітів, коли рухомими є фони одного знака, змінюється в залежності від температури по експоненціальному закону

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_0}{kT}}, \quad (2)$$

де  $E_0$  – енергія дисоціації іонів; значення її для різних електролітів лежить в межах від кількох десятих до кількох електрон-вольтів;  $k$  – стала Больцмана;  $k=1,38 \cdot 10^{-10}$  ерг/град= $0,86 \cdot 10^{-4}$  еВ/град;  $\sigma_0$  – граничне значення питомої електропровідності при  $\frac{E_0}{kT} \rightarrow 0$ .

### 1.2.3 Електронні напівпровідники

До електронних напівпровідників належать тіла, у яких носіями електричного струму є електрони, а температурний коефіцієнт опору, у протилежність до металів, від’ємний. Бездомішккові напівпровідники при температурі, близькій до абсолютного нуля, і без опромінювання зовсім не мають електронів провідності і є ізоляторами. Тому вважають, що принципової різниці між напівпровідниками і ізоляторами немає і що напівпровідниками можна вважати усі неметали.

До електронних напівпровідників відносять: дванадцять хімічних елементів – бор, вуглець, кремній, германій, сіре олово, фосфор, миш’як, аморфну сурму, сірку, телур, йод, деякі інтерметалічні сполуки, різноманітні хімічні сполуки – оксиди, сульфіді, селеніди, телуріди, йодиди, карбіді, бориди; деякі органічні сполуки.

Для утворення в напівпровідниках електронів провідності потрібно витратити певну енергію іонізації  $\Delta E_0$  атомів, яка може бути запозичена з теплових коливань решітки або від електромагнітного опромінювання.

Розглянемо умови виникнення власної провідності. При температурах, відмінних від абсолютного нуля, флуктуації теплової енергії викликають у деяких місцях решітки відрив електронів від атомів – порушення зв’язків електрона з „власним” атомом. Електрон, який відірвався від атома, завдяки хаотичності теплових коливань решітки опиняється серед атомів з непорушеними зв’язками. Серед зв’язаних електронів він є „вільним”. Переважний напрямок руху електрона визначається миттєвими електричними полями решітки або, якщо до кристала прикладемо зовнішнє поле, сумою обох полів. Місце, де був порушений зв’язок, завдяки відсутності електрона, набуло позитивного заряду, рівного заряду електрона, одержало назву „дірка”. Внаслідок теплових коливань решітки дірки мандрують по кристалу, подібно до звільнених електронів, – переміщується іонізований стан атомів по кристалу.

Поруч з утворенням вільних електронів і дірок існує обернений процес, при якому дірка ліквідується за рахунок заповнення її вільним електроном. Тоді одночасно зникають два носії заряду – дірка і вільний електрон. Такий процес називається рекомбінацією.

Якщо до напівпровідника прикласти електричне поле, звільнені електрони будуть дрейфувати в напрямі до позитивного електрода, а дірки, заповнювані сусідніми електронами зв'язку, дрейфуватимуть до негативного електрода.

Напівпровідники, у яких електропровідність здійснюється дірками і електронами, утвореними одночасно і існуючими в них в рівних кількостях, називають напівпровідниками з власною електропровідністю, а власну провідність – провідністю і-типу (від intrinsic – власний). А коли бажано підкреслити, що провідність зобов'язана в рівній мірі електронам і діркам, – називають її змішаною провідністю. Власна провідність, або, як ще її іноді називають, власна напівпровідність, чітко проявляється у зовсім чистих і досконалих напівпровідникових кристалах або в кристалах з домішками в області високих температур. Внаслідок дії електричного поля при температурах, вищих абсолютного нуля, в напівпровіднику утворюються два протилежно спрямованих потоки носіїв заряду, два струми: струм електронів  $I_n$  і струм дірок  $I_p$ . Загальний струм  $I$  дорівнює їх сумі

$$I = I_n + I_p, \quad (3)$$

а електропровідність має вигляд

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = nq_n u_n + pq_p u_p \quad (4)$$

де  $n$ ,  $p$  – концентрації відповідно електронів і дірок;  $q_n$ ,  $q_p$  – заряди відповідно електрона і дірки;  $u_n$ ,  $u_p$  – рухливості відповідно електрона і дірки.

### 1.3 Основні положення зонної теорії

#### 1.3.1 Основні положення квантової механіки

Відомо, що переважна більшість фізичних і хімічних властивостей тіл зумовлена особливостями будови і взаємодії електронних оболонок атомів, особливо їх зовнішньої групи, з якої утворюються валентні електрони. Періодичність у фізичних і хімічних властивостях елементів відображає подібність у структурі зовнішніх оболонок. Окремі електрони – це якісно нерозрізнимі частинки. Різниця між ними може полягати лише в неоднакових енергетичних станах: різному запасі повної енергії та формі руху.

Енергетичні стани електронів у атомі характеризуються чотирма квантовими числами:

1) головним квантовим числом  $n$ , яке разом з числом  $l$  визначає енергію електрона і дає порядковий номер електронної оболонки, починаючи від ядра;

2) побічним квантовим числом  $l$ , яке характеризує обертальний момент електрона і визначає підгрупу в оболонці. Підгрупи позначаються літерами  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , відповідно до значень  $l=0, 1, 2, 3$ ;



3) магнітним квантовим числом  $m$ , яке характеризує обертальний магнітний момент електрона в атомі. Для будь-якої підгрупи число можливих значень  $m=2l+1$  ( $l$  – ціле побічне квантове число);

4) спіном – власним механічним моментом кількості руху електрона. Спін може мати тільки 2 значення:  $+1/2$  і  $-1/2$ , що відповідає двом взаємопротилежним орієнтаціям моменту кількості руху, а значить, і власного магнітного моменту. Спін електронів обумовлює виникнення обмінних сил (ковалентні зв'язки).

Згідно з принципом Паулі в атомі не може бути навіть двох електронів з однаковими значеннями усіх чотирьох квантових чисел (принцип заборони).

Переміщення електрона в атомі з нижчої орбіти на незаповнену вищу вимагає певної витрати енергії і утворює збуджений, або іонізований, стан атома.

У згоді з цим повернення електрона з вищого енергетичного рівня на нижчий супроводжується випромінюванням відповідного кванта енергії  $h\nu$

$$E_1 - E_2 = h\nu, \quad (5)$$

Згідно з принципом Паулі електрон розміщується на тому із можливих місць, якому відповідає мінімум повної енергії, тобто на найбільш глибокій із можливих орбіт.

На заповнені рівні, а також на рівні з однаковим побічним квантовим числом електрони переходити не можуть.

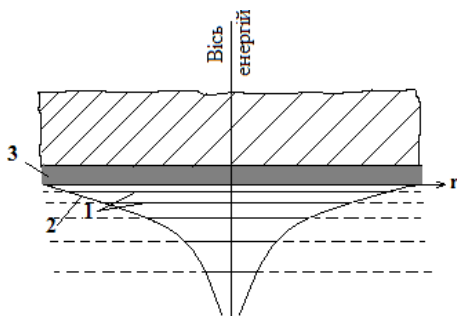


Рис. 1. – Енергетичний спектр електрона в ізолюваному атомі

Енергетичний спектр електрона в ізолюваному атомі схематично зображений на рис. 1. Система суцільних прямих ліній 1 в середині обмежуючих кривих 2 зображає електронні рівні (терми). Обмежуючі криві гіперболічного типу 2 є лінії потенціальної енергії  $U$  електрона, яка є функцією віддалі  $r$  електрона від ядра.

Значення енергії, як правило, показують у електрон-вольтах. Звичайно енергія електрона відраховується від границі неперервного спектра енергії, яка відповідає енергії іонізованого атома. Таким чином,

повна енергія електрона на одному з можливих дискретних рівнів є величина від'ємна. Кожний рівень відповідає певному квантовому стану. Характерним для дискретної системи рівнів в атомі є закономірне зменшення енергетичних інтервалів між все вищими рівнями.

При певному значенні потенціальної енергії  $U$  згущення рівнів досягає високої щільності. Вище рівня 3 лежить область енергій, яка належить вільним електронам, нижче – зв'язаним.

Якщо зближати однакові атоми, то починаючи з деякої віддалі, хвильові функції їх зовнішніх електронів будуть просторово накладатися, що можна представити собі як перекривання орбіт електронів. З двох однакових енергетичних рівнів окремих атомів утворюються два різних енергетичних рівні – один нижче, другий вище від рівня в ізольованому атомі. Чим більше зближувати атоми, тим більше перекриваються хвильові функції електронів, тим більша імовірність переходу електронів від одного атома до другого.

### **1.3.2 Основні положення зонної теорії**

Якщо наблизити один до одного  $N$  атомів, то кожний енергетичний рівень розщепиться, утворивши в системі з  $N$  атомів  $N$  рівнів. На кожному з них, згідно з принципом Паулі, можуть знаходитися не більше двох електронів з протилежними спінами. Якщо кількість атомів, які утворюють систему, досить велика, то теорія доводить, що:

1) Ширина енергетичної зони, яка виникла з атомного рівня, не залежить від числа атомів у кристалі. При збільшенні числа атомів в кристалі енергетичні рівні ущільнюються всередині зони, але границь її не змінюють. Границі зони визначаються енергетичною віддаллю між розщепленими рівнями вже при зближенні кількох атомів.

2) Число квантових станів в енергетичній зоні дорівнює числу атомних квантових станів, з яких виникла зона. Якщо рівень у атомі заповнений, то і зона, яка виникає з нього, теж заповнена. Якщо ж відповідний рівень вільний або частково заповнений, то і зона буде вільна або частково заповнена.

3) В ідеальному кристалі не існує квантових станів із енергіями, які лежать між енергетичними зонами. Через це порожня енергетична область між двома сусідніми зонами називається забороненою зоною. Енергетичні зони, які містять можливі квантові стани, називаються дозволеними енергетичними зонами.

Енергетичні діаграми ізоляторів і напівпровідників відрізняються між собою шириною забороненої зони. У металів для зовнішніх електронів забороненої зони або зовсім не існує, бо валентна зона і зона провідності перекриваються, або валентна зона заповнена наполовину. На рис. 2 подані для порівняння енергетичні діаграми спектрів у металі, напівпровіднику та ізоляторі.  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  – енергетичні ширини заборонених зон відповідно в напівпровіднику та ізоляторі,

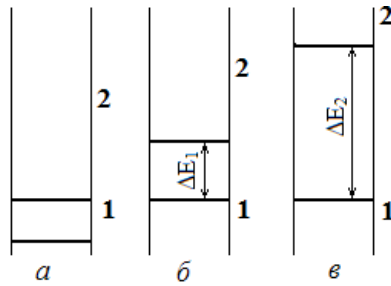


Рис. 2 – Енергетичні діаграми спектра електронів:  
а – у металі; б – у напівпровіднику; в – у діелектрику.

Переміщення електронів в кристалі вздовж силових ліній зовнішнього поля означає переміщення їх на зонній діаграмі вздовж осі енергій, в межах дозволених зон. Отже, згідно зонної теорії, величина електропровідності у твердому тілі цілком визначається наповненістю і відносним розміщенням дозволених енергетичних станів.

Електричні і магнітні поля спрямовують рух дірок і електронів відповідно до їх заряду і ефективної маси так, ніби це справді вільні носії. Ефективна маса  $m^*$  (читається  $m$  з зірочкою) не визначає собою ні інерційних властивостей електрона (дірки), ні запасу енергії, ні тяжіння. Вона є тільки коефіцієнтом пропорціональності між зовнішньою силою і середнім прискоренням електрона в решітці, множителем, який враховує взаємодію електрона з періодичним полем решітки під час його руху через кристал. Проте вважати носії цілком вільними можна було б тільки в нескінченно великому кристалі з ідеально правильною решіткою при абсолютному нулі. В реальному кристалі завжди присутні сторонні домішки, структура недосконала, а теплові хаотичні коливання атомів порушують просторову періодичність потенціальних бар'єрів. Через несприятливі умови для вільного переміщення носіїв можуть утворюватися в кристалі на невеличких відстанях – відрізках шляху, названих довжиною вільного пробігу і позначуваних  $l$ . При температурі  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в кристалах напівпровідників  $l \approx 10^{-7} \div 10^{-5}$  см.

При температурі рідкого гелію і нижче в монокристалах Ge, InSb і Si довжина  $l$  досягає значень кількох мікронів.

Скінченний час існування електрона в зоні провідності, а дірки – в валентній зоні називається часом життя  $\tau$ , відповідно електрона або дірки. Тривалість життя окремих електронів (дірок) статистично групується навколо їх середнього часу життя  $\tau_0$ .

За цей час, при відсутності зовнішнього поля, носії, незважаючи на хаотичність руху, встигають віддалитися від місця свого виникнення в якомусь напрямі (по прямій) на віддаль, яка називається дифузійною довжиною  $l$ . Чим частіше відбуваються «з'їткнення» електронів з решіткою або дефектами її, тим менша дифузійна довжина.

Коефіцієнт дифузії носіїв  $D$  вимірюється кількістю зарядів, які дифундують за час  $\tau = 1$  с через площу  $S = 1$  см<sup>2</sup>, при градієнті концентрації носіїв  $\frac{dn}{dx} = 1$  у відсутності зовнішнього електричного поля.

Рухливістю  $u$  зарядів називається середня швидкість їх переміщення, викликана полем  $E = 1$  в/см.

Усі перелічені величини, які характеризують поведінку носіїв в кристалі, взаємозалежні. Рухливість зв'язана з концентрацією і ефективною масою. Коефіцієнт дифузії зв'язаний з рухливістю рівнянням Ейнштейна

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e}, \quad (7)$$

а з дифузійною довжиною і часом життя носіїв рівнянням

$$l = \sqrt{\tau_0 D}. \quad (8)$$

## 1.4 Типи хімічного зв'язку

Сили, що зв'язують речовину в суцільне тверде тіло і визначають фізичні і хімічні властивості його, залежать від сил взаємодії – зв'язку між атомами і молекулами в кристалах, які залежать від типу хімічного зв'язку між атомами.

Хімічний зв'язок – це зв'язок, який виникає в результаті просторового перегрупування валентних електронів між взаємодіючими атомами.

Перегрупування електронів відбувається в такому напрямі, що запас повної енергії в новоутвореній системі зменшується порівняно до запасу її в окремих атомах. Щоб визначити наслідки можливого перегрупування електронів між атомами, потрібно знати електронегативність елементів (здатність атома в молекулі «притягати до себе електрони»).

За міру електронегативності  $x$  атома приймають півсуму абсолютних значень енергії іонізації  $E_1$  та електронної спорідненості  $E_0$

$$x = \frac{E_1 + E_0}{2} \text{ ев.} \quad (9)$$

Енергія іонізації – це енергія, яку треба витратити, щоб відокремити електрон від атома.

Електронна спорідненість вимірюється кількістю енергії, яка виділяється при приєднанні електрона до нейтрального атома або потрібна на відрив його від негативно зарядженого іона.

Різниця електронегативностей атомів означає загальне зменшення потенціальної енергії системи в результаті переходу електрона від одного атома до другого.

### 1.4.1 Типи хімічних зв'язків між атомами

**Іонний тип зв'язку.** Перегрупування електронів між взаємодіючими атомами може привести до повної передачі одного або кількох електронів від одного атома до другого. При цьому обидва атоми перетворюються у

іони протилежних знаків. Сили зв'язку, що утворюються між ними, – просторово направлені головним чином електростатичні кулонівські сили притягання.

Іонний тип зв'язку найповніше виявлений у сполуках, утворених з найбільш електронегативних елементів 7-ої групи та найменш електронегативних елементів 1-ої групи, як, наприклад, LiF, NaCl, CsCl, AgBr іт.

**Ковалентний тип зв'язку.** Перегрупування електронів може викликати таке взаємне зміщення електронів, при якому утворюються електронні пари, в однаковій мірі спільні для взаємодіючих атомів. Кожен атом для зв'язку з іншим віддає один електрон і один одержує від нього. Електронна хмарка, утворена такою парою електронів, цілком симетрична відносно обох атомів. Зв'язок між атомами, що утворюється при такому перегрупуванні, називається одинарним ковалентним зв'язком, інакше його ще називають атомним, неполярним або гомеополярним.

**Полярний тип зв'язку.** Перегрупування може привести до такого зміщення валентних електронів, при якому просторовий заряд утвореної пари зміщений у більшій чи меншій мірі в бік одного атома. Електронна хмарка пари електронів не симетрична по відношенню до обох атомів, як при суто ковалентному зв'язку, а зміщена і має більшу щільність біля одного з них. Атом, біля якого щільність електронної хмарки більша, набуває негативного заряду, біля якого щільність менша – позитивного. Така різновидність ковалентного зв'язку називається полярним зв'язком і є перехідною формою між чисто іонним зв'язком і чисто ковалентним.

Полярний тип зв'язку властивий більшості хімічних сполук, серед яких значне місце належить напівпровідникам. Часто замість терміну «полярний зв'язок» користуються терміном «частка іонного зв'язку у ковалентному –» або говорять про ступінь домінування ковалентних зв'язків над іншими.

Термін «ковалентний зв'язок» теж застосовують не тільки до ковалентних зв'язків, коли зв'язок зовсім неполярний, але поширюють його і на полярні за винятком чисто іонного.

До напівпровідників з полярним типом зв'язку належать інтерметалічні сполуки елементів, симетричних відносно IV групи:  $A^{III}B^V$  – InSb, AlSb, GaSb, AlAs, GaAs, InAs, AlP, GaP, InP,  $A^{II}B^{IV}$  – BeS, ZnS, CdS, HgTe та сполуки несиметричні відносно IV групи:  $A_2^{III}B_3^{VI}$  – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Розміщення атомів або молекул в кристалі має певну закономірність, яка спричинена найвигіднішим енергетичним положенням частинок – найбільшою енергією зв'язку – і виявлена у формі правильної просторової решітки.

Енергією зв'язку твердого тіла називають енергію, потрібну для роз'єднання твердого тіла на окремі молекули (іони, атоми) при кімнатній температурі, а для молекулярних кристалів – при температурі плавлення.

В розміщенні атомів у твердому тілі треба розрізняти близький і далекий порядок.

Близьким порядком називається певне просторове розміщення найближчих сусідів, з якими безпосередньо взаємодіє атом. Кількість їх називається координаційним числом. Близький порядок визначає собою найголовніші фізичні властивості тіла, у тому числі і тип електропровідності. Він зумовлений міжатомними силами зв'язку.

Далекий порядок виявляється в тому, що певні структурні елементи решітки повторюються у просторі через певні, постійні для даної речовини, інтервали, які мають назву сталої решітки. Порушення дальнього порядку впливають на величину електропровідності, істотно зменшуючи її, змінюють густину і деякі інші властивості.

Для більшості твердих тіл можна встановити переважаючу частку якогось типу зв'язку у повній енергії зв'язку і на підставі цього віднести дане тіло до певного типу. Розрізняють чотири головних типи зв'язку в кристалах: іонний, ковалентний, металічний і міжмолекулярний.

#### 1.4.2 Типи зв'язку у кристалах

**Іонний тип зв'язку** в кристалах обумовлений іонними зв'язками між атомами, які входять до його складу.

Іонний кристал можна вважати велетенською молекулою, яка може необмежено добуватися.

Для іонних сполук найбільш властива кубічна решітка типу NaCl (рис. 3).

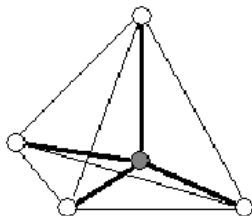


Рис. 3 – Тетраедричне розташування атомів у решітці типу алмазу

Решітку цього типу мають майже усі галогеніди лужних металів і переважна більшість оксидів, сульфідів. Селенідів і телуридів лужноземельних металів. Трохи складніші від неї – об'ємноцентрована кубічна решітка CaCl (рис. 4) і гранецентрована кубічна решітка (рис. 5).

Для чистих і досконалих іонних кристалів електропровідність при високих температурах іонна, а при низьких – зовсім відсутня.

**Ковалентний тип зв'язку** у кристалах здійснюється так само, як ковалентні зв'язки між атомами.

Він надає кристалам високої твердості, міцності і відсутності пластичності при температурах, значно нижчих температури плавлення. Найбільш характерним представником речовини з таким типом зв'язку є алмаз. Просторова решітка у нього кубічна. Координаційне число

дорівнює чотирьом. Розташування зв'язків направлене, тетраедричне (рис. 6). Решітку такої ж будови мають кремній, германій, сіре олово.

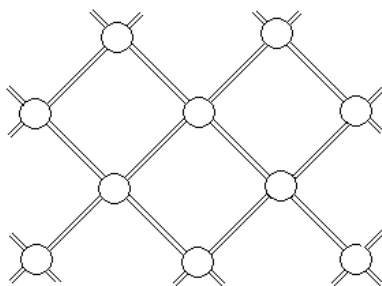


Рис. 4 – Умовне зображення парноелектронних зв'язків між атомами у решітці типу алмазу

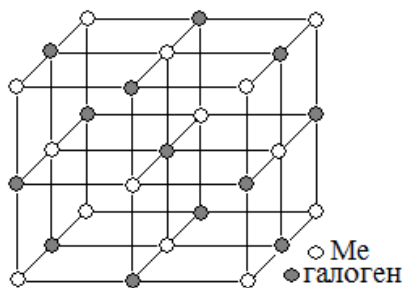


Рис. 5 – Кубічна решітка типу NaCl

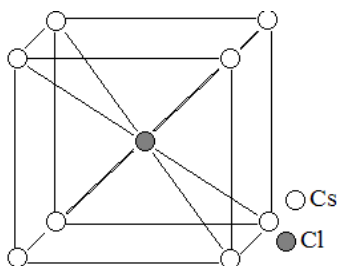


Рис. 6 – Об'ємноцентрована кубічна решітка

Таку ж решітку має карборунд SiC і цинкова обманка – сфалерит – ZnS. У них кожен атом кремнію або цинку оточений чотирма атомами вуглецю або сірки і так само кожен атом вуглецю або сірки оточений чотирма атомами кремнію або цинку. В чистих кристалах з ковалентним типом зв'язку при низьких температурах провідність відсутня. При високих температурах або при опроміненні виникає електронна

провідність. Кристали з ковалентним типом зв'язку є найважливішими напівпровідниковими матеріалами.

**Металічний тип зв'язку.** В металах кристалічна решітка складається з позитивно заряджених іонів – атомів, які при агрегації позбулися «власності» на свої зовнішні, слабо зв'язані електрони. Всередині металу ці електрони перебувають в особливому газоподібному стані. Вони легкорухомі і під впливом електричного поля дрейфують через кристал до позитивного електрода. Металічний зв'язок виникає завдяки існуванню рівнодійної сили притягання між іонами решітки і усією сукупністю успільнених електронів, що існують в металі як єдина система. Ці сили притягання досить значні. Вони надають металу міцності і пластичності. Їх характерною ознакою є ненаправленість зв'язків, і доказом цього є висока пластичність металів. Майже усі метали кристалізуються в найбільш щільних структурах кубічної та гексагональної (рис. 7) решіток. Координаційні числа металів досить великі, і чим вони більші, тим енергія зв'язку більша. Наприклад, серед металів є дуже поширеною об'ємноцентрована кубічна решітка, для якої координаційне число можна вважати 8. В решітці цього типу кристалізуються вольфрам, молібден, ванадій,  $\alpha$ -хром,  $\alpha$ - і  $\beta$ -залізо, літій, натрій і ін.

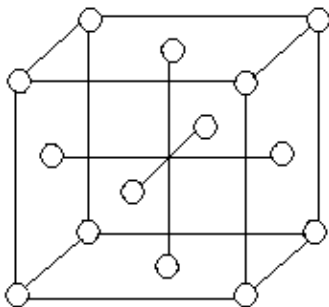


Рис. 7 – Гранецентрована кубічна решітка

**Міжмолекулярний тип зв'язку** виникає між електрично нейтральними молекулами і атомами, у яких зовнішня електронна оболонка замкнена, як, наприклад, у інертних газів. Цей тип зв'язку виникає завдяки існуванню між ними Ван-дер-Ваальсових (міжмолекулярних) сил – слабких сил притягання. Породжують ці сили, головним чином, сили притягання молекулярних електричних диполів, які виникають через поляризацію замкнених оболонок.

Міжмолекулярні сили зв'язку завжди слабкіші від сил хімічного зв'язку, тому молекулярні кристали відзначаються низькою температурою плавлення, міцністю та високою легкістю. Серед напівпровідників цей



тип зв'язку присутній в кристалах графіту між площинами, утвореними гексагональними (шестикутними) кільцями молекул, в сірому гексагональному селені і телурі між спіральними ланцюжковими молекулами та в інших шаруватих структурах, як  $PbJ_2$ ,  $CdJ_2$  і ін.

Взагалі треба підкреслити, що більшість кристалів поєднують у собі кілька типів зв'язку, наприклад, у графіті – ковалентний та металічний між атомами в кільцях і молекулярний між площинами кілець; ковалентний і металічний у сірому олові, ковалентний і іонний у сполуках елементів  $A^{III}B^V$  і ін.

## 1.5 Домішки і дефекти в кристалах напівпровідників

### 1.5.1 Типи дефектів в кристалах

В ідеальних – досконалих кристалах для всіх атомів існує близький і дальній порядок; кожен атом або іон знаходиться в стані з мінімальною потенціальною енергією.

Реальні кристали є недосконалими, з дефектами структури і складу. В реальних кристалах розрізняють мікро- і макродефекти. До перших належать порушення упорядкованості окремих атомів – порожні місця в решітці, зміщення деяких атомів з свого місця, неупорядковано розташовані власні атоми решітки, включення у решітку хімічно сторонніх – «чужих» атомів. До других – включення у кристал другої фази (розчинів, аморфних або чужорідних включень), тріщини і зсуви, які виникають внаслідок ушкодження і пластичної деформації, зовнішні поверхні, границі кристалів, зерен, кристалічних блоків.

Порушення можуть виникати під час утворення кристалів (вроджені), від теплового руху атомів, деформації, освітлення, бомбардування частками високих енергій. Дефекти називають упорядкованими, коли вони регулярно повторюються у просторі решітки, і неупорядкованими, коли вони розміщені хаотично, нерегулярно. Упорядковані дефекти можуть утворюватися у кристалах під час деформації розтягу, або зсуву.

Мікродефекти відносять до простих порушень порядку в кристалі. Під комплексними порушеннями розуміють скупчення простих порушень в окремих місцях кристала, їх асоціації, обрив решітки тощо.

Реальні кристали з мікродефектами можна поділити на дві великі групи:

- 1) Стехіометричні, які мають тільки дефекти структури;
- 2) Нестехіометричні, з дефектами структури і складу.

В **стехіометричних кристалах** розрізняють два основні типи простих неупорядкованих дефектів: дефекти по Шотткі – порожні вузли решітки і дефекти по Френкелю – порожні вузли і поруч з ними у міжвузловинах ті атоми, які повинні були б займати місце у вузлах. Обидва типи дефектів мають теплове походження. Дефекти по Френкелю

виникають під час інтенсивних теплових коливань атомів у менш щільних структурах, коли через значну амплітуду деяка кількість атомів потрапляє у сусідні міжвузловини.

По Шотткі порожні місця у решітці утворюються переважно у найбільш щільних структурах спочатку на поверхні, а потім шляхом перемішень атомів дифундують всередину тіла.

Чим вища температура тіла, тим більше у ньому структурних дефектів, кількість яких можна закріпити, «заморозити», якщо тіло загартувати. Дефекти, які при цьому закріплюються, є в основному дефектами по Френкелю. Кількість дефектів можна істотно зменшити, якщо нагріте тіло повільно охолоджувати.

Концентрація теплових дефектів в умовах термодинамічної рівноваги прагне до нуля при зниженні температури до абсолютного нуля. Дефекти іншого походження залишаються в кристалах і при температурі 0 °К.

**Нестехіометричні кристали** відрізняються від стехіометричних присутністю домішок. В поняття домішок включають:

1) сторонні атоми у деяких вузлах решітки, які замінили собою атоми основної речовини (домішки заміщення, що утворюють розчини заміщення);

2) сторонні атоми у міжвузловинах решітки (домішки впровадження, що утворюють розчин впровадження – проникнення);

3) надлишок (зайвину) або недостачу атомів одного з компонентів основної сполуки, які створюють дефекти по Шотткі.

### **1.5.2 Електричні властивості домішкових і дефектних центрів**

Домішки і дефекти утворюють в забороненій зоні локалізовані енергетичні рівні і є джерелами додаткових носіїв заряду при термічній і оптичній іонізації. Вони також можуть захоплювати вільні носії з випусканням фотонів (бути випромінювальними центрами захоплення) і без випромінювання (не випромінювальні центри захоплення).

Електричні властивості домішкових та дефектних центрів повністю визначаються такими характеристиками:

1) розташуванням їх енергетичних рівнів в забороненій зоні;

2) імовірністю іонізації центра (донорного і акцепторного).

Залежно від того, як центри домішок постачають вільні носії, до них застосовують термін «донори» і «акцептори». Донорами називають позитивно заряджені центри, які віддали свої електрони в зону провідності; акцепторами – центри з негативними зарядами, коли вони прилучили до себе електрони з валентної зони і утворили в ній дірки.

Коли донорний центр заповнений електроном, а акцепторний не приєднав його, стан таких центрів є електрично нейтральним, не іонізованим. Він здійснюється при температурах, близьких до абсолютного нуля, і при відсутності інших іонізуючих факторів. Енергія, яку потрібно витратити, щоб звільнити електрон з донорного рівня і

перевести в зону провідності, або енергія, потрібна, щоб вилучити електрон з валентної зони на акцепторний рівень, називається енергією іонізації  $E_i$  центра.

Якщо центр може захопити  $n$  електронів, він має  $n$  рівнів. Домішки, валентність яких відрізняється на одиницю від валентності атомів основної речовини кристала з ковалентним типом зв'язку, дають по одному рівню від атома в заборонену зону.

Енергія іонізації домішкових атомів груп ШБ і VB для простіших випадків у гомеоплярних кристалах можна обчислити наближено з таких міркувань: а решітці елемента групи IVБ атом домішки групи ШБ або VB заміщує атом основної речовини. Якщо це буде елемент групи VB, наприклад, миш'як або сурма, чотири його валентних електрони будуть здійснювати ковалентні зв'язки, а п'ятий мусить знайти своє місце в енергетичній системі рівнів решітки. Оскільки валентна зона в кристалі повністю заповнена, рівень 5-го електрона повинен відійти в заборонену зону або в незаповнену зону провідності. Переходячи в зону провідності, електрон може вільно перемішуватися по кристалу.

**Рекомбінаційні центри** – локалізовані атомні стани – можуть бути акцепторними і донорними. Їх рівні розташовані поблизу середини забороненої зони. Можна припустити, що акт рекомбінації відбувається так: акцепторний центр, захопивши електрон, стає негативно зарядженим і захоплює дірку; донорний центр, віддавши електрон, стає позитивно зарядженим і може знову захопити електрон.

**Часи життя** вільних носіїв у напівпровідникових матеріалах можуть біти охарактеризовані: «дифузійним часом життя» або часом життя неосновного носія заряду чи вільної пари і «часом життя по провідності».

Дифузійний час життя визначається як середній проміжок часу, протягом якого електрон і дірка вільні і можуть приймати участь у дифузійних явищах. Він визначає властивості діодів, транзисторів і інших приладів, в яких основну роль відіграє дифузія неосновних носіїв.

Час життя по провідності – є час, протягом якого принаймні один тип носіїв залишається вільним і здійснює електропровідність.

**Неосновним** носіями є дірки в матеріалі  $n$ -типу (провідність здійснюється електронами) і електрони в матеріалі  $p$ -типу (діркова провідність).

Чим більше дефектів у кристалі, тим менший час життя і менша рухливість носіїв.

Якість напівпровідникового матеріалу, придатного для виробництва приладів, оцінюється по величині питомого опору (електропровідності) і дифузійній довжині, або часу життя носіїв.

Вплив домішок на електропровідність напівпровідників надзвичайно великий. Наприклад, домішка фосфору до кремнію в кількості 0,001 атомн.% збільшує його провідність при кімнатній температурі у сто тисяч раз.

## **Тема 2. Основні напівпровідникові матеріали: загальні відомості, властивості, застосування**

### **2.1 Елементарні напівпровідники (германій, кремній)**

#### **2.1.1 Германій**

Загальні відомості. Германій (Ge) – елемент групи IVБ періодичної системи Менделєєва, властивості якого геніально передбачив Менделєєв у 1871 р. і назвав екасиліцієм. Через 15 років, у 1886 р., Вінклер відкрив його і одержав у чистому вигляді з мінералу аргіродиту, названим германієм.

Германій належить до рідкісних, найбільш розсіяних елементів. Мінерали, багаті на германій, зустрічаються рідко. Найбільш відомі з них: германіт (містить до 10 % Ge і 1,5 % Ga, знайдений на мідних рудниках Замбії в Африці, аргіродит (містить до 5 – 7 % Ge), ренієрит (містить до 7,8 % Ge і галій), знайдений в Конго у чималій кількості. Проте ці мінерали не можуть бути основним джерелом сировини германію.

Кількість германію, придатного для промислового одержання, скупчена у сульфідних мінералах, особливо в промислових цинкових і свинцевих рудах та в малозольному коксівному вугіллі. Найбільш високий вміст германію і галію виявлено в цинковій обманці – сфалериті – від 0,0005 до 0,1 %, а у вурциті – до 0,3 %. Економічно вигідною є комплексна переробка цих руд; германій і галій одержують з відходів як побічний продукт.

При спалюванні коксу або переробці його на генераторний газ германій концентрується в золі серед пилу і сажі (до ! %) при охолодженні газуватих продуктів згорання. Із видобутку вугілля – 100 млн. т – можна виділити до 2 тис. т германію.

Одержання германію. Розглянемо схему одержання германію при пірометалургійному способі переробки цинкової руди. Первинну цинкову руду (концентрат) випалюють спочатку для видалення сірки, а потім, додавши вугілля і флюси, випалюють при температурі 1200 – 1300 °С для одержання агломерату.

Агломерація – утворення більш-менш великих кусків руди спіканням.

Агломерат – зпечена в куски дрібна або пилювата руда.

Випалювання – процес пропікання (прожарювання) руди нижче точки плавлення в певних газових середовищах для зміни її хімічного складу і фізичних властивостей перед дальшою переробкою.

При цьому видаляються миш'як, свинець і кадмій, а також значна частка германію, яка скупчується у кадмійовому пилу. Пил вловлюється електрофільтрами.

Цинковий недогарок (агломерат) змішують з вугіллям і нагрівають при температурі 1100 – 1300 °С. При цьому цинк відновлюється і дистильовується. Рештки германію збираються (до 0,5 %).

Зібраний пил обробляють сірчаною кислотою. Сульфат свинцю залишається в нерозчинному осадку, а мідь, кадмій, германій і інші переходять в розчин.

В розчин додають цинковий пил в такій кількості, яка б зцементувала б тільки мідь, германій і частину миш'яку, а кадмій залишився б у розчині (фракційна цементация).

Одержаний осадок знову розчиняють у сірчаній кислоті і знову фракційно цементують цинковим пилом. В результаті одержують концентрат, який містить від 4 до 7 % германію.

Сухий випалений концентрат германію обробляють при нагріванні міцною соляною кислотою. При цьому утворюються хлорид германію  $\text{GeCl}_4$  і хлорид миш'яку  $\text{AsCl}_3$ , які разом з парою  $\text{HCl}$  відганяють і конденсують. Неочищена суміш хлоридів поступає на очистку.

Відокремлення компонентів суміші і одержання чистого  $\text{GeCl}_4$  здійснюється в ректифікаційних колонках фракційною адіабатичною дистиляцією.

Очищений тетрахлорид германію з метою одержання двооксиду  $\text{GeO}_2$  піддають гідролізу, зливаючи в дуже холодну воду з подрібненим льодом.

Елементарний германій переважно одержують з двооксиду відновленням, пропускаючи над ним при температурі 650 – 700 °С очищений сухий водень.

Нагрівання  $\text{GeO}_2$  ведуть у фарфорових або кварцових човниках. Коли виділення водяної пари припиняється, це значить, що весь двооксид відновився до елементарного германію. Потік водню замінюють на потік чистого азоту або вакуум, температуру підвищують до 1000 °С і порожкуватий германій сплавляють на суцільний зливочок.

Можливе безпосереднє відновлення тетрахлориду германію парою цинку до елементарного германію за реакцією



Зливочок германію має в розломі світло-сірий металічний вигляд, крихкий, твердий. На вологому повітрі через деякий час втрачає блиск, у воді не розчиняється.

Для проведення технологічних операцій обробки германію слід знати хімічні властивості його та деяких сполук.

Хімічні властивості. Германій не утворює карбідів і тому його можна плавити в графітових тиглях.

Германій добре розчиняється в азотній кислоті і перекису водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ , особливо в киплячому.

Один з найкращих розчинників германію – царська водка (суміш концентрованих кислот: соляної ( $\text{HCl}$ ) – 2 – 3 частини і азотної ( $\text{HNO}_3$ ) –

1 частина). Розчиняє його також суміш плавикової і азотної кислот. Соляна кислота і розбавлена сірчана на нього не діють. В міцній гарячій сірчаній кислоті германій розчиняється.

Фізичні властивості германію:

Атомний номер - 32;

Атомна вага - 72,6;

Атомний об'єм - 13,4;

Ізотопи: 70 (21,2 %); 72 (27,3 %); 73 (7,9 %); 74 (37,1 %); 76 (6,5 %).

Решітка германію – кубічна, типу алмаза, віддаль між найближчими сусідніми атомами 2,446 Å.

Зведення найголовніших фізичних властивостей германію подано в табл.1.

Таблиця 1 – Найголовніші фізичні властивості германію

Властивість	Одиниця виміру	Числове значення	Примітка
Число атомів	1/см <sup>3</sup>	4,42 · 10 <sup>22</sup>	
Густина	г/см <sup>3</sup>	5,3234±0,0025	При 25 °С
Температура плавлення	°С	936±1	
Температура кипіння	°С	2700	
Теплопровідність	кал/см·с·град.	0,146	При 5 °С
Твердість по мінералогічній шкалі	відн. один.	6,0÷6,5	
Мікротвердість	кГ/мм <sup>2</sup>	950÷1050	
Власний питомий опір	ом·см	47	При 300°С
Ширина забороненої зони	ев	0,785-3,5 · 10 <sup>-4</sup>	При 0 °К
Рухливість дірок	см <sup>2</sup> /в·с	1900±100	При 300°К
Рухливість електронів	см <sup>2</sup> /в·с	3900±100	При 300°К
Густина носіїв в матеріалі з власною провідністю	1/см <sup>3</sup>	2,5 · 10 <sup>13</sup>	При 300°К

У твердому германію гомеополарний (ковалентний) тип зв'язку між атомами. При плавленні об'єм германію зменшується на 5,5±0,5 %, незважаючи на збільшення віддалі між атомами.

Застосування германію. В наш час германій завоював собі значне місце в приладах, серед яких найважливіші:

- 1) детектори для надвисоких і радіочастот;
- 2) транзистори;
- 3) фототранзистори, фотодіоди, фотоопори;
- 4) лічильники α-частот;
- 5) потужні випрямлячі з високим к.к.д. на великі струми;
- 6) датчики гальваномагнітних ефектів для вимірювальних потреб;
- 7) термометри опору для найнижчих (гелійових) температур;
- 8) оптичні лінзи для інфрачервоних променів;

9) оптичні фільтри з границею пропускання  $\sim 1,6$  мк;

10) модулятори світла і коротких радіохвиль.

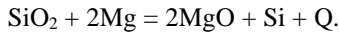
В металургії германій застосовується як присадка до цінних сплавів, яка значно поліпшує їх механічні, пластичні та антикорозійні властивості.

### 2.1.2 Кремній

Загальні відомості. Кремній, силіцій (51), – елемент групи IVB періодичної системи Менделєєва, одержаний у чистому вигляді в 1811 р. Гей-Люсаком і Тенаром. Найголовніші властивості його були досліджені і описані Берцеліусом у 1823 р.

Кристал кремнію твердий і крихкий; у відполірованому вигляді відзначається високим дзеркальним відбиванням і синюватим блиском. Після кисню і водню кремній найбільш поширений у природі елемент – складає 16,7% від числа атомів земної кори.

Одержання кремнію. Вихідним продуктом для одержання кремнію і усіх його сполук служить  $\text{SiO}_2$  у вигляді звичайного кварцового піску. Кремній можна одержати відновленням  $\text{SiO}_2$  при високій температурі вуглецем або металами, як наприклад, магнієм або алюмінієм. Дуже тонко подрібнені магній і пісок змішують і відпалюють. Реакція екзотермічна, іде за рівнянням



Для очищення одержаного кремнію від домішок  $\text{SiO}_2$  і  $\text{MgO}$  продукт реакції обробляють соляною та плавиковою кислотами; кремній залишається у вигляді аморфного бурого порошку.

Кремній добре розчиняється в деяких розплавлених металах – Zn, Al, Sn, Pb, Au, Ag та інших, хімічно з ними не взаємодіє.

З іншими металами, як наприклад, залізо, мідь, кальцій, магній, кремній утворює силіциди. Технічний кремній одержують переважно у вигляді сплаву з залізом – феросиліцію, нагріваючи в доменних або електричних печах пісок, залізну руду і вугілля. Вміст кремнію у різних сортах феросиліцію – від 10 до 90 %; застосовується феросиліцій в металургії як присадка при виробництві спеціальних сталей і чавуну, як антикорозійний матеріал для апаратури в кислотному виробництві та як сировина для виробництва інших сполук. З вуглецем в електричних печах при високій температурі кремній утворює карбід.

Для виробництва чистого кремнію застосовують галогенід  $\text{SiCl}_4$ . Його одержують з феросиліцію.

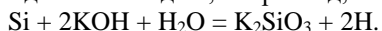
Схема одержання чистого кремнію з  $\text{SiCl}_4$  витісненням кремнію цинком була запропонована в 1949 р. американською фірмою «Дюпон». При цьому була використана методика академіка М.М. Бекетова (1865 р.).

Монокристали кремнію виготовляють перекристалізацією з полікристалічного кремнію.

**Хімічні властивості** кремнію та його сполук в значній мірі подібні до властивостей германію та його сполук.

Кислоти на кремній не діють, навіть плавикова, за винятком суміші  $\text{HF} + \text{HNO}_3$ .

Розчини лугів, навіть дуже слабкі, перетворюють його в солі кремнієвої кислоти з виділенням водню, наприклад,



#### Фізичні властивості кремнію

Атомний номер – 14;

Атомна вага - 28,087;

Решітка кубічна, структура алмазу.

Координаційне число 4. Віддаль між найближчими сусідами у тетраедрі – 2,35 Å.

Зведення найголовніших фізичних властивостей кремнію подано в табл. 2

Таблиця 2 – Найголовніші фізичні властивості кремнію

Властивість	Одиниця виміру	Числове значення	Примітка
Стала решітки	Å	5, 43086	При 20 °С
Число атомів у елементарній комірці		8	
Число атомів	1/см <sup>3</sup>	4,96·10 <sup>22</sup>	При 20 °С
Густина	г/см <sup>3</sup>	2,32831±0,00031	
Температура плавлення	°С	1414	
Температура кипіння	°С	2360	
Теплопровідність	кал/см·с·град.	0,36	При 20 °С
Твердість по мінералогічній шкалі	відн. один.	6,5	
Мікротвердість	кГ/мм <sup>2</sup>	1020÷1300	Між 10 і 50 °С
Коефіцієнт теплового лінійного розширення	1/град	4,15·10 <sup>-6</sup>	
Власний питомий опір	ом·см	63600	При 300 °С
Рухливість електронів	см <sup>2</sup> /в·с	1350±100	
Рухливість дірок	см <sup>2</sup> /в·с	480±15	
Максимум фотопровідності	мкм	0,9	Слаба фоточутливість
Густина носіїв у матеріалі	1/см <sup>3</sup>	6,8·10 <sup>10</sup>	При 300 °К



Застосування кремнію. Поруч із германієм кремній використовується для виробництва багатьох напівпровідникових приладів. Найголовніші з них:

- 1) кремнійові діоди;
- 2) потужні силові випрямлячі з е.к.д. вище 95 %;
- 3) стабілізатори напруги;
- 4) транзистори;
- 5) фотоелементи для безпосереднього перетворення сонячної енергії в електричну;

6) елементи, що перетворюють енергію радіоактивного розпаду безпосередньо в електричну енергію, - так звані атомні батареї;

- 7) мікросхеми.

Перевагою приладів з кремнію над приладами з германію є значно ширший інтервал робочих температур – майже до 200 °С.

## 2.2 Напівпровідникові сполуки

### 2.2.1 Карбід кремнію

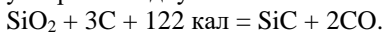
Загальні відомості. Карбід кремнію SiC стехіометричного складу містить по вазі 70,045 % Si і 20,955 % C (вуглецю). Молекулярна вага його 40,1.

Карбід кремнію в природних умовах на землі не зустрічається, проте був знайдений в метеоритах. Виготовляють SiC штучним шляхом, синтезуючи його при високій температурі з вуглецю та кремнію або матеріалів, що складаються з них.

Технічний карбід кремнію (карборунд) вперше одержав Ачесон у 1891 р., а напівпровідникові властивості виявив Гевеке у 1914 р.

SiC має кристалічну структуру, в якій кожний атом кремнію оточений тетраедром з чотирьох атомів вуглецю. Так само кожний атом вуглецю оточений чотирма атомами кремнію. Стала решітки  $a = 4,358 \text{ \AA}$ . Хімічний зв'язок між атомами ковалентний з домішкою 12 % іонного зв'язку.

Способи одержання. Карборунд виготовляють з суміші кварцового піску і вугілля. Процес утворення відбувається за схемою



Залежно від типу домішок і кількості їх кристали карбіду кремнію мають різний зовнішній вигляд: від чорних непрозорих – до прозорих блакитних, зелених, жовтих і зовсім безколірних кристалів.

Добуті в печі друзи кристалів карборунду (друза – чеською мовою щітка) очищують від забруднень, подрібнюють до зерен потрібного розміру і використовують як основний матеріал для виготовлення різних приладів і пристроїв.

Чисті, але невеликого розміру кристали карбіду кремнію можна виготовити кількома способами в лабораторних умовах:

- 1) розкладанням етилену  $C_2H_4$  в кварцовій трубі, розжареній до температури 1200 – 1300 °С;
- 2) розжаренням порошкуватого кремнію у закритих човниках або тиглях з графіту при високому вакуумі і температурах між 1600 – 2000 °С;
- 3) сублімацією SiC в захисному газі;
- 4) реакцією  $SiCl_4$  з вуглецем;
- 5) термічною дисоціацією галоїду кремнію в атмосфері водню при температурі вище 2200 °С.

Чистота одержання кристалів залежить від чистоти вихідних матеріалів.

**Хімічні властивості.** У хімічному відношенні карбід кремнію характеризується повною індиферентністю по відношенню до кислот, за винятком суміші концентрованих  $HF + HNO_3$ .

Навпаки, при сплавленні з лугами в присутності повітря SiC легко руйнується з утворенням солей кремнійової та вугільної кислот. Хлор руйнує його з поверхні при температурі 600 °С.

Якщо розжарити SiC на повітрі, на його поверхні утворюється плівка з  $SiO_2$ , товщина якої з часом зростає швидше або повільніше залежно від температури нагріву.

Надзвичайна твердість SiC (майже як алмаза або карбиду бору), хімічна індиферентність проти кислот і висока температура плавлення ставлять його на особливе місце щодо труднощів дослідження і обробки.

**Фізичні властивості.** Відомості про фізичні властивості карбиду кремнію вміщені в табл. 3.

**Застосування карбиду кремнію.** Із застосувань SiC найбільш важливі:

- 1) нелінійні опори – варистори;
  - 2) розрядники для захисту електричної високовольтної мережі від перенапруг;
  - 3) силітові нагрівні елементи для печей опору;
- Силіт – мінерал, виготовлений із суміші карборунду і гліцерину, випалений при температурі 1500 °С в атмосфері  $N_2$  або  $CO$ ;
- 4) термокомпенсатори (використовується негативний температурний коефіцієнт опору SiC);
  - 5) абразивний матеріал, який по твердості поступається лише перед алмазом (порошки, полотна, точильні круги і ін.);
  - 6) вогнетривкий матеріал для виготовлення муфелів, тиглів.

### 2.2.2 Сульфід кремнію (CdS)

Молекулярна вага CdS – 144,47. Сульфід кремнію кристалізується у двох системах: кубічній, подібній до алмаза, і тетрагональній.

Сульфід кремнію відомий у трьох різновидностях: жовтий аморфний і двох кристалічних модифікаціях – золотисто-жовтого і жовтогарячого кольору.

Таблиця 3 – Фізичні властивості карбіду кремнію

Властивість	Одиниця виміру	Числове значення	Примітка
Число атомів в елементарній комірці		4	
Координаційне число		4, 6, 15, ...	$\beta$ - SiC (куб) $\alpha$ - SiC (гекс)
Стала решітки	Å	C – 4Si тетраedr 4,37 a=3,095 c=10,09	$\beta$ - SiC $\alpha$ - SiC куб гексагональна
Густина	г/см <sup>3</sup>	3,2	
Температура плавлення	°C	2700	
Теплопровідність	кал/см·с·град	0,02	
Коефіцієнт лінійного розширення	1/град	$(4 - 7) \cdot 10^{-4}$	
Твердість по мінералогічній шкалі		9,5 – 9,75	
Мікротвердість	кг/мм <sup>2</sup>	3000 – 3200	(100 – 700) °C
Електропровідність	ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\sim 10^{-13}$	Для безколірного
		$\sim 5$	Для темно-зеленого 300К
Рухливість електронів	см <sup>2</sup> /в·с	$\leq 100$	
Рухливість дірок	см <sup>2</sup> /в·с	$\leq 10$	

CdS у воді розчиняється дуже слабо; добре розчиняється у концентрованих або підігрітих мінеральних кислотах і слабше – у розведених кислотах, аміаку.

Чистий сульфід кадмію при кімнатній температурі у темноті є хорошим ізолятором, а при опромінюванні добре проводить електричний струм. CdS використовується у фотоопорах, фотоелементах, дозиметрах рентгенівського і гамма-випромінювання, лічильниках  $\alpha$ -частинок, нейтронів та інших ядерних частинок, а також як фосфор.

В табл. 4 та 5 наводяться дані про параметри решіток і фізичні властивості CdS.

Таблиця 4 – Параметри решіток CdS

Речовина	Кубічна структура		Гексагональна структура	
	a <sub>1</sub> , Å	d <sub>1</sub> , Å	a <sub>1</sub> , Å	c <sub>1</sub> , Å
CdS	5,81	2,52	4,131	6,691

Таблиця 5 – Фізичні властивості CdS

Речовина	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °C	Діелектрична стала, $\epsilon_{\text{опт}}$	Рухливість, см <sup>2</sup> /В·с	
				$\mu_e$	$\mu_p$
CdS жовтий	3,9 – 4,15	1750 (100 атм)	5,9	210 (300 К) 1500 (90 К)	20 (з доміш- кою міді)

### 2.2.3 Інтерметалічні напівпровідникові сполуки

Інтерметалічні сполуки (сполуки двох або кількох металів) характерні тим, що існують у твердому і рідкому станах, мають кристалічну решітку, відмінну від решіток компонентів, і залишаються однорідними в межах певної концентрації надлишкових компонентів, утворюючи з ними тверді розчини. Інтерметаліди із складною решіткою тверді, крихкі, мають низьку електропровідність.

Деякі інтерметаліди мають корисні напівпровідникові властивості. До них належать сполуки елементів груп ІІІБ і VБ: алюмінію, індію і галію з сурмою, фосфором і миш'яком; сполуки груп ІІБ і VIБ: HgSe, HgTe; сполуки груп VБ і VIБ: сурми або вісмуту з телуrom та селеном; груп IA і VIБ: In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> і деякі інші. Значна кількість інтерметалічних напівпровідникових сполук кристалізується в кубічній решітці типу сфалериту ZnS, подібній до решітки алмаза. Прикладом можуть бути сполуки груп ІІІБ і VБ: <sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, HgTe, HgSe,  $\beta$ -HgS.

Зручним і поширеним способом виготовлення інтерметалідів є спосіб сплавлення компонентів, який виконують так:

- 1) Готують можливо чисті вихідні матеріали – компоненти сполуки;
- 2) Відважують чисті матеріали у кількостях, які відповідають стехіометричному співвідношенню, враховуючи можливе випаровування компонентів або інші втрати під час сплавлення;
- 3) Беручи до уваги температуру плавлення сполук, можливість хімічної взаємодії з матеріалом тигля і навколишньою атмосферою, проводять сплавлення компонентів.

Для більшості речовин найкращими умовами для сплавлення є сплавлення в запаяній і попередньо відкачаній до високого вакууму кварцовій ампулі.

Сполуки елементів груп ІІІБ і VБ за своїми властивостями близькі до елементів групи IVБ. Їх можна використовувати у випрямлячах, підсилювачах, фотоелектричних генераторах і інших приладах в тих умовах, в яких германій і кремній мало ефективні або зовсім непридатні.

**Арсенід галію (GaAs).** На p-n-переходах GaAs побудовані ефективні фотоелементи, у яких максимальний к.к.д. може бути більшим, ніж у кремнію, CdS і інших відомих матеріалах.

**Антимонід індію (InSb)** цінний незвичайно високою, до 80 тис.  $\text{см}^2/\text{в}\cdot\text{с}$ , рухливістю електронів, незрівнянно вищою, ніж у германію. В InSb спостерігається фото-е.р.с. і фотопровідність в області від видимого світла до 7,5 мк при температурі 20 °С, що і робить його унікальним серед решти відомих напівпровідників. Прилад для вимірювання напруженості магнітного поля, виготовлений з InSb, у 300 раз чутливіший, ніж подібний прилад з германію.

В **арсеніді індію (InAs)**, подібно до InSb, також спостерігається дуже висока рухливість електронів.

За останні роки різними методами були досліджені і вивчені сотні інтерметалідних сполук. Деякі відомості про найважливіші з них надані у табл. 6, 7.

Таблиця 6 – Ширина забороненої зони і інші властивості сполук типу  $A^{III}B^{VB}$

Сполука	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta E_{терм}, \text{ев}$
AlP	> 1000	-
AlAs	> 1000	-
AlSb	1000	1,6
GaP	~1350	-
GaAs	1240	-
GaSb	720	0,80
InP	1070	-
InAs	942	0,47
InSb	525	0,27

Таблиця 7 – Рухливість носіїв, дифузійна довжина і міжатомні віддалі у сполуках  $A^{III}B^{VB}$

Сполука	Рухливість носіїв		Дифузійна довжина $l$ , мкм	Міжатомна віддаль $d$ , Å
	$\mu_n, \text{см}^2/\text{в}\cdot\text{с}$	$\mu_p, \text{см}^2/\text{в}\cdot\text{с}$		
	300 °К			
AlSb	1200	200	~ 20	2,62
GaAs	4000	> 200	-	2,44
GaSb	4000	850	-	2,64
InP	3400	650	400	2,54
InAs	30000	~ 200	-	2,62
InSb	77000	~ 1250	50	2,79

## **Тема 3. Характеристика матеріалів напівпровідникового виробництва і методи очистки**

### **3.1 Характеристика матеріалів напівпровідникового виробництва**

#### **3.1.1 Вимоги до чистоти матеріалів**

Розвиток напівпровідникової електроніки вимагає від хімічної промисловості і напівпровідникової металургії матеріалів високої чистоти з різним, але контрольованим вмістом домішок.

Серед матеріалів значиться багато рідкісних елементів, чимало кольорових металів, інертні та активні гази, різні сполуки, хімічні реактиви, посуд тощо.

Хімічна промисловість випускає високоякісні реактиви різного ступеня хімічної чистоти. Згідно із стандартами матеріали певного зростаючого ступеня чистоти мають відповідні позначення: «чистий» (ч.), «чистий для аналізу» (ч.д.а.), «хімічно чистий» (х.ч.), «спектрально чистий» (сп.ч.). Найменша кількість домішок міститься в спектрально чистому матеріалі.

Хімічно чисті матеріали за своєю чистотою придатні для більшості дослідницьких робіт, для синтезу препаратів в лабораторних умовах та для проведення більшості відповідних аналізів.

Чистоту матеріалу прийнято оцінювати по абсолютному вмісту сторонніх атомів або молекул по відношенню до основної речовини, визначаючи її як концентрацію в будь-яких одиницях. За ідеально чистою речовину вважають таку, що складається з однакових атомів або молекул. Але якраз це практично встановити неможливо. Чистоту матеріалу доводиться визначати з такою точністю, яка виходить з практичних потреб і залежить від ступеня розвитку методик аналізу. Умовилися вважати речовину достатньо чистою, якщо вона не містить домішок такого сорту і в такій кількості, які перешкоджають використанню її для призначеної мети. Аналізувати препарати на вміст багатьох окремих елементів дуже важко і практично не здійснено. Тому умовилися у вимогах на препарати зазначати, сума яких саме домішкових елементів або груп елементів не повинна перевищувати допустимої норми.

Для напівпровідникової промисловості та дослідницьких лабораторій часто потрібні матеріали різного ступеня чистоти, але вишого, ніж спектрально чисті, які об'єднуються під однією назвою – «фізично чисті».

Фізики, які працюють в галузі напівпровідників, вважають матеріал фізично чистим, якщо при температурах, близьких до кімнатної, провідність здійснюється власними носіями струму; концентрація ж носіїв струму, які виникають внаслідок іонізації домішкових атомів, повинна бути принаймні на порядок менша концентрації власних носіїв при умові, що взаємна компенсуюча дія акцепторних і донорних домішок відсутня.

Фізично чисті речовини потрібні як основа для виготовлення з них легованих матеріалів для кристалічних радіотехнічних приладів, випрямлячів, фотоелементів та ін. дізнаються про надвисоку чистоту напівпровідникових матеріалів по електричних характеристиках: питомому опорі, концентрації, рухливості, часу життя носіїв струму тощо.

Для різних однаково фізично чистих напівпровідників норми одних і тих же домішок різні. Чим більша ширина забороненої зони, тим суворіші вимоги до вмісту домішок, які стають джерелом домішкових носіїв струму або впливають на перебіг рекомбінаційних процесів. Наприклад, германій можна вважати фізично чистим, якщо його питомий опір при кімнатній температурі дорівнює приблизно  $50 \text{ ом}\cdot\text{см}$ . Ця величина опору відповідає концентрації власних носіїв  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , які існують завдяки температурним збудженням атомів германію. В такому германію кількість електрично активних атомів домішки не перевищує одного атома на півтора мільярда атомів германію, або в процентах це складає

$$\frac{3 \cdot 10^{13} \cdot 100}{4,4 \cdot 10^{22}} \cong 1 \cdot 10^{-7} \%.$$

Для кремнію потрібно, щоб при температурі  $300 \text{ }^\circ\text{K}$  концентрація електрично активних атомів домішок була на три порядки менша, ніж для германію, приблизно  $10^{-10} \%$ .

Власний питомий опір такого кремнію повинен дорівнювати  $2 \cdot 10^5 \text{ ом}\cdot\text{см}$ .

Слід нагадати, що прямим аналізом (хімічним чи спектральним) не можна встановити, що матеріал містить, наприклад, «сім дев'яток», тобто  $99,99999 \%$ , основної речовини. Можна лише гарантувати, що сума визначуваних домішок не перевищує  $1 \cdot 10^{-5} \%$ .

Згідно Технічних Вимог усі матеріали для напівпровідникової техніки поділяються на 3 класи: А, В і С.

Клас чистоти встановлюється по сумі визначуваних домішок. Клас А охоплює матеріал із вмістом основного компонента до  $99,99 \%$ , тобто з кількістю домішок більше  $0,01 \%$ .

Матеріали цього класу аналізують звичайними методами аналітичної хімії.

Клас В охоплює матеріали із вмістом домішок від  $0,01$  до  $1 \cdot 10^{-6} \%$ , клас С – від  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-10} \%$ .

Аналіз матеріалів класу В досить складний і вимагає застосування сукупності різних фізичних методів аналізу, наприклад, емісійного спектрального аналізу, метода мічених атомів, масспектрометрії, радіоактиваційного аналізу, полярографічної осцилографії та електрофізичних досліджень напівпровідникових властивостей.

Аналіз речовин класу С вимагає спеціальних методик аналізу, головним чином спектрофізичних.

В межах кожного класу матеріали розподіляються на підкласи, які по чистоті відрізняються один від одного на один порядок, а саме: А1, А2, В3, В4, В5, В6, С7, С8, С9, С10. Цифра після букви показує кількість нулів у числі, яке визначає суму аналізованих домішок у процентах.

Склад речовини і маркіровка препарату залежно від класу чистоти наведені у табл. 8.

Таблиця 8 – Склад речовини і маркіровка препарату залежно від класу чистоти

Клас, підклас	Вміст основного компоненту, %	Вміст визначуваних домішок, %	Колір облямівки та смужки на етикетці
A1	99,0 – 99,9	1,0 – 0,1	Коричньовий
A2	99,9 – 99,99	0,1–0,01	Сірий
B3	–	$10^{-2}$ – $10^{-3}$	Синій
B4	–	$10^{-3}$ – $10^{-4}$	Блакитний
B5	–	$10^{-4}$ – $10^{-5}$	Темно-зелений
B6	–	$10^{-5}$ – $10^{-6}$	Світло-зелений
C7	–	$10^{-6}$ – $10^{-7}$	Червоний
C8	–	$10^{-7}$ – $10^{-8}$	Рожевий
C9	–	$10^{-8}$ – $10^{-9}$	Жовтогарячий
C10	–	$10^{-9}$ – $10^{-10}$	Світло-жовтий

Матеріали класу В4 і вище обов'язково перевіряються методом спектрального аналізу, незалежно від сукупності інших застосованих методів аналізу і позначень на етикетці.

Табл. 9 містить норми домішок у найголовніших напівпровідникових матеріалах відповідних класів. Технічні вимоги на германій і кремній стосуються полікристалічного матеріалу, який іде як сировина на виготовлення монокристалів відповідних марок.

Таблиця 9 – Норми домішок в найголовніших елементарних напівпровідникових матеріалах відповідно до зазначеного класу

Назва визначуваних домішок	Кремній В5	Германій В4	Телур В4	Сірка В4	Селен В3	Бор В3	Миш'як В3	Графіт В3
Наявність домішок у процентах								
Азот	$10^{-3}$	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	-
Алюміній	$10^{-7}$ – $10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-6}$
Аргон	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	-
Бор	$10^{-7}$	$10^{-6}$	-	-	-	-	-	$10^{-6}$
Ванадій	-	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-
Вісмут	-	-	$10^{-6}$ – $10^{-7}$	$10^{-4}$	-	-	-	-
Водень	$10^{-4}$	$10^{-4}$	-	-	-	-	-	-
Вуглець	$10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-



Продовження таблиці 9.

Галій	-	10 <sup>-6</sup>	-	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	-	-	-
Гелій	-	10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	-
Індій	-	-	-	-	10 <sup>-4</sup>	-	-	-
Золото	-	-	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup>	-	-	-	-	-
Кадмій	-	-	-	-	10 <sup>-4</sup>	-	-	-
Кальцій	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	-	-	-	-	-	-
Кисень	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	-	-	-	10 <sup>-4</sup>	-	-
Кремній	-	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	-	-	10 <sup>-4</sup>	-	-
Манган	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup>	-	5·10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup>	-	-	5·10 <sup>-6</sup>
Магній	10 <sup>-7</sup>	5·10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	-	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	-	10 <sup>-5</sup>
Натрій	-	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-4</sup>	-	-	10 <sup>-4</sup>	-	-
Олово	10 <sup>-7</sup>	-	-	-	10 <sup>-4</sup>	-	-	-
Срібло	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup>	-	-	10 <sup>-5</sup>	-	-	-
Ртуть	-	-	-	-	10 <sup>-5</sup>	-	-	-
Мідь	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	-	10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-6</sup>
Залізо	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-5</sup>	-	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-6</sup>
Кобальт	-	-	-	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	-	10 <sup>-4</sup>	-
Нікель	10 <sup>-7</sup>	-	-	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	-	10 <sup>-4</sup>	-
Молібден	-	10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	-	-
Вольфрам	-	-	-	-	-	10 <sup>-4</sup>	-	-
Тантал	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-7</sup>	-	-	-	-	10 <sup>-4</sup>	-	-
Селен	-	-	10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-	-
Сірка	-	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-4</sup>	-	10 <sup>-4</sup>	-	-	-
Телур	-	-	-	-	10 <sup>-4</sup>	-	-	-
Миш'як	10 <sup>-7</sup>	-	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup>	-	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	-	-
Сурма	10 <sup>-7</sup>	-	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup>	-	-	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	-
Фосфор	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-7</sup>	5·10 <sup>-6</sup>	-	-	-	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	-
Свинець	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	-
Титан	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>	-	-	-	-	-	-
Хром	-	3·10 <sup>-6</sup>	-	-	-	-	-	-
Цинк	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-7</sup>	-	-	-	-	-	-
Хлор	-	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	-	-	-
Зольність	-	-	-	-	-	-	-	3·10 <sup>-3</sup>
Бітуми	-	-	-	4·10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-

Таблиця 10 містить норми домішок в деяких металах.

Матеріали, зазначені в таблицях, в залежності від класу чистоти можуть бути використані для різної мети: синтезу сполук, легування препаратів, як вихідна сировина для одержання надчистого матеріалу або як матеріал, безпосередньо придатний для виробництва напівпровідникових матеріалів.

Таблиця 10 – Приклади норм домішок, найбільшуживаних в напівпровідниковій техніці, металах відповідно до зазначених класів

Назва ви- значуваних домішок	Алюміній В4	Вісмут В5	Галій В4	Індій В4	Кадмій В3
Алюміній	-	-	$10^{-5}$	$10^{-5}$	-
Бор	-	-	-	-	-
Вісмут	-	-	-	-	-
Галій	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	$10^{-5}$	-
Індій	-	-	$10^{-5}$	-	-
Кадмій	$10^{-5}$	$10^{-5}-10^{-6}$	-	$10^{-5}-10^{-6}$	-
Кальцій	-	-	-	-	-
Кремній	$10^{-4}$	-	$10^{-5}$	-	-
Манган	$10^{-6}$	$10^{-5}-10^{-6}$	-	-	-
Магній	$10^{-5}$	-	-	-	-
Мідь	$10^{-7}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-6}-10^{-7}$	$10^{-4}$
Олово	$10^{-5}$	-	$10^{-5}$	$10^{-5}$	спектрально не виявляється
Золото	-	-	$10^{-5}$	$10^{-5}$	-
Залізо	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-5}-10^{-6}$	спектрально не виявляється
Кобальт	-	-	-	-	-
Нікель	-	-	-	$10^{-5}-10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Талій	-	-	$10^{-5}$	$10^{-5}$	спектрально не виявляється
Селен	-	$10^{-6}$	-	-	-
Сірка	-	-	-	-	-
Телур	-	$10^{-6}$	-	$10^{-5}$	-
Миш'як	-	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	спектрально не виявляється
Сурма	-	$10^{-6}$	-	-	спектрально не виявляється
Фосфор	-	-	$10^{-4}-10^{-5}$	-	-
Ртуть	-	-	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-5}$	-
Срібло	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-5}-10^{-6}$	-
Свинець	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-5}-10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Титан	$10^{-5}$	-	-	-	-
Цинк	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-4}-10^{-5}$	$10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Продовження таблиці 10.

Назва ви- значуваних домішок	Мідь	Олово	Сурма	Свинець	Талій	Цинк
	99,996	B4	B5	B4	B4	B5
Алюміній	-	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	-	$10^{-6}$
Бор	-	-	$10^{-7}$	-	-	$10^{-6}$
Вісмут	$3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	-	$10^{-6}$
Галій	-	$10^{-5}$	-	$10^{-5}$	$10^{-5}$	-
Індій	-	-	-	-	$10^{-5}$	-
Кадмій	-	-	$10^{-6}$	-	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-6}$
Кальцій	-	-	-	-	$10^{-5}$	$10^{-6}$
Кремній	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5}$	-
Манган	$3 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-
Магній	$3 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-
Мідь	-	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-5}$	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-6}$
Олово	$3 \cdot 10^{-4}$	-	$10^{-6}$	-	$10^{-5}$	$10^{-6}$
Золото	-	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-5}$	-	-
Залізо	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
Кобальт	-	$10^{-5}$	-	$10^{-5}$	-	-
Нікель	$7 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-5}$	-	$10^{-6}$
Талій	-	-	-	-	-	-
Селен	-	-	-	-	-	-
Сірка	-	-	-	-	$10^{-5}-10^{-6}$	-
Телур	-	-	$10^{-6}$	-	-	-
Миш'як	$4 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$	-	$10^{-6}$
Сурма	$3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5}$	-	$10^{-5}$	-	$10^{-6}$
Фосфор	-	$10^{-5}$	-	$10^{-5}$	-	-
Ртуть	-	-	-	-	$10^{-5}$	-
Срібло	-	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-5}$	-	-
Свинець	$3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	-	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-6}$
Титан	-	-	-	-	-	-
Цинк	$4 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	-

### 3.1.2 Правила поводження з матеріалами високої чистоти

Найголовніші з них такі. Усі препарати чистотою А2 і вище повинні зберігатися в спеціальних сейфах. Зберігати і відбирати препарати мають право лише кваліфіковані працівники. На чисті препарати має бути заведена книга паспортів, де зазначаються усі відомості з паспорта препаратів: марка установки, яка виготовила препарат, № серії даної партії продукції, дата випуску, концентрації домішок, номер і дата видачі паспорта. У спеціальній графі роблять відмітки про відбір препарату. Кожен препарат повинен зберігатися в щільно закупореному посуді (тарі), який захищає його від забруднень. До того ж тару з препаратом вміщують у поліетиленовий мішок і в такому вигляді зберігають у сейфі, щоб

захистити сейф від можливих забруднень препаратом. При кожному відборі препарату поліетиленова оболонка замінюється на нову.

Розмір тари для ультрачистих препаратів повинен бути розрахований на одноразове використання усього вмісту. Одноразові дози відбору препарату повинні знаходитися в запаяних ампулах, які вміщені в спеціальну склянку. В разі використання препарату по частинам, до книги паспортів в обов'язковому порядку усі випадки відбору частини препарату із зазначенням дати, кількості відібраного матеріалу, прізвища особи, відповідальної за відбирання проб.

Відбирати препарат із тари дозволяється тільки в спеціально підготований посуд і спеціально підготованою поліетиленовою ложечкою або пінцетом (в деяких випадках дозволяється користуватися кварцовими).

Перед відбиранням проби оператор зобов'язаний мити руки милом і просушувати їх електрорушником. Крани і мильниці повинні бути фарфоровими або пластмасовими і ні в якому разі не металевими. Крани повинні відкриватися і закриватися за допомогою педальних або інших механізмів, щоб не допустити забруднення рук.

Зберігати в приміщенні з ультрачистими препаратами інші категорії препаратів, особливо такі, що легко випаровуються, категорично забороняється.

Бажано, щоб відбір частини ультрачистого препарату провадився в спеціальній кімнаті, відокремленій від приміщення, де зберігаються інші препарати.

### **3.1.3 Чистота допоміжних матеріалів**

**Гази.** В технологічних процесах виготовлення напівпровідникових матеріалів користуються газами, здебільшого воднем, аргонем, гелієм, азотом. Призначення їх різноманітне: транспортування реагентів в реактивний простір, каталітична дія, захисна дія, створення тиску, теплопередача, відновлення та ін.

Кількість домішок у відповідних газах, призначених для безпосереднього контакту з напівпровідниками, не повинна перевищувати таких норм:

$O_2, H_2O, CO_2$  не більше  $1 \cdot 10^{-8}$  % кожного

$N_2$  не більше  $1 \cdot 10^{-6}$  %

Органічних речовин не більше  $1 \cdot 10^{-8}$  %

Балонні гази, які поставляються споживачам, повинні бути очищені до вказаних норм.

**Реактиви.** Для обробки чистих напівпровідникових кристалів повинні застосовуватися реактиви, чистота яких вища, ніж у тих, якими користуються при аналітичних роботах.

**Кварц.** В технічних вимогах зафіксовано норми домішок у двооксиді кремнію  $SiO_2$ , який призначається для виготовлення кварцової апаратури і

посуду. Вміст домішок в ньому не повинен перевищувати  $1 \cdot 10^{-3} \%$ , при цьому бор мусить бути відсутній (менше ніж  $1 \cdot 10^{-8} \%$ ).

**Вода.** Вода відіграє виключно важливу роль на усіх етапах роботи з напівпровідниковими матеріалами. Потреби в чистій воді дуже великі, а звичайний дистилат непридатний. В лабораторіях і на виробництві вживають подвійний дистилат (бідистилат), у якого питомий опір не менше  $3 \cdot 10^{+6}$  ом·см.

Найчистіша вода, яку можна одержати двохрановою або кількарановою перегонкою у вакуумі в кварцовому або платиновому посуді, має питомий опір  $2 \cdot 10^8$  ом·см. Зберігати воду чистою довгий час неможливо, бо вона швидко розчиняє сторонні речовини з посуду і повітря.

У промисловості поширена очистка води від солей за допомогою деяких іонообмінних смол – іонітів. Цей спосіб очистки називається деіонізацією води. Процес очистки полягає у фільтрації води через колонки, заповнені зернами відповідних смол. Іоніти являють собою синтетичні високополімерні продукти. Для очистки води від аніонів і катіонів застосовують різні смоли, які називаються відповідно аніонітами і катіонітами. У механізмі їх роботи значну роль відіграє адсорбція. Катіоніти мають властивості кислот і здатні обмінювати привласнений або власний Н-іон на катіон, що знаходиться у воді. Аніоніти мають властивості основ і здатні до обміну іону ОН на інші аніони. Пояснимо це на такому прикладі. Нехай вода містить хлористий магній  $MgCl_2$ . У воді ця сіль дисоціює на іони:



Якщо воду привести в контакт з катіонітом, відбудеться іонообмінний процес: смола забере іони магнію і віддасть у воду іони водню. Після фільтрації через катіоніт у воді залишаються іони хлору і водню. Якщо далі цю воду профільтрувати через аніоніт, він забере з води іони хлору, а віддасть гідроксильні іони ОН. У воді іони ОН сполучаються з іонами  $H^+$  і утворюють воду.

Конструктивно найбільш зручними виявилися колонки виготовлені з плексигласу, вініласту або кварцу. На дно колонок накладають підтримуючий дренаж із битого дрібного і крупного кварцу, а поверх нього очищені, промиті і набряклі зерна смоли. Очистка води відбувається послідовно двома ступенями: спочатку фільтрують через колонку з катіонітом, а потім з аніонітом. Питомий опір води при цьому досягає  $5 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^6$  ом·см.

### 3.1.4 Матеріал апаратури

**Вакуумна або заповнювана газом апаратура** виготовляється переважно з скла або кварцу, частково з металу.

**Скло** – газонепроникний матеріал, добре зберігає вакуум, легко обробляється, з'єднується з металевими деталями, забезпечує чистоту і візуальний контроль. Недоліки скла – великий коефіцієнт теплового

розширення, низька робоча температура – до 450 – 500 °С, невелика міцність, мала теплопровідність.

**Кварцове скло** непогано зберігає вакуум, забезпечує чистоту, має иалій коефіцієнт теплового розширення  $(6 - 7) \cdot 10^{-7}$  1/град, легко витримує теплові удари. Вища межа його робочої температури 1300 – 1500 °С.

Недоліки кварцу: крихкість, при нагріванні вище 1300 °С пропускає азот, при тривалому нагріванні при температурі 400 °С – водень. Кварц важко обробляти – температура плавлення його 1710 °С, потрібне кисневе полум'я.

Матеріали для виготовлення тиглів, човників, ампул повинні задовольняти таким вимогам:

1) речовина, яка підлягає плавленню або кристалізації, не повинна вступати в хімічну реакцію з посудиною;

2) речовина посудини та домішки, що в ній присутні, не повинні являтися джерелом електрично активних центрів в напівпровідниковому матеріалі;

3) речовина не повинна прилипати до стінок посуду;

4) теплопровідність посудини має бути можливо більшою, але не перебільшувати теплопровідності речовини, яка плавиться або кристалізується.

Найкраще задовольняють ці вимоги такі матеріали:

1) **кварцове скло**, яке можна нагрівати до температури 1500 °С. Хороший матеріал для плавлення германію, кремнію;

2) **графіт**, який характеризується хорошою теплопровідністю, легко механічно обробляється. З графіту можна робити роз'ємні тиглі, він легко знегажується, не руйнується при високих температурах, в роботі витримує температури до 3000 °С і є хорошим матеріалом для плавок германію з різноманітними домішками. Непридатний для речовин, які при високих температурах утворюють карбіди, зокрема для кремнію. Для роботи з напівпровідниками дозволяється використовувати лише чистий графіт.

Перед використанням апаратуру з графіту потрібно обробити кислотами, добре промити. Відпалити і знегазити у вакуумі при температурі обов'язково вищій від температури плавлення речовини, яка не нижче 1200 °С;

3) **корунди** – це чистий, спечений і рекристалізований оксид алюмінію  $Al_2O_3$ . Дуже твердий і тугоплавкий матеріал, температура плавлення 2050 °С, воду не поглинає. Застосовується до температури 1900 °С для тих речовин, які не реагують з оксидом алюмінію і не відбирають з нього кисень (здебільшого таких, для яких непридатний кварц і графіт), наприклад, Al, Mg, AlSb, Mn, Fe, FeS, PbS, CuS, Ag, Au, Zn, Cd, Pd, Pt, Sb, Bi та їх деякі сплави;

4) **алунд** (92 – 99 %  $Al_2O_3$ , решта  $SiO_2$ ), вживають замість корунду при менш відповідальних роботах. Температура плавлення 1750 – 2000 °С;

5) **фарфор неглазурований** (20 – 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , решта  $\text{SiO}_2$ ) та **муліт** (62 – 72 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , решта  $\text{SiO}_2$ ) витримує нагрівання до температури 1300 °С. температура плавлення 1680 °С. Може застосовуватись для плавок багатьох елементів: In, Tl, Cd, Sn, Fe, Bi, Ge, Si, Zn, S, Se, J і їх сполук. Для підвищення хімічної стійкості посуду його футерують тістом з MgO. Підвищення хімічної обо CaO;

6) **вапно** CaO, **магnezія** MgO (хімічно чисті порошки) разом з водою і крохмалем використовуються для формування чистих тиглів. Температура плавлення MgO ~ 2500, а CaO ~ 2750 °С. застосовують для плавлення речовин з дуже високою температурою плавлення до 2200 °С. матеріал досить твердий, але повинен зберігатися в сухому ексікаторі, бо жадібно поглинає воду з повітря і розсипається; MgO леткий при високих температурах;

7) **скло тугоплавке** витримує температуру до 600 °С. Вироби із скла придатні для плавлення металів, металоїдів і їх сполук з низькою температурою плавлення; скло непридатне для тих речовин, які утворюють з ним силікати. Недоліком скла є: мала теплопровідність, значний температурний коефіцієнт розширення  $(3 - 5) \cdot 10^{-6}$  1/град, багато речовин до нього прилипає, домішки із скла дифундують в розплав.

Метали для тиглів використовувати небажано, бо вони майже завжди вносять електрично активні домішки. Проте досить часто доводиться вживати на човники фольгу з танталу, молібдену та вольфраму.

**Матеріали для тримачів** можуть служити такі речовини, які не вступають в реакцію з середовищем та препаратом, добре знегажуються у вакуумі, мають високу температуру плавлення, хорошу теплопровідність і добре механічно обробляються. Найчастіше – це графіт, сталь, молібден, інколи мідь, можливі деякі інші матеріали. Як правило, тримачі затравок при вирощуванні монокристалів охолоджують проточною водою, тому дифузія речовини тримача в затравку і кристал дуже незначна.

### 3.2 Методи очистки напівпровідникових матеріалів

Висока чистота може бути досягнута шляхом застосування кількох методів, найбільш ефективних для обраного матеріалу. Проте деякі методи набули особливого значення і розвинулися саме в зв'язку з потребами напівпровідникової техніки.

Усі методи очистки можна розподілити на дві великі групи: хімічні та фізичні.

Хімічні методи очистки ґрунтуються на використанні відмінностей у хімічних властивостях основного компонента і домішок. Суть хімічних методів полягає в тому, що речовину, забруднену домішками, переводять у таку хімічну сполуку, у якій би домішки або очищувана речовина (у вигляді сполук або у елементарному вигляді) відрізнялися своїми

фізичними та хімічними властивостями більше, ніж це було у вихідній речовині, наприклад, осаджувалися у вигляді труднорозчинних сполук.

Фізичні методи засновані на врахуванні відмінностей у фізичних властивостях основної речовини і домішок.

Ім, коли це можливо, слід віддавати перевагу перед хімічними. Вони позбавлені недоліків, властивих хімічним методам, але здебільшого вимагають складнішого обладнання.

Розглянемо такі фізичні методи очистки напівпровідникових матеріалів: сублімацію, фракційну дистиляцію, екстракцію, сорбцію, термічну дисоціацію та перекристалізацію. Коротко нагадаємо визначення деяких понять фізико-хімічних систем, які вживатимуться при розгляді методів очистки.

**Фазою** фізико-хімічної системи зветься окрема, відмежована поверхнею розділу, фізично однорідна складова частина системи.

Система перебуває в стані **фазової рівноваги** (рівноважному стані), якщо число атомів або молекул, які переходять через границю розділу фаз з одного боку, дорівнює числу атомів (молекул), які переходять через границю з другого боку. Рівноважні системи можуть утворюватися в бінарних, потрійних та інших системах, наприклад, пара – рідина, пара – кристал, рідина – тверде тіло, рідина – рідина (які не змішуються між собою), пара – рідина – тверде тіло та ін.

**Гомогенною (однорідною) термодинамічною системою** вважають таку, в якій відсутні поверхні розділу, які відокремлювали б частини системи, відмінні за своєю фізичною будовою та хімічними властивостями.

Гомогенна система, яка знаходиться в термодинамічній рівновазі, однофазна; **гетерогенна система** складається з кількох фаз.

### 3.2.1 Сублімація

Сублімацією називається явище інтенсивного випаровування твердої речовини при температурах нижче температури плавлення з наступною конденсацією пари.

Очистка шляхом сублімації заснована на значній різниці у парціальних тисках основної речовини і домішок і придатна для речовин з великою легкістю при порівняно невисоких температурах.

Очистка сублімацією ефективно застосовується до таких матеріалів, як йод, сурма, фосфор, селен, сірка, ртуть, кадмій, цинк, магній, лужні метали.

### 3.2.2 Фракційна дистиляція (перегонка)

Фракційна дистиляція застосовується для відокремлення компонентів суміші таких речовин, які відрізняються леткостями і точками кипіння, не розкладаються при температурах кипіння, не утворюють азеотропних сумішей та мають можливо більшу різницю між точками плавлення і точками кипіння.



Азеотропною сумішшю називається така, яка має сталу точку кипіння, і відносний склад пари над рідиною точнісінько такий, як у рідини. Прикладом азеотропної суміші є етиловий спирт-ректифікат, який складається з 96 % спирту і 4 % води.

Якщо при постійному тиску (ізобарна дистиляція) кипить бінарна суміш, пара над нею збагачена більш летким компонентом, у якого температура кипіння нижча. Залежність температури кипіння від складу бінарних сумішей описується діаграмою фазової рівноваги в системі рідина – пара. Цим способом можливо цілком відокремити компоненти. Практично відокремлення компонентів можна здійснити двома шляхами:

- 1) послідовно багаторазово переганяти окремі фракції;
- 2) здійснити повне відокремлення за одну операцію – ректифікацію, об'єднавши в одному приладі – ректифікаційній адіабатичній колонці – стільки процесів дистиляції, скільки це потрібно для повного розділення суміші.

Ректифікацією називають таку форму фракційної дистиляції, коли відокремлення компонентів є неперервним процесом, в якому конденсація і дистиляція окремих фракцій здійснюється в апараті автоматично.

### 3.2.3 Екстракція

Екстракція – це процес, при якому за допомогою розчинника можна відокремити компоненти гомогенної суміші двох або кількох речовин шляхом утворення системи з двох рідинних фаз. При екстракції речовини відокремлюються відповідно до їх розчинності в даному розчиннику, тоді як при дистиляції відокремлення засновано на різній леткості компонентів.

В екстракційному процесі беруть участь щонайменше три речовини: дві, які мають бути розділені, і одна розчинник. Суміш, яка підлягає розділенню, може бути газуватою, рідкою або твердою, розчинник – обов'язково рідина. Проте на практиці віддають перевагу екстракції з рідин.

Теорія екстракції базується на теорії фазової рівноваги та законі розподілу Нернста. Згідно з цим законом усяка речовина, яка здатна розчинитися у двох рідинах, що дотикаючись не змішуються, у стані фазової рівноваги розподіляється так, що відношення концентрацій її  $C_1$  і  $C_2$  в обох фазах є постійною величиною і називається коефіцієнтом розподілу

$$k = \frac{C_1}{C_2}.$$

Метод екстракції широко застосовується в тих випадках, коли метод дистиляції не дає бажаних результатів або є невігідним, наприклад, при переробці нафти, очистці продуктів сухої перегонки вугілля і дерева, тваринних і рослинних масел, виробництві біохімічних та фармацевтичних препаратів, відокремленні ізомерів тощо.

Екстракція неорганічних сполук знайшла застосування в хімії рідкісних металів та ядерній промисловості. Наприклад, відокремлення галію і германію від газового пилу, екстракція ефіром із солянокислого розчину галію разом з талієм, індієм, сурмою, миш'яком, германієм, оловом, відокремлення рідкісних земель і цирконію від гафнію і супутніх елементів тощо.

Для очистки тетрахлориду германію застосовують екстракцію домішок міцною соляною кислотою, яка дає не гірші результати, ніж дистиляція.

### **3.2.4 Сорбція**

Сорбція – це процес селективного вбирання (поглинання) однієї речовини іншою твердою речовиною – сорбентом.

Коли вбирає сильно розвинена поверхня, маємо явище адсорбції, якщо сорбує увесь об'єм – маємо абсорбцію. Якщо сорбція не супроводжується хімічною реакцією між сорбентом і увібраною (сорбованою) речовиною, відбувається фізична сорбція, у протилежному випадку вона називається хімічною.

Найважливішим видом сорбції є адсорбція. Кривими адсорбентами є матеріали, які мають добре розвинену поверхню: губчасті, поруваті або сильно подрібнені, з високодисперсною структурою. Поширеними адсорбентами є: активоване вугілля (неполярний адсорбент), активовані оксиди влومінію, магнію, кальцію (основні), силікагель та алюмосилікати (кислотні) вуглекислі і сірчаноокислі солі лужноземельних і лужних металів, а також метали у вигляді порошку, тонких сублімованих плівок, фольги або дротин. Особливо важливе місце серед металів як адсорбентів належить титану.

Здібність молекул адсорбентуватися неоднакова. Вона збільшується із зростанням кількості подвійних і потрійних зв'язків у молекулі, полярності молекули, молекулярної ваги та зафарблення речовини. Серед газів краще адсорбуються ті, які легше конденсуються в рідину, тобто мають більш високу температуру кипіння в зрідженому стані. Із розчину адсорбуються в першу чергу та речовина, яка гірше розчиняється. При адсорбції із розчину розчинник не повинен в основному адсорбуватися на адсорбенті.

Процес відокремлення методом адсорбції проводять так: суміш, яку потрібно розділити. Приводять в контакт з адсорбентом, наприклад, розчин змішують або збовтують з адсорбентом. В деяких випадках систему підігривають. Після цього суміш фільтрують. Для добування адсорбованої речовини відфільтрований адсорбент обробляють відповідними розчинниками, витісняючи з них адсорбовану речовину (адсорбат).

### **3.2.5 Термічна дисоціація**

Явище термічної дисоціації теж широко використовується для очистки летких речовин від домішкових компонентів. Кожна молекула,

яка складається з двох або кількох атомів, при поглинанні енергії, зокрема теплової, може розпастися. Енергія, яка підводиться зовні, витрачається на розрив зв'язків у молекулі та надання кінетичної енергії утворюваним часткам. Молекули можуть дисоціювати на нейтральні атоми, на іони або на іони та електрони. Результат дисоціації залежить від ступеня полярності зв'язку у молекулах. Енергія тормічної дисоціації молекули на атоми від енергії, потрібної на іонізацію, і дорівнює кільком електронівольтам, тоді як утворення іонів вимагає десятків електронівольт.

### 3.2.6 Перекристалізація

Очистка речовини перекристалізацією заснована на відтисненні домішок в розплав повільно зростаючим кристалом, що проявляється в неоднаковій розчинності компонентів сплаву у рідкій і твердій прилягаючих фазах в рівноважних умовах.

Перекристалізацію, як метод очистки, застосовують в тих випадках, коли хімічні і фізичні властивості компонентів настільки близькі, що іншими, простішими, способами їх відокремити неможливо.

Внаслідок неоднакової взаємної розчинності компонентів в твердому і рідкому станах тверднучий матеріал має інше співвідношення компонентів, ніж розплав.

Для домішок, присутність яких підвищує температуру затвердіння розплаву, концентрація у твердій фазі більша; для домішок, які знижують температуру плавлення, концентрація у твердій фазі менша, ніж у розплаві.

Коефіцієнт розподілу (сегрегації). Величина, яка з кількісного боку характеризує ступінь або міру витиснення домішки з тверднучої частини розплаву або втягнення її в кристал, називається коефіцієнтом розподілу або очистки (сегрегації, витиснення) і позначається літерою  $k$ . Коефіцієнт розподілу  $k$  визначається як відношення концентрації  $C_s$  домішки, яка увійшла в тверду фазу, до концентрації  $C_l$  домішки в рідині, яка знаходилася з твердою фазою в рівновазі на той час, коли та утворилася

$$k = \frac{C_s}{C_l},$$

$s$  – від слова солідус (solidus) – твердий;

$l$  – від слова ліквідус (liquidus) – рідина.

Коли кристалізація відбувається в рівноважних умовах, коефіцієнт сегрегації називаємо рівноважним і позначаємо  $k_0$ . Для домішок, які знижують температуру плавлення сплаву,  $k < 1$ , які підвищують –  $k > 1$ .

## Тема 4. Методи вирощування монокристалів

### 4.1 Спрямована кристалізація

Розглянемо схеми найбільш відомих і поширених методів виготовлення кристалів, які ґрунтуються на принципі спрямованої кристалізації і дають можливість забезпечити монокристалічну структуру вирощуваного зразка.

**Метод Бриджмена.** Схема установки зображена на рис. 8. Очищений матеріал вміщують у кварцову або скляну запаяну ампулу 1. Нижній кінець ампули закінчується звуженням – капілярним кінчиком 5. Ампулу підвішують на дротині за гачок, дротину перекидають через нерухомий блок 2 і з'єднують з тяговим механізмом, який повинен забезпечувати рівномірне і дуже повільне без струсів вертикальне переміщення ампули. Ампулу вміщують у трубчасту піч 3 опору.

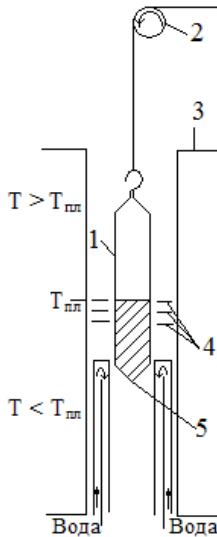


Рис. 8 – Схема установки для вирощування монокристалів за методом Бриджмена

Вздовж печі, ближче до одного з кінців, повинен існувати певний, заданий градієнт температур, який утворюють різними способами. Можна збудувати піч з нерівномірною укладкою витків дроту по довжині; там, де витки укладені густіше, температура буде вища. Можна використати піч з рівномірним розподілом витків, але влаштувати поблизу одного з кінців всередині печі штучно охолоджені діафрагми 4.

Так чи інакше, в печі потрібно забезпечити в значному об'ємі постійну температуру, трохи вищу від температури плавлення речовини. Поблизу першої діафрагми температура повинна дорівнювати температурі кристалізації. За діафрагмами вона мусить швидко знижуватися, щоб зменшити дифузію домішок в закристалізовану частину.

Кристалізацію провадять так: вміщують ампулу в піч і слідкують, щоб уся речовина в ній добре проплавилась. Потім починають повільно опускати ампулу. Речовина, яка заповнює капілярний кінчик, першою проходить область, де температура дорівнює температурі кристалізації – починається кристалізація.

Оскільки об'єм капілярного кінчика невеликий, в ньому зароджується небагато кристалічних зародків. Один з них опиниться в найсприятливіших умовах орієнтації і росту і перетвориться на центр кристалізації, придушивши ріст решти зародків.

При дуже повільному опусканні ампули кристалізація відбуватиметься в умовах близьких до рівноважних. При  $k < 1$  домішки витискуватимуться в розплав. А закристалізована частина, якщо не виникатимуть інші центри кристалізації, матиме монокристалічну структуру.

**Метод Чохральського (метод витягування з розплаву).** В розплавлену речовину занурюється затравка із шматочка кристала з того самого матеріалу, що і розплав, трохи оплавляється і потім, за допомогою будь-якого механізму, повільно і рівномірно витягається з розплаву. На затравці, оплавленій і змоченій розплавом, при витяганні наростає кристалічна фаза. Під час кристалізації виділяється тепло кристалізації, тому потрібно його весь час відводити геть.

В установці Чохральського (рис. 9,а) для охолодження місця дотику затравки з розплавом застосовувалася струміна інертного газу, яка спрямовувалася на поверхню поділу кристала і розплаву.

Завдяки силам зчеплення, діючим між розплавом і затравкою, за нею піднімається стовпчик розплаву (рис. 9, б), висота якого  $h$  цілком залежить від ступеня перегріву розплаву, умов охолодження на фронті кристалізації та інших причин і визначає собою діаметр вирощуваного монокристала.

В сучасних установках тримач затравки або охолоджують зсередини проточною водою, або відповідною конструкцією його, і установки забезпечують достатнє відведення тепла.

При дуже малій швидкості витягання і можливо нижчій температурі розплаву кристалізація відбувається в умовах, близьких до рівноважних. Вирощуваний кристал має меншу кількість домішок, ніж розплав (при  $k < 1$ ). Отже, при повільному і рівномірному витяганні досягається очистка матеріалу. Для одержання монокристалічної структури затравкою

мусить служити брусочок, вирізаний з монокристала і потрібним чином орієнтований.

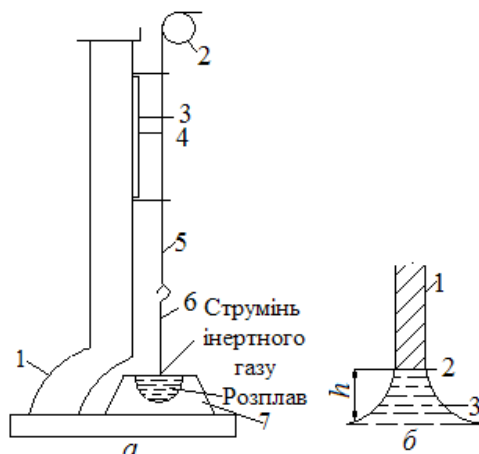


Рис. 9 – Установка Чохральського для витягування монокристалів з розплаву (а): 1 – штатив; 2 – нерухомий блок; 3 – лінійка; 4 – покажчик; 5 – дріт; 6 – монокристална затравка; 7 – піч; б – схематичний розріз кристалу і розплаву під час витягування: 1 – кристал; 2 – фронт кристалізації; 3 – розплав

Щоб забезпечити очистку речовини і одержати монокристал, слід додержувати таких умов:

- 1) підтримувати температуру розплаву постійною;
- 2) підтримувати постійною швидкість витягання або зменшувати її відповідно з ростом кристала;
- 3) підтримувати постійним охолодження;
- 4) гарантувати установку від механічних струсів;
- 5) користуватись монокристалною затравкою.

При вирощуванні кристалів з заданим розподілом домішок по довжині вдаються до витягування кристалів за певною програмною швидкістю. Тоді вимоги. Зазначені в п. 1 – 3, не виконуються.

Один із сучасних варіантів установки для витягування монокристалів за методом Чохральського – Кіропулоса подано на рис. 10.

Розплав германію у тиглі з графіту 7 нагрівається і підтримується при певній температурі за допомогою високочастотного індуктора 8, що контролюється термпарою 1. Тримач затравки 5 спочатку опускається. Затравка 4 заглиблюється в розплав 2 і трохи оплавляється. Це потрібно для того, щоб видалити з поверхні затравки оксидні плівочки і досягти повного змочування її розплавом. При цій операції температура розплаву підтримується трохи вищою, ніж та, при якій відбувається вирощування.

Після створення хорошого і повного контакту між затравкою і розплавом приводять в дію механізм підйому кристала 3. Кварцова трубка 6 дозволяє вести візуальні спостереження за ростом кристала.

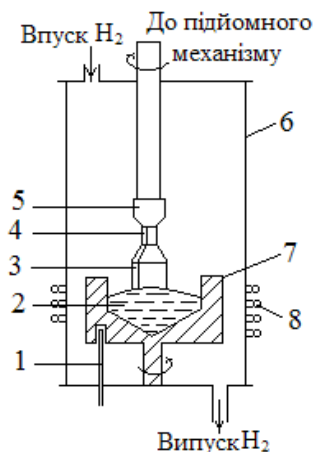


Рис. 10 – Установка для витягування кристалів за методом Чохральського-Кіропулоса: 1 – термопара; 2 – розплав; 3 – вирощуваний монокристал; 4 – монокристална затравка; 5 – тримач; 6 – кварцова трубка; 7 – тигель; 8 – індуктор

Відведення домішок від фронту кристалізації в розплав здійснюється перемішуванням розплаву обертанням тигля і кристала з певною швидкістю в протилежних напрямках. Від дії відцентрових сил шари розплаву, збагачені домішками, будуть відкидатися до стінок тигля, на їх місце надходитиме свіжий розплав (який не стикався з твердою фазою).

Зустрічне обертання тигля і кристала сприяє симетричному росту кристала, поліпшує перемішування розплаву і вирівнює можливі порушення температурного поля в розплаві. Швидкості обертання тигля і кристала не повинні бути дуже високими, бо розплав може викидатися з тигля, а надмірно швидке обертання кристала,  $\sim 350$  об/хв, викликає гвинтове закручування кристала в бік, протилежний його обертання, а далі, вище 1400 об/хв, – відрив від розплаву.

Для вирощування монокристалів германію та кремнію найбільш придатним виявився спосіб витягування з розплаву за методом Чохральського.

Досить поширеними в практиці є варіанти установки Чохральського для витягування кристалів в атмосфері водню, інертних газів та в умовах вакууму  $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$  мм рт. ст.

Нагрівання речовини в тиглі може здійснюватися нагрівниками опору, індукційними струмами високої частоти, які нагрівають тигель або речовину, електронним бомбардуванням зливка та розплаву.

## 4.2 Зонна перекристалізація

Зразок у формі прутка чи стержня розплавляється послідовно невеликими частинами або зонами. Процес зонної перекристалізації відбувається при повільному переміщенні розплавленої зони вздовж зразка з певною швидкістю.

Авторами цього методу перекристалізації є радянські вчені В.І. Ліхтман і Б.М. Масленников, які вперше в 1949 р. застосували його для вирощування монокристалів олова. Вчений Пфан в США розробив і розвинув цей метод в 1952 – 1953 рр. для очистки від домішок напівпровідникових матеріалів, зокрема германію.

Очистка матеріалів методом зонної перекристалізації заснована на тому ж самому принципі перерозподілу компонентів сплаву між твердою і рідкою фазами, що і при спрямованій кристалізації. вона базується на різній взаємній розчинності компонентів сплаву в різних станах. Схема зонної плавки показана на рис. 11.

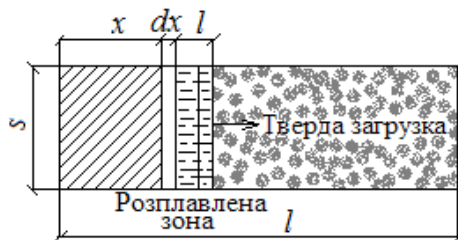


Рис. 11 – Схема зонної плавки

При переміщенні зони виростаючий кристал витісняє домішки в розплавлену зону і збагачує її ними (при  $k < 1$ ). Оскільки об'єм зони порівняно невеликий, потрібне дуже інтенсивне перемішування розплаву в ній. Якщо не забезпечити штучного перемішування розплаву, то перенесення чистішого матеріалу від щойно розплавленої ділянки до фронту кристалізації через усю зону може здійснюватися лише шляхом дифузії або конвекційними потоками. При індукційному нагріванні досконале перемішування забезпечується автоматично вихровими струмами.

Даний спосіб перекристалізації застосовується для вирощування монокристалів германію, кремнію, а також складних напівпровідників: GaAs, CdTe та ін.



### 4.3 Рекристалізація

Під рекристалізацією звичайно розуміють метод утворення монокристалічної або крупнокристалічної структури з твердої фази дрібнокристалічного зразка.

Явище рекристалізації виникає в пластично деформованому матеріалі під дією підвищеної температури. Згідно з дослідженнями А.А. Бочвара для кожного металу існує своя мінімальна температура, нижче якої, при будь-якій деформації, рекристалізація не може відбуватися. Ця мінімальна температура рекристалізації  $T_{\text{рекр}}$  дорівнює приблизно 0,4 від абсолютної температури плавлення тіла.

Щоб перетворити дрібнокристалічний зразок на крупнокристалічний, необхідно спочатку створити у ньому рівномірно дрібнозернисту структуру, потім зразок рівномірно деформувати, а потім відпалювати тривалий час.

Дрібнозернисту структуру створюють звичайно холодною деформацією, наприклад, наклепом або розтяганням і дальшим короткочасним нагріванням до невисокої температури. Після цього зразок рівномірно деформують здебільшого розтягаючи його на 0,5 – 6 % і відпалюють.

Відпалювання провадять дуже обережно, спочатку нижче  $T_{\text{рекр}}$ , потім температуру повільно підвищують і, нарешті, прискорюючи темп (режим) нагрівання, доводять майже до температури плавлення. По цьому зразок повільно охолоджують.

Успішне перетворення структури можливе лише для достатньо чистих металів. Присутність домішок, особливо на границях зерен, часто унеможлиблює рекристалізацію.

Для деяких металів рекристалізація є єдиним способом одержання монокристалів. Це стосується, головним чином, поліморфних металів, які існують в кількох кристалічних модифікаціях. Монокристали заліза та різної сталі іншим способом одержати не можна.

Метод рекристалізації знайшов застосування серед напівпровідників, наприклад, для одержання штучних монокристалів закису міді  $\text{Cu}_2\text{O}$ , які виготовляються високотемпературним окисненням крупнокристалічних платівок міді.

## Тема 5. Обробка поверхні напівпровідників

### 5.1 Механічна обробка кристалів

#### 5.1.1 Розрізування

Операції поверхневої обробки напівпровідників, застосовувані у виробництві приладів або при наукових дослідженнях, починаються з вирізування або виколювання тонких платівок чи брусоків із великих монокристалів.

Розрізання монокристалів германію та кремнію в заводських та лабораторних умовах виконується переважно розпилюванням зливків тонкими сталевими стрічками або обертовими дисками із заліза при застосуванні наждачної суспензії. Такий спосіб різання досить простий, але не економічний, бо до 50 % цінного матеріалу витрачається на розпил. Застосовують також метод ультразвукового різання твердих матеріалів – кремнію, карбїду кремнію, алмаза, германію та ін.

На спеціальному столику 1 (рис. 12) закріплюється зливок або деталь 2 і до неї злегка притискується лезо інструмента 3. В проміжок між лезом і оброблюваною деталлю подають суміш абразивного порошку з водою або іншою рідиною.

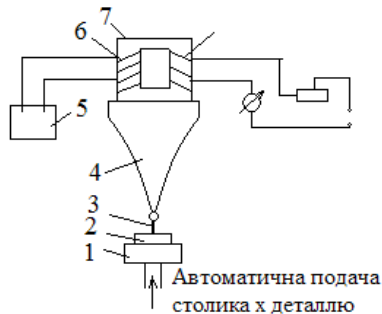


Рис. 12 – Принципова схема для ультразвукового різання

Ультразвукове різання засноване на довбальній дії абразиву, яка виникає від коливань леза. Звичайно концентратор з інструментом закріплюють нерухомо, а розрізуваний зливок разом із столиком переміщується спеціальним пристроєм назустріч інструменту. Швидкість різання дорівнює приблизно 0,5 см/хв.

Як абразив використовують порошок карборунду  $\text{SiC}$ , карбїду бору  $\text{B}_4\text{C}$ , корунду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , алмазний порошок; розмір зерен абразиву – від кількох сотих до тисячних долей міліметра. Точність зрізу залежить від розміру зерна. Цей спосіб різання швидкий і продуктивний, не псує структури кристала на значну глибину біля розрізу, але втрати матеріалу теж великі.

Можна різати кристал місцевим електролітичним травленням, зробивши катод із тонької дротини. Місце розрізу заповнюється електролітом, решта поверхні вимагає захисту від проходження струму.

Для різання твердих металокерамічних сплавів, полікристалічних карбідів кремнію, вольфраму, танталу, боридів і інших з успіхом застосовують електроіскровий або електроерозійний спосіб різання, розроблений Б.Р. і Н.І. Лазаренко.

Принципіальна електрична схема електроіскрової установки показана на рис. 13. Вона призначена створювати імпульсні розряди – іскру між розрядними електродами - зливком або деталлю і інструментом. Під час імпульсного розряду відбувається електрична ерозія металу – руйнування поверхні матеріалу, яке виявляється у плавленні металу на поверхні електродів і викидами рідкої і парової фази в міжелектродний простір. Характерні дані іскрового розряду такі: амплітудні значення струмів у іскрі можуть досягати мільйона амперів. Густина струму – до  $10^{+6}$  а/см<sup>2</sup>, недосяжна в інших формах розряду. Час імпульсу не більше як  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  с.

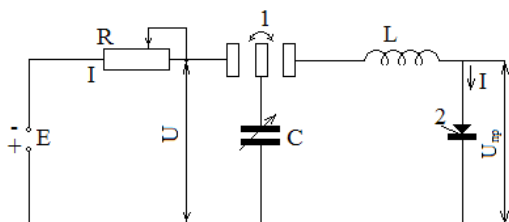


Рис. 13 – Принципова електрична схема електроіскрової установки для різання твердих матеріалів: 1 – перемикач; 2 – розрядні електроди

Температура речовини в проміжку між електродами дуже висока, тому газова фаза матеріалу знаходиться в атомарному стані. Проте інтегральне нагрівання електродів незначне, всього на 30 – 40 °С. тепловий ефект виникає завдяки гальмуванню електронів на аноді і іонів на катоді. Від високої температури розплавлений матеріал вибухає, виникає сила ударної хвилі в каналі іскри, яка виносить матеріал з іскрового проміжку. Аналіз фізичних основ електроіскрової обробки і установка для практичного застосування розглядаються в спеціальній літературі.

Електроіскровий спосіб особливо ефективний для швидкого різання твердих матеріалів. Наприклад, заготовка кремнію розміром 40 x 100 мм розрізується за 2 хв.

### 5.1.2 Шліфування

Поверхню зрізу кристала після розрізування шліфують абразивними матеріалами. Для обробки напівпровідників застосовують переважно

штучні абразиви – електрокорунд, наждак (суміш  $Al_2O_3$  і кремністих речовин), карборунд, карбід бору і алмазний пил у вигляді порошку, суспензії, пасти, шкурки або шліфувального каменю.

Гладкість поверхні після шліфування залежить від величини зерна абразиву. Чим менший розмір зерна, тим рівніша поверхня. Згідно з державним стандартом розмірною характеристикою зерна є його ширина (іноді довжина l). Середній розмір зерен абразиву по ширині оцінюється в мікронах.

Відповідно до розмірів частинок абразиву шліфувальний матеріал згідно ГОСТу 3228-46 має певні номери.

В табл. 11 подано розміри часток в мікронах, привласнені їм за Державним стандартом відповідні номери і співвідношення їх з числом меш.

Таблиця 11 – Класифікація зерен по розмірній характеристиці для тонких шліфувальних і полірувальних порошоків

Номер зерна	Розмір зерна, мк	Номер зерна	Розмір зерна, мк
100	Від 150 до 125	М 28	Від 28 до 20
120	Від 125 до 105	М 20	Від 20 до 14
150	Від 105 до 85	М 14	Від 14 до 10
180	Від 85 до 75	М 10	Від 10 до 7
220	Від 75 до 63	М 7	Від 7 до 5
240	Від 63 до 53	М 5	Від 5 до 3,5
280	Від 53 до 42	-	-
320	Від 42 до 28	-	-

Нарізані пластинки германію чи кремнію для зручності шліфування наклеюють на металевий диск – тримач. Звичайно для цього вживають віск або суміш воску з каніфоллю, смолу або целюлозний цемент. Тримач, вкритий тонким шаром воску, підігрівають, а платівки укладають на його поверхні. Після охолодження тримача закріплені платівки шліфують на шліфувальному кругу із скла або металу наждачним порошком при змочуванні водою. Рекомендуються порошки від номера 320 до М 28. Після шліфування зразки добре промивають водою, щоб видалити залишки абразивного матеріалу. За шліфуванням іде процес полірування.

### 5.1.3 Полірування

Полірувати поверхню можна механічним, електроіскровим, електролітичним та хімічним способами.

**Механічне полірування** кремнію виконується на полірувальному кругу, вкритому дрібнозернистим наждачним папером, при великих обертах – 600 об/хв. На початку полірування папір поливають невеликою кількістю суміші машинного масла і гасу, а коли суміш висохне, продовжують полірувати на сухому. Такий спосіб дає досконалий

дзеркальну поверхню без залишків кристалічної структури з аморфним шаром напливу.

Полірування германію виконується штучним корундом – алундом М 28 або М 20 з водою на сухні, а остаточне полірування до блиску теж на сухні магнезіїю.

Після полірування сліди воску, смоли, масла видаляються промиванням у органічних розчинниках, наприклад, трихлористому етилені. При масовому виробництві доцільно застосовувати ультразвуковий спосіб обезжирювання та миття деталей.

**Електроіскрове шліфування та полірування.** Установка для електроіскрового шліфування та полірування має той же принцип дії, що і електроіскрове різання.

Електроіскрова обробка застосовується тільки до електропровідних матеріалів. Вона має ряд важливих переваг перед механічним шліфуванням, особливо для дуже твердих або в'язких матеріалів.

Позитивні риси цього способу:

- 1) не потрібний абразивний матеріал; робочий електрод виготовляється з м'якого матеріалу, наприклад сірого чавуну;
- 2) одним і тим же диском з однією установкою виробу можна здійснити шліфування від самої грубої до самої чистої поверхні;
- 3) відсутній шар напливу на поверхні, бо частинки речовини видаляються нормально до поверхні;
- 4) відсутній будь-який тиск на оброблювану деталь і інструмент.

Негативною рисою електроіскрової обробки є зміна кристалічної структури речовини на поверхні. Монокристалічна структура заготовок руйнується, фізико-хімічні властивості матеріалу змінюються, матеріал гартується. А до того ж в нього можуть входити неконтрольовані домішки з міжелектродного простору (діелектричної рідини, електрода).

Таким чином, електроіскрове шліфування і полірування напівпровідників обмежується тими випадками, в яких досконала кристалічна структура поверхні не відіграє вирішальної ролі.

## **5.2 Хімічна обробка поверхні кристалів**

### **5.2.1 Хімічне травлення і полірування**

Хімічне полірування провадиться травленням спеціальними травниками, рецепти яких наводимо нижче.

Травлення провадиться для:

- 1) одержання фігур травлення для визначення орієнтації даної площини за допомогою селективних травників;
- 2) полірування – одержання чистої поверхні зразка для приладів та підготовка поверхні для електродів;
- 3) видалення непотрібних поверхневих шарів після термічної обробки, дифузії і т. ін.;

4) визначення присутності певного типу дислокацій.

Розглянемо кожен із способів травлення відповідно до його призначення.

**Одержання фігур травлення для визначення кристалографічної орієнтації площин – селективне травлення.** Як відомо, при повільному травленні на поверхні кристала з'являються фігури травлення. Наводимо приклад найбільш вживаних селективних травників.

Для германію: травник супероксоль такого складу: 10 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) + 10 мл  $\text{HF}$ (48 %) + 40 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . час травлення 1 – 2 хв. Селективно травить площини (100) і (111). Площина (100) стає блискучою, але не дзеркальною, фігури 48 %-ного розчину

Для кремнію: чіткі фігури травлення дає травлення кремнію у водних розчинах  $\text{NaOH}$  або  $\text{KOH}$  в концентраціях 10 – 30 % при нагріванні.

#### **Полірування поверхні.**

Германію: травник CP-4 такого складу (в об'ємних частинах): 5 ч. азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ) + 3 ч. 48 %-ної плавикової кислоти ( $\text{HF}$ ) + 3 ч. льодяної оцтової кислоти ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) + 0,1 ч.  $\text{Br}_2$  – дає рівну дзеркально блискучу поверхню. Однакову для всіх граней, при повільному травленні виявляє дислокації. Час травлення 1 хв.

Кремнію: травник CP-8 (читається ЦП-8) такого складу (в об'ємних частинах): 2 ч. 10 %-ного розчину ( $\text{HNO}_3$ ) + 1 ч. 90 %-ного або  $\text{HF}$ . Щоб одержати поліровану поверхню, потрібно підібрати певне відношення об'єму травника до поверхні зразка. Травлення повинно проходити так повільно, щоб по всій поверхні виділялися дрібні пухирці газу.

**Видалення непотрібних шарів з поверхні після різної обробки кристалів.**

Для цієї мети вживають для германію переважно киплячий 30 %-ний пергідроль; іноді додають до нього 2 – 3 краплі  $\text{NaOH}$  або аміаку, щоб прискорити травлення. Для кремнію вживають CP-8, а також розчини лугів або суміш  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{AgNO}_2(\text{W}_{\text{Ag}})$ .

#### **Виявлення дислокацій.**

При дослідженнях дислокацій методом травлення було спостережено, що залежно від складу травники неоднаково виявляють різні дислокації. Шляхом спеціального підбору травників (неселективним травленням) можна виявляти східчасті, крайові, гвинтові і інші дислокації на різних гранях.

Для германію: травник складу  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  у відношенні 3 : 5 при травленні протягом 45 хв. виявляє на площині (111) германію дуже невелику кількість лінійних східчастих (терасних) дислокацій.

Для кремнію, щоб виявити дислокаційні ямки травлення, застосовують кравник: 3 ч. 70 %-ної  $\text{HNO}_3$  + 1 ч. 48 %-ної  $\text{HF}$  + 1 ч.  $\text{CP}_3\text{COOH}$ .

## **5.2.2 Електролітичне травлення і полірування**

**Електролітичне полірування** застосовують, щоб одержати гладеньку блискучу поверхню, видалити поверхневі шари з порушеною кристалічною структурою, яка виникла в результаті механічної обробки – різання, шліфування та механічного полірування, видалити поверхневі забруднення. Електролітичне полірування має ряд переваг перед хімічним, а саме:

- 1) вагові втрати матеріалу найменші, приблизно у 10 раз менші, ніж при хімічному травленні;
- 2) дає спосіб найбільш зручного і ефективного контролю обробки поверхні за величиною струму;
- 3) видаляє з поверхні матеріалу продукт окислення при реакціях;
- 4) дає можливість сконцентрувати струм на певних незначних по площі ділянках кристала. за допомогою спеціального пристрою і захисного покриття поверхні.

## **5.2.3 Промивання та висушування поверхні**

Після операцій шліфування, полірування, обезжирення, травлення іде операція промивання зразків. Для промивання поверхні вживають гарячу та холодну дистильовану воду, спочатку однократної дистиляції, а потім подвійний дистилат або глибоко деіонізовану воду.

Вживають також різні дуже чисті органічні розчинники, зокрема, метиловий спирт.

Осушують деталі або в термостаті при температурі 120 °С, або в потоці чистого сухого повітря або газу. Осушені деталі оберігають від шкідливої дії вологи і кисню в ексикаторах (захисних посудках) з висушуючою речовиною, наприклад, сілікагелем або іншим адсорбентом. Якщо після хімічного травлення контактуючий шар металу буде наноситися електролізом, промиті деталі не просушують. А зберігають деякий час під шаром холодної води.

## Тема 6. Методи контролю структурної досконалості і чистоти напівпровідникових матеріалів

### 6.1 Контроль структурної досконалості і орієнтації

Електричні параметри напівпровідникових матеріалів залежать від досконалості їх кристалічної структури, тому її контроль є важливою і першорядною справою кожної наукової і технологічної лабораторії чи підприємства.

Загальновідомим прямим методом визначення структури і кристалографічної орієнтації кристалів є рентгенографія. Проте рентгеновські дослідження є трудомісткими і їх завжди, там де це можливо, намагаються замінювати іншими, простішими, наприклад, металографічними, оптичними тощо. Металографічний метод досліджень є нескладним, зручним і тому широко вживаним.

Проводять дослідження так: з певної частини кристала готують «шліф» - вирізають зразок так, щоб в досліджуваному місці він мав плоску поверхню, потім її шліфують, полірують і піддають травленню в спеціальних розчинниках або травниках.

Рельєф, який з'являється на поверхні внаслідок травлення, досліджують під мікроскопом при вертикальному або скісному освітленні і, коли потрібно, фотографують.

В процесах розчинення та травлення кристалів виявляються певні закономірності.

При розчиненні кристала, особливо на перших стадіях, на його гранях утворюються фігури травлення у вигляді мікроскопічних багатогранних заглиблень – ямок та горбочків росту.

По фігурах травлення можна визначити наближену орієнтацію кристала. по них визначають, чи є дане тіло монокристалом або полікристалом.

Хімічне травлення. На підставі багатьох досліджень встановили, що різні хімічні травники по своїй дії можна поділити на дві групи: для однієї – швидкість розчинення усіх граней однакова, для другої – існує різниця в швидкості розчинення різних граней. Для міді, наприклад, неорганічні травники дають таку послідовність швидкостей розчинення граней: (110), (100), (111).

Розчинники, які розчиняють якусь грань, або дві із швидкістю дуже відмінною від величини швидкостей розчинення інших граней, називаються селективними.

Селективні травники для германію та кремнію широко вживаються для визначення орієнтації кристалічних затравок та для дослідницької мети.

Велике значення для обробки поверхні напівпровідникових матеріалів має електролітичне травлення.



Мікропорушення структури з'являються внаслідок механічних деформацій температурних градієнтів, гартування, неупорядкованого розташування атомів під час швидкого вирощування монокристалів тощо.

Мікродофекти монокристалів германію і кремнію можна виявити неозброєним оком або при незначному збільшенні. Це тріщини, двійники, зсуви і зрідка сторонні кристали. Найчастіше зустрічаються двійники і зсуви, які утворюються під час вирощування при поганому сплавленні затравки, наявності оксидних плівок і частинок на поверхні розплаву, а також механічних напружень, які виникають під час плавлення.

## 6.2 Контроль чистоти напівпровідникових кристалів по електричних характеристиках

Невеликі концентрації електрично активних домішок в чистих і легованих матеріалах визначають по електричних характеристиках цих матеріалів: питомому опору (електропровідності), величині і знаку постійної Холла. Термо-е.р.с., рухливості носіїв, дифузійній довжині та часу їх життя.

Першою і обов'язковою характеристикою, яка зазначається в паспорті кожного монокристала германію і кремнію, є питомий опір, розподіл його по довжині зливка та тип провідності.

Крім питомого опору  $\rho$ , часто додаються відомості про дифузійну довжину або час життя носіїв. В досконалих кристалах вони дають змогу наближено визначити концентрацію домішок, які є центрами рекомбінації, уловлювачами носіїв тощо.

**Визначення питомого опору двохзондовим методом.** Поширеним методом вимірювання питомого опору є двохзонний метод. Принципова схема вимірювання подана на рис. 14.

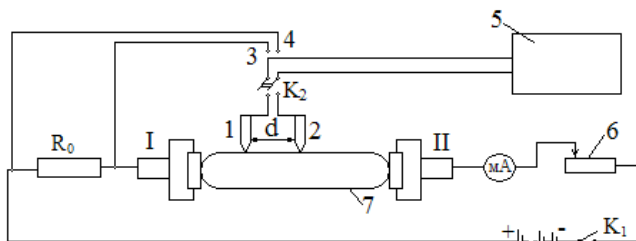


Рис. 14 – Схема вимірювання опору напівпровідника двохзондовим методом: 1, 2 – зонди, I, II – струмові електроди; 3, 4 – клемми еталонного опору; 5 – потенціометр; 6 – реостат; 7 - зразок

Питомий опір зразка визначають по формулі

$$\rho = R_0 \frac{U_x s}{U_0 d},$$

де  $U_0$  – падіння напруги на еталонному опорі;  $U_x$  – падіння напруги між зондами при однаковому значенні струму в колі;  $R_0$  – еталонний опір;  $d$  – віддаль між зондами;  $s$  – переріз зразка.

Цей метод дає мінімальну похибку ( $\sim 1\%$ ) при вимірюванні на зразках, які мають форму брусків з однаковим поперечним перерізом між зондами.

**Чотирьохзондовий метод** застосовується для вимірювання питомого опору германію і інших матеріалів у брусках, кристалах та платівках різної форми. Завдяки зручності і швидкості вимірів цей метод набув великого поширення.

Метод «чотирьох зондів», або «чотирьох точок», був запозичений з геофізики. Де ним широко користуються для визначення потенціалів різних точок земної поверхні і провідності ґрунтових горизонтів.

Схема виміру опору напівпровідників наведена на рис. 15.

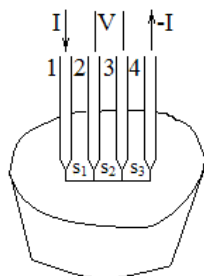


Рис.15 – Розташування чотирьох зондів на поверхні кристалу

Чотири зонди жорстко скріплені між собою, ставлять на плоско відшліфовану поверхню кристала. Через зовнішні зонди пропускають постійний струм  $I$ , а між середніми зондами методом компенсації вимірюють різницю потенціалів  $V$ .

Розташування зондів на поверхні кристала зображено на рис. 16;  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $s_3$  – віддалі між зондами на поверхні кристала. Питомий опір визначається формулою

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi s$$

Основною технічно важливою рисою напівпровідників, яка виділяє їх серед інших твердих тіл, є висока залежність величини їх електропровідності від дії різних фізичних факторів: температури, випромінювання, електричного і магнітного поля, тиску, взаємодії з різними частками високих енергій тощо. Ця властивість напівпровідників може проявлятися у більшій чи меншій мірі, що залежить головним чином від присутності в них невеликих кількостей певних хімічних домішок і просторової упорядкованості атомів.

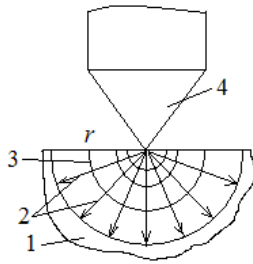


Рис. 16 – Розподіл ліній струму і потенціалу поблизу точкового струмового електрода: 1 – напівпровідник; 2 – лінії струму; 3 – лінії потенціалу; 4 - електрод

Виробництво напівпровідникових приладів вимагає матеріалів з різноманітними електричними параметрами і різними залежностями їх від дії зазначених факторів. Задовольнити ці вимоги можливо шляхом раціонально побудованої технології виготовлення і обробки матеріалів.

## Список літератури

1. Кожем'яко В.П., Павлов С.В., Тарновський М.Г. Оптоелектронна схемотехніка. – УНІВЕРСУМ, Вінниця, 2008. – 189 с.
2. Верещагин И.К. Введение в оптоэлектронику / И.К. Верещагин, Л.А. Косяченко, С.М. Кокин. – М.: Высшаяшкола, 1991. – 191 с.
3. Корнейчук В.И. Оптические системы передачи / В.И. Корнейчук, Т.В. Макаров, И.П. Панфилов. – К.: Техніка, 1994. – 388 с.
4. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. – М.: Высшая школа, 1977. – 287 с.
5. Ігнатов А.Н. Оптоелектронні прилади та пристрої. – Еко-Трендс, 2006. – 272 с.
6. Окоси Т. Волоконно-оптические датчики. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
7. Фриман Р. Волоконно-оптичні системи зв'язку. – Техносфера, 2007. – 512 с.
8. Довгалюк Б.П. Оптоелектроніка. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2002. – 255 с.
9. Воробйова О.М., Панфілов І.П., Савицька М.П., Флейта Ю.В. Електроніка та мікросхемотехніка: підручник. – ОдесаЖ ОНАЗ, 2015. – 298 с.
10. Хансперджер Р. Интегральная оптика: Теория и технология / Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
11. Андрушко А.М. Волоконно-оптические линии связи / А.М. Андрушко, И.И. Гроднев, И.П. Панфилов. – М.: Радио и связь, 1984. – 136 с.
12. Воробйова О.М., Іванченко В.Д. Основи схемотехніки: підручник. – Одеса: Фекікс, 2009. – 388 с.
13. Епифанов Г.И., Мома Ю.А. Твердотельная электроника: Учеб. для студентов вузов. – М.: Высшая школа, 1986. – 304 с.
14. Гвоздева Н.П., Кульянова В.И., Леушина Т.М. Физическая оптика. – М.: Машиностроение, 1991. – 304 с.
15. Електронні прибори / Под ред. Г.Г. Шишкина. - М.: Издательство МАИ, 1996.
16. Полупроводниковые приборы: Диоды, тиристоры, оптоэлектронные приборы. Справочник / Под общ. ред. Н.Н. Горюнова. - М.: Энергоатомиздат, 1983.
17. Ресурси мережі Internet.

## Зміст

Вступ.....	3
Тема 1. Теоретичні основи технології напівпровідників .....	4
1.1 Визначення предмета і задач технології напівпровідників .....	4
1.2 Електропровідність твердих тіл.....	5
1.2.1 Електронні провідники .....	6
1.2.2 Іонні провідники (тверді електроліти) .....	6
1.2.3 Електронні напівпровідники .....	7
1.3 Основні положення зонної теорії .....	8
1.3.1 Основні положення квантової механіки .....	8
1.3.2 Основні положення зонної теорії .....	10
1.4 Типи хімічного зв'язку .....	12
1.4.1 Типи хімічних зв'язків між атомами .....	12
1.4.2 Типи зв'язку у кристалах.....	14
1.5 Домішки і дефекти в кристалах напівпровідників .....	17
1.5.1 Типи дефектів в кристалах .....	17
1.5.2 Електричні властивості домішкових і дефектних центрів .....	18
Тема 2. Основні напівпровідникові матеріали: загальні відомості, властивості, застосування .....	20
2.1 Елементарні напівпровідники (германій, кремній).....	20
2.1.1 Германій.....	20
2.1.2 Кремній .....	23
2.2 Напівпровідникові сполуки.....	25
2.2.1 Карбід кремнію.....	25
2.2.3 Інтерметалічні напівпровідникові сполуки .....	28
Тема 3. Характеристика матеріалів напівпровідникового виробництва і методи очистки .....	30
3.1 Характеристика матеріалів напівпровідникового виробництва ..	30
3.1.1 Вимоги до чистоти матеріалів .....	30
3.1.2 Правила поводження з матеріалами високої чистоти .....	35
3.1.3 Чистота допоміжних матеріалів.....	36
3.1.4 Матеріал апаратури.....	37
3.2 Методи очистки напівпровідникових матеріалів .....	39
3.2.1 Сублимація .....	40
3.2.2 Фракційна дистиляція (перегонка).....	40
3.2.3 Екстракція .....	41
3.2.4 Сорбція.....	42
3.2.5 Термічна дисоціація .....	42
3.2.6 Перекристалізація .....	43
Тема 4. Методи вирощування монокристалів .....	44
4.1 Спрямована кристалізація .....	44
4.2 Зонна перекристалізація .....	48
4.3 Рекристалізація.....	49
Тема 5. Обробка поверхні напівпровідників.....	50

5.1	Механічна обробка кристалів .....	50	
5.1.1	Розрізування .....	50	
5.1.2	Шліфування .....	51	
5.1.3	Полірування .....	52	
5.2	Хімічна обробка поверхні кристалів .....	53	
5.2.1	Хімічне травлення і полірування .....	53	
5.2.2	Електролітичне травлення і полірування .....	55	
5.2.3	Промивання та висушування поверхні .....	55	
Тема 6. Методи контролю структурної досконалості і чистоти			
напівпровідникових матеріалів .....			56
6.1	Контроль структурної досконалості і орієнтації .....	56	
6.2	Контроль чистоти напівпровідникових кристалів по електричних характеристиках .....	57	
Список літератури .....		60	



Навчальне видання

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**  
з дисципліни  
**«Технологічні основи електроніки»**  
для студентів спеціальності  
**153 «Мікро– та наносистемна техніка»**  
**Частина 1**

Укладачі: ЗАЙЦЕВ Роман Валентинович  
ДРОЗДОВ Антон Миколайович  
ЗАЙЦЕВА Лілія Василівна  
ХРИПУНОВ Геннадій Семенович

Відповідальний за випуск Р.В. Зайцев

План 2021 р.

Підписано до друку 27.01.21. Формат 60×84 1/16. Папір друк. №2.  
Друк – цифровий. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 3,1.  
Обл.–вид. 2,2. Тираж 50 прим.

---

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.  
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.

---

Надруковано у типографії ТОВ «Друкарня Мадрид»  
61024, м. Харків, вул. Максиміліанівська, 11. Тел.: (057) 756-53-25,  
[www.madrid.in.ua](http://www.madrid.in.ua)  
e-mail: [info@madrid.in.ua](mailto:info@madrid.in.ua)