

Министерство образования Российской Федерации  
Южно-Уральский государственный университет  
Кафедра автоматизации механосборочного производства

621.38(07)  
К171

**Каленик Д.В.**

**ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОНИКИ**

Учебное пособие

Часть 1

Под редакцией М.М.Тверского

Челябинск  
Издательство ЮУрГУ  
2001

УДК [621.38: 620.22] (0.75.8) + 621.382.002.2(075.8)

Каленик Д. В. Технология материалов электроники: Учебное пособие. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001.– Ч.1.– 119 с.

В пособии рассмотрены вопросы технологии полупроводниковых, магнитных, диэлектрических и проводниковых материалов, широко применяющихся в электронике и микроэлектронике, прогрессивные технологии производства тонкопленочных материалов и наращивания на подложку монокристаллических эпитаксиальных пленок, планарная технология производства интегральных схем, методы создания р–n- переходов и способов легирования (введения примесей) в подложку и другие вопросы производства приборов и устройств электронной техники. Общеизвестно значение материаловедения и технологии в разработке современных изделий, в частности, изделий электроники. Это значение хорошо видно на примере полупроводниковых материалов. Пока не были разработаны современные способы создания монокристаллических полупроводниковых материалов очень высокой степени чистоты, невозможно было создание приборов и изделий электронной техники с воспроизводимыми, предсказуемыми свойствами. В пособии рассмотрены физикохимия поверхностных явлений, диффузионных процессов, физико-химическая механика, физика полупроводников и другие вопросы, тесно связанные с технологией материалов электроники. В общетехнических курсах материаловедения, читаемых студентам всех специальностей вузов, не уделяют или уделяют недостаточное внимание таким материалам, как полупроводники, сверхпроводники, активные диэлектрики, композиционные, керамические, полимерные, пленочные, монокристаллические и другие материалы.

Может использоваться студентами специальностей 1211, 1301, 1304, 1306, 1313, 1709 при изучении общих вопросов технологии производства соответствующих машин и агрегатов. Пособие будет полезным студентам МТ, ПС, Э факультетов.

Ил. 81, табл.5, список лит.– 16 назв.

Одобрено учебно-методической комиссией механико-технологического факультета.

Рецензенты: Андрианов В. Н., Закамалдин В. И.

ISBN 5-696-02048-8

© Издательство ЮУрГУ, 2001.

## ВВЕДЕНИЕ

Материал – один из видов вещества, идущего на изготовление изделий. Одно из требований к нему – стабильность, сохранение внутреннего строения в процессе длительной эксплуатации, что присуще только твердому агрегатному состоянию. При переработке материала в изделия (резание, диффузия, окисление, нанесение покрытий и т.д.), когда воздействуют, в основном, на поверхностные слои, материалы не должны изменять внутреннего строения. Однако стабильность относительна, изменчивость же – абсолютна. Последняя проявляется как зависимость от внешних воздействий, основные из которых: изменение температуры – тепловое движение атомов и частиц; движение электронов, ионов и целых групп атомов под действием полей; диффузия – все ее виды; структурные дефекты и неоднородность самого материала. Отсюда и условность терминов и классификаций. Даже общепринятое разделение материалов на проводники, полупроводники и диэлектрики весьма относительно. Так при очень низких температурах разница между полупроводниками и диэлектриками стирается, а при повышенных температурах полупроводники становятся хорошими проводниками. Кроме того, есть вещества, занимающие промежуточное положение между этими типами материалов, что предоставляет широкий выбор для инженерного творчества.

Электроника – наука о взаимодействии электронов с электромагнитными полями и о методах создания электронных приборов и устройств для обработки, передачи и хранения информации. Возникшая в XX веке вначале как вакуумная, в 50-х г. она все больше становится полупроводниковой, с начала 60-х г. одно из перспективных ее направлений – микроэлектроника. Решающее значение имеет то, что быстроедействие приборов и малое потребление ими мощности можно получить только путем использования миниатюрных элементов. После создания квантового генератора началось развитие квантовой электроники. Электронные приборы и устройства составляют аппаратную основу автоматики, вычислительной техники, измерительной техники и т.д.

В курсе рассмотрены вопросы технологии полупроводниковых, магнитных, диэлектрических и проводниковых материалов, широко применяющихся в электронике и микроэлектронике, прогрессивные технологии производства тонкопленочных материалов и наращивания на подложку монокристаллических эпитаксиальных пленок, планарная технология производства интегральных схем, методы создания p–n-переходов и способов легирования (введения примесей) в подложку и другие вопросы производства приборов и устройств электронной техники. В электронике материалы выполняют сложные функции, поэтому требования к ним многопараметричны. Так, технические условия на монокристаллический кремний содержат более десяти характеристик, отражающих химические, электрические, механические свойства каждого типоминерала (намного больше, чем раньше в

машиностроении и электротехнике). Поэтому оценка эффективности разработки, поиск оптимального решения затруднены. Важно отметить, что материалы, применяемые в электронике – это целиком искусственные материалы. Практически ни один из встречающихся в природе полупроводниковых кристаллов не легируется. Получение исходного материала связано с большими затратами сил и средств. В то же время управление свойствами веществ за счет только регулирования степени упорядоченности структуры достигло столь высокого уровня, что один и тот же материал (например, кремний) можно получить в виде полупроводника, проводника или диэлектрика за счет изменения концентрации структурных дефектов.

Общеизвестно значение материаловедения и технологии в разработке современных изделий, в частности, изделий электроники. Это значение хорошо видно на примере полупроводниковых материалов, известных несколько столетий. Пока не были разработаны современные способы создания полупроводниковых материалов очень высокой степени чистоты, невозможно было создание приборов и изделий электронной техники с воспроизводимыми, предсказуемыми свойствами. Физикохимия поверхностных явлений, диффузионных процессов, физико–химическая механика, физика полупроводников и другие отрасли знаний, находящиеся на стыке традиционных разделов науки, помогли разработке этих современных материаловедческих технологий. Потребности практики способствовали стремительному развитию этих новых отраслей знаний.

Традиционный путь создания новых изделий, когда после окончания конструирования производилась оценка технологичности и экономической эффективности, разработка технологии производства изделий, оказался экономически нецелесообразным. Такая последовательность увеличивает время подготовки производства, время между окончанием проектирования и началом серийного выпуска продукции. Иногда конструкция морально устаревает ко времени серийного выпуска, или оказывается вообще невозможным промышленное освоение изделия. Поэтому современная тенденция – материаловед и технолог должны с самого начала конструирования любого изделия, с эскизного проекта, участвовать в его разработке.

В общетехнических курсах материаловедения, читаемых студентам всех специальностей технического вуза, не уделяют или уделяют недостаточное внимание таким материалам как полупроводники, сверхпроводники, активные диэлектрики, композиционные, керамические, полимерные, пленочные и другие материалы. Поэтому данное учебное пособие начинается с вопросов материаловедения. Материаловедение – это наука, изучающая связь между составом, строением (структурой) и свойствами материалов, закономерности их изменения под влиянием тепловых, химических и других видов воздействий. Это научная основа получения новых материалов с заданными свойствами. Материаловедение тесно связано с материалофизикой.

# 1. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

## 1.1. Состав материалов

Хотя количество известных химических соединений измеряется десятками миллионов, и каждый год добавляется более 100.000 только органических соединений, все они состоят из сравнительно небольшого количества простых веществ (элементов) периодической системы Д. И. Менделеева (табл. 1.1). 105 известных элементов можно разделить на металлы, полуметаллы и неметаллы (табл. 1.2). Природа явно предпочла металлы, их 80 из 105, но лишь немногие из них применяются в электронике в чистом виде. Cu, Ag, Au обладают высокой электро- и теплопроводностью; Cr, Ni имеют высокую химическую стойкость; Fe, Ni, Co характеризуются хорошими магнитными свойствами. Но в основном вещества применяются в виде сплавов, химических соединений. Среди полуметаллов (заштрихованы в таблице 1.2) главную роль в электронике играют полупроводники Si и Ge, которые широко применяются в элементном виде (моно- и поликристаллы). Углерод является основой большинства органических соединений и полимеров, без которых современная электроника обойтись не может. Неметаллы в элементарном виде практически не используются, и объясняется это просто: большинство из них (9 из 12) являются газами, один (Br) – жидкость и лишь два (S и J) – твердые, но легкоплавкие, летучие вещества. Периодическая система (табл.1.1, 1.2) отражает закон изменения физико-химических свойств элементов с изменением заряда ядра  $Z$  и числа электронов во внешней оболочке атомов. Говорить о макросвойствах материалов невозможно без знания структуры атома. Последовательность расположения элементов в таблице определяется зарядом ядра  $Z$ , а периодичность физико-химических свойств связана с существованием электронных оболочек атома, постепенно заполняющихся с возрастанием  $Z$ . Электроны в атомах располагаются по оболочкам (слоям). Первая, ближайшая к ядру К-оболочка, далее следуют L, M, N, O, P и Q-оболочки (последние оболочки – для самых тяжелых элементов таблицы). Энергетическое состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами – главным ( $n$ ), орбитальным ( $l$ ), спиновым ( $m_s$ ) и магнитным ( $m_l$ ). Главное квантовое число  $n$  определяет орбиту электрона (радиус орбиты или большая полуось эллипса), от него зависит энергия электрона в атоме. Каждой оболочке соответствует свое число  $n$  (оболочкам K, L, M, N, O, Q соответствуют  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ). Предельное количество электронов в оболочке  $2n^2$ , т.е. в К-оболочке не больше двух электронов, в L – не больше 8 и т.д. Элементы, расположенные по возрастанию  $Z$  образуют 7 периодов. В первый период входят два элемента (H, He). Во втором и третьем – по 8, в четвертом и пятом – по 18, в шестом – 32. В седьмом периоде известен (1977) 21 элемент. В периодах свойства элементов закономерно изменяются при переходе от щелочных металлов к инертным газам. Орбитальное квантовое число определяет момент количества движения (эксцентриситет орбиты) электрона при движении вокруг ядра. Численные значения (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) этого квантового числа обычно записываются

периоды	ряды	ГРУППЫ ЭЛ					
		I	II	III	IV	V	
1	I	<b>H</b> 1 1,00784:7 ВОДОРОД					
2	II	<b>Li</b> 3 6,941:2 ЛИТИЙ	<b>Be</b> 4 9,01218:1 БЕРИЛЛИЙ	5	<b>B</b> 6 10,811:5 БОР	<b>C</b> 7 12,011:1 УГЛЕРОД	<b>N</b> 8 14,0067:1 АЗОТ
3	III	<b>Na</b> 11 22,98977:1 НАТРИЙ	<b>Mg</b> 12 24,305:1 МАГНИЙ	13	<b>Al</b> 14 26,98154:1 АЛЮМИНИЙ	<b>Si</b> 15 28,0855:3 КРЕМНИЙ	<b>P</b> 16 30,97376:1 ФОСФОР
4	IV	<b>K</b> 19 39,0983:1 КАЛИЙ	<b>Ca</b> 20 40,078:4 КАЛЬЦИЙ	<b>Sc</b> 21 44,95591:1 СКАНДИЙ	<b>Ti</b> 22 47,88:3 ТИТАН	<b>V</b> 23 50,9415:1 ВАНАДИЙ	
	V	29 <b>Cu</b> 63,546:3 МЕДЬ	30 <b>Zn</b> 65,39:2 ЦИНК	31 <b>Ga</b> 69,723:4 ГАЛЛИЙ	32 <b>Ge</b> 72,59:3 ГЕРМАНИЙ	33 <b>As</b> 74,9216:1 МЫШЬЯК	
5	VI	<b>Rb</b> 37 85,4678:3 РУБИДИЙ	<b>Sr</b> 38 87,62:1 СТРОНЦИЙ	<b>Y</b> 39 88,9059:1 ИТРИЙ	<b>Zr</b> 40 91,224:2 ЦИРКОНИЙ	<b>Nb</b> 41 92,9064:1 НИОБИЙ	
	VII	47 <b>Ag</b> 107,8682:3 СЕРЕБРО	48 <b>Cd</b> 112,41:1 КАДМИЙ	49 <b>In</b> 114,82:1 ИНДИЙ	50 <b>Sn</b> 118,710:7 ОЛОВО	51 <b>Sb</b> 121,75:3 СУРЬМА	
6	VIII	<b>Cs</b> 55 132,9054:1 ЦЕЗИЙ	<b>Ba</b> 56 137,33:1 БАРИЙ	<b>La<sup>57</sup>-Lu<sup>71</sup></b> *	<b>Hf</b> 72 178,49:3 ГАФНИЙ	<b>Ta</b> 73 180,9479:1 ТАНТАЛ	
	IX	79 <b>Au</b> 196,9665:3 ЗОЛОТО	80 <b>Hg</b> 200,59:3 РУТУТЬ	81 <b>Tl</b> 204,383:1 ТАЛЛИЙ	82 <b>Pb</b> 207,2:1 СВИНЕЦ	83 <b>Bi</b> 208,9804:1 ВИСМУТ	
7	X	<b>Fr</b> 87 223,0197 ФРАНЦИЙ	<b>Ra</b> 88 226,0254 РАДИЙ	<b>Ac<sup>89</sup>-(Lr)<sup>103</sup></b> **	<b>Ku</b> 104 (261) КУРЧАТОВИЙ	<b>Ns</b> 105 (262) НИЛЬСБОРИЙ	

\* ЛАНТАНО

<b>La</b> 57 138,9055:3 ЛАНТАН	<b>Ce</b> 58 140,12:1 ЦЕРИЙ	<b>Pr</b> 59 140,9077:1 ПРАЗЕОДИЙ	<b>Nd</b> 60 144,24:3 НЕОДИЙ	<b>Pm</b> 61 144,9128 ПРОМЕТИЙ	<b>Sm</b> 62 150,36:3 САМАРИЙ	<b>Eu</b> 63 151,96:1 ЕВРОПИЙ	<b>Gd</b> 64 157,25:3 ГАДОЛИНИЙ
--------------------------------------	-----------------------------------	---	------------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------

\*\* АКТИНО

<b>Ac</b> 89 227,0278 АКТИНИЙ	<b>Th</b> 90 232,038:1 ТОРИЙ	<b>Pa</b> 91 231,0359 ПРОТАКТИНИЙ	<b>U</b> 92 238,0289:1 УРАН	<b>Np</b> 93 237,0482 НЕПУНИЙ	<b>Pu</b> 94 244,0642 ПЛУТОНИЙ	<b>Am</b> 95 243,0614 АМЕРИЦИЙ	<b>Cm</b> 96 247,0703 КЮРИЙ
-------------------------------------	------------------------------------	---	-----------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------

Таблица I.1

МЕНТОВ									
VI		VII		VIII					
			<b>H</b>					2	<b>He</b>
								4,002602·2	ГЕЛИЙ
8	<b>O</b>	9	<b>F</b>					10	<b>Ne</b>
15,9994·3	КИСЛОРОД	18,998403·1	ФТОР					20,179·1	НЕОН
16	<b>S</b>	17	<b>Cl</b>					18	<b>Ar</b>
32,066·6	СЕРА	35,453·1	ХЛОР					39,948·1	АРГОН
<b>Cr</b> 24		<b>Mn</b> 25		<b>Fe</b> 26	<b>Co</b> 27	<b>Ni</b> 28			
51,9961·6	ХРОМ	54,9380·1	МАРГАНЕЦ	55,847·3	ЖЕЛЕЗО	58,9332·1	КОБАЛЬТ	58,69·1	НИКЕЛЬ
34	<b>Se</b>	35	<b>Br</b>					36	<b>Kr</b>
78,96·3	СЕЛЕН	79,904·1	БРОМ					83,80·1	КРИПТОН
<b>Mo</b> 42		<b>Tc</b> 43		<b>Ru</b> 44	<b>Rh</b> 45	<b>Pd</b> 46			
95,94·1	МОЛИБДЕН	97,9072	ТЕХНЕЦИЙ	101,07·2	РУТЕНИЙ	102,9055·1	РОДИЙ	106,42·1	ПАЛЛАДИЙ
52	<b>Te</b>	53	<b>I</b>					54	<b>Xe</b>
127,60·3	ТЕЛЛУР	126,9045·1	ИОД					131,29·3	КСЕНОН
<b>W</b> 74		<b>Re</b> 75		<b>Os</b> 76	<b>Ir</b> 77	<b>Pt</b> 78			
183,85·3	ВОЛЬФРАМ	186,207·1	РЕНИЙ	190,2·1	ОСМИЙ	192,22·3	ИРИДИЙ	195,08·3	ПЛАТИНА
84	<b>Po</b>	85	<b>At</b>					86	<b>Rn</b>
208,9824	ПОЛОНИЙ	209,9871	АСТАТ					222,0176	РАДОН
106		107							
(263)		(262)							

И Д Ы

<b>Tb</b> 65	<b>Dy</b> 66	<b>Ho</b> 67	<b>Er</b> 68	<b>Tm</b> 69	<b>Yb</b> 70	<b>Lu</b> 71
158,9254·1	162,50·3	164,9304·1	167,26·3	168,9342·1	173,04·3	174,967·1
ТЕРБИЙ	ДИСПРОЗИЙ	ГОЛЬМИЙ	ЭРБИЙ	ТУЛЬИЙ	ИТЕРБИЙ	ЛЮТЕЦИЙ

И Д Ы

<b>Bk</b> 97	<b>Cf</b> 98	<b>Es</b> 99	<b>Fm</b> 100	<b>Md</b> 101	<b>(No)</b> 102	<b>(Lr)</b> 103
247,0703	251,0796	252,0829	257,0951	258,0986	259,1009	260,1054
БЕРКЛИЙ	КАЛИФОРНИЙ	ЭЙНШТЕЙНИЙ	ФЕРМИЙ	МЕНДЕЛЕВИЙ	НОБЕЛИЙ	ЛОУРЕНСИЙ

IA

H 1 гек 0,375		2A		Символ		Номер		Постоянная решетки	
Li 3 оцк 0,351 0,157		Be 4 гек 0,229 0,113		Тб 65 гек 0,360		Тип решетки		Атомный радиус	
Na 11 оцк 0,423 0,186		Mg 12 гек 0,320 0,160		3Б		4Б		5Б	
6Б		7Б		8Б		K 19 оцк 0,533 0,236		Ca 20 гцк 0,556 0,197	
Sc 21 гек 0,331 0,162		Ti 22 гек 0,295 0,146		V 23 оцк 0,303 0,131		Cr 24 оцк 0,288 0,127		Mn 25 куб 0,889 0,130	
Fe 26 оцк 0,288 0,127		Co 27 гек 0,251 0,125		Rb 37 оцк 0,533 0,236		Sr 38 гцк 0,608 0,215		Y 39 гек 0,365 0,181	
Zr 40 гек 0,323 0,160		Nb 41 оцк 0,330 0,145		Mo 42 оцк 0,315 0,140		Tc 43 гек 0,274 0,136		Ru 44 гек 0,270 0,134	
Rh 45 гцк 0,380 0,137		Cs 55 оцк 0,604 0,262		Ba 56 оцк 0,502 0,224		La 57 гек 0,375 0,187		Hf 72 гек 0,319 0,159	
Ta 73 оцк 0,331 0,146		W 74 оцк 0,316 0,141		Re 75 гек 0,276 0,137		Os 76 гек 0,274 0,136		Ir 77 гцк 0,383 0,136	
Fr 87 (оцк)		Ra 88		Ac 89 гцк 0,531		Ku 104		Ns 105	
Ce 58 гцк 0,516 0,182		Pr 59 гек 0,367 0,182		Nb 60 гек 0,366 0,182		Pm 61 гек 0,365		Sm 62 рмэ 0,900 0,180	
Th 90 гцк 0,508 0,180		Pa 91 тет 0,392		U 92 ром 0,285 0,12		Np 93 ром 0,472		Pu 94 мон	



Таблица 1.2  
8А

		3А		4А		5А		6А		7А		8А											
												<b>He 2</b>											
												<b>B 5</b>		<b>C 6</b>		<b>N 7</b>		<b>O 8</b>		<b>F 9</b>		<b>Ne 10</b>	
												тет 0,873 0,097		алм 0,357 0,077		гек 0,404 0,071		куб 0,683 0,074		мон		гцк 0,446 0,16	
												<b>Al 13</b>		<b>Si 14</b>		<b>P 15</b>		<b>S 16</b>		<b>Cl 17</b>		<b>Ar 18</b>	
												гцк 0,405 0,143		алм 0,543 0,118		куб 0,717 0,13		ром 1,047 0,104		ром 0,624		гцк 0,526 0,192	
												1Б		2Б									
<b>Ni 28</b>		<b>Cu 29</b>		<b>Zn 30</b>		<b>Ga 31</b>		<b>Ge 32</b>		<b>As 33</b>		<b>Se 34</b>		<b>Br 35</b>		<b>Kr 36</b>							
гцк 0,352 0,124		гцк 0,361 0,128		гек 0,266 0,137		гек 0,319 0,139		алм 0,566 0,139		рмз 0,413 0,148		гек 0,436 0,16		ром 0,667 0,119		гцк 0,572 0,198							
<b>Pd 46</b>		<b>Ag 47</b>		<b>Cd 48</b>		<b>In 49</b>		<b>Sn 50</b>		<b>Sb 51</b>		<b>Te 52</b>		<b>I 53</b>		<b>Xe 54</b>							
гцк 0,389 0,137		гцк 0,409 0,144		гек 0,298 0,156		тет 0,458 0,116		тет 0,582 0,158		рмз 0,451 0,161		гек 0,445 0,17		ром 0,727 0,136		гцк 0,820 0,218							
<b>Pt 78</b>		<b>Au 79</b>		<b>Hg 80</b>		<b>Tl 81</b>		<b>Pb 82</b>		<b>Bi 83</b>		<b>Po 84</b>		<b>At 85</b>		<b>Rn 86</b>							
гцк 0,392 0,139		гцк 0,408 0,144		рмз 0,299 0,157		гек 0,346 0,171		гцк 0,495 0,175		рмз 0,474 0,182		пк 0,335				(гцк)							

Металлы      Полуметаллы      Неметаллы

<b>Eu 63</b>		<b>Gd 64</b>		<b>Tb 65</b>		<b>Dy 66</b>		<b>Ho 67</b>		<b>Er 69</b>		<b>Tm 68</b>		<b>Yb 70</b>		<b>Lu 71</b>	
оцк 0,461 0,204		оцк 0,406 0,179		гек 0,360 0,177		гек 0,359 0,177		гек 0,358 0,176		гек 0,356 0,178		гек 0,354 0,175		гцк 0,549 0,193		гбк 0,351	
<b>Am 95</b>		<b>Cm 96</b>		<b>Bk 97</b>		<b>Cf 98</b>		<b>Es 99</b>		<b>Fm 100</b>		<b>Md 101</b>		<b>No 102</b>		<b>Lw 103</b>	

не цифрами, а буквами s, p, d, f, g, h, являющимися первыми буквами слов, характеризующих спектр излучения. Таким образом состояние электронов в K-оболочке ( $n=1; l=0$ ) запишется 1s; в L-оболочке ( $n=2, l=0$ ) запишется 2s, а при  $l=1-2p$  (3-я оболочка 3s, 3p и т.д.). Элементы, у которых заполняются не внешние, а более глубокие оболочки называются переходными. Так в четвертом периоде к переходным относятся элементы от Sc до Zn, у которых достраиваются 3d - оболочки (табл.1.1). Спиновое число  $m_s$  определяет собственный момент количества движения электрона, связанный с его вращением. Так как орбита с движущимся по ней электроном может рассматриваться как контур тока, то электрон обладает магнитным моментом. Квантовое число  $m_l$  характеризует ориентировку этого момента в магнитном поле. Согласно принципу Паули в одном атоме не может быть двух одинаковых электронов, одним из квантовых чисел электроны атома отличаются друг от друга. Количество электронов в элементах и распределение их по орбитам (см. табл. 1.1).

Кроме горизонтального разделения элементов в таблице по периодам производится вертикальное разделение их по группам. Элементы, входящие в каждую группу, имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек и соответственно похожие свойства. Внутри групп свойства элементов также изменяются закономерно. Во время создания периодической системы были известны далеко не все элементы системы. Менделеев не просто расположил элементы в порядке возрастания их атомного веса, а подметив периодическую повторяемость свойств, расположил их по периодам и группам, оставив пустые места для обнаруженных еще элементов, подробно описав их свойства, например, неизвестного, тогда Sc, названного Менделеевым экабором. Обнаружение и исследование свойств неизвестных элементов (Sc, Ge, Ga) явилось блестящим подтверждением гениального предвидения Менделеева. "Микроструктура" атомов элементов определяет их макросвойства. Так, например, элементы 1A группы (табл. 1.2) имеют на внешней оболочке один электрон, который сравнительно легко теряют, вступая в химическую реакцию. Например, Na бурно реагирует с водой, соединяясь с кислородом и вытесняя газообразный водород. На качественном уровне еще более активным должен быть калий, т.к. его связь с атомным ядром еще слабее, притяжение отрицательного электрона к положительному ядру экранировано не двумя как у Na, а тремя внутренними оболочками. Действительно, калий реагирует с водой еще интенсивнее, со взрывом. Из металлов самыми активными элементами являются элементы, находящиеся в самом нижнем левом углу таблицы. Это Rb и Cs (не считая франция Fr, наименее устойчивого и редчайшего радиоактивного элемента, названного Менделеевым экацезием).

Наоборот, самым активным неметаллом является фтор F, верхний элемент 7A группы. В элементах этой группы в наружной оболочке не хватает одного электрона до образования устойчивой 8-ми электронной оболочки. Говорят сродство к электрону у этих элементов высокое, причем наиболее высокое у F, так как недостроенная его оболочка ближе всего к ядру атома. Вода в среде

фтора горит, при этом F соединяется с водородом, образуя плавиковую кислоту HF, а кислород является продуктом сгорания. Элементы 8A группы имеют достроенные оболочки, это инертные газы (He, Ne, Ar...), которые находятся в атомарном состоянии. Их атомы не образуют ковалентных связей между собой, таких как в молекулах водорода H<sub>2</sub>, кислорода O<sub>2</sub> и других газов, и не вступают в химические соединения с другими атомами. Структура атомов определяет и другие свойства элементов. Например, у элементов с ярко выраженными магнитными свойствами в недостроенных оболочках имеются электроны с некомпенсированными магнитными моментами (Fe, Ni, Gd и др.), что и обеспечивает макромагнитные свойства ферромагнетиков.

Но не только положение элемента в таблице Менделеева определяет его макросвойства. Так, например, углерод существует в нескольких полиморфных модификациях. Одна из них – алмаз, который кристаллизуется в кубической сингонии. Сингония – классификационное подразделение кристаллов по признаку симметрии элементарной ячейки кристалла, характеризуется соотношениями между ее ребрами и углами. Атомы углерода в алмазе образуют октаэдрические (8-ми гранные) кристаллы, это самое твердое вещество (по минераловедческой шкале 10 единиц). Другая, наиболее распространенная и устойчивая модификация – графит, это углерод с гексагональной слоистой кристаллической структурой и твердостью по той же шкале, равной 1 единице. Эти материалы имеют совершенно разные физико–химические свойства, например, графит – проводник, а алмаз – диэлектрик. Существует и третья модификация кристаллического углерода – линейная, нитевидная структура, углеродное волокно. Существуют и разновидности каждой модификации, например, для алмаза это баллас, карбонадо, борт. Можно получить углерод и в аморфном, некристаллическом состоянии. Из этих примеров видно, что свойства материала определяет не только химсостав, но и структура, способ выстраивания атомов в твердом теле.

Гораздо шире в электронике используются сложные вещества: сплавы, органические и неорганические, химические и интерметаллические соединения. Атомы в сложных и элементных веществах твердых тел связаны между собой. Глубинная причина таких связей всегда кулоновское взаимодействие между противоположными зарядами. Поэтому тип связи определяет свойства (в том числе электрические, магнитные) материала. Известны четыре типа связей: ионная, ковалентная, металлическая и молекулярная (связь Ван-дер-Ваальса, водородная). Энергия связи – это работа, которую необходимо произвести, чтобы связь нарушить, т.е. разделить (разрушить) материал на отдельные части (атомы, молекулы). Эта энергия обычно измеряется в кДж на моль вещества и составляет 400...1000 кДж/моль (наименее прочная Ван-дер-Ваальсова связь составляет примерно 10 кДж/моль). Эта энергия сравнима с тепловым эффектом химических реакций, составляющих 200...400 кДж/моль, теплота плавления льда составляет – 41 кДж/моль. В расчете на одну частицу (на одну связь между двумя атомами) эта энергия составит несколько эВ (электронвольт\*). Для сравнения средняя

\*энергия тепловых колебаний частицы при комнатной температуре составляет 0,04 эВ, энергия фотона красного цвета равна ~1,9 эВ, а кинетической энергии одного электрона в 1 эВ соответствует скорость  $\sim 6 \cdot 10^5$  м/с.

Существует несколько классификаций материалов (по видам связей, по электрическим, магнитным свойствам и т.д.). По поведению в электрических полях материалы подразделяют на проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические.

Проводниковые материалы. Их применение обусловлено в основном свойствами электропроводности, удельное сопротивление  $\rho$  их очень незначительно, порядка  $10^{-6} \dots 10^{-8}$  Ом·м. В основном это металлы, материалы с металлической связью проводимость их обусловлена большим количеством “свободных” электронов, количество которых в единице объема примерно равно количеству атомов в этом же объеме.

Полупроводниковыми называются материалы, являющиеся по удельному сопротивлению промежуточными между проводниками и диэлектриками. Диапазон удельных сопротивлений полупроводников  $10^{-6} \dots 10^8$  Ом·м, между пластинами заряженного конденсатора). Концентрация электронов в металле так несравнимо (14 порядков) больше диапазона проводников. Одна из отличительных особенностей полупроводников – сильная зависимость удельной проводимости от концентрации и вида примесей, дефектов, от внешних воздействий (температуры, освещенности и т.д.). Для элементных полупроводников в основном характерна ковалентная связь.

Диэлектриками называются материалы, основным электрическим свойством которых является способность к поляризации, в которых возможно существование электростатического поля. Рис.1.1 иллюстрирует поведение указанных материалов в электростатическом поле (например, располагая пластины проводника, полупроводника и диэлектрика велика ( $\sim 10^{22}$  см<sup>-3</sup>), что электронов одного атомного слоя с избытком хватает, чтобы экранировать любое, самое сильное внешнее поле (рис.1.1,а). Диэлектрик в поле поляризуется, на поверхности образуются связанные заряды, поле которых направлено навстречу вызвавшему их внешнему полю, оно частично экранируется и внутри диэлектрика оказывается в  $\epsilon$  раз меньше ( $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, рис.1.1,б). В пластине полупроводника, как в диэлектрике, на определенной глубине от поверхности возникнут связанные заряды, которые в  $\epsilon$  раз уменьшают напряженность. С другой стороны, в полупроводнике, как и в металле, существуют свободные носители, которые способны, перегруппировавшись, экранировать действие проникшего электрического поля. Но поскольку концентрация электронов меньше, для экранирования они должны “оттечь” из слоя довольно большой толщины. Глубина проникновения поля зависит от концентрации электронов, последняя определяет удельное сопротивление, а его величина, как отмечено, колеблется в широких пределах (рис.1.1, в).

---

\* 1эВ =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж

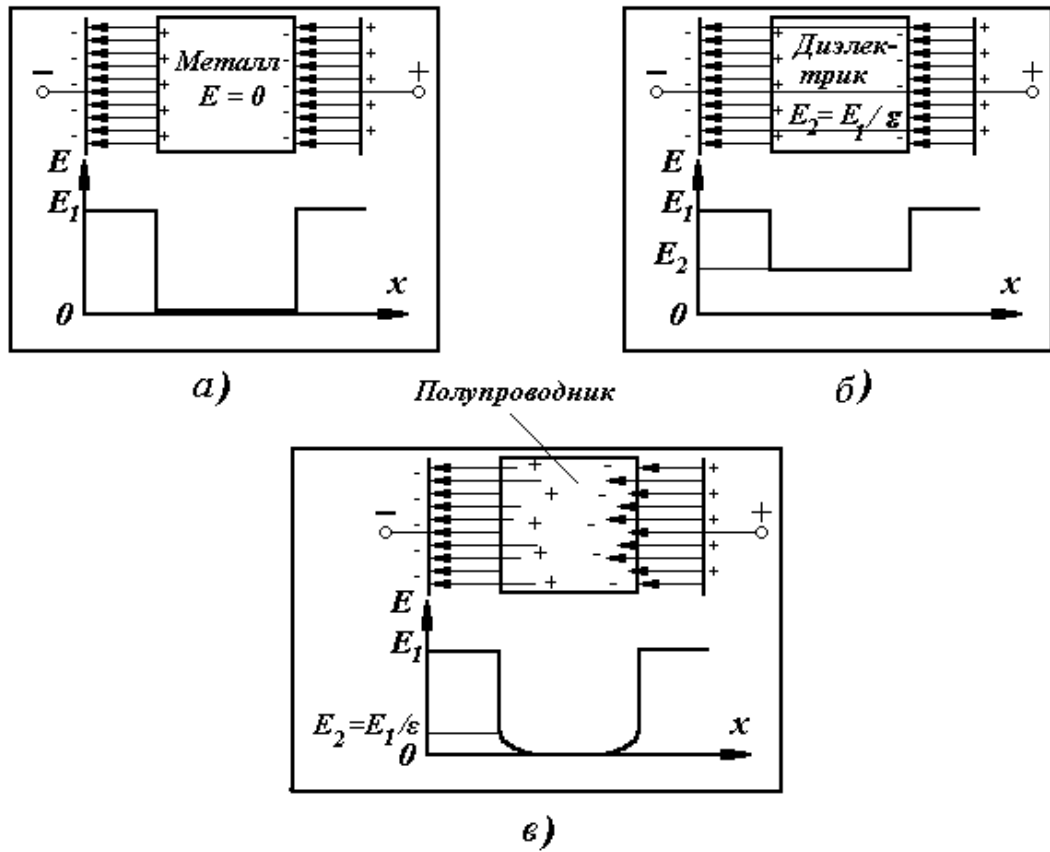


Рис.1.1. Распределение поля в металле (а), диэлектрике (б) и полупроводнике (в), помещенных во внешнее электрическое поле

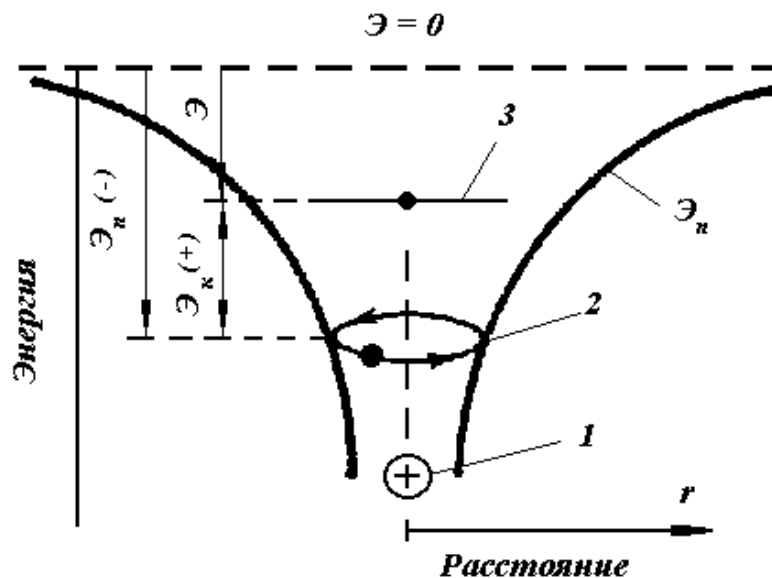


Рис. 1.2. Энергетические соотношения для простейшей модели атома водорода:  
 1— ядро; 2— орбита с электроном (для наглядности показана с наклоном); 3— энергетический уровень электрона

Для классификации материалов, необходимо объединить традиционный химический и квантовомеханический подходы.

Рассмотрим движение электрона с зарядом " $-e$ " в поле ядра. Заряд ядра обозначим  $+Ze$ . При  $Z=1$  имеем атом водорода  $H$  ( $Z=2$  соответствует однократно ионизированному иону гелия  $He^+$  и т.д.). Рассмотрение водородоподобного атома с одним электроном интересно для качественного анализа поведения внешнего электрона щелочных металлов и свойств, ближайших к ядру электронов сложных атомов. Точечный заряд  $+Ze$  будет создавать вокруг себя электрическое поле с потенциалом  $\varphi$  на расстоянии  $r$  от ядра:  $\varphi=Ze/r$ , при этом, вследствие большой разницы в массах электрона и ядра, последнее считается неподвижным, а вследствие малых размеров ядра, по сравнению с размерами атома, заряд ядра принимается точечным. Поместим начало координат в эту точку. Электрон, находящийся на расстоянии  $r$  от ядра, имеет потенциальную энергию  $\mathcal{E}_n$ :

$$\mathcal{E}_n = -e\varphi = -Ze^2/r. \quad (1.1)$$

Энергетическая шкала построена так, чтобы потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром обращалась в нуль, когда  $r = \infty$  ( $\mathcal{E}_\infty=0$ ). График энергии в зависимости от радиуса орбиты электрона показан на рис.1.2. Отрицательная потенциальная энергия при нахождении электрона на определенной орбите графически изображается расстоянием по вертикали вниз до орбиты от пунктира ( $\mathcal{E}=0$ ). При возбуждении атома, при приобретении электроном дополнительной кинетической энергии  $\mathcal{E}_k$ , последний переходит на уровень 3 (рис.1.2). Полная энергия  $\mathcal{E}$  изображается стрелкой от уровня  $\mathcal{E}=0$ . В стационарном состоянии длина волны  $\lambda$ :  $\lambda=h/mv$ , должна укладываться целое число раз  $n_1$  ( $n_1=1,2,3,\dots$ ) вдоль орбиты  $2\pi r$  (число длин волн де Бройля). Следовательно,

$$2\pi r = n_1 h/mv \text{ или } mv r = n_1 h/2\pi, \quad (1.2)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $m$  и  $v$  – масса и скорость движения электрона. При движении по окружности со скоростью  $v$  центростремительное ускорение равно  $v^2/r$ , произведение этого ускорения на массу и должно быть равно силе, испытываемой ею со стороны заряженного ядра:  $Ze^2/r^2 = mv^2/r$ , сокращая на  $r$ :

$$Ze^2/r = mv^2. \quad (1.3)$$

Для нахождения  $r$  исключим из уравнений (1.2) и (1.3)  $v$  находим:

$$r_{n_1} = n_1^2 \hbar^2 / mZe^2, \quad (1.4)$$

где  $\hbar = h/2\pi$ ; величина  $r$  имеет индекс  $n_1$ , т.к.  $r$  есть функция только  $n_1$ . Найдем радиус первой наименьшей "разрешенной" орбиты атома водорода  $H$ : ( $Z=1$ ,  $n_1=1$ ):  $r_1 = 0,0529$  нм ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл,  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$  кг).

Диаметр атома водорода составляет около 0,1 нм, что совпадает с экспериментом. Из (1.4) следует, что радиусы разрешенных орбит растут как квадраты целых чисел. Для определения значений энергий на разрешенных орбитах исходим из (1.3). Величина в правой части  $mv^2$  – удвоенная кинетическая энергия  $\mathcal{E} = mv^2/2$  электрона. Согласно (1.1) левая часть (1.3)

представляет собой потенциальную энергию электрона с обратным знаком. Таким образом, для электрона на орбите:

$$-\mathcal{E}_n = 2\mathcal{E}_k \text{ или } \mathcal{E}_k = -\mathcal{E}_n/2, \quad (1.5)$$

$$\text{а полная энергия } \mathcal{E} = \mathcal{E}_k + \mathcal{E}_n = -\mathcal{E}_n/2 + \mathcal{E}_n = \mathcal{E}_n/2 = -Ze^2/2r. \quad (1.6)$$

Подставив в (1.6) вместо  $r$  величину  $r_{n1}$ , из (1.4), получим

$$\mathcal{E} = -Ze^2/2r_{n1} = (-1/n_1^2)Z^2(me^4/2\hbar^2) = (-1/n_1^2)Z^2 13,598 \text{ эВ}. \quad (1.7)$$

Поскольку радиусы “разрешенных” (стационарных) орбит образуют дискретную последовательность, значения энергий электрона также образуют не непрерывную последовательность, а дискретный ряд. Энергия электрона на любой из разрешенных орбит атома H, т.е. спектр разрешенных энергетических уровней этого элемента, показан на рис.1.3, где уровни имеют соответствующие спектроскопические обозначения, а атом находится в таком энергетическом состоянии, которое определяется нахождением электрона на третьем снизу энергетическом уровне. По закону о минимуме потенциальной энергии системы, электрон переходит в состояние наиболее низкой энергии либо одним скачком, либо последовательными переходами с задержками на промежуточных уровнях (рис.1.3). При переходах излучаются кванты энергии, равные разности энергий соответствующих уровней. Числовой множитель в (1.7) с учетом приведенной массы электрона равняется 13,53. Энергия, необходимая для того, чтобы оторвать электрон от атома (для водорода – электрон от протона ядра), т.е. удалить его с первой орбиты на бесконечность будет:  $\mathcal{E}_\infty - \mathcal{E}_1 = -\mathcal{E}_1 = Z^2 \cdot 13,53 \text{ эВ}$ .

Для водорода ( $Z=1$ ) эта величина равна 13,53 эВ и называется энергией ионизации невозбужденного атома (см.рис.1.3). Интерес представляет и минимальная энергия, необходимая для приведения атома в возбужденное состояние (энергия возбуждения). Формула (1.7) позволяет вычислить энергию возбуждения для H и одноэлектронных ионов. Для водорода:  $\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = (1 - 1/4) \cdot 13,53 \text{ эВ} = 10,15 \text{ эВ}$ .

При столкновениях, в результате которых атом водорода получает энергию меньше 10,15 эВ, его внутренняя энергия не может измениться, удар будет упругим. При комнатной температуре средняя кинетическая энергия движения частиц  $3/2 kT \approx 0,04 \text{ эВ}$ ; здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура Кельвина. Принято  $T=300$  ( $+27^\circ\text{C}$ ) эта энергия много меньше энергии возбуждения любых атомов.

Размеры атомов порядка одного или нескольких диаметров атомов водорода, т.е. нескольких десятых долей нанометра. При сближении атомов до таких расстояний между ними проявляются силы взаимодействия. В зависимости от характера движения электронов, в соседних атомах эти силы могут быть силами отталкивания или притяжения, в последнем случае атомы могут соединяться с выделением энергии, образуя устойчивые химические соединения. Электроны внутренних, полностью заполненных оболочек прочно связаны с ядром и не участвуют в образовании химических связей. Химические свойства атомов определяются строением внешней, не полностью заполненной электронами оболочки. Эти электроны называются валентными.

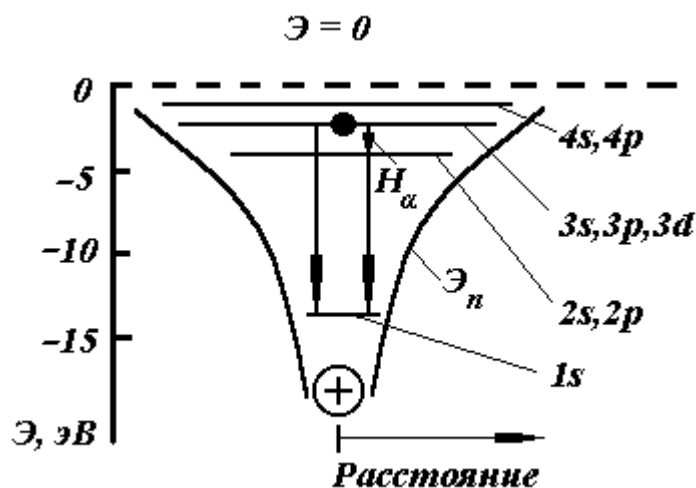


Рис. 1.3. Энергетические уровни атома водорода

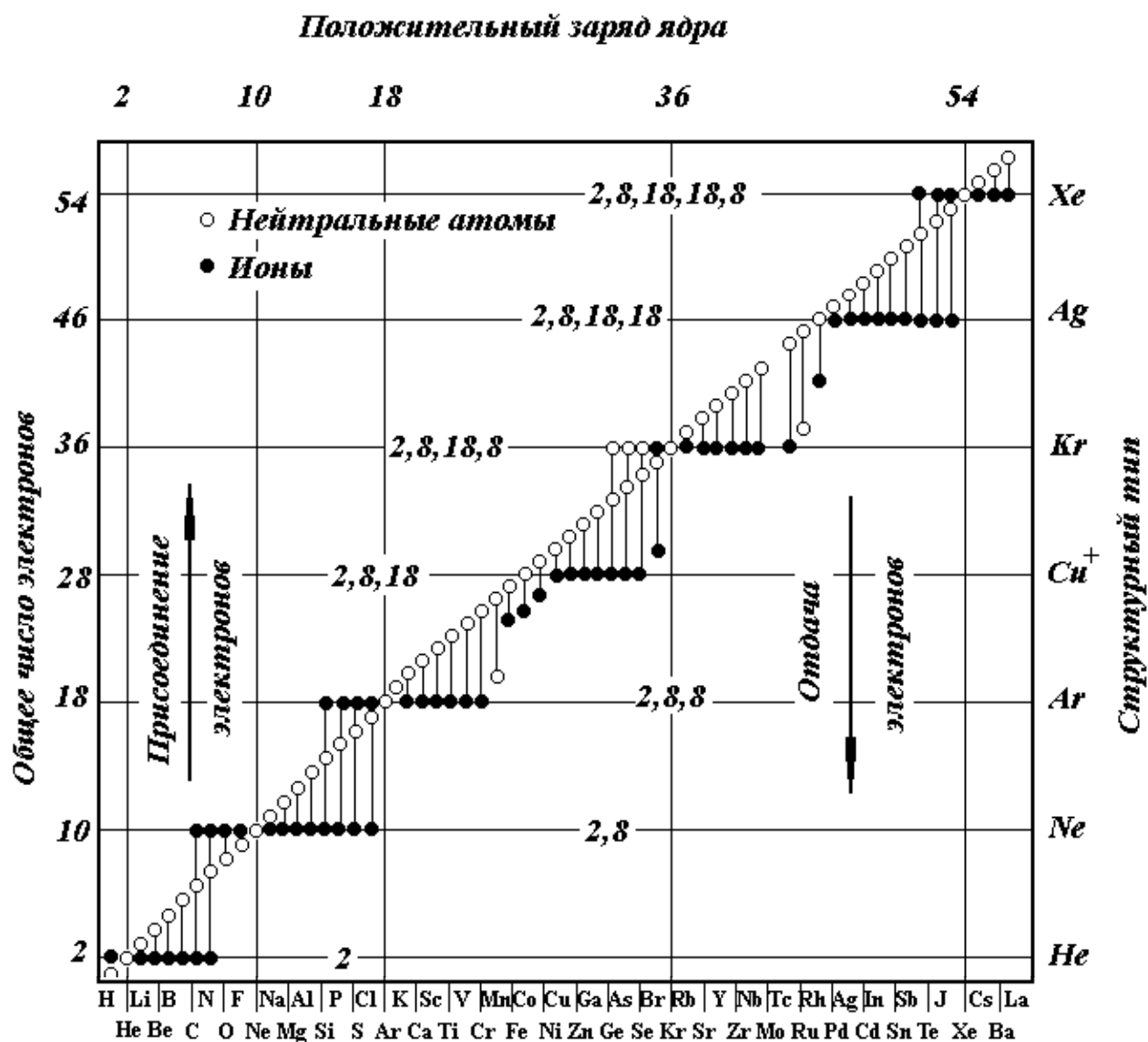


Рис. 1.4. Электронные оболочки в наиболее обычных валентных состояниях



Ионные связи. Из спектральных данных известно, что наружная оболочка атома гелия состоит из двух электронов, атомов остальных инертных газов из восьми, и их свойства говорят о большой устойчивости таких оболочек.

Исследование электронных оболочек атомов других элементов в различных состояниях валентности показывает, что они аналогичны электронным оболочкам инертных газов, в результате потери одного или нескольких электронов (затрачена энергия ионизации) с образованием катиона или приобретения одного или нескольких электронов (выделяется энергия, характеризующая сродство к электрону) с образованием аниона. На рис.1.4 показана зависимость числа электронов в атомах (ионах) от их валентного состояния. Видно, что атомы большинства химических элементов в наиболее характерных для них валентных состояниях имеют электронные оболочки, аналогичные электронным оболочкам инертных газов, т.е. в наружных оболочках ионов число электронов равно восьми. Реже катионы имеют 18-электронную [тоже достроенную  $2n^2$  (при  $n=3$ )=18] наружную оболочку. Межатомные расстояния в ионных кристаллах определяются уравниванием сил притяжения между анионами и катионами и сил отталкивания их электронных оболочек. Изучение структур ионных кристаллов указывает на ненаправленность ионных сил, каждый ион стремится окружить себя максимальным количеством ионов противоположного знака и число их определяется размерами ионов, а не их химическими свойствами. Так в структуре NaCl это число (координационное число) равно 6, а в структуре CsCl – восьми (рис.1.5).

Часто для характеристики связей пользуются понятием электроотрицательности, за приближенную меру которой “ $x$ ” принимается полусумма энергии ионизации  $\mathcal{E}_и$  и сродства к электрону  $\mathcal{E}_с$ :  $x=0,5(\mathcal{E}_и+\mathcal{E}_с)$ . В кристалле ионы взаимодействуют друг с другом с определенной силой и, чтобы разрушить его, надо затратить энергию, называемую энергией решетки.

Металлическая связь. Электропроводность и теплопроводность металлов указывает на то, что характер связи между атомами металлов резко отличается от таковых в других соединениях. Друде предложил теорию “свободных” электронов, согласно которой строение металла представляется как совокупность положительно заряженных ионов (атомных остовов), между которыми перемещаются электроны, подчиняющиеся газовым законам (“электронный газ”, рис.1.6, а). Специфика металлической связи в том, что в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла, и электроны не локализованы, и, как следствие, металлические кристаллы не разрушаются при изменении положения атомов, им свойственна пластичность (ковкость). Другой особенностью металлов является то, что обычные представления о валентности не способны объяснить химсостав интерметаллических (межметаллических) соединений. Состав интерметаллов не подчиняется закону простых кратных отношений и варьируется в широких пределах. Это говорит о том, что металлическая связь не ограничивает соотношение атомов ни численно, ни пространственно.

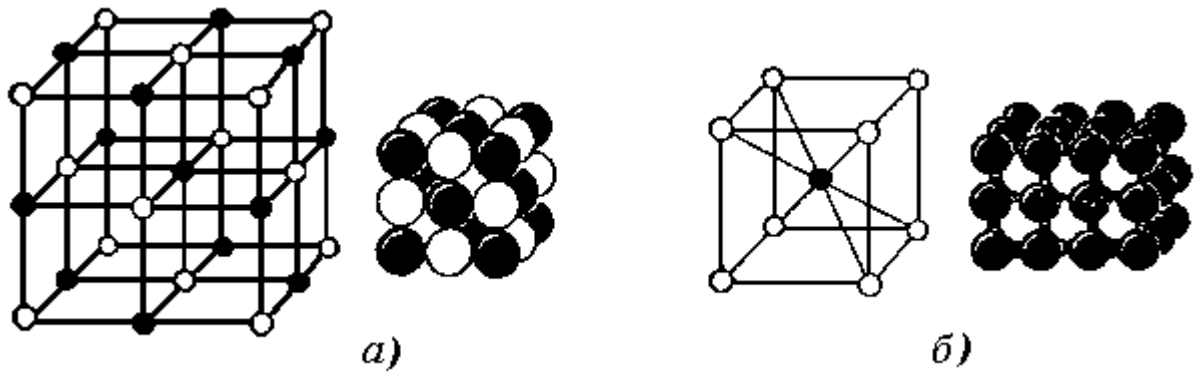


Рис.1.5. Структура и плотная упаковка ионов хлористого натрия (а) и структура и неплотная упаковка ионов хлористого цезия (б)

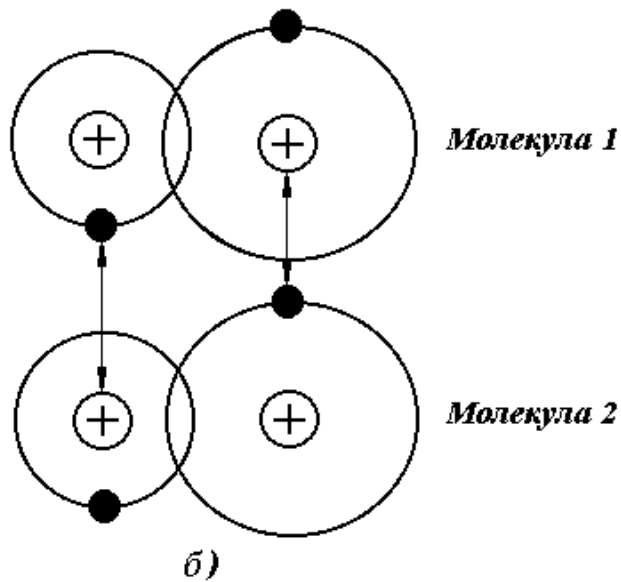
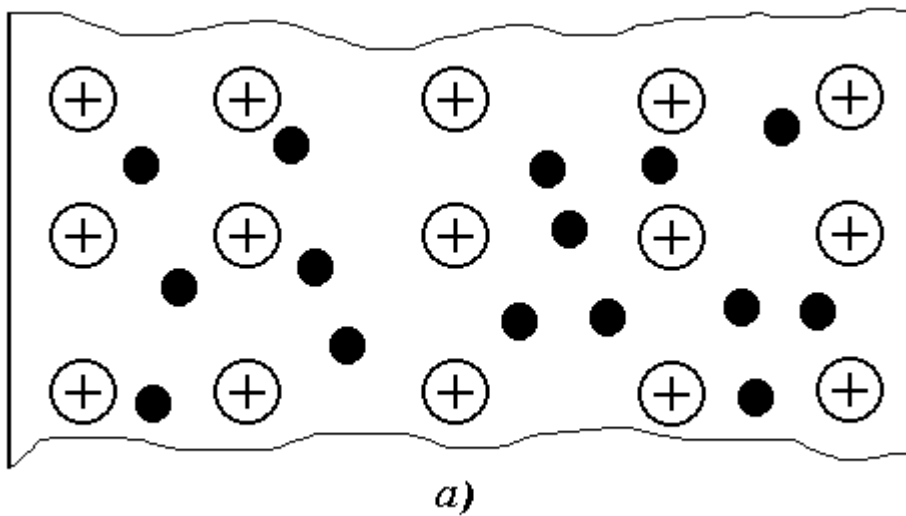


Рис.1.6. Схема строения металлического проводника (а) и образования межмолекулярной связи Ван-дер-Ваальса (б)

Каждый атом в металле стремится окружить себя максимальным количеством соседей и это подтверждается тем, что структуры металлов обычно удовлетворяют требованиям теории плотнейших упаковок, и характеризуются большими координационными числами – 8 и 12 (максимальное координационное число).

Ковалентная связь. Двух, восьми или восемнадцати – электронная устойчивая оболочка может быть получена не только за счет отдачи избыточных (сверх 2-х, 8-ми, 18-ти) наружных электронов или принятия на наружную оболочку недостающих, но также за счет совместного “пользования” парой (парами) электронов. Плотность отрицательно заряженного электронного облака между положительно заряженными ядрами получается наибольшей. Перекрытие электронных облаков (рис.1.7, в), приводящее к обобществлению электронов не сводится к простому наложению орбит, а сопровождается перераспределением плотности заряда и изменением энергии системы. Это приводит к возникновению сил притяжения, возникновению связи, называемой гомеоплярной (ковалентной). В основе такой связи лежит обменное взаимодействие квантового характера (обменные силы, обменное взаимодействие). Связь сильна только в том случае, если спины электронов, осуществляющих взаимодействие, будут антипараллельны. Характерные отличия ковалентной связи – ее насыщенность и направленность. Число электронов, необходимых для осуществления ковалентных связей, у каждого атома ограничено. Например, для образования молекулы водорода необходим один электрон. А при формировании монокристалла кремния, имеющего на внешней оболочке четыре электрона, для образования устойчивой ковалентной связи, необходимо совместное использование четырех электронов, т.е. связь является насыщаемой. В то же время отдельные связи всегда ориентированы друг относительно друга под определенными углами (валентные углы). Этим обстоятельством объясняется то, что структуры с ковалентными связями характеризуются часто низким координационным числом и не подчиняются законам плотнейшей упаковки. Результатом направленности ковалентных связей молекул может стать их полярность. В полярных молекулах (диполях) центр массы молекулы не совпадает с серединой расстояния между центрами положительных и отрицательных зарядов.

Кроме взаимодействия пары электронов с антипараллельными спинами, необходимо учитывать и другие квантовые числа при формировании связи. При прочих равных условиях  $p$ -электроны дают более сильную ковалентную связь, чем  $s$ -электроны.

Ковалентная связь типична для органических веществ, а также встречается в неорганических веществах. Примером таких материалов являются алмаз, Si, Ge, SiC (карбид кремния). Структура такого кристалла (алмазоподобного) показана на рис.1.8. Каждый атом образует четыре кратчайшие связи с ближайшими соседями (координационное число 4). Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью, а материал – высокой твердостью (алмаз, SiC).

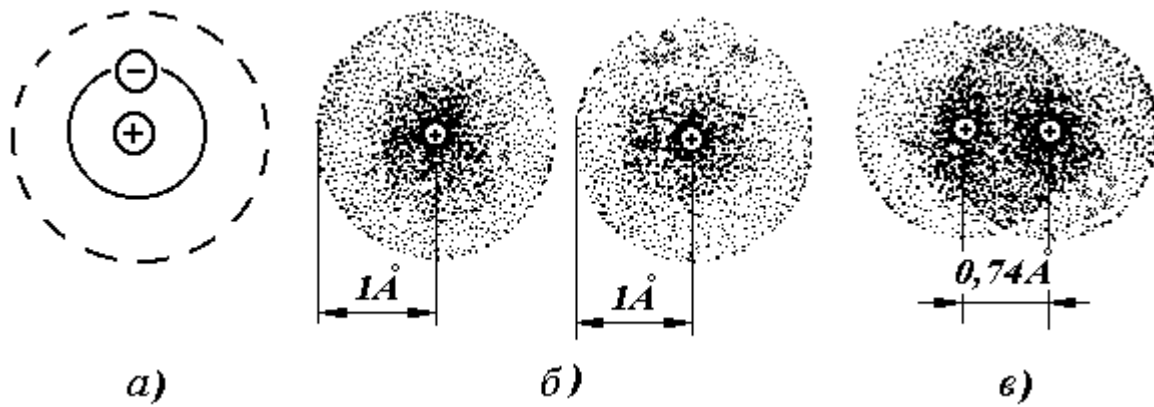


Рис. 1.7. Структура атома и молекулы водорода:  
 а) простейшая планетарная модель водородного атома (пунктиром показана разрешенная, но не занятая электроном в невозбужденном состоянии атома, орбита); б) квантово–механическая модель электронной структуры двух уединенных атомов водорода;  
 в) то же, для молекулы водорода (точками показана плотность заряда электрона)

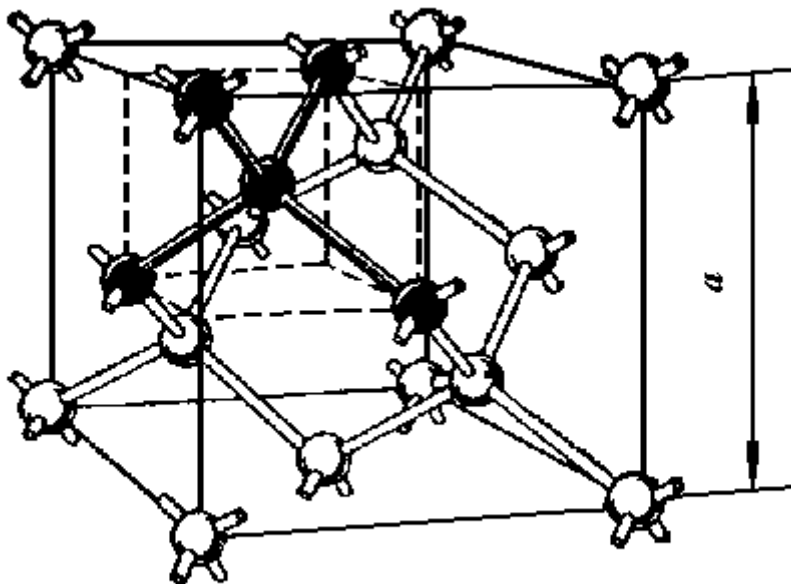


Рис. 1.8. Структура алмаза (германия, кремния)

Связь Ван-дер-Ваальса проявляется у ряда веществ между молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия. Наличие притяжения между молекулами иллюстрируется на рис.1.6, б. В любой момент времени электроны должны так согласованно двигаться в соседних молекулах, чтобы быть максимально удаленными друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам (ядрам). Тогда силы притяжения этих электронов ядром соседней молекулы оказываются сильнее сил взаимного отталкивания электронных оболочек этих молекул. Подобное притяжение между подвижными электрическими диполями назвали дисперсионным взаимодействием. Эта связь универсальна, возникает между любыми частицами, но и наиболее слабая (примерно на 2 порядка меньше остальных трех, она легко разрушается тепловым движением). Поэтому молекулярные кристаллы имеют низкую температуру плавления (парафин  $t_{пл} = 50^{\circ}\text{C}$ ). Для примера металлическая связь железа составляет 400 кДж/моль, ионного кристалла NaCl – 650 кДж/моль, ковалентного алмаза – 700 кДж/моль. Как видно, количественно выразить разницу между различными видами связей трудно, они одного порядка. Значительно большей наглядностью обладает иной признак разделения на классы – пространственное распределение электронов (способ, которым атомы делят между собой электроны). Это важно еще и потому, что предлагаемый признак разделения предполагает плавный переход от диэлектриков к металлам через полупроводники с промежуточными связями.

Дело в том, что чисто ионная или чисто ковалентная связи встречаются редко. Шире распространены “полутона”: ковалентно–ионная связь с преобладанием ковалентной связи, ионно–ковалентная с преобладанием ионной, полуметаллические элементы и вещества и т.д. Сказанное иллюстрируется на рис.1.9. Затемненные участки – области кристалла, в которых могут находиться электроны. В модели ионного кристалла KCl (рис.1.9, а) восемь валентных электронов от пары атомов сосредоточены возле атомного остова Cl, локализация валентных электронов исключает какую–либо возможность их перемещения в пределах кристалла – при обычных условиях ионные кристаллы – диэлектрики.

Для образования ионного кристалла необходима большая разница в свойствах элементов соединения. Оценка этой разницы производится через понятие электроотрицательности (см. выше), качественно эту оценку можно произвести по таблице Менделеева (табл.1.1): чем дальше отстоят элементы малых периодов по горизонтали друг от друга, тем разница больше (соединение типа  $A^I B^{VII}$ ). На рис.1.9, б приведено распределение электронов сульфида Cd (CdS) типа  $A^{II} B^{VI}$  (элементы II и VI групп таблицы), имеющих меньшую разницу свойств. В силу волновой природы электрон нельзя представить классической частицей: он “размазан” в атоме (см. рис.1.7). Кристалл CdS не является чисто ионным, он слабо ковалентен, в нем признаки обобщения электронов вследствие наличия перемычек вдоль линий, связывающих два ближайших иона. Связь ионно–ковалентная. Значительно

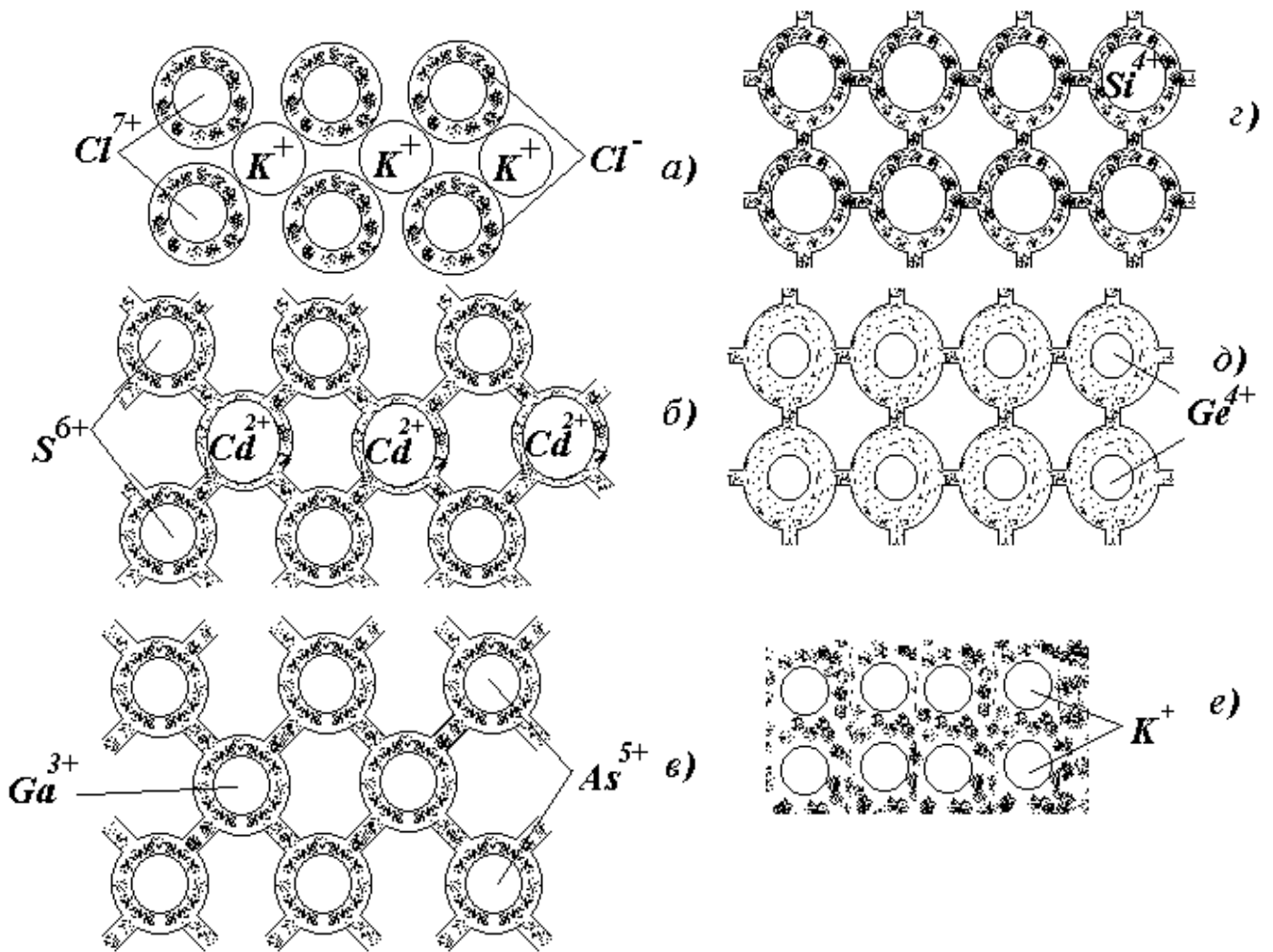


Рис.1.9. Пространственное распределение электронов в кристаллах разных типов, иллюстрирующие плавный переход от диэлектриков к полупроводникам и металлам

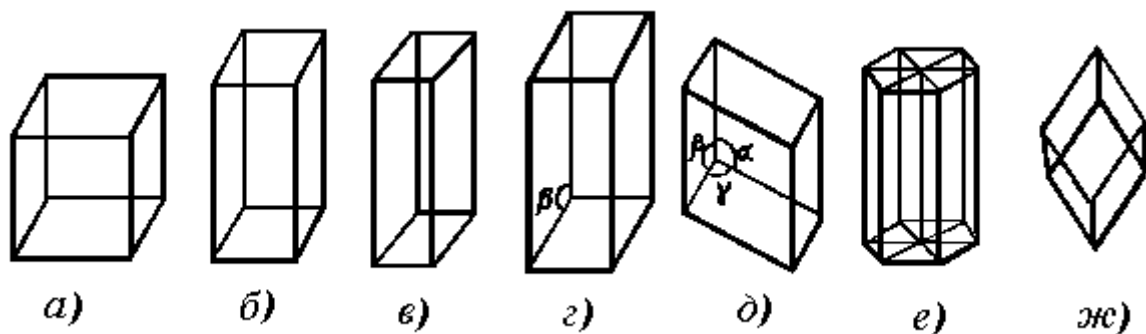


Рис. 1.10. Формы ячеек пространственных решеток:  
 а) кубической сингонии; б) ромбической; в) тетрагональной; г) моноклинной; д) триклинной; е) гексагональной; ж) тригональной

возрастает доля ковалентной связи в кристалле арсенида Ga (GaAs), соединение типа  $A^{III}B^V$ . Как видно из рис.1.9, в, плотность электронных облаков вокруг остовов  $Ga^{3+}$  и  $As^{5+}$ , почти равны и  $As^{5+}$  лишь слабо проявляет признаки аниона. Кристалл GaAs ковалентно–ионный. Наконец элементы IV группы дают примеры чисто ковалентной связи: 4 валентных электрона одинаково распределяются вокруг каждого атомного остова. Качественная картина: проявляется тенденция образовать устойчивую 8-электронную оболочку за счет спаривания электронов соседних атомов, следствием чего является частичная коллективизация, делокализация электронов, признаки которой были в соединениях типа  $A^{II}B^{IV}$  и особенно  $A^{III}B^V$ . Выше отмечалось, что чем ниже располагаются элементы одной и той же группы в таблице Менделеева, тем больше выражены их металлические свойства. Из сравнения схем (рис.1.9, г и д) видно, что у Ge металлические свойства выражены сильнее, чем у Si, стоящего выше в таблице (см. группу 4A, табл.1.2). Стоящий ниже в таблице полуметалл Sn в разных полиморфных состояниях (белое олово, серое олово) проявляет себя либо как металл, либо как полупроводник. Все соединения рис.1.9 б, в, г, д – полупроводники, но с разными свойствами; выше отмечался широкий диапазон электрических свойств полупроводников.

Отличие металлов в том (рис.1.9,е), что коллективизация валентных электронов в них является полной, и электроны под действием электрического поля становятся носителями заряда. У атомов металлов валентных электронов мало и тенденция образовать устойчивую 8-электронную оболочку не может проявиться.

## 1.2. Особенности строения твердых тел

По степени упорядоченности расположения атомов материалы делятся на кристаллические и аморфные. Кристалл – твердое тело с трехмерным периодическим пространственным расположением атомов и приобретающее при определенных условиях роста форму многогранника. Бесконечное трехмерное периодическое образование называется кристаллической решеткой, точки расположения атомов в решетке – узлами. Расстояние между ближайшими узлами в одном из 3-х направлений называется параметром решетки, они постоянны для данного материала; говорят, что кристалл обладает дальним порядком. Параллелепипеды, вершины которых заняты узлами решетки – ячейки. Ячейка называется примитивной (простой), если узлы решетки располагаются только в вершинах ячейки и сложной, если узлы содержатся внутри или на поверхности граней ячейки.

Количество атомов в одном кубическом сантиметре  $\sim 10^{22}$ , приблизительно столько же в таком объеме и электронов в металлах. Чтобы представить себе это количество, напомним, что если 1 см увеличить в  $10^{22}$  раз, то получится размер нашей Галактики ( $\sim 10^{20}$  м). На площади  $1 \text{ см}^2$  располагается соответственно  $\sim 10^{15}$  атомов, а вдоль ребра куба со стороной 1 см  $\sim 3 \cdot 10^7$  (30 миллионов) атомов. Тепловое движение в кристалле выражается в том, что атомы в узлах решетки колеблются с частотой  $\sim 10^{13}$  Гц и амплитудой на

несколько порядков меньшей параметра решетки. При нагревании амплитуда колебаний увеличивается.

Если обозначить углы между гранями параллелепипеда через  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , а размеры ребер  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , то семь различных их сочетаний образуют 7 сингоний (рис.1.10). Еще 7 типов являются производными от простых (базо-, грани- и объемноцентрированные решетки). На рис.1.11 изображены 14 возможных пространственных решеток (решетки Бравэ). Геометрическая классификация кристаллов недостаточна для разрешения структур, кажущихся тождественными. Вследствие различных видов симметрии (совмещения кристалла с самим собой путем поворотов, отражений, параллельных переносов и их комбинаций), которые насчитывают 32 класса, кристаллы могут различаться по двойному лучепреломлению, по пьезо- и пирозлектрическим свойствам и т.д.

В 1890 году Е. С. Федоров строго математически вывел все возможные сочетания элементов симметрии в пространстве. Было доказано, что таких пространственных групп симметрии может быть только 230, этот вывод стал основой современной кристаллохимии и был подтвержден впоследствии экспериментально методами рентгеноструктурного и электронно-дифракционного анализа. Типы решеток элементов, постоянные решетки и характерные углы (см. табл.1.2). Типы решеток некоторых характерных соединений – рис.1.5 (NaCl и CsCl), а также рис.1.12 и 1.13. На рис. 1.12 показана структура минерала сфалерита ZnS (цинковой обманки), она очень сходна со структурой алмаза (рис.1.8). Атомы одного элемента занимают узлы гранецентрированной кубической ячейки, а атомы второго – центры четырех (из восьми) малых кубов. Пустые октанты чередуются с заселенными во всех 3-х координатных направлениях (сфалерит – пьезо- и пирозлектрик). На рис.1.13 показан структурный тип перовскита  $\text{CaTiO}_3$ , более сложного трехэлементного соединения. Перовскит – минерал подкласса сложных окислов кристаллизуется в ромбической сингонии. Многие химические соединения со структурой перовскита – ферритмагнетики (см. раздел 3), сегнетоэлектрики (см. раздел 5), сверхпроводники (см. раздел 4). Начало координат обычно выбирается в центре тяжести атомов Ti, которые занимают все вершины элементарного куба, в центре расположен атом Ca. Атомы кислорода распределяются по серединам всех ребер, создавая вокруг атома Ca координационный многогранник в форме кубооктаэдра.

Около 25 элементов могут образовать более чем одну кристаллическую структуру. Отмечался полиморфизм углерода, олова. Fe при нормальной температуре имеет объемно-центрированную структуру ( $\alpha$ -Fe), а при температуре выше  $910^\circ\text{C}$  – гранецентрированную ( $\gamma$ -Fe). Огромно количество полиморфных модификаций в мире химических соединений. Важно подчеркнуть, что эти модификации резко отличаются по свойствам и их смена под воздействием температур, давлений и других изменений внешних условий, может привести к разрушению конструкции, вследствие изменения плотности и коэффициента линейного расширения (“оловянная чума” паяных соединений, трещины при закалке и т.п). При переходе



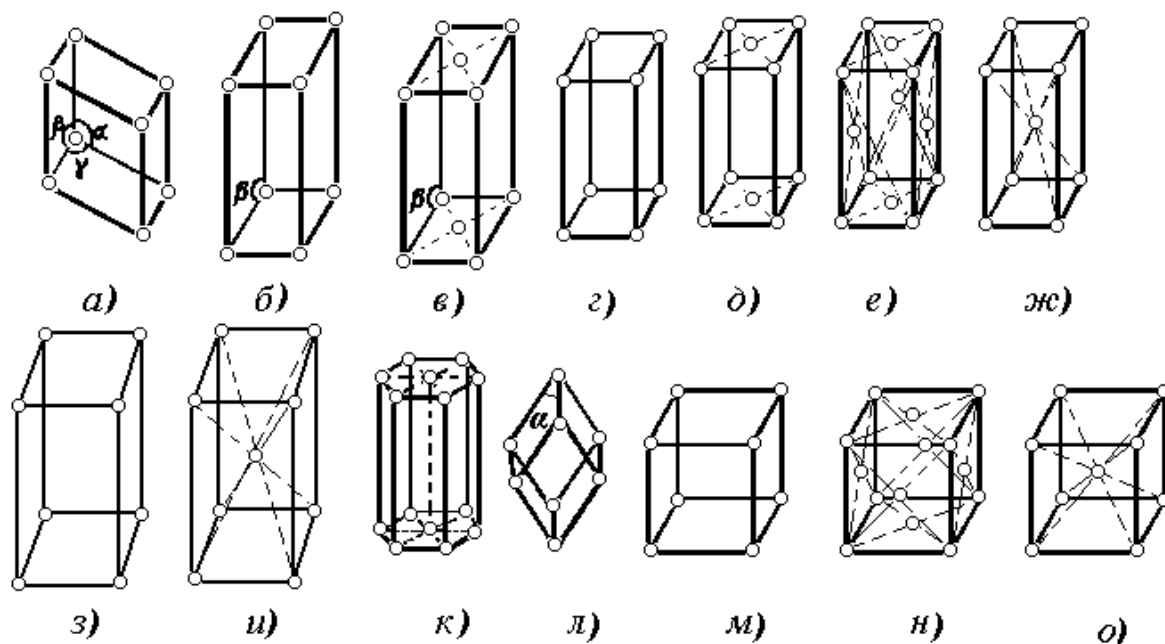


Рис.1.11. 14 решеток Бравэ:

а) триклинная; моноклинные: б) примитивная; в) базоцентрированная; ромбические: г) примитивная; д) базоцентрированная; е) гранецентрированная; ж) объемноцентрированная; тетрагональные: з) примитивная; и) объемноцентрированная; к) гексагональная; л) тригональная; кубические: м) примитивная; н) гранецентрированная; о) объемноцентрированная. На рисунке отмечены углы, которые отличаются от 90 градусов

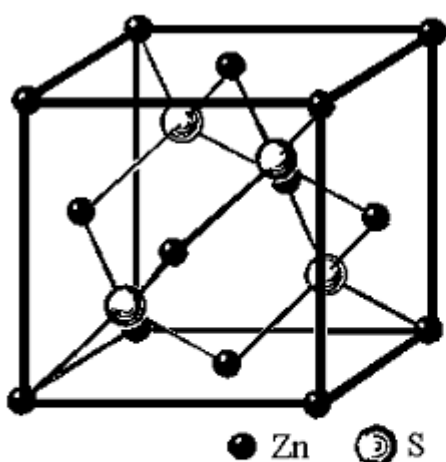


Рис. 1.12. Структурный тип сфалерита ZnS

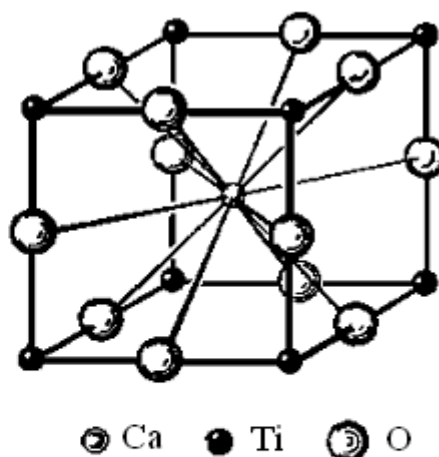


Рис. 1.13. Структурный тип перовскита CaTiO<sub>3</sub>

кристаллического углерода из алмаза в графит, плотность уменьшается с 3,5 до 2,2, а твердость с 10 до 1.

Основной особенностью монокристаллов является анизотропия – зависимость свойств от направления. Это объяснимо, поскольку плотность заполнения атомами различных направлений в монокристалле неодинакова. Следствием этого является анизотропия упругих, тепловых, оптических, пьезо– и других свойств. Например, из кристалла пьезокварца вырезают пластины (срезы) с самыми разными свойствами – разными пьезомодулями, добротностью, частотой колебаний, температурным коэффициентом. Некоторые срезы имеют даже специальные названия: “срез Кюри”, X–срез... При выращивании, монокристалл обязательно ориентируется, а после выращивания методами структурного анализа определяется и фиксируется (например, зашлифовкой площадок) фактическое расположение кристаллографических плоскостей и направлений в кристалле с высокой точностью (до нескольких угловых минут). При указании в технической документации свойств образца обязательно указывается направление, в котором эти свойства проявляются. Для обозначения плоскостей и направлений используются индексы Миллера (рис.1.14). Например, необходимо зафиксировать плоскость, пересекающую оси X, Y, Z в точках A, B, C. Обозначим расстояния от начала координат OA, OB, OC, измеренные в единицах периода решетки через H, K и L, а обратные им величины через  $H^{-1}$ ,  $K^{-1}$ ,  $L^{-1}$ . Наименьшие целые числа с теми же отношениями, что и между  $H^{-1}$ ,  $K^{-1}$ ,  $L^{-1}$  ( $h, k, l$ ) называется индексами Миллера. Пусть H, K, L равны 1, 4 и 2 соответственно. Числами  $H^{-1}$ ,  $K^{-1}$ ,  $L^{-1}$  будут 1,  $\frac{1}{4}$  и  $\frac{1}{2}$ , а индексы Миллера данной плоскости будут (412). Индексы пишутся в круглых скобках. В кубическом кристалле индекс (100) относится к плоскости, параллельной осям Y и Z; индекс (010) – к плоскости, параллельной осям X и Z, а (001) – к плоскости, параллельной осям X и Y. В прямоугольных кристаллах (кубических, тетрагональных, орторомбических) эти плоскости перпендикулярны осям X, Y, Z соответственно. В гексагональной сингонии удобно применять систему координат с 4-мя осями. Начало координат берется в центре шестигранника основания, а 3 оси располагаются в плоскости основания под углом  $120^{\circ}$  друг к другу. 4-ая ось – перпендикулярна к этой плоскости.

Для обозначения направлений в кристалле применяются индексы в виде наименьших целых чисел, относящихся между собой как компоненты вектора направления. Обозначения пишутся в квадратных скобках. В кубических кристаллах эти направления перпендикулярны плоскости с теми же индексами. Положительное направление оси X обозначают [100], а отрицательное [–100], оси Y – [010], диагональ куба [111] и т.д. (рис.1.14). Одним из наиболее ярких примеров анизотропии является спайность, т.е. способность кристалла раскалываться по сингулярным (однонаправленным) граням. Так кремний обладает спайностью по граням (111).

Однако идеальное строение кристаллической решетки реальных материалов весьма относительно. При изучении полупроводниковых соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  установлено, что даже кратковременный отжиг в парах одного из компонентов (например, сульфида Cd в парах серы) приводит к скачкообразному изменению

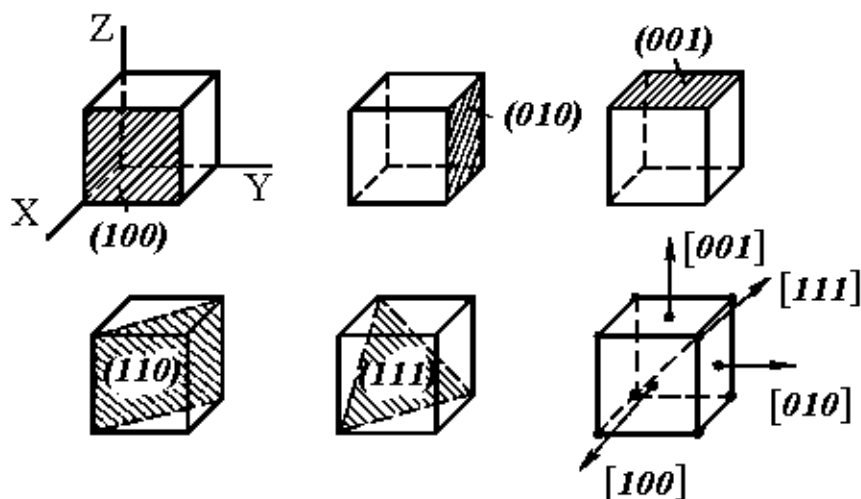


Рис. 1.14. Примеры обозначения кристаллографических плоскостей и направлений в кубических кристаллах с помощью индексов Миллера

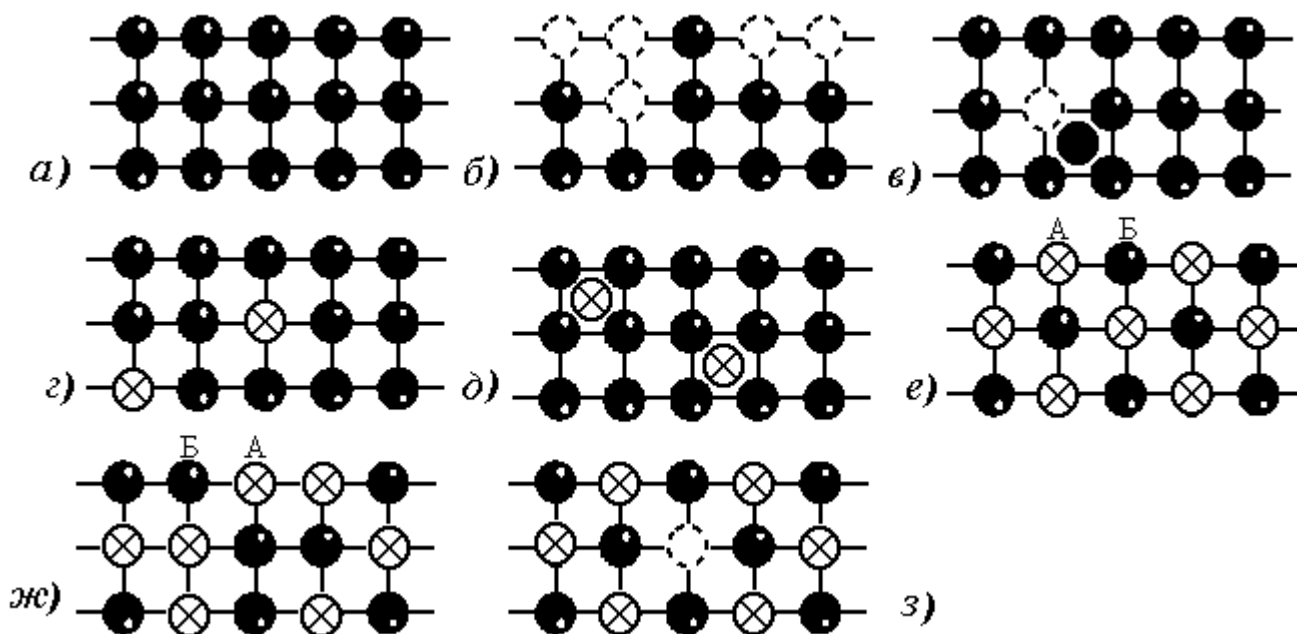


Рис. 1.15. Структуры реальных кристаллов:

а) идеальный кристалл; б) структура Шоттки, атомы переползают из глубин кристалла на поверхность, оставляя внутри незанятые узлы; в) структура Френкеля, атомы смещаются из узлов в междуузлия; г) структура замещения, атомы примеси проникают в кристалл и размещаются в узлах; д) структура внедрения примеси в междуузлия; е) сплав АБ с бездефектной структурой; ж) сложная структура взаимозамещения А на Б и Б на А; з) структура вычитания, некоторые узлы остаются вакантными

(на 10 порядков) удельного сопротивления. Модель идеального кристалла не могла объяснить этого факта, как не могла объяснить явлений диффузии, некоторых магнитных свойств кристаллов. Практика показала, что абсолютным являются различные отклонения от геометрически правильного строения – структурные дефекты. Точечные дефекты распространяются лишь на узлы решетки (рис.1.15), простейшая из них – вакансия (“атом пустоты” по Я. И. Френкелю). Если при температурах, близких к абсолютному нулю, вакансий нет, то при повышении температуры их количество растет экспоненциально. При нормальной температуре ( $T=300$  К) концентрация вакансий  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, т.е. на каждые 10 млн. атомов приходится одна вакансия, но при нагреве их количество резко увеличивается и может не снизиться до равновесной при быстром охлаждении – “заморозится”. Так как такие кристаллы сильно отличаются по свойствам, их для стабилизации характеристик подвергают отжигу в вакууме или атмосфере какого-нибудь газа. Диффузионное легирование полупроводников при высокой температуре происходит в основном вакансионным путем. Энергия, затрачиваемая на переход атома в междоузлие больше, чем на образование вакансии и концентрация таких дефектов меньше. Видом точечных дефектов является отклонение состава от стехиометрического (частичная потеря соединением одного из компонентов, например, более летучего, при нагреве). Атомы примесей также являются дефектами структуры, поскольку они обязательно отличаются размерами или числом валентных электронов и искажают решетку кристалла. Меньше нарушается структура примесями замещения. Это возможно, когда свойства и размеры примеси и основного вещества близки; если содержание примеси высокое, то говорят о твердых растворах замещения.

Линейные дефекты. Наиболее характерным примером таких дефектов являются дислокации (“смещения”). Простейшими видами дислокаций являются краевые (рис.1.16) и винтовые. Дислокации и их перемещение под нагрузкой объясняют пластичность металлов. Возникновение дислокаций в кристаллах – следствие механических напряжений (внешнее нагружение, внутренние термические напряжения при выращивании монокристаллов). Их можно непосредственно наблюдать в электронном микроскопе, но обычно применяется селективное травление, при котором выход дислокации на поверхности обозначается ямкой. Характеристикой качества кристалла является количество ямок на 1 см<sup>2</sup>. Обычная для искусственных монокристаллов плотность дислокаций –  $10^4 \dots 10^5$  см<sup>-2</sup>. В Si за счет тонкого регулирования условий роста удается снизить ее до единиц на 1 см<sup>2</sup> (бездислокационные кристаллы). Наиболее характерными представителями поверхностных дефектов (имеют два измерения) являются двойники. Эти дефекты легко различимы и свидетельствуют о браке кристалла. Современная технология выращивания кристаллов позволяет свести их к минимуму. Трехмерные или объемные дефекты (раковины, трещины) охватывают большую область кристалла, энергетически невыгодны, и для налаженной технологии нехарактерны. Структурное совершенство промышленных кристаллов определяется главным образом точечными дефектами и дислокациями. Без учета

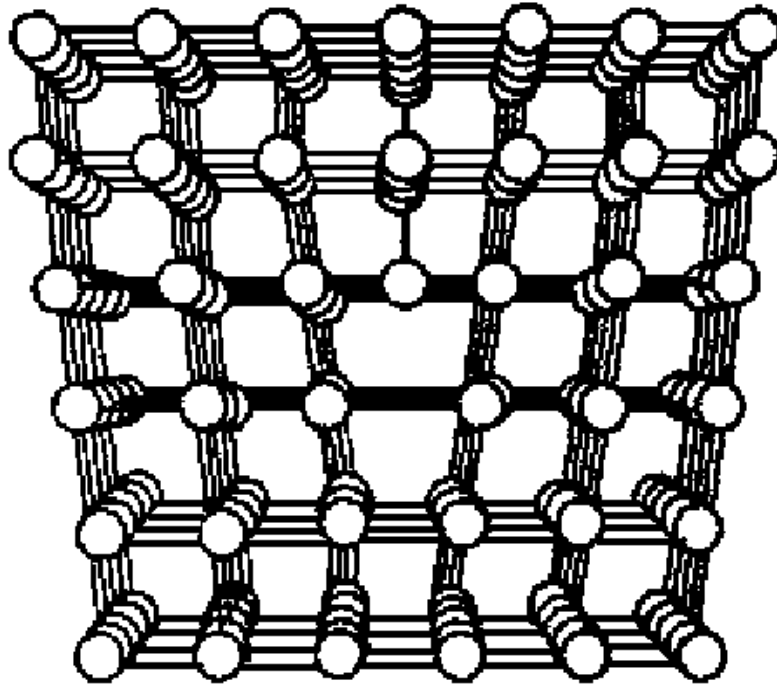


Рис. 1.16. Краевая дислокация в кристалле

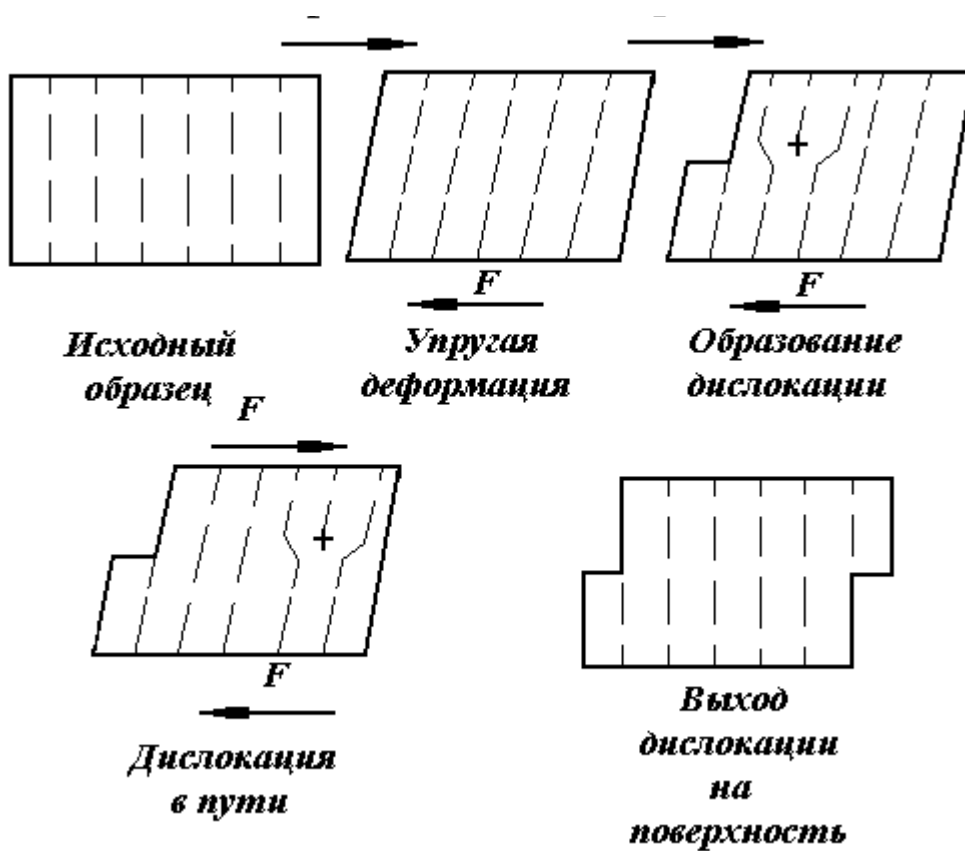


Рис. 1.17. Упругая и пластическая деформации при сдвиговом напряжении

вида и концентрации дефектов, характеристики кристалла неопределенны, двусмысленны, не соответствуют справочным. Поэтому интенсивно развиваются методы исследования строения кристаллов (рентгеновский микроанализ, растровая электронная микроскопия, нейтронография и др.). Конструктор должен хорошо знать особенности производства материалов, а наука о материалах должна включать, наряду с изучением состава, структуры (с учетом дефектов) и свойств, также и способы получения – технологию материалов.

Несколько подробнее о примесных точечных дефектах. Хорошо известно, что условием применения многих материалов, в первую очередь полупроводников, является высокая степень очистки. В микроэлектронике, почти такие же требования по чистоте, предъявляются и к тонкопленочным проводникам и к диэлектрикам. В то же время, все эти материалы редко используются в беспримесном виде – для управления свойствами в них намеренно вводят примеси, легируют. Таким образом, примеси разделяют на контролируемые, намеренно вводимые (легирующие) и неконтролируемые – загрязнения. Загрязнения обуславливают зависимость свойств изделий от данного производителя и исходного сырья, непостоянство их вида и концентрации, приводит к нестабильности технологии, снижению выхода годных приборов. Десятипроцентный выход годной продукции, при производстве интегральных схем (ИС) из монокристаллов кремния, считается высоким. Поэтому усилия технологов направлены на снижение уровня фона неконтролируемых примесей до предела, исключая его существенное влияние на свойства. Во многих случаях такому качеству соответствует содержание примесей  $10^{-4}\%$  или относительно содержанию примесей  $10^{-6}$ . Вещества и материалы в этом случае называют особо– или высокочистыми. Количественно это будет соответствовать тому, что в каждом  $\text{см}^3$  объема будет содержаться  $10^{22-6}=10^{16}$  атомов примеси, что для полупроводниковых материалов недопустимо много. Современные способы очистки дают возможность получать исходные материалы с концентрацией примесей  $10^{12} \text{ см}^{-3}$  по кремнию и  $10^{10} \text{ см}^{-3}$  по германию. Вследствие термодинамических особенностей твердых растворов, в каждом материале содержится очень большое число примесей – в ничтожных количествах все элементы таблицы Менделеева, как говорят химики “все растворяется во всем”. Поэтому контроль за их содержанием ведется по нескольким, наиболее вредным, и часто ограничиваются определением концентрации “бытовых” примесей – Fe, Cu, Ca, Mg, Na и по их содержанию судят об общем уровне загрязнения. Источником загрязнений, кроме исходного сырья, служат реагенты, контейнеры, рабочая среда (газы, жидкости), окружающая среда. Особо опасно загрязнение в процессе обработки, когда прежде всего страдает качество поверхностей и границ раздела (многие важные физические эффекты происходят именно там). Высокие объемные характеристики материала не реализуются в приборах в случае загрязнения поверхностей, причем загрязнить поверхность значительно легче, чем объем, а проконтролировать загрязнение труднее. Опыт технологии производства ИС показал, что пока защита поверхностей материала, чистота

реагентов и окружающей среды рассматривались как второстепенные условия, выход годных изделий оставался крайне низким. Требования к чистоте производственных помещений в таком производстве намного жестче, чем требования к больничным операционным.

Кроме рассмотренных статических дефектов, иногда рассматриваются и динамические дефекты. Наиболее распространенный вид динамических дефектов – фононы или временные искажения регулярности решетки, вызванные тепловым движением атомов.

Кристаллическое состояние большинства твердых тел является естественным, потому что энергия при упорядоченном расположении атомов меньше и любая система стремится перейти в состояние с минимальной свободной энергией. Однако атомы не всегда имеют благоприятную возможность располагаться упорядоченно в процессе затвердевания, сопровождающегося охлаждением среды. Когда скорость охлаждения большая, а вязкость с понижением температуры изменяется очень сильно (например, у стекла), скорость диффузии также резко уменьшается и атомы не успевают расположиться в требуемом порядке. Такие твердые тела называются аморфными. По современным представлениям это не полностью хаотичные, бесструктурные материалы, в них обнаружена упорядоченность в небольших областях, говорят о ближнем порядке аморфных тел. Аморфными являются и многие пластики, молекулы которых состоят из громадного количества атомов. В отличие от кристаллов аморфные материалы изотропны, не имеют определенной температуры плавления и характеризуются широким температурным интервалом размягчения. В технике монокристаллом называют единичный, относительно крупный кристалл с совершенной структурой. Подавляющее большинство природных и искусственных материалов имеет поликристаллическую структуру. Поликристалл – совокупность неориентированных относительно друг друга зерен – кристаллитов. Кристаллиты не являются монокристаллами, т.к. они образуются в стесненных условиях и их структура сильно искажена. Связано это с тем, что процесс образования кристаллов из паров, растворов, расплавов начинается при достижении некоторого предельного условия (переохлаждения жидкости, пересыщения пара), при котором практически мгновенно возникает много мелких кристалликов – центров кристаллизации. Центрами кристаллизации могут быть и примеси и более тугоплавкие включения (например, в сталях – микрочастички карбида железа  $Fe_3C$ ). Свойства поликристаллических материалов определяются границами зерен, которые являются нарушением периодичности, появлением оборванных, ненасыщенных связей. Электроны проводимости взаимодействуют с ними (меняется скорость и направление движения), в результате удельное сопротивление поликристаллов заметно выше. Растворимость примесей в жидкой фазе обычно выше и поэтому они скапливаются по границам зерен (говорят примесь горофильная). Примером горофильной примеси является сера, даже при небольшом процентном содержании в среднем, она, скапливаясь по границам зерен в больших

количествах, является причиной хрупкости поликристалла, резко снижает его прочность. На этом же основано микролегирование горофильными элементами. Скапливаясь по границам зерен, иногда вступая в химическую реакцию с серой, эти элементы нейтрализуют вредное ее влияние. Площадь границ в мелкозернистой структуре может быть очень велика. Четкой границы между кристаллической и аморфной структурами нет, между ближним и дальним порядком разница условна и определяется возможностями экспериментального метода исследования. Если используется рентгеноструктурный анализ (разрешающая способность  $\sim 0,01$  мкм), то говорят, что материал рентгеноаморфный. Имеется в виду, что если в нем есть кристаллы, то их размер меньше 10 нм.

### 1.3. Свойства материалов

Общий подход к оценке свойств – макросвойства материалов определяются составом, внутренним строением (структурой) вещества, микростроением атомов. Основное внимание уделяется универсальным физико–химическим характеристикам, в данном разделе рассматриваются, только присущие в разной мере всем классам материалов, свойства.

Механические свойства. К ним относится, прежде всего, прочность и жесткость. Жесткостью должны обладать несущие платы и каркасы электронной техники, которые подвергаются длительным знакопеременным нагрузкам и могут передать недопустимые деформации установленным на них приборам и вызвать обрыв пленочных проводников, паяных соединений, нарушение герметичности. Источником внутренних напряжений в материале являются не только внешние нагрузки, но и температурные градиенты, возникающие в процессе изготовления аппаратуры (выращивание монокристалла, термодиффузионное легирование, термообработка и т.д.), физико–химические явления в самом материале при выполнении операций технологического процесса изготовления. Характерно возникновение напряжений в многослойных структурах из материалов с различающимися температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР) при изменении температуры. Результатом может быть появление дефектов, вызывающих деградацию приборов, особенно чувствительны к деформациям полупроводниковые элементы электроники (диоды, транзисторы и т.д.). На рост внутренних напряжений материал реагирует в общем случае в три стадии:

1. Упругая деформация – обратимое изменение размеров и формы, из–за изменения расстояний между атомами, ионами (рис.1.17).

2. Пластическая деформация – необратимое скольжение, смещение отдельных частей твердого тела относительно друг друга, характерно для металлов при относительной деформации больше 0,1 %. На рис.1.17 показан элементарный акт сдвига – смещение верхней части кристалла относительно нижней на одно межатомное расстояние. Благодаря движению дислокаций, напряжение, необходимое для пластической деформации, снижается на два–



три порядка, по сравнению с напряжениями, необходимыми для одновременного “жесткого” синхронного сдвига частей кристалла.

3. Разрушение – зарождение и распространение трещин, и образование новых поверхностей.

Вследствие влияния дефектов, техническая прочность оказывается намного меньшей, чем рассчитанная, исходя из силы связи между микрочастицами. В пластичных материалах реальная прочность и жесткость определяется главным образом движением дислокаций, в хрупких – наличием поверхностных трещин—очагов хрупкого разрушения.

Сопrotивление материала упругой деформации (жесткость материала) можно проиллюстрировать следующим образом (рис.1.18). Пусть два атома 1 и 2 находятся на расстоянии  $r$ , при этом, вследствие действия сил Ван-дер-Вальса, они испытывают слабое взаимное притяжение и эти силы обратно пропорциональны расстоянию в степени  $m$ :  $F_{\text{прит.}} \sim 1/r^m$ . По мере сокращения расстояния начинают проявляться мощные силы взаимного отталкивания, также обратные расстоянию  $r$ , но в более высокой степени  $n$  ( $n > m$ ):  $-F_{\text{от}} \sim 1/r^n$ , знак минус отражает противоположное направлению силы. Сложение сил дает результирующую кривую (двойная линия на рис.1.18). В точке  $r_e$  силы притяжения и отталкивания равны, что соответствует минимуму энергии  $\mathcal{E}$  или устойчивому состоянию системы из двух атомов, т.к.  $F = d\mathcal{E}/dr$  и  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{min}}$  при  $F = 0$ . Кривая  $F=f(r)$  пересекает ось абсцисс в точке  $r_e$  и тангенс угла наклона касательной в этой точке –  $dF/dr_e$  – характеризует интенсивность прироста напряжения, необходимого для упругого смещения атомов из положения равновесия, т.е. модуль упругости  $E$ . В основе сил взаимодействия между атомами в твердом теле – кулоновские силы взаимодействия заряженных частиц атомов. При изменении взаимных положений атомов, в результате деформации, электрические заряды стремятся вернуть атомы в первоначальное положение, т.е. силы упругости по природе являются электромагнитными. Модуль упругости является структурно–устойчивым, фундаментальным параметром. Так для стали  $E \approx 200$  ГПа, независимо от вида и концентрации примесей, формы и размеров кристаллов. Для разных материалов  $E$  находится в пределах 0,001...1000 ГПа. Он зависит от взаимодействия на атомном уровне, поэтому связан с другими физическими параметрами (температура плавления, ТКЛР, теплота плавления и сублимации), которые могут быть рассчитаны, исходя из чисто механических свойств. Одной из важнейших констант, характеризующих упругие свойства материалов, является коэффициент Пуассона  $\nu$ . Он входит в формулы для расчета внутренних напряжений в изделиях электроники, в частности, в многослойных пленочных структурах:

$$\nu = \frac{\delta_{\text{п о п}}}{\delta_{\text{п р}}} = \frac{(\Delta d / d)}{(\Delta l / l)} = \delta_{\text{поп}} \cdot E / \sigma, \quad 0 < \nu < 0,5;$$

где  $\delta_{\text{поп}}$ ,  $\delta_{\text{пр}}$  – относительные поперечные и продольные деформации круглого образца диаметром  $d$  и длиной  $l$ ,  $\sigma$  – напряжения в образце при растяжении,

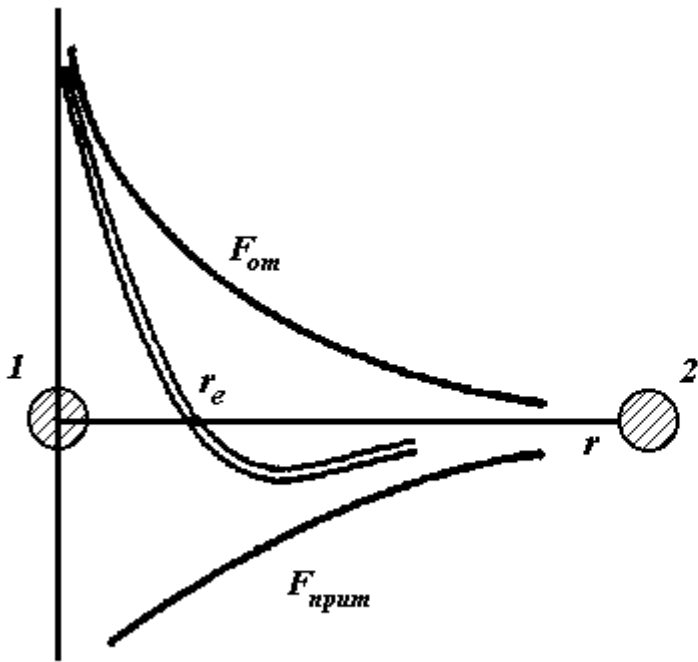


Рис. 1.18. Изменение силы взаимодействия между нейтральными атомами при их сближении

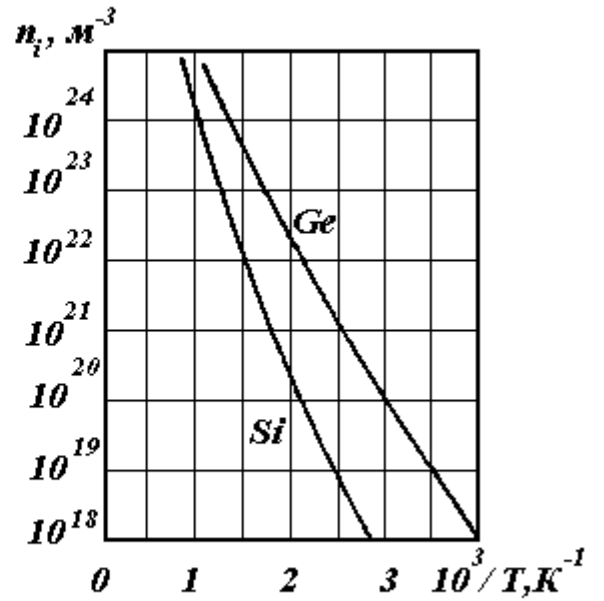


Рис. 1.19. Температурная зависимость собственной концентрации носителей заряда в кремнии и германии



Рис. 1.20. Коэффициенты теплопроводности материалов, Вт/(м·К)

сжатии. При неизменном объеме  $\nu=0,5$  (жидкости, резина), для большинства металлов и полупроводников  $\nu = 0,25...0,35$ , для керамики –  $0,1$ . Из этих цифр видно, что пластичные материалы перед разрушением “текут”, в слабом месте у них образуется сильное сужение, и временное сопротивление  $\sigma$  не имеет физического смысла – это условный параметр, характеризующий повторяемость, стабильность свойств материала. Хрупким материалам присуща внезапность разрушения – скорость распространения трещин сравнима со скоростью звука в данной среде. Хрупкое разрушение – следствие развития имеющихся в материалах концентраторов напряжений в вершинах микротрещин. Они образуются в процессе изготовления, в основном из-за перепадов температуры при термообработках и малой пластичности материала. Причем проявляется размерный эффект: чем больше размер хрупкого тела, тем ниже его удельная прочность. Стекло, изготовленное в виде тонких нитей можно ткать и вязать в узлы диаметром 5 мм. Перспективным способом, обеспечивающим сочетание в одном материале ценных качеств, присущих и хрупким и пластичным материалам, является создание композиционных материалов. Один из материалов – матрица – играет роль пластичного связующего, а другой – наполнитель – повышает прочность. Поиск композиций, их производство и применение стремительно расширяются.

Кроме улучшения методов изготовления керамики, которые способствуют уменьшению дефектов структуры, инициирующих образование трещин, разрабатываются и способы упрочнения хрупких материалов за счет торможения роста возникших трещин. Один из таких методов основан на структурном превращении, в результате которого увеличивается вязкость. При этом используется свойство окисла циркония  $ZrO_2$  изменять структуру под действием напряжения (объем кристалла увеличивается на 5%). В результате – локальное сжатие и растущая трещина оказывается сжатой в точке роста, что мешает ей развиваться дальше. Другой способ реализуется введением в матрицу волокон, например, волокна карбида  $SiC$  в стекло, стеклокерамику и др. Еще один способ заключается в “затуплении” конца растущей трещины, что приводит к диссипации напряжения в устье трещины на большей площади. Для этого, в процессе изготовления специальными приемами весь материал пронизывают микротрещинами.

Теплофизические свойства. Теплофизические процессы играют определяющую роль в ходе изготовления электронной аппаратуры и важное значение при ее эксплуатации (отвод тепла, выделяющегося при работе; тепловое расширение элементов, устойчивость к воздействию изменений температуры). Механизм теплопроводности – обмен энергией между соприкасающимися телами, при котором нагретое тело отдает энергию своим движущимся микрочастиц. Следовательно, между теплом и работой нет принципиальной разницы, в системе СИ для них одни и те же единицы измерения – Джоули. Фундаментальное уравнение, связывающее температуру со средней кинетической энергией одной микрочастицы, массой  $m$  и движущейся со скоростью  $v$ :  $mv^2/2 = 3/2kT$ , где  $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная

Больцмана. В начале 70-х годов были получены первые искусственные алмазы. Но как узнали температуру и давление, условия, при которых они были получены? Ответ на этот вопрос дала термодинамика. Основная задача термодинамики – заранее узнать пойдет ли реальный процесс, при каких условиях он реализуется, не осуществляя его в действительности. Для этого нужно понятие энтропия, ввел его Клаузиус в 1865 году. “Тропе” (греческое “превращение”) и приставка “эн” – подчеркивает подобие энергии. Эти понятия физически очень близки. Почему процесс передачи тепла самопроизвольно идет от горячего тела к холодному (но никогда не наоборот) до выравнивания их температур? Почему идет самопроизвольно процесс растворения солей, смешения газов, распространения запахов и т.д.? Энтропия  $S$  – однозначная функция состояния термодинамической системы, изменение энтропии  $dS$  в равновесном процессе равно отношению количества теплоты  $dQ$  (подведенного или отведенного) к термодинамической температуре  $T$  системы. Размерность энтропии Дж/(моль·К) совпадает с размерностью удельной молярной теплоемкости. Неравновесные процессы в изолированной системе сопровождаются ростом энтропии, что приближает систему к состоянию равновесия, в котором энтропия максимальна. Статистическая физика рассматривает энтропию как меру вероятности пребывания системы в данном состоянии. Наиболее вероятны такие состояния, при которых средние скорости частиц тел (холодного и горячего) будут равны (температура одинакова), концентрации растворов и смесей газов выровняются, диффузионные процессы выровняют концентрацию запашистых веществ и т.д. Связь между вероятностью состояния системы и ее энтропией была установлена Д. Гиббсом и Л. Больцманом:

$$S = k \ln w, \quad (1.8)$$

где  $w$  – вероятность состояния системы (1.8).

Если постоянную “ $k$ ” умножить на число Авогадро  $N$  (количество атомов в моле вещества), то получим газовую постоянную  $R = kN = 8,3145$  Дж/моль·К. Потенцируя (1.8) получим:

$$w = \exp(-S/k). \quad (1.9)$$

При изменении энтропии  $\Delta S$  из (1.9) следует:

$$w = \exp(-\Delta S/k) = \exp(-\Delta Q/kT) = \exp(-\Delta \mathcal{E}/kT) \quad (1.10)$$

Зависимости типа (1.10) широко используются для характеристики различных физико–химических процессов, например, для определения концентрации носителей в полупроводниках. Под действием теплового движения микрочастиц происходит генерация электронно–дырочных пар в кристалле полупроводника. В статистической физике доказывается, что вероятность такого события всегда пропорциональна  $\exp(-\Delta \mathcal{E}/kT)$ :  $w \sim \exp(-\Delta \mathcal{E}/kT)$ , где  $\Delta \mathcal{E}$  – ширина запрещенной зоны (см. ниже “электрические свойства”).

Число электронно–дырочных пар, ежесекундно образующихся в единице объема полупроводника  $K_1$  равняется:  $K_1 = \alpha \cdot \exp(-\Delta \mathcal{E}/kT)$ , где  $\alpha$  – коэффициент

пропорциональности. С другой стороны, каждую секунду в той же единице объема исчезнет за счет рекомбинации некоторое число носителей  $K_2$  и это число пропорционально произведению концентраций  $n_i$  электронов и  $p_i$  дырок собственного (беспримесного) полупроводника:  $K_2 = \beta n_i \cdot p_i = \beta \cdot n_i^2 = \beta \cdot p_i^2$ , поскольку носители генерируются и рекомбинируют всегда парами.

В условиях динамического равновесия  $K_1 = K_2$ , откуда:

$$n_i = p_i = A \exp(-\Delta \mathcal{E} / 2kT), \quad (1.11)$$

где  $A$  – константа с размерностью  $\text{см}^{-3}$ , для различных полупроводников ее значения лежат в пределах  $10^{17} \dots 10^{19} \text{см}^{-3}$ .

Практически все этапы производства элементов электроники сопровождают процессы диффузии – тепловое, самопроизвольное перемещение частиц в газах, жидкостях и твердых телах. Диффузионные процессы лежат в основе таких характеристик электронных приборов, как, например, быстроедействие и др. Коэффициент диффузии  $D$  микрочастиц (атомов, электронов ...) выражается следующим выражением:

$$D = D_0 \exp(-\Delta \mathcal{E}_A / kT), \quad (1.12)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель, имеющий такую же размерность  $\text{см}^2/\text{с}$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ), как и коэффициент диффузии,  $\Delta \mathcal{E}_A$  – энергия активации диффузии.

Аррениус вывел математическое выражение зависимости константы скорости химической реакции  $K$  от температуры:

$$K = K_0 \exp(-\Delta \mathcal{E}_A^I / RT), \quad (1.13)$$

где  $K_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $\Delta \mathcal{E}_A^I$  – энергия активации химической реакции.

Для уравнений типа (1.11), (1.12), (1.13) характерна очень сильная, экспоненциальная зависимость процессов от температуры и это широко используется для интенсификации процессов диффузионного легирования в производстве полупроводниковых приборов, окисления поверхностей кремниевых подложек при создании МОП (металл–окисел–полупроводник) – структур и т.д. Удобнее эти зависимости изображать на графиках и строить кривые по результатам эксперимента в координатах Аррениуса  $\ln K = f(1/T)$ . Действительно, логарифмируя, например (1.13):

$$\ln K = \ln K_0 - (\Delta \mathcal{E}_A^I / R) \cdot (1/T). \quad (1.13a)$$

Выражение (1.13a) – это уравнение прямой  $y = a - vx$  в прямоугольных координатах  $x, y$ ; величина  $a$  – отрезок прямой на оси абсцисс, характеризует предэкспоненциальный множитель  $K_0$ , а величина «  $v$  » равна тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости  $\ln K = f(1/T)$ . Угол наклона прямой будет характеризовать энергию активации химической реакции. Для примера, на рис.1.19 показана температурная зависимость собственной концентрации носителей заряда в кремнии и германии.

Микрочастицы твердого тела участвуют в теплопроводности согласованно: при повышении температуры какого–либо участка возрастает амплитуда колебаний атома относительно равновесного положения в узле решетки. За

счет сил связей увеличивается также и амплитуда колебаний соседних микрочастиц, что эквивалентно передаче тепла. Таким образом, теплопроводность имеет волновой характер и в физике вводится понятие фонона – кванта теплоты, а теплопроводность называют фононной. В полупроводниках, и особенно в металлах, вклад в теплопроводность вносят также электроны (электронная теплопроводность). При высокой температуре существенен фотонный перенос тепла излучением. Основное значение имеет фононная теплопроводность, зависящая от количества фононов в единице объема (характеризуется теплоемкостью  $C_V$ , Дж/(м<sup>3</sup>,К), средней длиной их пробега  $l_{пр}$  (1...10нм) и скоростью распространения ( $\sim V_{зв}$ ). Коэффициент теплопроводности  $\lambda: \lambda = 1/3 C_V \cdot l_{пр} \cdot V_{зв}$ . Множитель 1/3 отражает факт движения фононов по 3-м взаимно перпендикулярным направлениям. Уравнение вскрывает механизм теплопроводности, в технике же применяется более удобное для расчетов выражение:  $\lambda = Q \cdot \Delta l / t \cdot \Delta T \cdot S$ , где  $Q$  – количество тепла, Дж;  $t$  – время, с;  $S$  – площадь, м<sup>2</sup>. Т.е. коэффициент характеризует мощность, Вт, передаваемую через стенку 1м<sup>2</sup> при градиенте температуры  $\Delta T / \Delta l = 1$  К/м. Из рисунка 1.20 видно, что диэлектрики не всегда имеют заниженную теплопроводность, как, например, полимеры, стекла. Бериллиевая керамика на основе боксерита ВеО и особенно алмазная теплопроводная керамика (АТК), превосходят металлы по теплопроводности, недостаток их – дороги и дефицитны.

Тепловое расширение. Причину теплового расширения веществ можно пояснить диаграммой (рис.1.18), если дополнить график зависимостью энергии  $\mathcal{E}$  связи двух атомов от расстояния между ними (рис.1.21). Кривая  $\mathcal{E} \approx f(r)$  имеет минимум, соответствующий значению  $F=0$ :  $d\mathcal{E}/dr = F = 0$ . Эти условия соблюдаются только при  $T \rightarrow 0$ К. Если энергия возрастает до некоторого значения  $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{min}$ , то межатомное расстояние может быть либо  $r_1$  либо  $r'_1$ . Физически это соответствует тому, что при  $T > 0$  атомы колеблются в диапазоне  $r_1 \dots r'_1$ . Поскольку кривая энергии несимметрична относительно координаты, проходящей через абсциссу  $r_e$  ( $n > m$ ), среднее значение абсциссы, по мере повышения энергии, смещается вправо (пунктир на рис.1.21). Характеристикой теплового расширения является температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha$ , а единицей измерения  $K^{-1}$ :  $\alpha = dl / (l dT)$ .

Поскольку для определенных интервалов температуры изменение ТКЛР незначительно, то принимают его равным:  $\alpha = \Delta l / (l \Delta T)$ . Но, строго говоря, нужно указывать интервал температур, для которого действительна данная величина ТКЛР. Если она не указана, то обычно имеется в виду интервал 0...200<sup>0</sup>С. Например, для сталей  $\alpha = 13 \cdot 10^{-6} T^{-1}$ , для алюминиевых сплавов –  $24 \cdot 10^{-6} T^{-1}$ . Один из самых низких ТКЛР у плавленого кварца  $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} T^{-1}$  в диапазоне температур 20 ... 900<sup>0</sup>С, а у углеволокна ТКЛР  $\approx 0$ . Чем больше сила связи между атомами, тем выше показатель  $m$  в уравнениях и тем кривая  $\mathcal{E} = f(r)$  более симметрична. Поэтому материалы с сильной ковалентной связью

(алмаз, кремний) имеют низкий ТКЛР  $\alpha=3...5 \cdot 10^{-6} \text{ T}^{-1}$ , а для полимеров характерны значения  $\alpha=30...70 \cdot 10^{-6} \text{ T}^{-1}$ .

Стойкость к термоударам – способность хрупких материалов выдерживать без разрушения резкие смены температур. Это сложное термомеханическое свойство, не имеющее общепринятого численного выражения. Она прямо пропорциональна временному сопротивлению  $\sigma$  и обратно пропорционально модулю упругости  $E$  и ТКЛР  $\alpha$ :  $R_{\text{ТУ}} \sim (\lambda\sigma_b)/(E\alpha)$ . Все металлы обладают высокой стойкостью к термоударам. Из диэлектриков преимущественно выделяются высокой термостойкостью плавленый кварц (очень мал ТКЛР  $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и брокерит (очень высокая теплопроводность).

Оптические свойства. Электромагнитная (ЭМ) природа света связывает между собой оптические и электрические свойства. Глаз человека – совершенный инструмент, так что визуальное впечатление о материале очень информативно. При использовании оптических приборов можно получить обширную информацию об оптических и электрических свойствах материала. Оптические характеристики и их единицы даются в ГОСТ7601-78, ГОСТ23778-79, ГОСТ13659-78, ГОСТ15130-86, ГОСТ9411-91Е. Оптическими постоянными называют показатель преломления  $n$  (отношение скорости ЭМ излучения в вакууме  $c$  к фазовой скорости излучения в данной среде) и главный показатель поглощения  $\chi$  (уменьшение интенсивности излучения в веществе). Величина  $n$  зависит от частоты излучения и для волны  $\lambda=546,07$  нм (середина видимого диапазона) называется основным –  $n_{\text{осн}}$ . Связь между оптическими постоянными, электрическими и магнитными характеристиками диэлектрика определяется уравнением  $n^2=\mu\epsilon$ , а при  $\mu \approx 1: n^2=\epsilon$ , где  $\epsilon$  и  $\mu$  – относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости. Для металлов эта связь выражается уравнениями:  $n^2(1-\chi^2)=\epsilon$  и  $n^2\chi=2\pi\gamma/\omega$ , где  $\gamma$  – удельная проводимость,  $\omega$  – круговая частота излучения,  $\chi$  – диэлектрическая восприимчивость. Зная  $\omega$  и  $\gamma$  можно определить толщину скин-слоя (глубина проникновения излучения  $\delta$ ):  $\delta = c/\sqrt{2\pi\omega\gamma}$ .

При передаче модулированных ЭМ сигналов большое значение имеет коэффициент дисперсии  $v_3$ :  $v_3=(n_3-1)/(n_1-n_2)$ , где  $n_1, n_2, n_3$  показатели преломления соответствующие длинам волн  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ . Для уменьшения дисперсии и соответственно уменьшения искажения сигнала при передаче его по каналам волоконно–оптической связи (ВОС), сигнал должен быть монохроматичным, а оптические характеристики волокон стабильными и мало чувствительными к изменению частоты. Важнейшее значение приобретает совершенствование технологии производства источников излучения (лазеров, специальных диодов) и оптических волокон.

Взаимодействие света с веществом характеризуется пропусканием, отражением и поглощением света. Коэффициент пропускания  $\tau$  – отношение потоков излучения прошедшего сквозь тело и упавшего на него. Различают также коэффициент внутреннего пропускания  $\tau^*$  – отношение потока излучения,

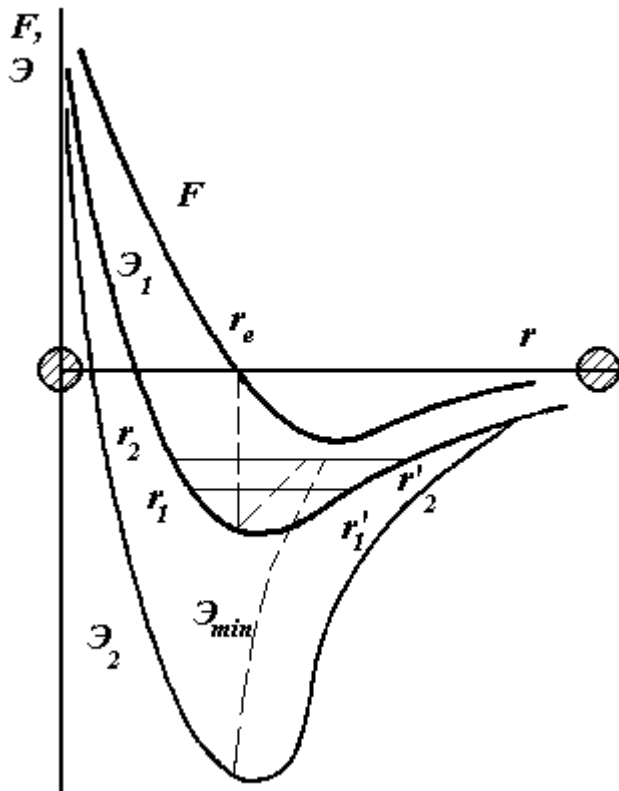


Рис.1.21. Энергия взаимодействия двух атомов при изменении расстояния между ними и тепловое расширение твердых тел:

Э1 – слабая связь;

Э2 – сильная связь. Температурный коэффициент линейного расширения уменьшается по мере повышения энергии связи

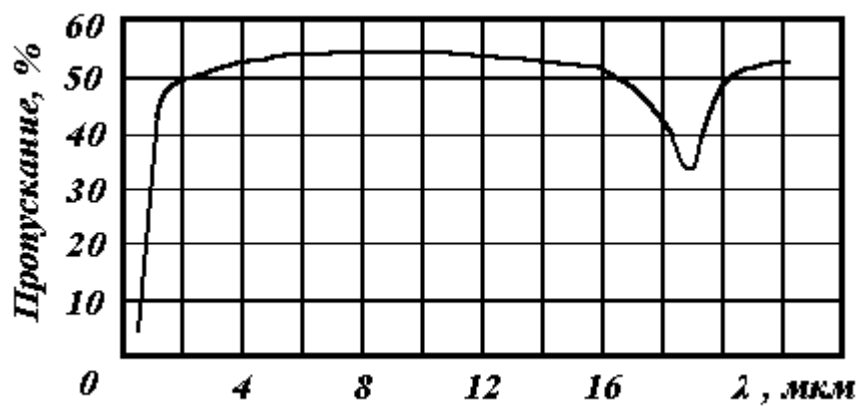


Рис.1.22. Спектральное пропускание кремния толщиной 0,5 мм с удельным электрическим сопротивлением 150 Ом·см



прошедшего к выходной поверхности среды, к потоку, вошедшему в среду. Коэффициент отражения  $\rho$  – отношение потока отраженного данным телом к упавшему потоку. Характер отражения зависит от качества обработки поверхности и направления излучения. Под  $\rho$  обычно понимается отражение от зеркальной поверхности, если отражение диффузионное – ставится индекс ( $\rho_{\text{дифф.}}$ ). Коэффициент поглощения  $\lambda$  – отношение потоков, поглощенных телом к упавшему потоку. Из определений величины  $\tau$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$  – безразмерные и  $\tau + \rho + \lambda = 1$ .

Количественной мерой поглощения служит показатель поглощения  $a$  – величина, обратная расстоянию, на котором, в результате поглощения в веществе, поток ослабляется в 10 раз (иногда в  $e$  раз).

Для потока излучения с длиной волны  $\lambda$  соответствующую величину обозначают  $a_\lambda$  – спектральный показатель поглощения:  $a_\lambda = (4\pi\chi)/\lambda$ . Величины  $a$  и  $\tau^*$ ,  $a_\lambda$  и  $\tau_\lambda^*$ , связаны соотношениями:  $\tau^* = 10^{-(ad)}$ ;  $\tau_\lambda^* = 10^{-(a_\lambda d)}$ , где  $d$  – толщина поглощающего слоя вещества м, мм; величина  $a$  –  $\text{м}^{-1}$ ,  $\text{мм}^{-1}$ . Минимальные потери при передаче сигналов по линиям ВОС на длине волны  $\lambda \approx 1,5$  мкм, которая и применяется в современных линиях оптической связи. В практике коэффициент пропускания выражают в процентах. Спектр пропускания кремния, прозрачного в ближней инфракрасной (ИК) области, показан на рис.1.22. Абсолютно непрозрачных тел не существует, в очень тонком слое прозрачным будет любой материал. Например, золотая пластинка  $\delta = 0,1$  мкм ослабляет свет всего в 2,2 раза, такое же поглощение произойдет в слое стекла толщиной 0,8 м. Снятие спектров поглощения служит удобным и точным методом исследования строения диэлектриков и полупроводников.

Изучение и использование совместно оптических, механических и электрических свойств материалов лежит в основе оптоэлектроники, интегральной оптики – новых направлений электроники. Поэтому несколько слов о некоторых специальных оптических свойствах. В анизотропном кристалле диэлектрические проницаемости по координатным осям ( $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$ ) могут быть различными, различными будут и показатели преломления  $n_x = \sqrt{\epsilon_x}$  и  $n_y = \sqrt{\epsilon_y}$  ( $\mu = 1$ ). Различным образом поляризованные параллельные лучи при падении на такой кристалл переломятся в анизотропном кристалле под разными углами и пространственно разойдутся (эффект двойного лучепреломления). Оптическая ось одноосного кристалла (имеет только одно направление распространения света, при котором не наблюдается двойного лучепреломления) характеризуется тем, что диэлектрические проницаемости во всех направлениях перпендикулярных оптической оси кристалла одинаковы:  $\epsilon_x = \epsilon_y$ . Если пластинка вырезана из кристалла перпендикулярно оптической оси, то луч, падающий нормально к плоскости пластины будет распространяться с одинаковой скоростью  $v_o = c/\sqrt{\epsilon_o}$  независимо от поляризации. Диэлектрические проницаемости во всех других направлениях  $\epsilon < \epsilon_o$ , а скорости соответственно больше  $v < v_o$ . Пример – исландский шпат (прозрачный монокристалл  $\text{CaCO}_3$ ). Такой кристалл называется отрицательным. Монокристалл кварца ( $\epsilon > \epsilon_o$ ,  $v < v_o$ ) –

положительный одноосный кристалл. Из этих материалов изготавливают поляризационные призмы. Углом полной поляризации  $\alpha_B$  (угол Брюстера) называется угол падения, при котором отраженный луч полностью поляризован перпендикулярно плоскости падения:  $\alpha_B = \arctg(n''/n')$ , где  $n'$  и  $n''$  – показатели преломления граничащих сред [воздух (вакуум) – кристалл]. В частности, при  $n'=1$ :  $\alpha_B = \arctg n''$ . Удельный угол вращения плоскости поляризации  $\Psi_0$  [угл. град/мм], это угол, на который поворачивает плоскость поляризации образец кристалла толщиной 1 мм. Угол вращения  $\Psi$ :  $\Psi = \Psi_0 d$ , где  $d$  – толщина пластинки, мм. Оптической индикатрисой называется графическое изображение зависимости показателей преломления в кристалле от направления. Кристаллы, индикатрисой которых является трехосный эллипсоид с тремя неравными единично-перпендикулярными осями, называется двухосным; показатели преломления в направлениях большой, средней и малой осей называют большим ( $n_G$ ), средним ( $n_m$ ) и малым ( $n_p$ ) показателями преломления. Такие кристаллы тоже могут быть положительными и отрицательными. Примером положительного двухосного кристалла является топаз–силикат  $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$ . Индикатриса одноосного кристалла – эллипсоид вращения “сплюснутый” (отрицательный одноосный) или вытянутый (положительный) одноосный вдоль оптической оси. Индикатриса может отражать также другие оптические свойства. Для описания веществ, являющихся в нормальных условиях оптически изотропными, но при определенных условиях становящихся анизотропными, служат специальные оптические характеристики (магнитооптическая постоянная Верде  $C_\lambda$ , электрооптическая постоянная Керра, линейный электрооптический эффект Поккельса и др.) Например,  $\Psi = C_\lambda \cdot l \cdot H$ , т.е. постоянная  $C_\lambda$  – коэффициент пропорциональности между углом поворота  $\Psi$  и напряженностью магнитного поля  $H$ , угл. мин/(Тл·м),  $l$  – геометрическая длина пути излучения в веществе, вектор  $H$  магнитного поля совпадает с направлением излучения.

Цвет непрозрачных материалов (металлы, некоторые полупроводники) определяется зависимостью поглощения от длины волны, цвет прозрачных (диэлектрики, полупроводники) определяется такой фундаментальной физической величиной, как ширина запрещенной зоны, а также видом и концентрацией примесей, образующих центры окрашивания (Cr в рубине–монокристалле  $Al_2O_3$ ).

Электрические свойства. Как отмечалось, отдельные атомы имеют дискретный энергетический спектр (электроны могут занимать лишь вполне определенные разрешенные энергетические уровни). Разрешенные энергетические уровни разделены запрещенными зонами. При конденсации вещества в жидкость, а затем при образовании кристаллической решетки твердого тела, все имеющиеся у данного типа атомов электронные уровни несколько смещаются, вследствие воздействия соседних атомов друг на друга. Притяжение электронов одного атома ядром соседнего снижает высоту потенциального барьера, разделяющего электроны в уединенных атомах. При сближении

электронов происходит перекрытие электронных оболочек, благодаря чему, электроны могут без изменения энергии переходить от одного атома к другому (перемещаются по кристаллу). Обменное взаимодействие является следствием неразличимости электронов, приводит к обобществлению их. Вследствие обменного взаимодействия, энергетические уровни изолированного атома расщепляются и объединяются в энергетические зоны (рис.1.23), которые могут разделяться запрещенными зонами. Ширина зоны определяется природой атомов и симметрией кристаллической решетки. Каждая зона состоит из множества уровней, их количество определяется числом атомов, их концентрацией. При концентрации  $10^{22}$  ат/см<sup>3</sup> и энергетической протяженности зоны единицы эВ (экспериментальные данные), энергетические уровни в разрешенной зоне разделены по энергии на  $10^{-22}$  эВ, т.е. зона характеризуется квазинепрерывным спектром и для перехода требуется незанятый уровень и микроэнергетическое воздействие. По принципу Паули на каждом энергетическом уровне может быть не более двух электронов с противоположными спинами и поэтому число атомных состояний в зонах и, соответственно, количество электронов в зоне – конечная величина. Как и в атоме энергетические зоны могут быть заполнены полностью или частично, или быть свободными. Самая верхняя из заполненных зон – валентная, внешняя оболочка в изолированных атомах. Выше по шкале энергии, ближайшая к ней незаполненная (или частично заполненная электронами) зона называется зоной проводимости. Взаимное положение двух последних зон и определяет большинство процессов в твердом теле. Все вещества по зонной теории можно разбить на 4 основных типа (рис.1.24). Штриховкой обозначены области дозволённых энергетических состояний, состояния занятые электронами зачерчены, запрещенные состояния не заштрихованы. Первый и третий случаи характеризуются большой областью разрыва между зонами, второй – малой, в четвертом зоны перекрыты. В первых двух случаях первая зона заполнена до конца, в третьем и четвертом – частично, они характерны для проводников. Но это так сказать статическая, исходная картина. Различные внешние воздействия (температура, внешнее электрическое и магнитное поля, различные виды облучения) могут дать электронам дополнительную энергию. Электроны под действием поля могут переходить на следующий энергетический уровень той же зоны (отличаются на ничтожно малую величину) и путем туннельного перехода от атома к атому. Внешнее поле ускоряет электроны, движущиеся в направлении действующих сил поля и тормозит частицы с противоположно направленным импульсом, что связано с изменением их энергии и направленным перемещением. “Свободный” электрон (электрон проводимости) в кристалле находится в сложном электрическом поле, образованном ионами или атомами с деформированными оболочками решетки и валентными электронами соседних атомов и хаотически непрерывно перемещается. Свободный пробег электрона под действием поля очень короток, движение даже в сильных полях со скоростью  $\leq 10^5$  м/с. Приобретаемая за этот период энергия  $\sim 10^{-6}$  эВ, она намного больше

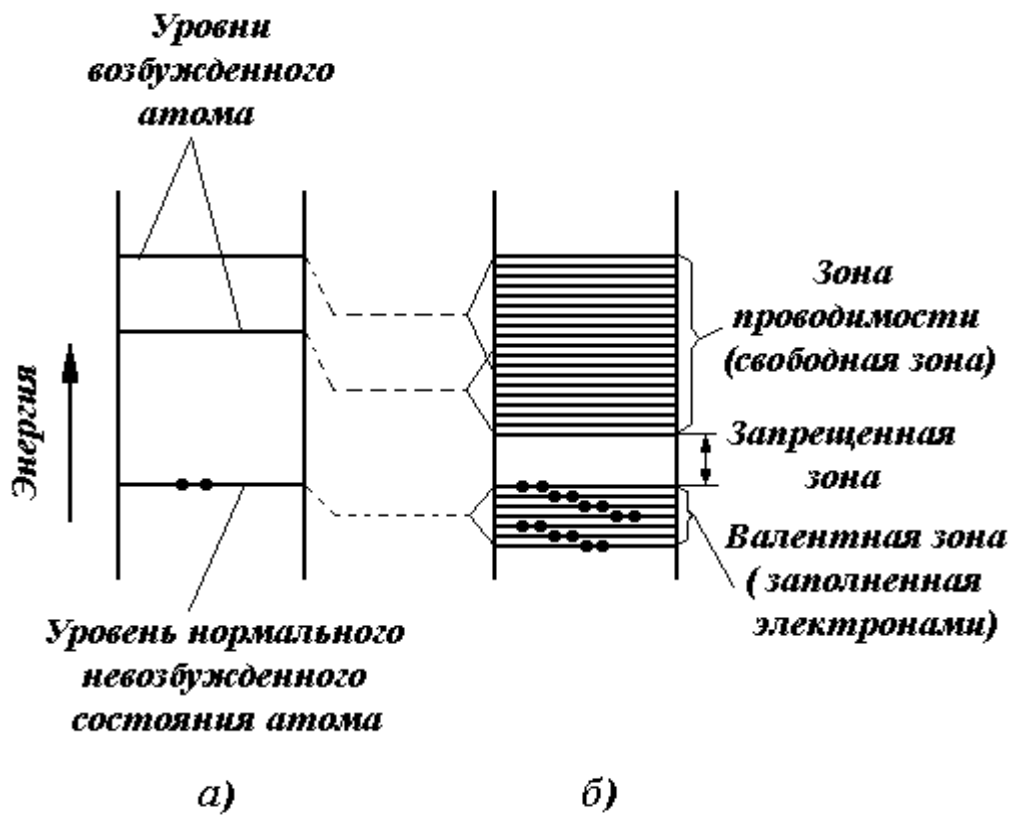


Рис. 1.23. Схема расположения энергетических уровней:  
 а) уединенного атома; б) неметаллического твердого тела

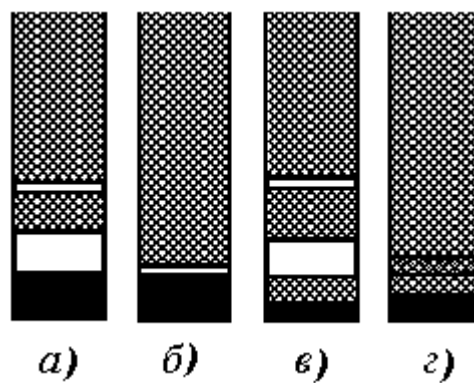


Рис. 1.24. Типы веществ с точки зрения теории зон:  
 а) изолятор; б) полупроводник; в), г) проводники

межуровневых интервалов зоны, но недостаточна обычно для преодоления запрещенной зоны и такой материал будет изолятором. Вблизи абсолютного нуля все электроны полупроводников и диэлектриков находятся в валентной зоне и они являются изоляторами. Тепловая энергия, подводимая к полупроводнику может оказаться достаточной для переброса части электронов в зону проводимости, преодолевая энергетический барьер  $\Delta E$ , характеризующий ширину запрещенной зоны. Хотя средняя энергия тепловых колебаний атомов при комнатной температуре составляет  $3/2 kT = 0,04$  эВ и обычно меньше  $\Delta E$ , распределение тепловой энергии между частицами неравномерно. В каждый момент времени имеется небольшое число атомов, у которых амплитуда и энергия тепловых колебаний значительно превышают среднее значение, и за счет тепловых флуктуаций некоторые электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости. (В результате таких флуктуаций, например, вода постепенно испаряется из блюдца при комнатной температуре). При повышении температуры проводимость полупроводников резко (экспоненциально) возрастает.

Таким образом электропроводность определяется энергией возбуждения носителей заряда (энергией активации), которая от нуля у хорошо проводящих металлов непрерывно возрастает у полупроводников, переходящих в диэлектрики. Границей между последними часто считают  $\Delta E = 3$  эВ. То есть к диэлектрикам относят материалы с шириной запрещенной зоны  $\geq 3$  эВ. Но в последнее время начали применяться широкозонные полупроводники (например, карбид SiC), ширина запрещенной зоны которых значительно превышает 3 эВ и такое разделение постепенно утрачивает первоначальный смысл.

При каждом акте перехода электронов в зону проводимости, появляются энергетические вакансии в валентной зоне, называемые “дырками”. При наличии последних, электроны валентной зоны могут совершать эстафетные межуровневые переходы. Во внешнем электрическом поле дырка движется противоположно движению электрона, т.е. ведет себя как некоторый положительный заряд. Таким образом, дырки обеспечивают участие и валентных электронов в процессе электропроводности (электронная проводимость, дырочная проводимость). В соответствии с тем, какая проводимость преобладает, полупроводник называется электронным или дырочным. При математическом описании поведения электронов в зоне проводимости используется понятие эффективной массы. Последняя не определяет ни инерционных, ни гравитационных свойств электрона, но позволяет движение реального электрона массой  $m_0$  в кристалле описывать как движение свободного электрона в вакууме массой  $m_{эф}$ . Таким образом, эффективная масса учитывает сложный характер взаимодействия электрона проводимости с кристаллической решеткой при его движении под действием силы внешнего поля и может отличаться от массы  $m_0$  свободного электрона во много раз. Точечные дефекты (примеси, вакансии) нарушают строгую периодичность решетки и создают особые энергетические уровни в

запрещенной зоне кристалла. Уровни оказываются дискретными при малом содержании примесей, взаимодействие между ними отсутствует, а туннельные переходы невозможны, электронные состояния локализованы на дефекте структуры. При высокой концентрации примесей расстояния между ними сравнимы с параметрами решетки, возможно перекрытие оболочек, расщепление уровней в энергетическую зону примесных состояний, способную обеспечить проводимость. Энергия активации энергетических переходов резко уменьшается.

Удельная электропроводность зависит не только от количества носителей (электронов и дырок), от их концентрации, но и от их подвижности. Если первая является количественной, то вторая – качественной характеристикой материала. Разные носители (электроны, дырки, ионы), даже одни и те же носители в разных материалах по разному реагируют на электрическое поле. Подвижность зависит также от концентрации примесей, структурных дефектов, температуры. Подвижность представляет собой скорость, приобретаемую носителем в электрическом поле, отнесенную к единице напряженности поля:  $\mu_1 = v/E$  [ $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ].

Удельная проводимость учитывает вклад обеих характеристик носителей – концентрации  $n$  и подвижности  $\mu_1$ :  $\gamma = n\mu_1e$ , где  $e$  – заряд электрона (носителя). То есть, замерив только сопротивление образца, мы не сможем определить ни концентрацию носителей, ни их подвижность, а лишь их произведение. Есть методы контроля, например, с использованием эффекта Холла, которые позволяют отдельно определить концентрацию и подвижность носителей и тип основных носителей (дырки, электроны). Часто вместо удельной проводимости для характеристики электропроводности материалов используется удельное электрическое сопротивление  $\rho \approx 1/\gamma$ .

Хотя подвижность носителей может быть различной для одного и того же материала, но средние ее значения для металлов единицы  $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , для полупроводников – десятые доли  $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , а для диэлектриков, которые характеризуются ионной проводимостью,  $\mu_{\text{и}} = 10^{-6}-10^{-11}$   $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . При 300К удельные сопротивления материалов находятся в пределах 0,015 мкОм·м (серебро) до  $10^{18}$  Ом·м (фторопласт).

Модификации удельного сопротивления:

- в электротехнике удобно  $\rho$  выражать в Ом·мм<sup>2</sup>/м;
- в микроэлектронике для характеристики тонкопленочных проводников и резисторов – поверхностное удельное сопротивление  $\rho_s$ :  $\rho_s = \rho/\delta$  Ом, где  $\delta$  – толщина пленки; при этом в расчетах сопротивления толщина пленки не участвует;
- удельное контактное сопротивление  $\rho_k$ , которое представляет собой легче определяемое произведение удельного сопротивления переходного пограничного участка проводника  $\rho^*$  и его длины  $l^*$ :  $\rho_k = \rho^* l^*$  [Ом·м<sup>2</sup>].

Контактное сопротивление проявляется в цепях, содержащих нахлесточные соединения с окисленными поверхностями, соединения с электропроводящими клеями и др.

## 2. ПОЛУПРОВОДНИКИ

### 2.1. Физические процессы в полупроводниках

Важнейшая роль полупроводников в электронике обусловлена тем, что они служат основой активных приборов, способных усиливать мощность и преобразовывать один вид энергии в другой в малом объеме твердого тела и без существенных потерь. Именно использование полупроводниковых материалов привело к рождению новых отраслей электроники: микроэлектроники, оптоэлектроники, а в последнее время и нанoeлектроники, позволило, реализовать достижения технической кибернетики и создавать все более совершенные вычислительные системы. Число применений полупроводников составляет десятки тысяч. Они являются функциональной основой важнейших устройств электроники и систем автоматизации. Полупроводниковые материалы, и, прежде всего кремний, являются физической основой микроэлектроники, так как интегральная схема представляет собой кристалл полупроводника с нанесенными на его поверхности проводниковыми контактами и шинами и диэлектрическими конденсаторными защитными слоями. Отмечавшиеся ранее отличительные признаки полупроводниковых материалов (промежуточное между проводниками и диэлектриками значение удельной электропроводности  $\rho$  и наличие, и ограничение запрещенной зоны  $\Delta E \leq 3\text{эВ}$ ) являются недостаточными для характеристики этих материалов. Удельное сопротивление диэлектриков слабо зависит от состава, электрически активных примесей для них не существует, в то время как для полупроводников концентрация примеси может изменять величину  $\rho$  от  $10^{-6}$  до  $10^7$  Ом·м, особенно велик диапазон значений  $\rho$  у полупроводниковых соединений. Электрические параметры полупроводников строго однозначны и предсказуемы только при высокой степени очистки (относительное содержание загрязнений должно составлять  $10^{-10}$ – $10^{-12}$ ) и совершенной, как правило, монокристаллической структуре. При неизменном составе и структуре, сопротивление  $\rho$  может, в широких пределах, изменяться за счет подвода внешней энергии, сопротивление кристалла полупроводника может резко изменяться при нагреве, освещении, механических и других воздействиях. Создание в 1948 году транзистора ознаменовало новую эру в электронике, способствовало развитию фундаментальных исследований в области физики полупроводников и полупроводниковых приборов, определило бурное развитие полупроводниковой электроники. Но эти успехи были бы невозможны без создания и совершенствования полупроводниковой технологии, выявления физических, химических, механических и других закономерностей с целью определения и использования на практике наиболее эффективных и экономичных производственных процессов. Например, таких, как бестигельная зонная плавка (БЗП), производственные методы выращивания монокристаллов и способы легирования полупроводников, планарная технология и нанотехнология, эпитаксиальные методы выращивания пленок и создание многослойных пленочных структур и многие другие.

Собственные и примесные полупроводники.

Согласно классической статистике Максвелла–Больцмана распределение электронов по энергетическим состояниям описывается экспоненциальной функцией вида (1.14), при этом в каждом энергетическом состоянии может находиться любое количество электронов, а энергия всех электронов при температуре абсолютного нуля должна равняться нулю. Квантовая же статистика базируется на принципе Паули, согласно которому, в каждом энергетическом состоянии может находиться только один электрон атома. Отсюда различие в распределении электронов. Согласно квантовой статистике, даже при абсолютном нуле, число электронов на каждом уровне не должно превышать двух. И если общее число свободных электронов в кристалле равно  $n$ , то при 0 К они займут  $n/2$  наиболее низких энергетических уровней. В квантовой теории вероятность заполнения энергетических состояний электронами определяется функцией Ферми:

$$\omega_n(\mathcal{E}) = [1 + \exp(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F / kT)]^{-1}, \quad (2.1)$$

где  $\mathcal{E}$  – энергия уровня, вероятность заполнения которого  $\omega_n$  определяется;  $\mathcal{E}_F$  – энергия характеристического уровня, относительно которого кривая вероятности симметрична. При  $T=0$  К функция Ферми:  $F(\mathcal{E})=1$ , если  $\mathcal{E} < \mathcal{E}_F$  и  $F(\mathcal{E})=0$ , если  $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$ . Эту характеристическую энергию называют энергией Ферми или уровнем Ферми, соответствующий ей потенциал  $\phi_F = \mathcal{E}_F / e$  называют электрохимическим потенциалом.

Распределение электронов по энергиям в твердом теле, в общем случае, подчиняется статистике Ферми–Дирака, и нахождение электрона на уровне с энергией  $\mathcal{E}$  определяется функцией (2.1). При любой температуре  $T > 0$  любой энергетический уровень может быть занят электроном, либо оставаться свободным (занят дыркой), сумма вероятностей этих двух событий должна быть равна единице:  $\omega_n(\mathcal{E}) + \omega_p(\mathcal{E}) = 1$ .

Вероятность заполнения энергетического уровня дыркой  $F_p(\mathcal{E})$  находим, используя (2.1):

$$\omega_p(\mathcal{E}) = 1 - \omega_n(\mathcal{E}) = \exp(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F / kT) / (1 + \exp(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F / kT)) = 1 / (1 + \exp(\mathcal{E}_F - \mathcal{E} / kT)) \quad (2.2)$$

Из уравнений (2.1) и (2.2) видно, что функции вероятности электронов и дырок аналогичны, различие лишь в том, что для дырок энергия возрастает при движении вниз от уровня Ферми (чем глубже находится дырка, тем больше ее энергия). Обычно в полупроводниках носители имеют энергию значительно отличающуюся от энергии  $\mathcal{E}_F$ . Разность  $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F$  в несколько раз превышает энергию  $kT$ , поэтому в знаменателях формул (2.1) и (2.2) можно пренебречь единицей:

$$\omega_n(\mathcal{E}) \approx \exp(-(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F / kT)); \quad \omega_p(\mathcal{E}) \approx \exp(-(\mathcal{E}_F - \mathcal{E} / kT)).$$

Сделанное допущение означает переход от квантового распределения Ферми–Дирака к классической статистике Максвелла–Больцмана. Вероятность заполнения энергетических уровней электронами и дырками в собственном полупроводнике показан на рис.2.1. На рисунке  $\mathcal{E}_c$  – нижняя граница зоны проводимости,  $\mathcal{E}_v$  – верхняя граница валентной зоны,  $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$  – ширина запрещенной зоны. Уровень Ферми расположен приблизительно посередине запрещенной зоны:  $\mathcal{E}_F \approx (\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_v) / 2 = \mathcal{E}_i$ . Индекс  $i$  – от английского intrinsic – собственный, внутреннеприсущий. Для определения концентрации электронов



( $n_i$ ) и соответственно равного ему количества дырок ( $p_i$ ) нужно проинтегрировать по энергии произведение функции распределения плотности энергетических уровней в зоне проводимости и вероятности заполнения этих уровней электронами. После интегрирования и некоторых преобразований получим зависимость типа (1.10):

$$n_i = p_i = A \cdot \exp(-\Delta\mathcal{E}/2kT), \quad (2.3)$$

а график зависимости  $\ln n_i = f(1/T)$  – см. рис.1.19. Зависимость близка к линейной, но не точно линейна, т.к. величина  $A$  является слабой функцией от температуры. Из графика видно, что концентрация носителей в кремнии существенно меньше, чем в германии (на 3 порядка при комнатной температуре) и это объясняется тем, что ширина запрещенной зоны у Ge меньше (0,72 эВ по сравнению с 1,1 эВ у Si). Зависимость от ширины зоны  $\Delta\mathcal{E}$ , как и зависимость от температуры, очень сильная, экспоненциальная.

Электропроводность, за счет образовавшихся электронов и такого же количества дырок, называется собственной:  $\gamma = e(n_i\mu_n + p_i\mu_p)$ . Сложный, ступенчатый, эстафетный характер движения дырок приводит к тому, что почти всегда  $\mu_p < \mu_n$ . В собственном полупроводнике управлять концентрацией отдельно электронов или дырок невозможно ( $n_i = p_i$ ), она просто позволяет оценить потенциальные возможности материала, поскольку работа большинства полупроводниковых приборов нарушается при появлении собственной электропроводности.

Примесные полупроводники. Пусть в кристалл Si (4А группа, табл.1.2) каким-то образом попал атом As (5А группа) и занял место в одном из узлов кристаллической решетки. Атом As имеет пять валентных электронов (на один больше чем у Si). Четыре валентных электрона мышьяка будут участвовать в связях с соседними атомами кремния. Пятый электрон будет удерживаться атомом As, но гораздо слабее, чем остальные четыре, прочно связанные в электронных орбитах, определяемых всей структурой кристалла Si. Энергия, которая нужна, чтобы разорвать связь пятого электрона с мышьяком гораздо меньше ширины запрещенной зоны  $\Delta\mathcal{E}$ . Примесь, атомы которой легко отдают электроны, называется донорной, необходимая энергия  $\Delta\mathcal{E}_d$  называется энергией активации донорной примеси. Если  $\Delta\mathcal{E}_d \ll \Delta\mathcal{E}$ , например, составляет сотые доли эВ, то примесь называется мелкой. Донорными для элементных полупроводников 4А группы будут и другие элементы 5А группы (P, Sb). Операция насыщения примесью собственного полупроводника называется легированием. Характерной особенностью образования электронных носителей при нагреве легированных проводников является то, что этот процесс не сопровождается одновременным появлением дырки, как при генерации электронно-дырочных пар собственного полупроводника. Мелкие примеси определяют в основном электропроводность полупроводников почти постоянную в рабочем диапазоне температур (200...400 К). Действительно, например, в германии, легированном сурьмой до концентрации  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  полная ионизация (примесное истощение) наступает уже при 32 К, т.к.  $\Delta\mathcal{E}_d = 0,01$  эВ. Энергия активации мышьяка в кремнии составляет 0,05 эВ, а  $\Delta\mathcal{E}$

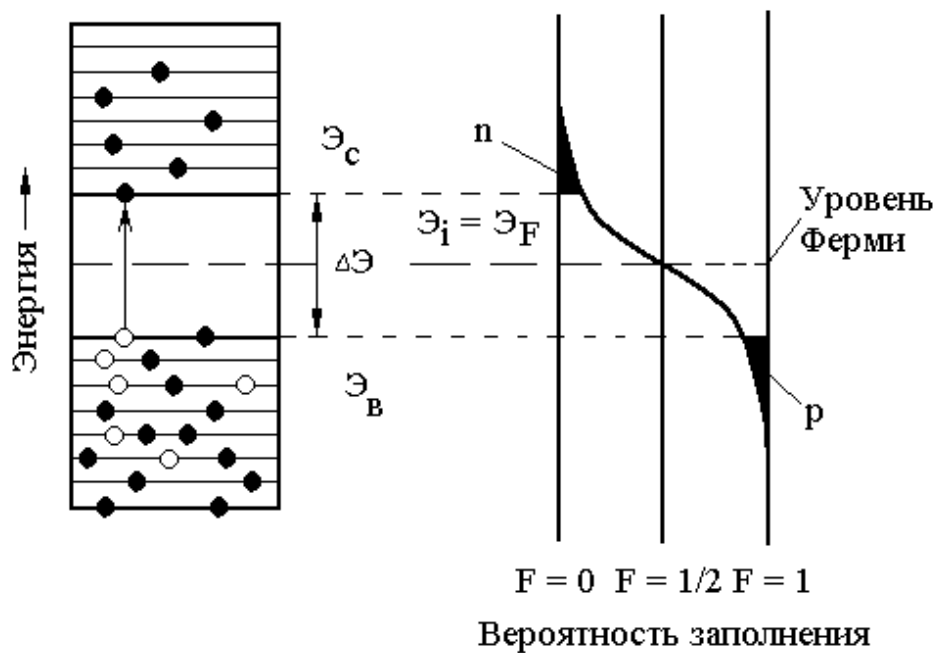


Рис. 2.1. Энергетическая диаграмма и функция вероятности заполнения энергетических уровней собственного полупроводника

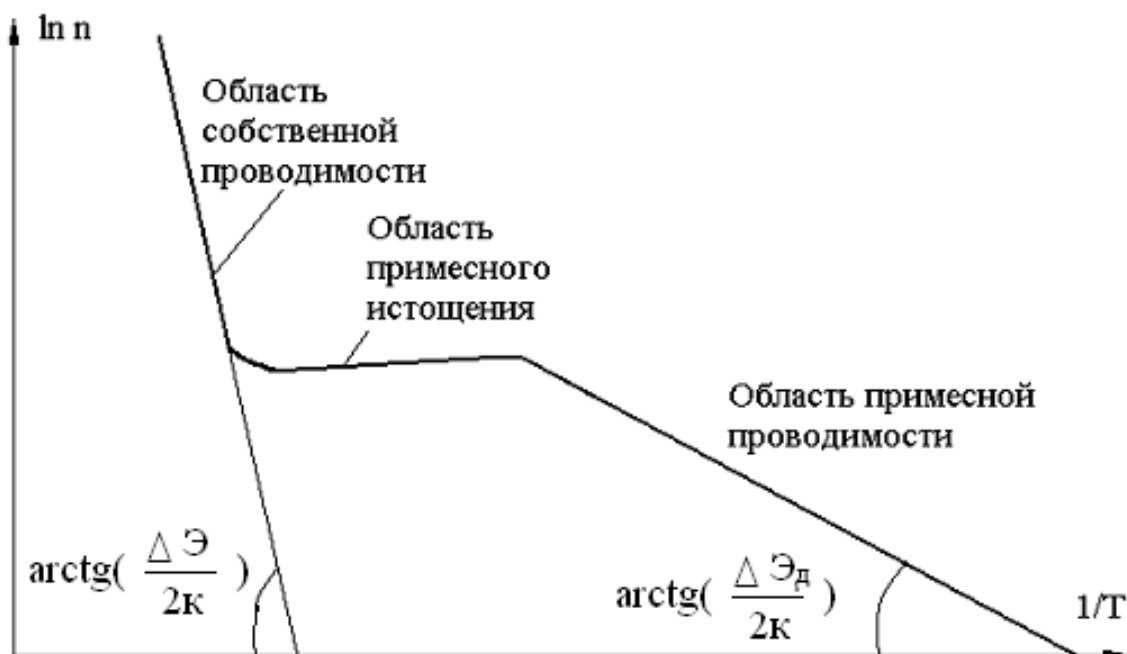


Рис. 2.2. Зависимость логарифма концентрации электронов от обратной температуры

для образования электронно–дырочной пары равна 1,1 эВ. Поэтому при низких температурах примесных носителей в полупроводниковом материале, как правило, значительно больше, чем собственных. Для кремния, при концентрации мышьяка  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  комнатная температура соответствует началу области примесного истощения. На рис.2.2 нарисована характерная для примесных полупроводников зависимость концентрации носителей  $n$  от температуры  $T$  в координатах Аррениуса. Область примесного истощения соответствует температурному интервалу нормальной работы полупроводниковых приборов. Полупроводник, в который введена донорная примесь, называется электронным или полупроводником  $n$ -типа, а электроны называются основными носителями. Но в таком полупроводнике будут и неосновные носители, в данном случае дырки. Количество их не может остаться таким же, как в собственном полупроводнике, поскольку концентрация электронов в донорном полупроводнике выше и рекомбинации “электрон+дырка” будут происходить чаще. Простая формула связывает равновесную концентрацию дырок  $p$  и электронов  $n$  в полупроводнике:  $p \cdot n = n_i^2(T)$ . Это выражение часто называют соотношением “действующих масс”. Поскольку  $n_i$  кремния составляет  $\approx 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , а концентрация электронов при примесном истощении фактически равна концентрации примеси ( $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), то для разобранного примера концентрация дырок составит  $\sim 10^5 \text{ см}^{-3}$ . На рис.2.3 показана кристаллическая решетка Si, в которой один из узлов занят примесным атомом бора В. На внешней электронной оболочке у него находится три электрона, для образования полноценной связи с соседними атомами Si, одного электрона ему не хватает. Тепловые колебания решетки или квант света могут сообщить необходимую энергию активации примеси (такая примесь называется акцепторной) и электрон с соседнего атома кремния перешел к бору, образовалась дырка – свободный носитель положительного заряда, способный переносить электрический ток. Энергия активации  $\Delta E_A$  атома В в Si составляет 0,045 эВ, она тоже значительно меньше  $\Delta E \approx 1,1$  эВ, и при температурах, близких к комнатной, концентрация примесных дырок  $p_a$  будет значительно больше, чем концентрация собственных носителей, полупроводник будет дырочным или  $p$  – типа. Основными носителями в нем будут дырки, а неосновными – электроны. Два рассмотренных случая иллюстрируются на энергетических диаграммах (см.рис.2.4). Акцепторными примесями будут и другие элементы 3А группы таблица 1.1 (Al, Ga, In).

Сложнее влияние примесей, число валентных электронов которых отличается от четырех, более чем на единицу. Энергия их ионизации велика и их энергетические уровни расположены глубоко в запрещенной зоне (глубокие примеси). Часто одна и та же глубокая примесь (Au в Si и Ge) образует несколько уровней и может быть акцепторной и донорной одновременно. Они оказывают решающее влияние на процессы рекомбинации, изменения электропроводности, фотоэлектрические свойства полупроводников. Например, при изготовлении полупроводниковых приборов, в качестве основы (подложки), используется полупроводник с высоким удельным сопротивлением, таким материалом является полупроводник собственный. Но чтобы его получить, нужно решить технологические задачи чрезвычай-

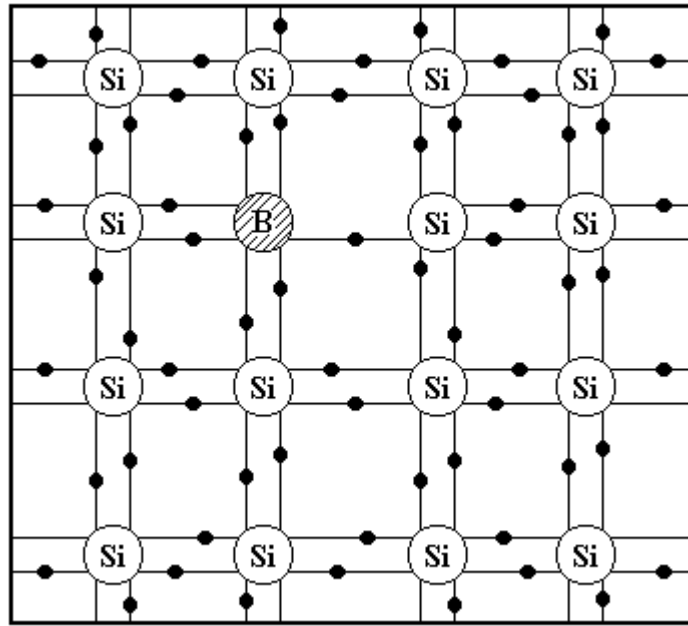


Рис. 2.3. Атом акцептора (бор) в решетке кремния

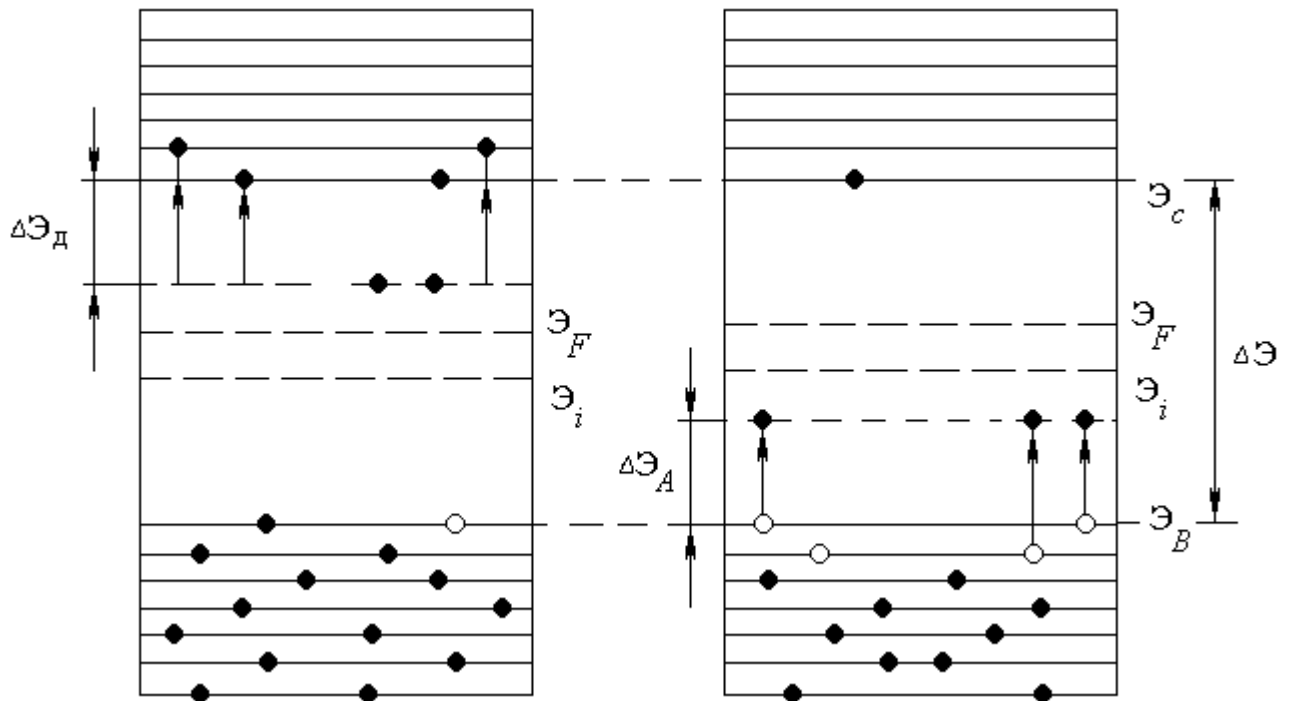


Рис. 2.4. Энергетические диаграммы полупроводников электронного (n) и дырочного (p) типов при  $T > 0$

ной трудности – совершенно избавиться от мелких примесей. Это длительные, дорогие и сложные операции. Самая совершенная современная технология обеспечивает уровень концентрации мелкой примеси для  $\text{Ge}=10^{10} \text{ см}^{-3}$ ,  $\text{Si}=10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , для полупроводниковых соединений, например,  $\text{GaAs} \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , в то время как собственная концентрация  $\text{GaAs}$   $n_i=1,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ . Необходимо компенсировать оставшиеся примеси, например, донорную акцепторной. Техническая реализация компенсации мелкими примесями оказалась неосуществимой (трудноуправляема, непредсказуема). Глубокий же акцептор – хром – полностью компенсирует влияние мелких примесей (вводится обычно с некоторым избытком, чем требуется для точной компенсации), благодаря чему может быть получен так называемый полуизолирующий  $i\text{-GaAs}$  с сопротивлением  $\rho = 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Это дает уникальную возможность изготавливать ИС в теле изолирующей подложки, причем взаимной изоляции элементов не требуется. Вместо Cr можно ввести кислород, что автоматически получается при выращивании монокристаллов  $\text{GaAs}$  с использованием кварцевых тиглей, лодочек (частично  $\text{SiO}_2$  разлагается в процессе изготовления). Одновременно глубокие примеси увеличивают генерацию пар носителей “электрон–дырка”, т.к. ширина запрещенной зоны как бы уменьшается вдвое (вместо одной большой ступеньки – две меньших). Наиболее эффективен такой процесс для примеси с энергией активации  $\Delta E_A = \Delta E / 2$ . В обычных условиях это практически не отражается на электропроводности, поскольку в такой же степени увеличивается и скорость рекомбинации пар. Чтобы сделать явной деятельность центров–ступенек, нужно создать неравновесную ситуацию. Например, при создании в какой–то области полупроводника электрического поля носители будут выноситься этим полем и их концентрация резко уменьшится, и соответственно уменьшится скорость рекомбинации. А на генерацию пар поле практически не повлияет. Вынос носителей полем обуславливает появление тока в цепи. Замер и сравнение токов в цепях полупроводников без глубоких центров и даже с небольшой концентрацией примесей с  $\Delta E_A \approx \Delta E / 2$  показывает, что токи разнятся на 3...4 порядка. Другой пример неравновесной ситуации. Осветим образец полупроводника светом, энергия квантов которого  $E_{\text{ф}}=h\nu$  больше, чем энергия создания электронно–дырочной пары  $\Delta E$ . В образце возникнут избыточные (по отношению к равновесным, темновым) носители. Проводимость образца увеличится. При выключении света, концентрации носителей возвратятся к равновесным (темновым) значениям, но это произойдет не сразу. Время возвращения концентраций к равновесному значению определяется временем жизни  $\tau$  избыточных носителей, оно определяется, в свою очередь, скоростью рекомбинации. Введение глубоких примесей с  $\Delta E_A = \Delta E / 2$  может уменьшить  $\tau$  на 3...4 порядка. Так, введение Au или Pt в кремний в концентрации  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  (0,0000001%) ускоряет гибель неравновесных носителей с  $10^{-3}$  до  $10^{-6}$  с. Введением глубоких примесей можно существенно увеличить быстроедействие полупроводниковых приборов.

Таким образом, полупроводники могут использоваться в собственном, примесном n и p – типов и высокоомном компенсированном состояниях. Это расширяет возможности изготовления приборов СВЧ-техники, микро– и оптоэлектроники.

Температурная зависимость концентрации носителей заряда. В широком диапазоне температур и для различного содержания примесей температурные зависимости в координатах Аррениуса (полупроводник n–типа) показаны на рис.2.5. В области низких температур при низкой концентрации доноров  $N_{д1}$  зависимость концентрации электронов от температуры выражается:

$$n=A_1\exp(-\Delta\mathcal{E}_д/2kT) \quad (2.4)$$

Уравнение (2.4) однотипно уравнению (2.3), отличается только постоянной  $A_1$  и величиной показателя степени  $\Delta\mathcal{E}_{д1}<\Delta\mathcal{E}$  (участок между точками 1 и 4). Наклон прямой на участке 1–4 характеризует энергию ионизации примесей  $\Delta\mathcal{E}_{д1}$ , участок (4...6) – область истощения примесей, за точкой 6 – область собственной проводимости, где  $n = p$ , а крутизна определяется запрещенной зоной полупроводника. Для большинства примесных полупроводников температура  $T_1$  перехода к собственной проводимости существенно больше комнатной и зависит от концентрации примеси и ширины зоны  $\Delta\mathcal{E}$ . Например, для Ge n–типа с концентрацией  $N_{д}=10^{16} \text{ см}^{-3}$  температура  $T_1=450 \text{ К}$ . С увеличением концентрации примеси участки кривых смещаются вверх (коэффициент  $A_1\sim\sqrt{N_{д}}$ ). Кроме того, с увеличением концентрации примесных атомов, уменьшается расстояние между ними, более сильно проявляется взаимодействие, расщепляются дискретные энергетические уровни и образуются примесные зоны. При этом уменьшается энергия ионизации  $\Delta\mathcal{E}_{д2}$  [кривая (2–5–7) на рис.2.5], повышается температура истощения примеси. При достаточно большой концентрации доноров ( $N_{д3}$ ), их энергия ионизации обращается в ноль, примесная зона перекрывается зоной проводимости, полупроводник становится вырожденным (полуметаллом) – ломаная линия (3–8–9) на рис.2.5. Область примесной электропроводности широкозонных полупроводников простирается в зону повышенных температур. Это обуславливает сохранение работоспособности p–n-переходов на них, при температурах 650 К (GaAs,  $\Delta\mathcal{E}=1,4 \text{ эВ}$ ), 1000 К (GaP,  $\Delta\mathcal{E}=2,3 \text{ эВ}$ ) и даже 1200 К (SiC,  $\Delta\mathcal{E}\approx 3,0 \text{ эВ}$ ). Кроме температурного интервала работоспособности полупроводникового прибора, ширина запрещенной зоны определяет и оптические свойства полупроводника. Например, край полосы пропускания (край полосы поглощения, красная граница фотопроводимости  $\lambda_{кр}$ ). Он определяет прозрачность полупроводника для света данной длины волны. По мере увеличения частоты колебаний растет энергия фотона:  $\mathcal{E}_ф=h\nu$ . До тех пор, пока  $h\nu < \Delta\mathcal{E}$ , его энергия недостаточна для генерации пары носителей “электрон–дырка”, свет не поглощается полупроводником, он остается прозрачным. Когда энергия  $h\nu > \Delta\mathcal{E}$ , ее достаточно для генерации пар, свет поглощается, и его энергия превращается в электрическую, возбуждая в материале микротоки. Край полосы поглощения непосредственно связан с шириной запрещенной зоны уравнениями:

$$h\nu = hc/\lambda_{кр}=\Delta\mathcal{E} \text{ или } \lambda_{кр}=1,24/\Delta\mathcal{E}, \quad (2.5)$$

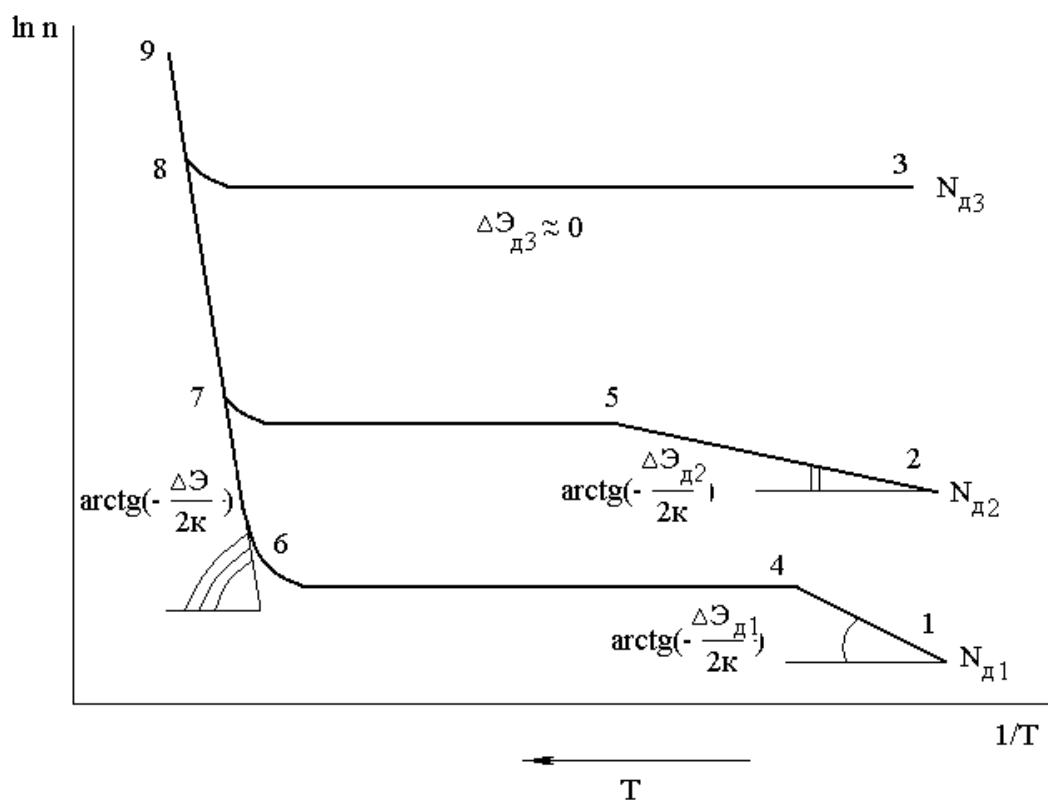


Рис. 2.5. Типичные зависимости концентрации носителей заряда в полупроводнике от температуры при различных концентрациях донорной примеси:  $N_{d1} < N_{d2} < N_{d3}$

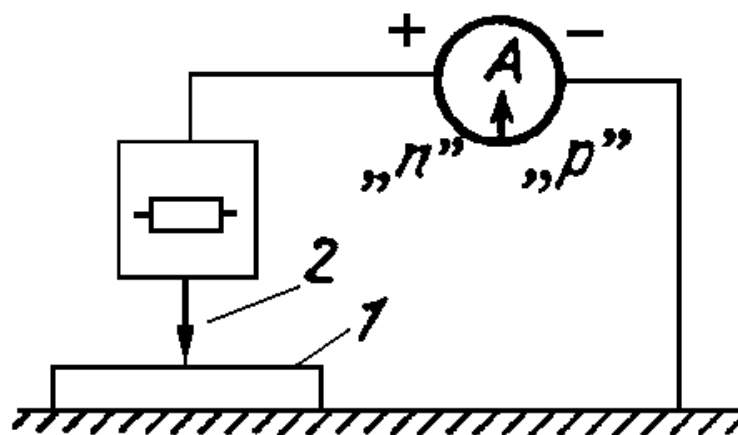


Рис. 2.6. Определение типа проводимости с помощью термозонда

где  $\Delta\varepsilon$  в эВ,  $\lambda$  – в мкм. Длина волны, соответствующая краю поглощения, определяется по спектрам пропускания (рис.1.22). Для света ( $\lambda > \lambda_{кр}$ ) материал прозрачен. Для Si  $\Delta\varepsilon=1,1$  эВ и  $\lambda_{кр}=1,23/1,1=1,1$  мкм и, следовательно, он прозрачен только в ИК–области спектра. Для GaP  $\lambda_{кр}=0,6$  мкм, он прозрачен для красного и желтого цвета и выглядит оранжевым. У сульфида Zn ( $\Delta\varepsilon=3,5$ эВ)  $\lambda_{кр}=0,3$  мкм, он прозрачен во всем видимом спектре, он бесцветен. Метод определения ширины запрещенной зоны по  $\lambda_{кр}$  с помощью формулы (2.5) называется оптическим. Ширина запрещенной зоны определяет и длину волны света, испускаемого p–n-переходом в результате излучательной рекомбинации. Если при взаимодействии электрона проводимости с дыркой, энергия выделяется в виде фотона (что бывает далеко не всегда), то энергия кванта света близка к ширине запрещенной зоны. Это значит, что светодиод из GaP может излучать зеленый свет, а при рекомбинации через примесные уровни – красный и желтый, но никогда – синий и фиолетовый. Классические полупроводники Ge и Si по фундаментальным причинам вообще непригодны для излучательных диодов и лазеров. В оптоэлектронике хорошо зарекомендовали себя широкозонные полупроводники с  $\Delta\varepsilon \sim 1,5$  эВ и более, и в первую очередь соединения групп  $A^{III}B^{VI}$  (Ga As и др.),  $A^{II}B^{VI}$ . Для приема ИК–области спектра (тепловидение, ночное видение, преобразование ИК изображений в видимые) требуются узкозонные ( $\Delta\varepsilon < 0,3$  эВ) материалы. Интенсивно разрабатываются двухкомпонентные полупроводники и твердые растворы на их основе (трех– и четырехэлементные соединения), что позволяет охватить весь спектр величин ширины запрещенной зоны, создать материалы с требуемой величиной зоны  $\Delta\varepsilon$ . Ширина запрещенной зоны наряду с собственной концентрацией носителей  $n_i$  являются фундаментальными параметрами полупроводника. Собственные полупроводники используются как терморезисторы, счетчики различных излучений, фотоприемники, а также в качестве высокоомных элементов приборов, основанных на p–i–n-переходах. Области применения примесных полупроводников настолько широки, что даже простое их перечисление очень объемно. Число химических элементов, используемых для легирования Si, измеряется десятками. Вид примеси, наряду с удельным сопротивлением и типом проводимости, лежит в основе маркировки полупроводников в ГОСТах и технических условиях. Тип проводимости легко определить методом термозонда (рис.2.6). При местном нагреве кристалла 1, с помощью горячего зонда 2, по его длине образуется градиент температур  $\Delta T/\Delta l$ . Так как энергия носителей и их концентрация возрастают при нагреве, то в направлении градиента возникает поток зарядов, который при разомкнутой внешней цепи приводит к возникновению термоЭДС. Достаточно измерить знак зарядов в области горячего зонда: отрицательный заряд на горячем зонде – признак материала p–типа, положительный – n–типа. Для некоторых соединений типа  $A^{III}B^Y$  и  $A^{II}B^{VI}$ , состоящих из элементов с резко отличающимися физико–химическими свойствами, не найдено примесей для создания мелких акцепторных уровней и они всегда имеют n–тип проводимости (униполярные). Это сульфиды и нитриды (CdS, ZnS, GaN, AlN) металлов, в которых стехиометрия



резко нарушена в сторону преобладания металла, вследствие повышенной летучести, испаряемости неметалла соединения. Это ограничивает возможности указанных материалов, хотя в некоторых случаях они незаменимы.

Для измерения удельного сопротивления  $\rho$  наибольшее применение получил 4-х зондовый метод (рис.2.7). Четыре подпружиненных зонда монтируются в головку изолированно друг от друга в линию, на расстоянии около 1 мм. При опускании головки на образец, зонды обеспечивают невыпрямляющие контакты к полупроводнику и через крайние из них, 1 и 4, пропускается постоянный ток  $\sim 100$  мА, а на средних – 2 и 3, измеряется разность потенциалов. Измерение  $\rho$  на зондах 2 и 3 производится с помощью вольтметра с очень высоким внутренним сопротивлением, чтобы исключить нагрев от прохождения тока в местах контакта. Расчет ведется по формуле:  $\rho = (U/I)F(L, l, \delta)$ , где  $L, l, \delta$  – см. рис. 2.7. Функция  $F(L, l, \delta)$  может быть рассчитана теоретически, но чаще устанавливается по образцу (калибровка прибора). Для учета возможного градиента температур образца, измерение производится второй раз при развороте зонда на  $180^\circ$  и берется среднее значение. Однозондовый метод (рис.2.8) имеет то преимущество, что, перемещая зонд, после несложных преобразований, можно получить распределение  $\rho$  по измеряемому участку с разрешающей способностью 3...5 диаметров зонда (30...50 мкм). Метод позволяет исследовать микронеоднородности по длине (сечению). Пределы измерения  $5 \cdot 10^{-5} \dots 25$  Ом·м. При меньших значениях образец нагревается, при больших – контактные сопротивления искажают результат. Однозондовый метод позволяет измерять профиль распределения сопротивления  $\rho$  в тонких пленках по “косому шлифу” (рис.2.9), знание которого важно для оптимизации параметров планарных диодов и транзисторов ИС. Зондовыми методами выполняется основная часть всех измерений параметров в полупроводниковой технологии. Исключение – высокоомные и широкозонные полупроводники. Необходимость изготовления сплавных контактов уменьшает производительность измерений и портит часть площади образца. Иногда в этих случаях применяют тоже экспресс-метод с помощью капли ртути.

Определение удельного сопротивления не дает возможности определить ни концентрацию носителей, ни их подвижность, поскольку удельная проводимость ( $\gamma = 1/\rho$ ) представляет собой их произведение. В электрическом поле  $E$  на носитель (электрон, дырку) действует сила  $F = eE$ . Под действием этой силы носитель приобретает вдоль поля ускорение  $a = eE/m$ , двигаясь без столкновений, носитель за время  $t$ , приобретает скорость  $v = at = eEt/m$ . После столкновения, носитель может двигаться в любом направлении, это означает его нулевую скорость направленного движения после столкновения.

Поскольку процесс столкновения – процесс случайный, носитель проводит в “свободном полете” разное время, средняя скорость  $\bar{v}$  равняется произведению ускорению на среднее время  $\tau_0$ :  $\bar{v} = e\tau_0 E/m^*$ , где  $m^*$  – эффективная масса носителя, поскольку движение его осуществляется в сложном электрическом поле кристалла.

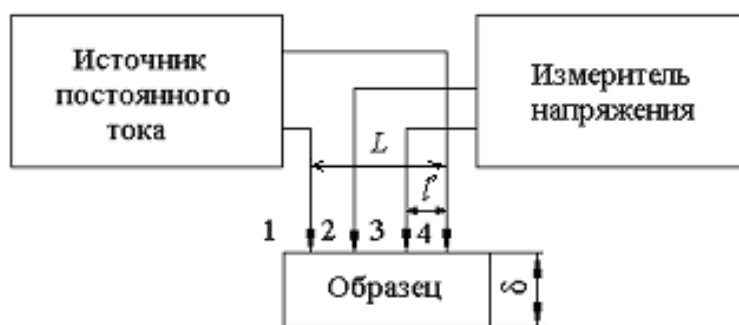


Рис. 2.7. Схема измерения удельного сопротивления четырехзондовым методом

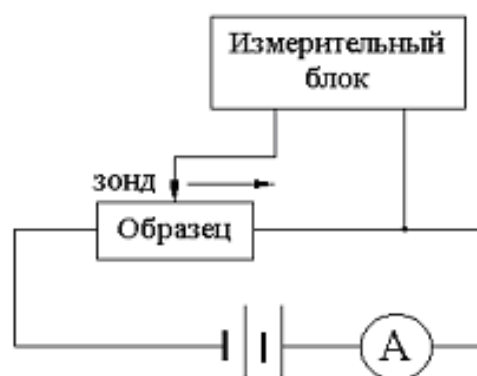


Рис. 2.8. Схема измерения удельного сопротивления однозондовым методом

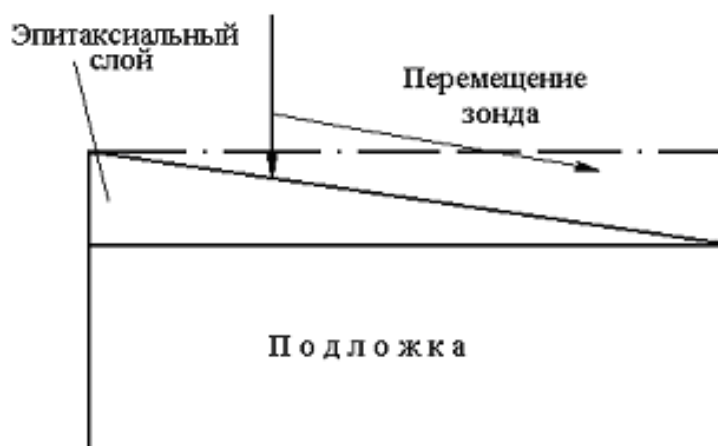


Рис. 2.9. Образец для измерения распределения удельного сопротивления по толщине эпитаксиального слоя на косом шлифе

Коэффициент пропорциональности:  $\mu = e\tau/m^*$  носит название подвижности. Подвижность носителей является одной из самых важных характеристик полупроводникового кристалла и определяет его пригодность для изготовления полупроводниковых приборов, но не только. Она характеризует и уровень его очищенности и структурного совершенства. Низкотемпературные измерения подвижности (при температуре жидкого азота фононы “замораживаются”) характеризуют степень очищенности и структурное совершенство материала. А измерения при температуре жидкого гелия ( $\sim 4$  К) позволяют получить данные, необходимые для расчета отдельно концентрации доноров  $N_D$  и акцепторов  $N_A$  и, следовательно, степени компенсации  $K = N_A/N_D$ . Такие методы применяются, когда необходима оценка технологических методов и глубокий анализ качества материала. Подвижность носителей в полупроводниковых материалах и даже диэлектриках, может значительно превышать подвижность носителей в металлах. Скорость носителей определяет время их “пролета” через обеденный слой коллектора транзистора, т.е. его быстродействие. Практически все кремниевые СВЧ-транзисторы – приборы npn-типа, а не pnp ( $\mu_n > \mu_p$ ). Подвижность электронов в GaAs примерно в шесть раз выше, чем в Si. Высокая подвижность важна во всех СВЧ-приборах, датчиках Холла и др. Это обстоятельство привлекло большие исследовательские силы к разработкам ИС СВЧ на GaAs.

Подвижность носителей заряда одних и тех же материалов, может значительно различаться в зависимости от условий их получения. Приводимые в справочниках значения, обычно относятся к наиболее чистым и совершенным монокристаллам.

Эффект Холла. Физические явления, возникающие под действием магнитного поля в полупроводнике, по которому протекает электрический ток, называются гальваномагнитными, среди них важнейшим является эффект Холла. Наиболее характерные черты этих явлений связаны с воздействием индукции магнитного поля  $B$  на траектории движения носителей тока, которые искривляются из-за силы Лоренца. Одно из самых важных применений эффекта Холла состоит в исследовании свойств полупроводников, металлов, некоторых диэлектриков. С его помощью исследуются зависимости концентрации и подвижности в различных материалах от температуры, давления, характера и концентрации введенных примесей. Используется эффект Холла и во многих других случаях: измерение токов в миллионы ампер, импульсы тока  $10^{-11}$  с, СВЧ - мощности и т.д.

Образец обычно выполнен в виде прямоугольного параллелепипеда и должен быть снабжен омическими контактами 1 и 2 (рис.2.10). Имеются также и потенциометрические контакты 3,4,5,6. В случае однородного образца и отсутствия магнитного поля  $V_{3-4} = V_{5-6}$  и  $V_{3-5} = V_{4-6} = 0$ . Помещая образец в магнитное поле, обнаружим разность потенциалов  $V_{3-5}$  и  $V_{4-6}$ , пропорциональную силе тока  $J$  и индукции  $B$  магнитного поля (направлено перпендикулярно плоскости рисунка). На рис.2.10 образец n-типа, электроны движутся от 2 к 1 (навстречу направлению тока), сила Лоренца направлена вверх и электроны “натекают” вверх. При p-образце – направление меняется на обратное (рис. 2.11). Таким образом по знаку Холловского напряжения можно судить о типе полупроводника. Холловское напряжение препятствует дальнейшему натеканию носителей. Сила Лоренца,

действующая на носители  $F_A = \bar{v}eB$ , будет уравновешена силой  $F_H = eE_H$ . Носители перестанут натекасть и как до приложения магнитного поля, будут двигаться параллельно длинным граням. Таким образом:  $\bar{v}eB = eE_H$ , где  $\bar{v} = \mu E_0$  – дрейфовая скорость носителей в поле  $E_0$ ,  $E_0 = V_0/L$  – “тянущее поле”.

Отсюда:

$$E_H = \mu B E_0, \quad (2.6)$$

Выражение (2.6) определяет прямую связь подвижности с напряженностью Холловского поля. При измерениях, сначала, не включая магнитное поле, измеряется проводимость образца  $\gamma$ :

$$\gamma = JL'/(V_{3-4}hd) \quad (2.7)$$

Можно результат уточнить по этой же формуле, используя измеренное  $V_{5-6}$ . После включения магнитного поля, при том же токе  $J$  измеряется величина  $V$  и э.д.с. Холла  $V_H(V_{3-5}, V_{4-6})$ . Холловское напряжение  $V_H$  равняется Холловскому полю  $E_H$  на ширину образца  $d$ :

$$V_{3-5} = V_H = E_H d = \mu B E_0 d, \quad (2.8)$$

$$E_0 \text{ известно: } E_0 = V_{3-4}/L' = J/(hd\gamma) \quad (2.9)$$

В последнем случае использовано (2.7). Подставив (2.9) в (2.8):  $V_{3-5} = JB\mu/(h\gamma)$ .

Или подставив  $\gamma = en\mu$ :

$$V_{3-5} = JB/(enh), \quad (2.10)$$

откуда  $n = JB/(ehV_{3-5})$ .

Сравнение формул (2.8) и (2.10) показывает, что можно получить зависимости Холловского напряжения только от концентрации носителей, либо только от подвижности. Противоречия тут нет. Для того чтобы пропустить через образец заданный ток, нужно приложить тем большее тянущее поле  $E_0$ , чем меньше концентрация  $n$  и подвижность  $\mu$ . Время установления Холловского напряжения  $\sim 10^{-12}$  с.

Для осуществления измерений необходимо магнитное поле напряженностью  $\sim 400$  кА/м (тяжелый, труднотранспортируемый агрегат), требуется изготовление омических невыпрямляющих контактов к полупроводнику. При измерении на локальных участках небольших размеров, значительно усложняется процедура измерения, и точность в лучших случаях составляет  $\pm 20$  %. Нужно отметить, что измерения всех трех параметров ( $\rho$ ,  $\mu$ ,  $n$ ) необязательны, достаточно двух из них, третий вычисляется. Измерение концентрации носителей можно осуществить вольт-фарадным методом (CV – метод), основанным на измерении емкости барьера металл-полупроводник:  $C = S \times \sqrt{(\epsilon_0 \times \epsilon \times n)/2V}$ , где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $S$  – площадь контакта. Причем контакт можно осуществить с помощью ртути (экспресс-метод). Погрешность измерений не хуже  $\pm 10$ %.

Эффективность и точность методов можно оценить аналитически (масс-спектральный или нейтронно-активационный методы), поскольку концентрация носителей в примесном полупроводнике ( $n, p$ ) зависит от концентрации электрически активной легирующей примеси.

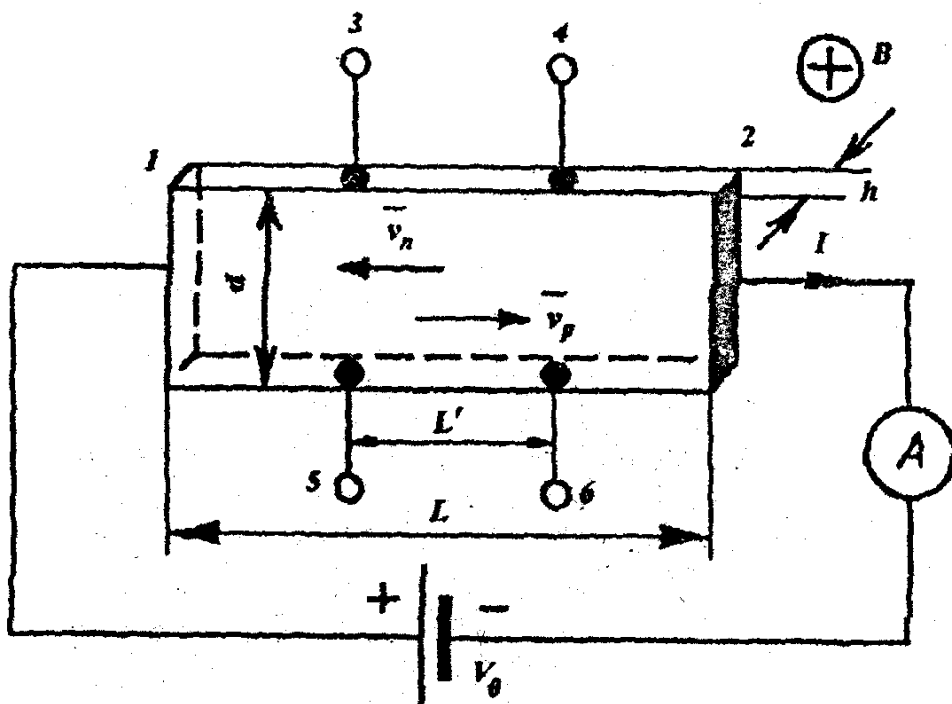


Рис.2.10. В перпендикулярном к плоскости рисунка магнитном поле  $B$  между контактами 3 и 5 и между контактами 4 и 6 возникает э.д.с. Холла

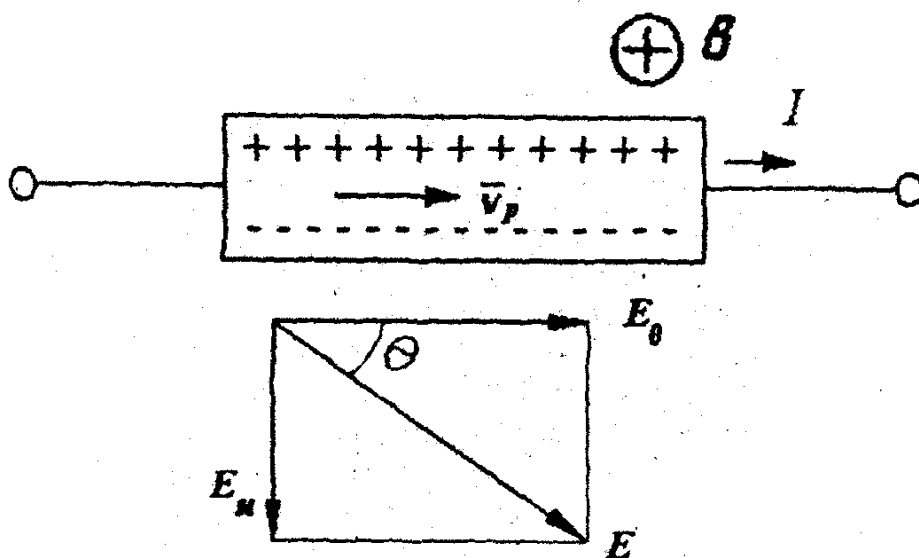


Рис. 2.11. Напряженность электрического поля  $E$  в образце направлена под холловским углом  $\Theta$  к тянущему полю  $E_0$ . Сила, действующая на носители со стороны холловского поля  $E_H$  уравновешивается силой Лоренца.

После накопления достоверных экспериментальных данных, строятся кривые (кривые Ирвина), позволяющие для изученных простых полупроводников (Si, Ge) точно оценить все три параметра по измеренному одному (рис.2.12).

Зная зависимость концентрации и подвижности носителей от температуры можно представить и общий ход изменения проводимости при изменении температуры. В полупроводниках подвижность меняется сравнительно слабо (по степенному закону), а концентрация очень сильно (по экспоненциальному). Поэтому температурная зависимость удельной проводимости похожа на температурную зависимость концентрации (рис.2.5). В диапазоне температур, соответствующих истощению примесей, температурные изменения проводимости  $\gamma$  обусловлены изменением подвижности (примерно как у металлов, сопротивление  $\rho$  растет с повышением температуры, количество носителей примерно одинаково). Резкое возрастание удельной проводимости при повышенных температурах соответствует области собственной электропроводности, характеризуемое равенствами:  $n_i = p_i$  и  $\gamma_i = en_i(\mu_n + \mu_p)$ . По наклону прямой на участке собственной электропроводности можно также определить ширину запрещенной зоны.

У реальных полупроводников температурное изменение проводимости может отклоняться от рассмотренных. Это связано с тем, что в материалах имеется не один, а несколько примесных дефектов, у которых энергия активации различна. Другие аномалии могут быть вызваны различием подвижностей электронов и дырок, особенно это характерно для полупроводниковых соединений. Например, для антимонида Zn(ZnSb)  $\mu_n/\mu_p \approx 100$ . Таким образом, проводимость ZnSb p-типа при некоторых уровнях легирования может быть существенно ниже собственного полупроводника.

В справочных данных о полупроводниковых материалах указывается обычно равновесная концентрация носителей ( $n_0, p_0$ ) при комнатной температуре. В условиях динамического равновесия, количество вновь образовавшихся пар “электрон–дырка” равно числу рекомбинировавших в каждый отрезок времени и концентрация носителей при отсутствии внешних возбуждающих факторов постоянна. Закон “действующих масс” применим только для этих концентраций. Воздействие изменений температуры, облучений, электромагнитных полей, нарушает равновесие, может привести к появлению неравновесных носителей  $\Delta n, \Delta p$ :  $\Delta n = n - n_0, \Delta p = p - p_0$ . После прекращения воздействия, материал возвращается в равновесное состояние за какое-то время. Процесс генерации носителей (пар носителей) характеризуется скоростью генерации  $g$  (число вновь образующихся носителей в единицу времени), а рекомбинация – скоростью рекомбинации  $r$ :

$$r_n = -dn/dt = -d(\Delta n)/dt. \quad (2.11)$$

Прямая рекомбинация происходит при переходе электрона из зоны проводимости в валентную зону на один из свободных уровней (в “дырку”). Это соответствует исчезновению пары носителей. Такой процесс маловероятен: электрон и дырка должны одновременно находиться в одном и том же месте кристалла.

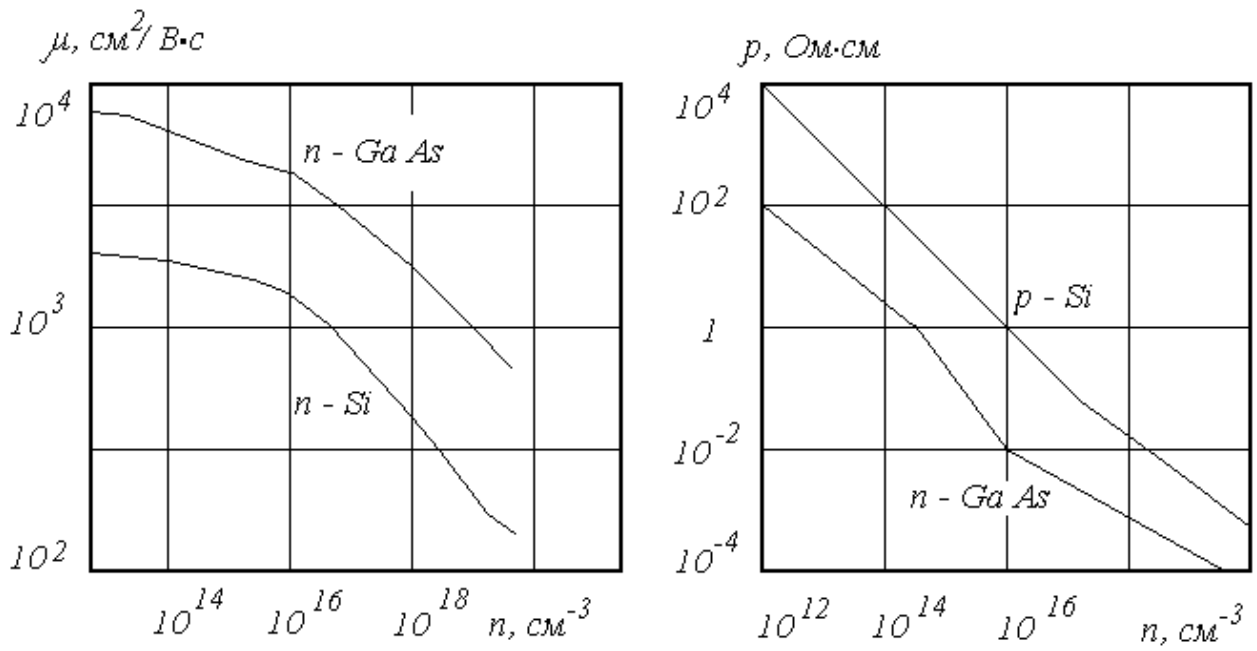


Рис.2.12. Кривые Ирвина ( $T=300\text{K}$ )

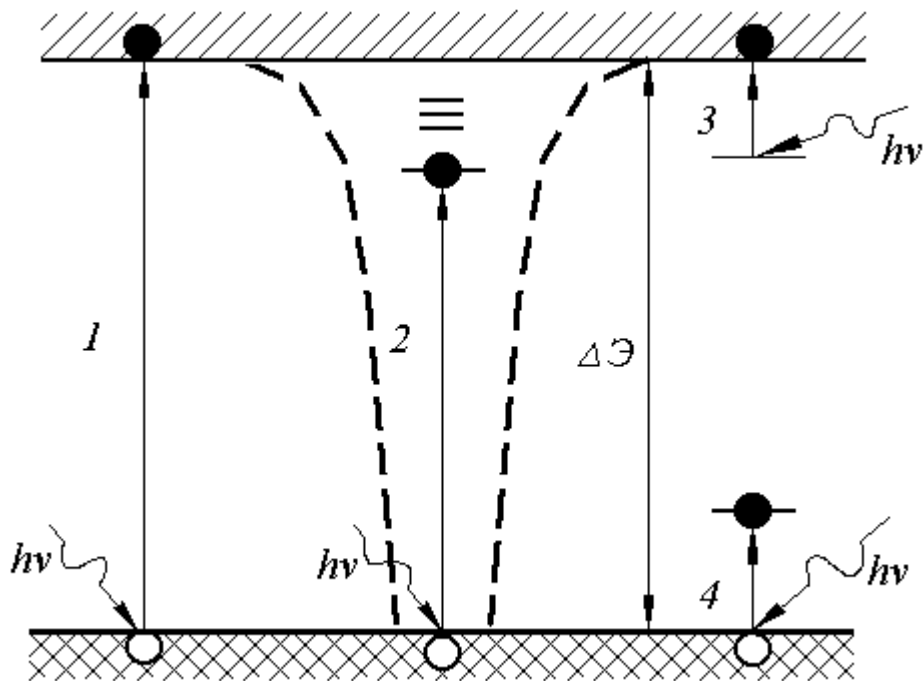


Рис.2.13. Схема оптических переходов при различных механизмах оптического поглощения:  
 1 – собственное поглощение; 2 – экситонное поглощение; 3,4 – примесное поглощение

Кроме того, должен выполняться закон сохранения импульса: электрон и дырка должны иметь одинаковые, но противоположно направленные импульсы. Должен выполняться и закон сохранения энергии, и некоторые другие условия. В результате, в Ge на 10 тысяч рекомбинаций лишь одна происходит как прямая. Помочь встретиться с дыркой электрону может атом примеси (примесной центр) с энергией активации  $\Delta E_A \approx \Delta E / 2$  (глубокая примесь). Если в окрестности этого центра появится электрон, он будет захвачен на примесной центр. Если бы это был центр мелкий ( $\Delta E_A \approx kT$ ), то тепловое движение немедленно выбросило бы захваченный электрон. При более глубоком центре электрон задержится дольше, но, не дождавшись дырки, оторвется (центры прилипания). Глубокий центр называется центром рекомбинации, он будет удерживать электрон до появления дырки. Как только она появится, происходит рекомбинация и эффективный центр рекомбинации снова готов к работе. Пример повышения быстродействия при введении глубокой примеси уже приводился. Но если нужно задержать рекомбинацию, очистка от примесей не всегда дает результат. Дело в том, что эффективными центрами рекомбинации могут быть структурные нарушения решетки. Технологам известно, например, что если нагреть полупроводник, а затем быстро охладить (закалить), то время жизни может уменьшиться на 1...2 порядка. Дело в том, что термодефекты обладают всеми свойствами глубоких центров и могут быть термоакцепторами (захватывают электроны у соседних атомов) и термодонорами. Отжиг закаленных образцов восстанавливает прежние свойства.

Многие другие дефекты, в том числе и вакансии, могут быть такими центрами. Они создают в запрещенной зоне донорные и акцепторные уровни, подобные энергетическим уровням примесей на рис.2.4. Особенно много таких уровней на поверхности полупроводникового кристалла, который представляет собой вопиющее нарушение в идеальной кристаллической решетке. Дальний порядок в объеме материала внезапно обрывается на поверхности, условия связи валентных электронов поверхностных атомов иные, чем в объеме. Совокупность, спектр поверхностных уровней (поверхностных состояний) реальной поверхности можно изменять, меняя условия окисления и способ обработки поверхности, предотвращая адсорбцию или, напротив, насыщая поверхность атомами определенного вещества. Плотность поверхностных состояний на реальных поверхностях лежит в пределах ~от  $10^9$  до  $10^{15}$   $\text{см}^{-2}$  (верхний предел примерно равен количеству атомов на поверхности).

Время жизни неравновесных носителей это отношение избыточной концентрации  $\Delta n(\Delta p)$  к скорости  $r_n(r_p)$ :

$$\tau_n = \Delta n / r_n. \quad (2.12)$$

В примесных полупроводниках скорость рекомбинации пропорциональна избыточной концентрации, а время жизни оказывается постоянным (линейная рекомбинация). Из (2.11) и (2.12) следует:

$$r_n = - d(\Delta n) / dt = \Delta n / \tau_n. \quad (2.13)$$



Интегрируя и преобразуя (2.13), находим:

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau_n), \quad (2.14)$$

где  $\Delta n_0$  – начальная избыточная концентрация носителей в момент  $t = 0$ .

Из (2.14) видно, что время жизни – это характеристическое время, по истечении которого избыточная концентрация при линейной рекомбинации уменьшается в  $e$  раз. Поскольку зависимость (2.14) экспоненциальная, за среднее время существования избыточной концентрации и принимается величина  $\tau$ . Время жизни неравновесных носителей максимально в собственном монокристаллическом полупроводнике с совершенной структурой. С повышением температуры затрудняется захват носителей на уровни ловушек и время жизни растет. В реальных полупроводниках время жизни может составлять  $10^{-10} \dots 10^{-2}$  с.

Обычно генерация неравновесных носителей происходит не во всем объеме, а только в какой-то части полупроводника, при этом образуется локальная область с повышенной концентрацией носителей, что вызывает появление диффузионного тока  $J_D$  через единицу площади в единицу времени:  $J_D = -D(dn/dx)$ , где  $dn/dx$  – скорость изменения концентрации по координате  $x$ . Коэффициент пропорциональности  $D$  – коэффициент диффузии, с размерностью  $m^2/c$ . При отсутствии внешних воздействий, коэффициент диффузии прямопропорционален средней длине свободного пробега носителя  $\bar{l}$  [м], и средней скорости теплового движения  $\bar{v}_T$  (м/с). Статистическая физика дает зависимость:

$$D = \bar{l} \bar{v}_T / 3 = \bar{v}_T^2 \tau_0 / 3. \quad (2.15)$$

Подставив в (2.15) величину  $\bar{v}_T = (3kT/m)^{1/2}$ , получим:

$$D = (kT\tau_0)/m = \frac{kT}{e} \mu. \quad (2.16)$$

Соотношение (2.16) – соотношение Эйнштейна, оно устанавливает связь между коэффициентом  $D$  и подвижностью частиц (носителей). Зная один из параметров, можно всегда определить другой по (2.16), поскольку величина  $(kT)/e$  известна. Например, при комнатной температуре ( $T=300$  К)  $(kT)/e = 0,026$  В. В процессе диффузии, неравновесные носители заряда рекомбинируют, поэтому избыточная концентрация носителей убывает при удалении от источника возбуждения. Диффузионная длина  $L$  – это расстояние, на котором при одномерной диффузии избыточная концентрация носителей убывает в  $e$  раз. Решая уравнение диффузии, можно получить выражение, связывающее диффузионную длину  $L$  с временем жизни  $\tau$ :

$$L_n^2 = D\tau_n; \quad L_p^2 = D\tau_p. \quad (2.17)$$

Для Ge  $\tau=10 \dots 500$  мкс,  $L = 0,2 \dots 3$  мм. Для Si эти величины меньше. При 300 К коэффициент  $D$  в GaAs равняется  $0,025$   $m^2/c$ . При размерах полупроводникового прибора  $10^{-6} \dots 10^{-7}$  м, время прохождения электроном этого расстояния за счет диффузии составит  $t \approx L^2/D_n = 4 \cdot 10^{-11}$  с.

Избыточная энергия, которая освобождается при рекомбинации, либо излучается в виде фотона, либо передается кристаллической решетке в виде теплоты: из-

лучательная рекомбинация, фононная. Межзонная излучательная рекомбинация характерна для узкозонных полупроводников. Для широкозонных характерна рекомбинация через примесные уровни, которые могут воспринимать разность импульсов или энергий рекомбинирующих частиц и аннигиляция может быть тоже излучательной. Последнему способствует структурное совершенство кристалла, повышение концентрации носителей. Наиболее интересными материалами в этом отношении являются соединения типа  $A^{III} B^V$  (в первую очередь GaAs) и твердые растворы сложного состава на их основе, в которых доля излучательных переходов при оптимальных условиях возбуждения может достигать 80% и более от общего числа актов рекомбинации. Это основные материалы для изготовления полупроводниковых источников излучения (светодиодов, лазеров).

Процессы генерации и рекомбинации носителей, скорости протекания этих процессов, изменение концентраций носителей в результате внешних воздействий, лежат в основе работы полупроводниковых приборов. Изменение электрической проводимости (удельного сопротивления) материала под воздействием ЭМ излучения называется фотопроводимостью (фоторезистивный эффект). Полупроводниковые фотоприемники были изобретены на полвека раньше, чем полупроводниковые излучатели (проще использовать естественные, природные излучатели, например, солнце). При фотопроводимости первичным является процесс поглощения фотонов света. Различают несколько механизмов оптического поглощения в полупроводниках. Область оптического излучения:  $1\text{мм} > \lambda > 1\text{нм}$  (диапазон  $10^{-3} \dots 10^{-9}\text{м}$ ). Эта область очень велика и содержит много неиспользуемых пустот. Заселена источниками и приемниками излучения часть этой области  $20\text{ мкм} > \lambda > 0,2\text{ мкм}$  – область оптоэлектроники. Видимая часть спектра –  $0,76\text{ мкм} > \lambda > 0,38\text{ мкм}$  составляет лишь часть этой области, инфракрасное и ультрафиолетовое излучения хотя мы и не видим, но ощущаем в виде тепла или загара кожи. Длина волны связана с частотой через скорость света  $c = \lambda\nu$ , а частота – с энергией фотона  $\mathcal{E}_\phi = h\nu$  через постоянную Планка. Поэтому реальная оптика занимает диапазон частот  $1,5 \cdot 10^{13} \dots 1,5 \cdot 10^{15}$  Гц и энергий  $0,05 \dots 5$  эВ. Физики говорят также о “цвете” фотона ( $\lambda_\phi = 555\text{ нм}$  – середина видимого диапазона – зеленый фотон;  $\lambda_\phi = 680\text{ нм}$  – красный).

Важнейший и первый механизм поглощения – собственное поглощение. Когда энергия фотона  $\mathcal{E}_\phi > \Delta\mathcal{E}$ , фотоны могут разрывать электронные связи атомов кристаллической решетки полупроводника и образовывать электронно–дырочные пары. По мере увеличения длины волны (уменьшения энергии фотона до  $\mathcal{E}_\phi \approx \Delta\mathcal{E}$ ,  $\lambda_\phi = \lambda_{\text{кр}}$ ), поглощение будет уменьшаться.

Внутренний фотоэффект при  $\mathcal{E}_\phi > \Delta\mathcal{E}$  называется собственным, потому что электроны и дырки при этом, всегда образуются парами, так же как в собственном проводнике под действием тепловых колебаний решетки. Электроны и оставляемые ими дырки, в момент образования должны иметь одинаковые импульсы (квазиимпульсы), такие переходы называются прямыми. Фотоны с энергией  $\mathcal{E}_\phi < \Delta\mathcal{E}$  образовывать электронно–дырочные пары не способны, но в реально используемых полупроводниках всегда присутствуют примеси, и даже при  $\mathcal{E}_\phi < \Delta\mathcal{E}$

энергия кванта может быть достаточной для того, чтобы разорвать более слабую связь между донором и электроном, и создать свободный фотоэлектрон (или способствовать переходу электрона от атома решетки к атому акцептора с образованием дырки). Так как энергия ионизации примесей меньше  $\Delta E$ , примесное поглощение смещено от  $\lambda_{кр}$  собственного поглощения в инфракрасную область спектра. Взаимодействие фотонов с примесными атомами носит резонансный характер и вероятность поглощения падает, если энергия фотонов значительно разнится от энергии ионизации примеси.

В некоторых полупроводниках при поглощении фотонов образуются особые возбужденные состояния электронов валентной зоны (экситоны). Экситон – это система взаимосвязанных собственно электрона и оставленной им дырки. Он напоминает атом водорода, в котором роль ядра играет положительная дырка. Схемы переходов при различных механизмах оптического поглощения – см.рис.2.13. Энергетические уровни возбужденного электрона–экситона лежат ниже края зоны проводимости, разделенной пары не образуется. Экситон может перемещаться по кристаллу хаотически и, будучи электрически нейтральным, не реагирует на слабое внешнее поле (не создает электрического тока). При столкновениях с примесными атомами может либо “разорваться” и образовать два носителя, либо рекомбинировать, что сопровождается выделением, либо поглощением тепловой энергии. Все процессы переходов с участием тепловых фононов называются непрямыми, при этом, в каждом акте поглощения принимают участие не две, а три “частицы”: фотон, электрон и фонон, т.е. квант теплового поля. Последний компенсирует разность значений импульса электрона в начальном и конечном состояниях. Вероятность осуществления и показатель поглощения не прямых переходов меньше, чем прямых, поскольку для осуществления не прямых переходов требуется взаимодействие трех “частиц” с согласующимися параметрами.

Поглощение света производится и носителями заряда и кристаллической решеткой. Обычно взаимодействие света с носителями и решеткой превращается в тепловую энергию, не является фотоактивным и накладывается на примесное поглощение. Для детального изучения последнего, необходимо убрать этот фон. Это достигается охлаждением кристалла до температуры значительно меньшей, чем температура примесного истощения. На рис. 2.14 показана схема полного спектра поглощения полупроводника при разных механизмах поглощения, а на рис. 2.15 – типичная зависимость показателя поглощения от длины волны  $\lambda$  для кремния р-типа при комнатной температуре, с учетом одновременного воздействия всех механизмов. Качественно такой же вид имеют зависимости  $a(\lambda)$  для кремния n-типа, а также Ge, GaAs, JnP и других полупроводников. На кривой 1 видны пики примесного поглощения, слабо выраженные на фоне поглощения света носителями заряда. Из рис. 2.15 видно, что тонкая кремниевая пластинка полностью поглотит видимый спектр волн. Кремниевые (Ge, GaAs) пластины используют в качестве простых и эффективных фильтров, полностью отсекающих коротковолновое излучение. В то же время инфракрасное излучение с длиной

волны  $\lambda=1,2$  мкм, пройдет сквозь пластинку, практически не поглотившись (оптическое окно).

Фотопроводимость  $\Delta\gamma$  равна разности проводимостей на свету и в темноте:  $\Delta\gamma = \gamma_C - \gamma_T = e\Delta n\mu_n + e\Delta p\mu_p$ , т.е. на фотопроводимость влияет не любое поглощение излучения, а только активное, которое вызывает изменение концентраций ( $\Delta n$  и  $\Delta p$ ). Скорость генерации носителей  $q_0$  определяется интенсивностью падающего излучения  $J$  и показателем поглощения  $a$ :  $q_0 = \eta_0 a J$ , где  $\eta_0$  – квантовый выход внутреннего фотоэффекта.

Квантовым выходом называется количество пар носителей заряда, приходящееся на один поглощенный квант. В фотоэлектрически активной области ЭМ излучения, квантовый выход чаще всего равен единице, экспериментально это подтверждается. Например, в германии каждый фотон с длиной волны  $1,0\dots 1,8$  мкм, образует одну пару электрон–дырка. Спектральная зависимость проводимости (рис.2.16) соответствует спектрам оптического поглощения с учетом активности последнего. Примесное поглощение характеризуется максимальным значением и плавным уменьшением проводимости в обе стороны от него, что обусловлено резонансным характером оптического поглощения (кривая 4 на рис.2.14).

Положение границы собственной проводимости соответствует границе собственного поглощения ( $\lambda_{кр}$ ). Однако, с увеличением энергии фотонов, спектральная кривая внутреннего фотоэффекта проходит через максимум и спадает в области малых  $\lambda$ , несмотря на сильное поглощение света (см.рис.2.17). Дело в том, что закон, по которому плотность фотонов убывает с координатой  $x$  (закон Бугера–Ламберта):  $N(x)=N_0\exp(-ax)$ .

Плотность потока фотонов экспоненциально спадает вглубь от поверхности полупроводника (рис.2.18), характер распределения лучистой энергии зависит от величины  $a$  и толщины  $d$  пластины. При  $ad \gg 1$ , световой поток полностью поглощается в образце, более того, практически все фотоны поглощаются в узкой, поверхностной области (кривая 3, рис.2.18). Время жизни  $\tau$  неравновесных носителей вблизи поверхности на  $3\dots 4$  порядка меньше (велико число поверхностных уровней, играющих роль рекомбинационных центров, при большой локальной концентрации носителей, они сталкиваются друг с другом и тоже рекомбинируют), чем время жизни в объеме полупроводника. В результате, фотопроводимость уменьшается. Приемником энергии света обычно является человеческий глаз, фоточувствительные слои, фотоэлементы. Все эти приемники не обладают одинаковой чувствительностью к лучистой энергии различных длин волн и являются селективными (избирательными) приемниками с узким диапазоном восприятия. Человек наиболее эффективно воспринимает свет с длиной волны  $\lambda=555$  нм (желтозеленые фотоны). Энергия света с  $\lambda=510$  нм и 610 нм должна быть в два раза большей, чтобы зрительные ощущения были такими же. На рис.2.19 показаны кривые спектральной чувствительности фотопроводимости различных полупроводниковых материалов фоторезисторов. Примеси могут играть важную роль и в механизме собственной фотопроводимости.

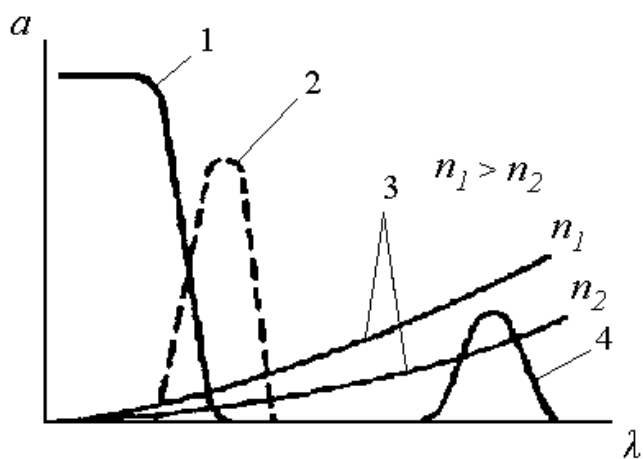


Рис.2.14. Зависимость спектрального показателя поглощения  $\alpha$  от длины волны падающего излучения:

- 1– собственное поглощение;
- 2– экситонное поглощение;
- 3– поглощение света носителями заряда;
- 4– примесное поглощение

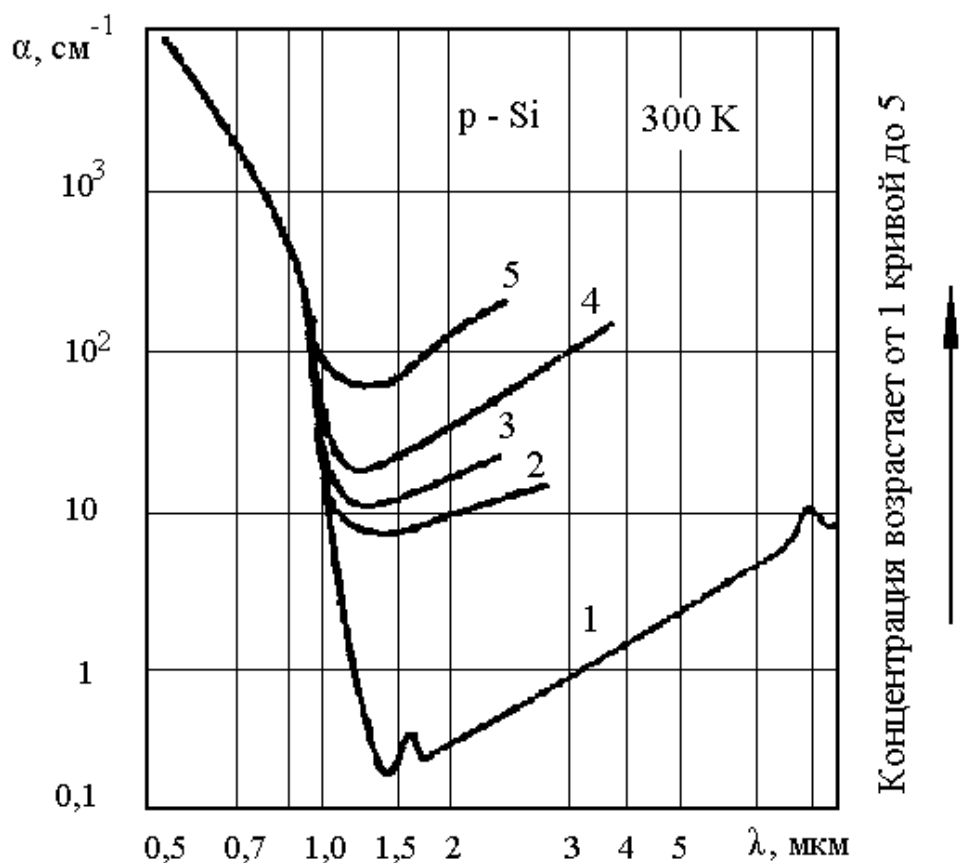


Рис. 2.15. Типичная зависимость показателя  $\alpha$  от длины волны  $\lambda$  при комнатной температуре (на примере Si p-типа). Кривые соответствуют различным концентрациям примеси (бор).

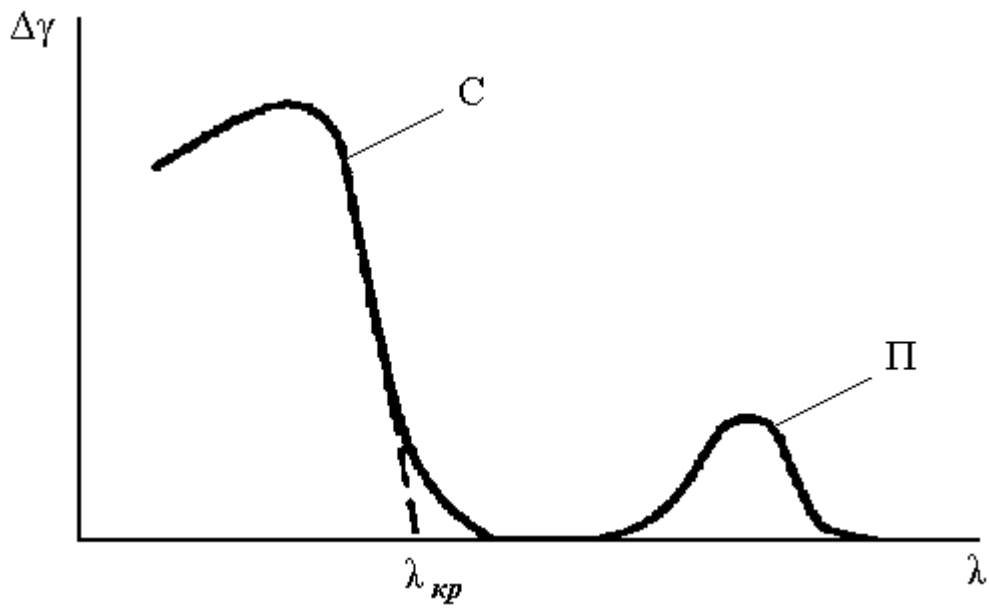


Рис.2.16. Спектральная зависимость фотопроводимости полупроводников: С– собственная; П– примесная проводимость

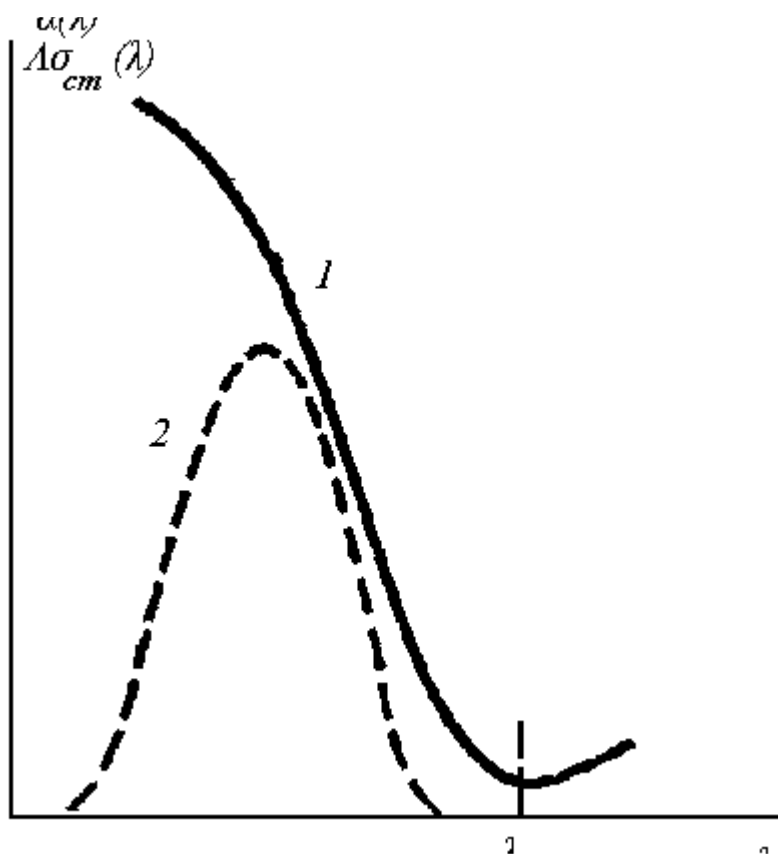


Рис. 2.17. Качественный ход зависимости спектральной показателя коэффициента поглощения  $\alpha(\lambda)$  (кривая 1) и фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ст}(\lambda)$  (кривая 2) в области собственной проводимости

Введением специальных примесей, (центров сенсibilизации) можно существенно усилить собственную фотопроводимость. Среди полупроводниковых материалов, для фоторезисторов, следует выделить соединения  $A^{II}B^{VI}$  (сульфиды и селениды  $Cd - CdS, CdSe$ , видимое излучение), сульфид  $Pb(PbS)$  и твердые растворы  $Pb_{1-x}Sn_xTe, Hg_{1-x}Cd_xTe$  (область спектральной чувствительности 1...15 мкм). Высокой чувствительностью в ИК-области спектра обладают узкозонные полупроводники  $A^{III}B^V - JnAs$  и  $JnSb$ . Особо следует упомянуть полупроводниковый материал  $CdHgTe$ , знаменитый стратегический материал КРТ с ничтожно малой энергией  $\Delta E$  образования электронно-дырочной пары. Чтобы повысить чувствительность и убрать температурный фон, датчик охлаждается до температуры жидкого гелия. Прибор располагается на спутнике Земли и позволяет с высокой точностью зарегистрировать температуру земных объектов по испускаемому инфракрасному излучению. С помощью таких приборов обнаруживаются и фиксируются объекты различного назначения на поверхности и вблизи поверхности Земли.

Люминесценция – нетепловое ЭМ излучение, обладающее длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Это неравновесное состояние, для его осуществления требуется возбуждение каким-либо источником (излучением, электрическим полем), оно может быть результатом химической реакции или механического воздействия. Акты возбуждения и излучения разделены промежуточными процессами, что обеспечивает длительность свечения после прекращения возбуждения. Люминофоры (иногда кристаллофосфоры) – вещества, способные люминесцировать, среди них многочисленная группа полупроводников с широкой запрещенной зоной. Разделение – по виду возбуждения.

Фотолюминесценция (возбуждение оптическое), подчиняется закону Стокса–Ломмеля. При этом максимум спектра излучения смещен в сторону более длинных волн (результат частичного рассеивания энергии в люминофоре). В последнее время найдены антистоксовы люминофоры. При высокой плотности оптического возбуждения с помощью лазера в некоторых материалах можно преобразовать инфракрасное излучение в видимый свет. Люминесцентные свойства определяются концентрацией примесей и дефектов структуры. Примесные атомы образуют локальные уровни в запрещенной зоне и называются активаторами люминесценции, тип его часто определяет спектр излучения. Примерами активаторов могут быть Cr в рубине  $Al_2O_3$ , Nd в гранате  $Y_3Al_5O_{12}$ , Mn в сфалерите  $ZnS$ . В этом случае кристаллическая решетка играет пассивную роль (матрица).

В большинстве случаев в полупроводниках люминесценция обусловлена рекомбинацией неравновесных носителей (рекомбинационное излучение). Излучательные квантовые переходы могут происходить спонтанно и вынужденно. Спонтанное излучение некогерентно, мало зависит от внешних воздействий, одновременно. Особенность вынужденного (стимулированного) возбуждения состоит в том, что испускаемые фотоны имеют ту же частоту,

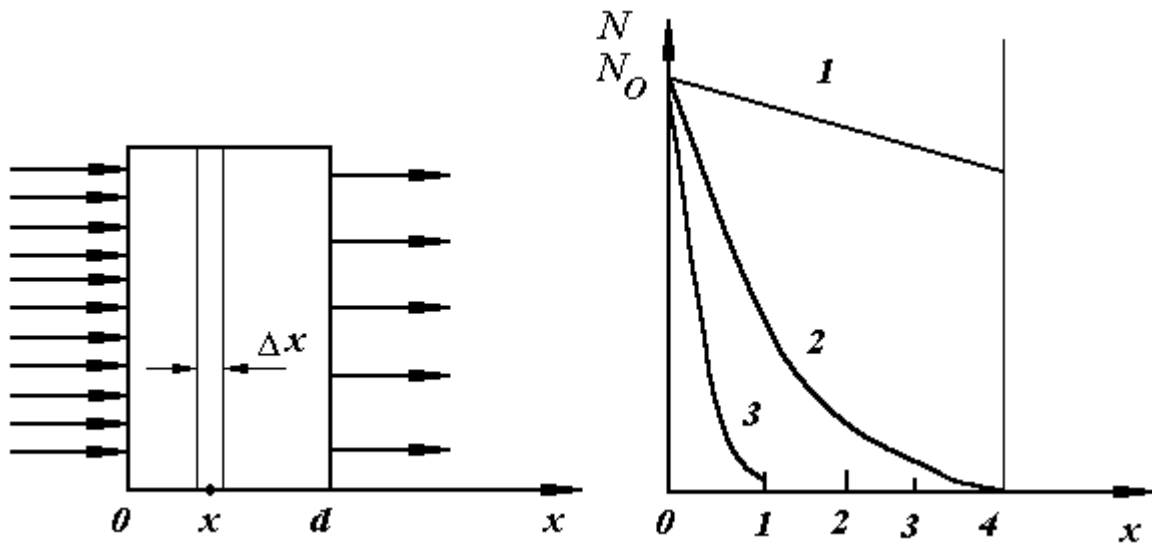


Рис. 2.18. К определению показателя поглощения  $\alpha$ . Плотность светового потока (плотность потока фотонов)  $N$  экспоненциально спадает от поверхности вглубь полупроводника в соответствии с законом Бугеля–Ламберта. Кривая 1–  $ad=0,1$ ; 2–  $ad=1$ ; 3–  $ad=5$

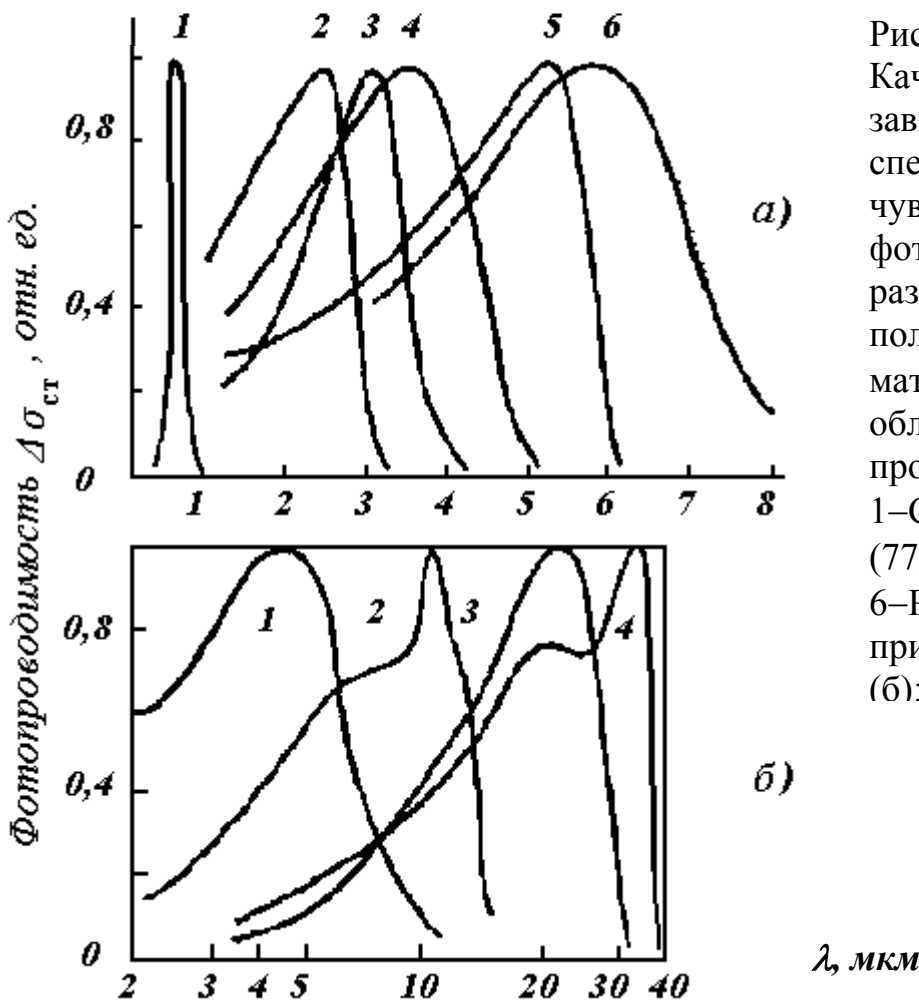


Рис.2.19. Качественные зависимости спектральной чувствительности фотопроводимости различных полупроводниковых материалов (а) – в области собственной проводимости: 1–CdS, 2– PbS, 3–PbS (77K), 4–PbSe, 5–InSb, 6–PbSe и в области примесной проводимости (б):



поляризацию и фазу, что и фотоны вынуждающих, совпадает и направление распространения, это излучение когерентное.

Катодолюминесценция (возбуждение электронным лучом) – свечение люминофоров при бомбардировке их потоком быстрых электронов, используется в электронно–лучевых трубках и в электронных микроскопах.

Наибольший практический интерес вызывает электролюминесценция, что обусловлено бурным развитием оптоэлектроники. Различают два вида электролюминесценции: инжекционную и предпробойную. Инжекционная электролюминесценция наблюдается при прямом смещении р–n-перехода. Она лежит в основе принципа действия светодиодов и полупроводниковых лазеров. Инжекционная электролюминесценция открыта О. Лосевым в 1923 году при изучении полупроводниковых материалов на основе карбида Si(SiC). Предпробойная электролюминесценция возникает в сильных электрических полях при обратном смещении р–n-перехода. При этом, под действием сильного поля, развиваются процессы ударной ионизации, приводящей к лавинному увеличению концентрации неравновесных носителей заряда. На этом принципе работают лавинно–пролетные полупроводниковые диоды. Предпробойная люминесценция наблюдается как в переменном, так и в постоянном электрическом поле, причем в первом случае не требуется протекания носителей через люминофор: электро–люминесцентная ячейка работает в емкостном режиме. Порошок люминофора (например, ZnS) со связкой наносится на диэлектрик или напыляется в вакууме. Сублимированные пленки светятся при приложении напряжения; используя трафарет, можно получить светящиеся цифры, буквы, схемы.

В сильных электрических полях нарушается пропорциональность между плотностью тока в полупроводнике и напряженностью внешнего электрического поля, вследствие изменения удельной проводимости  $\gamma$ . Напряженность поля, которую можно условно принять за границу “сильные–слабые” поля называют критической  $E_{кр}$ . Проводимость  $\gamma$  может измениться как за счет изменения подвижности  $\mu$ , так и концентрации  $n$ . Критерием слабого поля является неравенство  $v \ll u$ , где  $v$  – скорость дрейфа носителей в электрическом поле,  $u$  – тепловая скорость носителей. При достаточно больших напряженностях, приращение абсолютного значения скорости, получаемое на длине свободного пробега носителя заряда  $\bar{l}$ , станет сравнимо с начальным значением тепловой скорости  $u$ , т.е.  $v \approx u$ . Добавочная кинетическая энергия, приобретаемая носителем под действием поля:  $\mathcal{E}_{доб} = eE \bar{l}$ , где  $\bar{l}$  – средняя длина свободного пробега,  $eE$  – сила действия поля  $E$  на заряд  $e$ . Приравняв это значение величине тепловой энергии  $3/2kT$ , получим:  $E_{кр} = (3/2kT)/(e \bar{l})$ . Принимая  $\bar{l} = 10^{-8}$  м,  $T = 300$  К, найдем  $E_{кр} \approx 10^6$  В/м. В случае рассеяния на тепловых колебаниях решетки  $\bar{l}$  не зависит от скорости и  $\mu \sim 1/U(E)$ , т.е. подвижность будет падать с увеличением напряженности. Однако, на практике трудно наблюдать уменьшение  $\gamma$  за счет уменьшения  $\mu$ , так как при увеличении  $E$ , значительно увеличивается

концентрация носителей. Существует несколько механизмов увеличения концентрации:

а) Термоэлектронная ионизация (Я. И. Френкель). Под действием сильного поля незначительно уменьшается высота потенциального барьера для электронов в направлении, противоположном направлению поля. Поскольку зависимость концентрации от незначительного изменения  $\delta E$  экспоненциальная, это вызывает существенные изменения концентрации.

б) Ударная ионизация. Свободный электрон, ускоряясь, под действием большой напряженности  $E$  на длине свободного пробега  $l$ , может накопить энергию, достаточную для ионизации примеси или собственного атома полупроводника. Уравновешивание процессов возбуждения и рекомбинации приводит к стационарной повышенной концентрации, возрастающей с увеличением напряженности  $E$ .

в) Туннельный эффект (электростатическая ионизация). В условиях сильного электрического поля, электроны могут проходить сквозь потенциальный барьер без изменения своей энергии – туннелировать. В типичных случаях, эти напряженности порядка  $10^8$  В/м. Если туннелируют электроны с примесных уровней, то требуются меньшие величины  $E$ . Диоды с таким переходом называются туннельными (диоды Есаки), они были первыми твердотельными генераторами СВЧ-колебаний. Туннельные диоды выпускаются в промышленных масштабах на GaAs и Ge, причем, вследствие непрямого перехода зоны Ge-диоды требуют больших напряжений.

Из вышеизложенного ясно, что зависимость проводимости полупроводников вследствие влияния напряженности  $E$  может быть сложной. На рис.2.20 показана зависимость скорости носителей от напряженности  $E$ . Из рисунка видно, что если для не прямозонных полупроводников (Ge, Si и др.), кривая зависимости носит характер насыщения, когда скорость перестает зависеть от поля, то в прямозонных (GaAs, JnP) после достижения пороговой напряженности имеет место падение дрейфовой подвижности. На вольтамперной характеристике (ВАХ) этот участок с отрицательной производной проявляется как отрицательное дифференциальное сопротивление. Исследуя ВАХ арсенида Ga и фосфида JnP физик США Д. Ганн в 1963 году обнаружил эффект, названный его именем (рис.2.21). Стоило напряжению превысить значение  $U_t$  (индекс t от threshold–порог), как ток при постоянном напряжении начинал периодически изменяться со временем с периодом  $T \approx 2L/V_t$ , где  $V_t \approx 2 \cdot 10^5$  м/с – скорость электронов при пороговом поле  $E_t = 3,2 \cdot 10^5$  В/м (см.рис.2.20, график для GaAs,  $\mu = 0,7$  м<sup>2</sup>/(В·с)). Как и туннелирование, эффект Ганна используется для генерирования СВЧ-излучения. Действительно, при  $L = 2 \dots 10$  мкм частота генерируемых колебаний  $f = 1/T \approx V_t/2L = (1 \dots 5) \cdot 10^{10}$  Гц (радиолокация, системы связи). Пороговое напряжение  $U_t = E_t L$  также зависит от длины образца  $L$ . Для объяснения эффекта Ганна нужно учесть сложное строение зоны проводимости полупроводников, которое не отражают простейшие диаграммы, подобные приведенным на рис.1.23. На энергетической диаграмме GaAs (рис.2.22) можно выделить несколько минимумов (долин) зоны проводимости (как и несколько вершин валентной зоны). В центральном минимуме электроны обладают существенно мень-

шей эффективной массой (рис.2.22) и большой подвижностью, нежели в боковых долинах. При воздействии слабого поля электроны заселяют нижнюю долину, в сильных полях  $E > E_t$  электроны приобретают энергию, достаточную для перехода в боковую долину, сопровождающегося уменьшением подвижности носителей заряда (до  $0,01 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ), а ВАХ приобретает N-образный вид (см.рис.2.23). Переход сопровождается выделением энергии в виде когерентных СВЧ-колебаний. Ган установил, что при  $V > V_t$ , распределение напряжения в образце резко изменяется, у катода появляется узкая область очень сильного поля – домен (рис.2.24). Домен движется к аноду со скоростью  $\sim V_t/2$ , разрушается у анода, но немедленно вновь появляется у катода новый домен. Время движения домена от места зарождения до анода определяет время  $T$  колебаний. За счет хаотического движения электронов, в кристалле, маленькие отклонения  $E$  от среднего значения (флуктуация поля) возникают непрерывно, но на омическом участке  $\bar{V}(E)$  (см.рис.2.20) флуктуация рассасывается. А вот на участке с отрицательной производной (см.рис.2.20, кривые для GaAs и JnP) флуктуация будет нарастать и превращается в домен. Находящиеся внутри домена электроны совершили междолинный переход, стали тяжелыми (см. рис.2.22) и малоподвижными, флуктуация движется медленнее, чем электроны слева и справа от нее. В результате, образуется объемный заряд (слева набегающие электроны образуют область отрицательного заряда, справа – электроны “убежали” – область положительного). Преднамеренная неоднородность в области катода обеспечивает зарождение доменов в одном и том же месте.

Эффект Ганна наблюдался во многих двойных, тройных и четверных соединениях типа  $A^{III}B^V$  (кроме GaAs и JnP – в соединениях JnSb, JnGaSb, JnAsP, JnGaAsP и многих других). Кроме основного своего назначения – генераторы СВЧ – эффект Ганна используется в других областях. Например, быстро движущийся домен сильного поля может использоваться для модуляции световых пучков, генерации мощных акустических потоков (ультразвук), кодирования и декодирования информации и др.

Особенность зонной структуры GaAs обеспечивает ему преимущества и при изготовлении третьего основного типа генераторов СВЧ-колебаний – лавинопролетных диодов: КПД выше, а шумы меньше, чем у кремниевых.

## 2.2. Элементные полупроводники

Если селеновые и меднозакисные выпрямители используются в промышленности уже более века, то Ge и Si начали применяться в полупроводниковой технике значительно позже. Причем германий (экасилиций по Менделееву) исторически начал применяться раньше, на нем отработывалась технология производства современных полупроводниковых материалов (современные способы очистки, легирования, выращивания монокристаллов и т.д.). Технология Ge послужила основой полупроводниковой техники – самой мощной отрасли современной электроники.

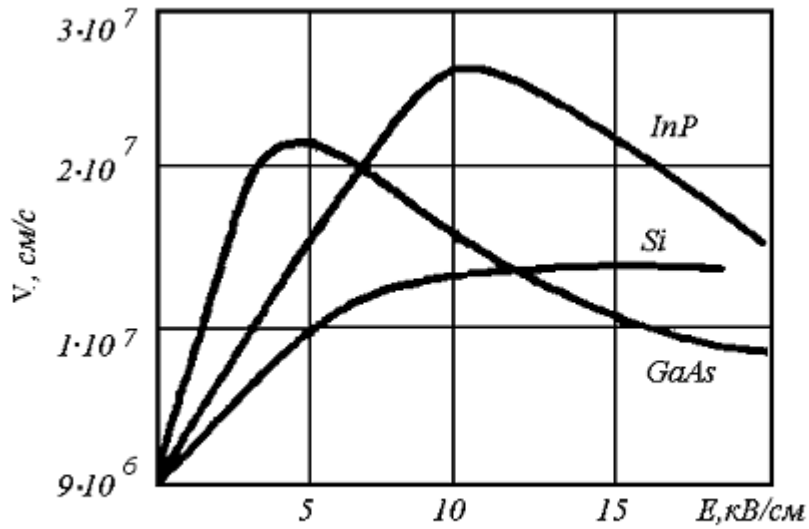


Рис.2.20. Полевая зависимость скорости электронов в Si, GaAs, InP

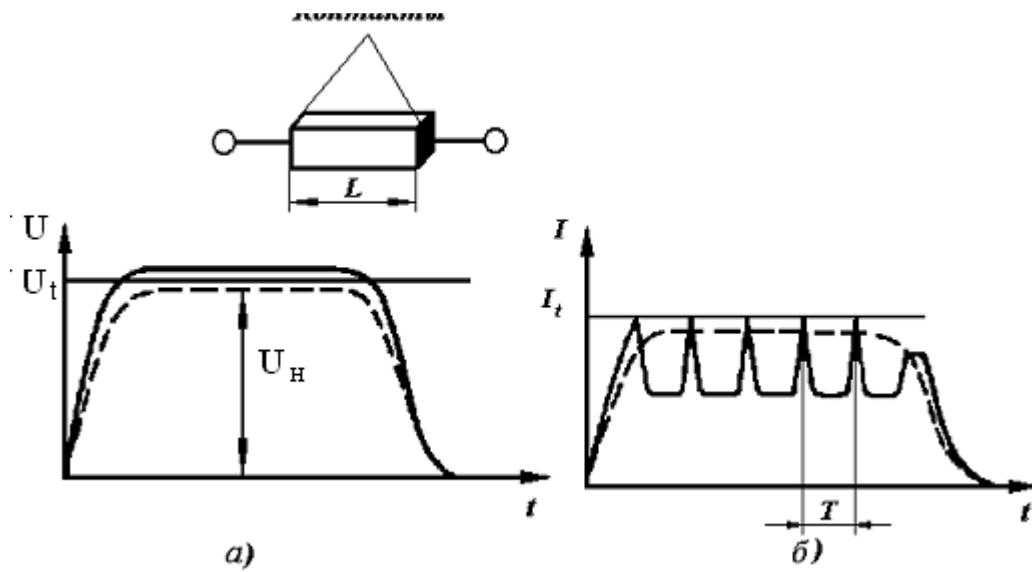


Рис.2.21. Зависимость напряжения на образце от времени (а) и тока через образец от времени (б) в экспериментах Ганна. Пунктиром показан случай, когда амплитуда импульса напряжения  $V_H$  меньше, чем критическое значение  $V_t$ . Сплошной кривой – случай, когда  $V_H > V_t$ .

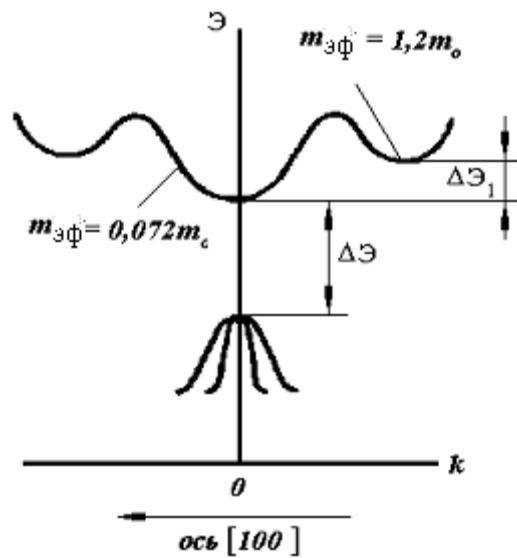


Рис. 2.22. Структура энергетических зон арсенида галлия в кристаллографическом направлении [100]

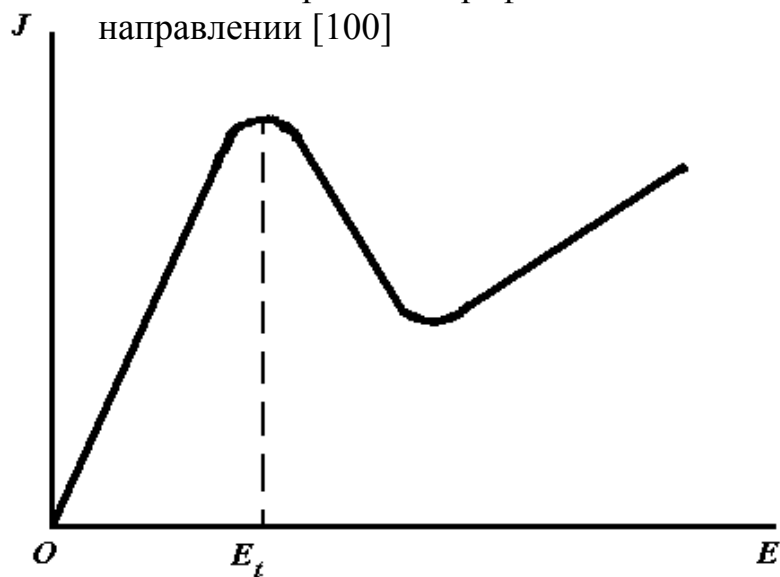


Рис. 2.23. Зависимость плотности тока через полупроводник с многодолинной структурой зоны проводимости от напряженности поля

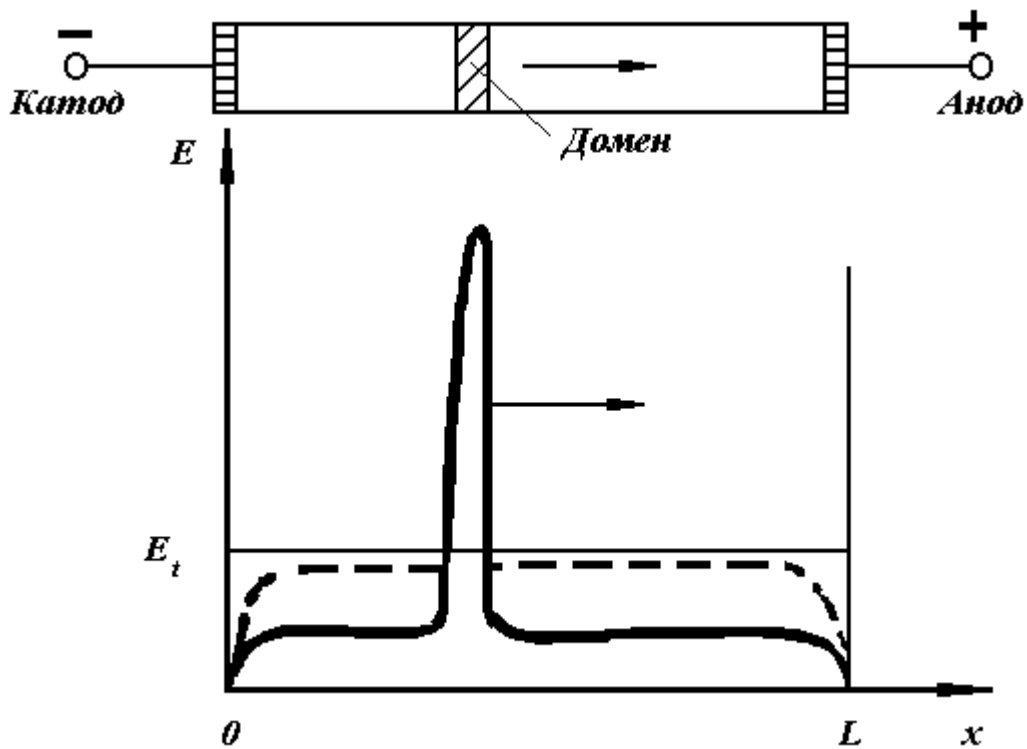


Рис.2.24. Распределение электрического поля в образце. Пунктиром показ случай, когда  $V_n < V_t$ . Сплошной кривой –  $V_n > V_t$ . В верхней части рисунка схематически показано движение домена по образцу.

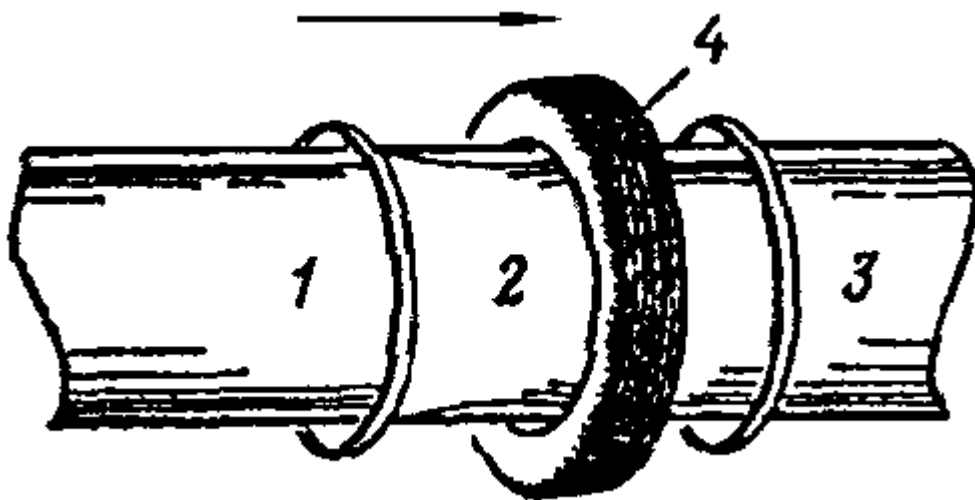


Рис. 2.25. Схема зонной плавки: 1– участок кристалла, очищенный прохождением зоны; 2– расплав (зона); 3– участок неочищенного полупроводника; 4– петля индуктора

Германий (Ge) относится к числу сильно рассеянных элементов, хотя по распространенности не уступает олову и свинцу и его в земной коре существенно больше, чем Ag, Hg, Cd, Sb и др. Минералы не могут служить сырьем для производства, поэтому получение его затруднено. Источником промышленного производства Ge являются побочные продукты производства Jn, коксования, концентраты Cu–Pb–Zn руд. Для удобства очистки Ge переводится в летучее соединение  $\text{GeCl}_4$  (жидкость с температурой кипения  $83^\circ\text{C}$ ), которое подвергается глубокой очистке хорошо освоенными методами экстракции и ректификации (многократная перегонка) – высокоэффективные, экономичные технологические процессы. Благоприятное сочетание физико–химических свойств (табл.2.1) – невысокая температура плавления, инертность расплава к контейнерным материалам (графит, кварц), восстановимость окисла водородом – позволило, впервые, в истории техники быстро освоить получение высокочистых монокристаллов в промышленных масштабах. Очищенный тетрахлорид, путем гидролиза переводится в двуокись:  $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$ . Элементарный Ge получают восстановлением двуокиси чистым водородом:  $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Процесс водородного восстановления проводят в электрических печах при температуре  $650 \dots 700^\circ\text{C}$  с использованием графита в качестве тигельного материала. Заключительная стадия восстановительного процесса совмещается с плавлением образующегося порошка Ge и направленной кристаллизацией расплава. Полученные таким способом поликристаллические слитки подвергают зонной плавке или используют в качестве исходного материала для выращивания монокристаллов вытягиванием из расплава.

Воспроизводимость характеристик полупроводниковых приборов во многом зависит от структурного совершенства исходных кристаллов и содержания в них загрязняющих примесей. Химическая очистка редко удовлетворяет требованиям полупроводникового приборостроения. Среди методов кристаллизационной очистки наиболее эффективным является метод зонной плавки (рис.2.25). Впервые метод зонной плавки был применен в 1952 году для очистки Ge. Стержень из очищаемого полупроводника помещается в поле мощного СВЧ-индуктора. При этом небольшая часть стержня внутри индуктора расплавляется. Петля индуктора медленно перемещается вдоль образца (скорость 3–6 мм/мин). Когда расплавленная часть выходит из петли, она вновь кристаллизуется. В основе метода зонной плавки лежит хорошо известное в химии явление сегрегации примесей (лед Арктики и Антарктики практически не содержит морских солей, строящейся решетке льда оказывается энергетически выгоднее из находящегося расплава – морской воды – забрать “свои” молекулы, оставив чужеродные элементы Na, Mg, Cl и др. в жидкой фазе).

Коэффициент распределения  $K_p$  – это отношение концентраций примеси, в контактирующих твердой и жидкой фазах. При  $K < 1$  происходит очистка, чем меньше величина  $K_p$ , тем эффективнее процесс. Для Cu и Zn величина  $K_p$  – тысячные доли и за один проход концентрация этих примесей уменьшается в сотни раз. В случаях приближения величины  $K_p$  к единице, очистка не столь

эффективна и приходится осуществлять до 50 проходов зоны вдоль очищаемого стержня.

Таблица 2.1

Основные свойства германия, кремния и селена гексагональной модификации

Свойства	Германий	Кремний	Селен
Период решетки $\times 10$ , нм	5,66	5,42	4,36
Плотность при 20°C, Мг/м <sup>3</sup>	5,3	2,3	4,8
Температурный коэффициент линейного расширения (0...100°C), К <sup>-1</sup>	$6 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$25 \cdot 10^{-6}$
Удельная теплопроводность Вт/(м·К)	55	80	3
Удельная теплоемкость (0...100°C), Дж/(кг·К)	333	710	330
Температура плавления, °С	936	1414	220
Теплота плавления, Дж/кг	$4,1 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^4$
Коэффициент поверхностного натяжения при температуре плавления, Н/м	0,60	0,72	0,10
Собственное удельное сопротивление при температуре 20°C, Ом·м	0,47	$2 \cdot 10^3$	—
Собственная концентрация носителей заряда, м <sup>-3</sup>	$2,5 \cdot 10^{19}$	$10^{16}$	—
Ширина запрещенной зоны, эВ:			
при 0 К	0,746	1,165	2,5
при 300 К	0,665	1,12	2,0
Подвижность электронов, м <sup>2</sup> /(В·с)	0,39	0,14	—
Подвижность дырок, м <sup>2</sup> /(В·с)	0,19	0,05	$0,2 \cdot 10^{-4}$
Работа выхода электронов, эВ	4,80	4,30	2,85
Первый ионизационный потенциал, В	8,10	8,14	9,75
Диэлектрическая проницаемость	16,0	12,5	6,3

Промышленная установка представляет из себя кварцевую трубу, через которую непрерывно продувается инертный газ или водород. Слиток очищаемого германия длиной 1000 мм и более находится в графитовой лодочке внутри трубы. Витки контура СВЧ генератора располагаются снаружи трубы на тележке, которая движется вдоль трубы. Для сокращения количества проходов очистки по длине слитка создают не одну, а сразу несколько расплавленных зон. Можно, помещая в начале слитка затравку, и, соблюдая соответствующие, условия этим способом вырастить монокристалл. Хвостовая часть слитка с примесями обрезается по окончании очистки. Контроль качества слитков после зонной плавки осуществляется измерением сопротивления  $\rho$  (рис.2.26). Экспериментальные зависимости типа кривых на рис.2.26 используются при расчетах количества легирующей примеси, необходимой для выращивания элементных монокристаллов с требуемым удельным сопротивлением. Ввиду того, что мелкие примеси при комнатной температуре полностью ионизированы, зависимость  $\rho(N_{пр})$  носит линейный характер (пунктир a на рис. 2.26), отклонение



от линейности является следствием уменьшения подвижности носителей при увеличении содержания примесей в полупроводнике.

Наиболее совершенные монокристаллы выращивают самым распространенным методом получения полупроводниковых кристаллов – методом Чохральского. Суть его состоит в вытягивании монокристалла из расплава. Основные принципы метода пояснены на рис. 2.27. В расплав сверху опускается на держателе небольшой, ориентированный в необходимом направлении, монокристалл (затравка), которая выдерживается в расплаве до оплавления поверхности. Затем затравку, вращая, начинают медленно поднимать. Силы поверхностного натяжения заставляют некоторую часть жидкости следовать за затравкой. Оказавшись над поверхностью, жидкость кристаллизуется и становится затравкой для следующей порции жидкого полупроводника, на держателе растет массивный монокристалл диаметром до 100 мм (иногда от 300 до 500 мм), длина до 1500 мм. Для защиты растущего кристалла от загрязнений, выращивание производится в вакууме или в атмосфере нейтрального газа. Движение держателя вверх, а также вращение держателя и тигля для выравнивания температурных градиентов, производятся с помощью магнитов снаружи установки. Чтобы получить монокристаллы постоянного диаметра по всей длине, температура расплава должна поддерживаться постоянной до десятых долей градуса, близкой к температуре плавления.

Процесс вытягивания монокристаллов, сопровождается их одновременным легированием, как равномерным, так и неравномерным по длине кристалла. Например, исходный расплав содержит донорную примесь (As, Sb) и вначале кристалл будет n-типа. По мере вытягивания добавляется акцепторная примесь (Jn, Ga), произойдет сначала компенсация (растет собственно полупроводник), а затем из расплава будет вытягиваться полупроводник p-типа. Последовательность операций выращивания:

а). Подготовка исходных материалов. Сырьем является не только поликристаллический полупроводник, но и примесь легирующая, остатки материала предыдущей операции, отходы монокристаллов (до 50 %, т.к. использование монокристаллов – 5...7 %).

б). Загрузка материала в тигель, вакуумирование и плавление. После этого, мощность нагревателя уменьшается так, чтобы температура расплава оставалась постоянной, близкой к температуре плавления.

в). Затравливание – меняет тепловые условия системы. Дело в том, что при кристаллизации выделяется теплота, затраченная на расплавление (скрытая теплота кристаллизации). Затравка выполняет две функции: является центром ориентированной кристаллизации и через нее осуществляется отвод скрытой теплоты.

г). Выращивание шейки. При “тепловом ударе” в ней возникают напряжения и происходит образование дефектов, которые неизбежно передались бы выращиваемому кристаллу. Чтобы избавиться от них – сначала поднимают затравку с высокой скоростью и тянут из расплава шейку ( $d=4...5$  мм, скорость  $v=8...10$  мм/мин), используя закономерность  $vd=const$ .

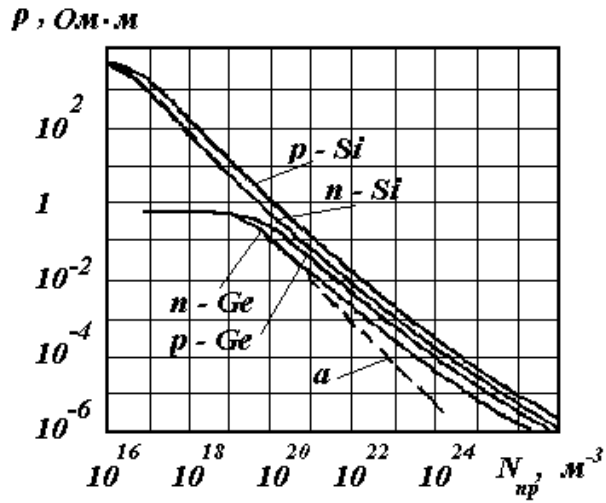


Рис. 2.26. Зависимость удельного сопротивления кремния и германия от концентрации примеси при 20 °С

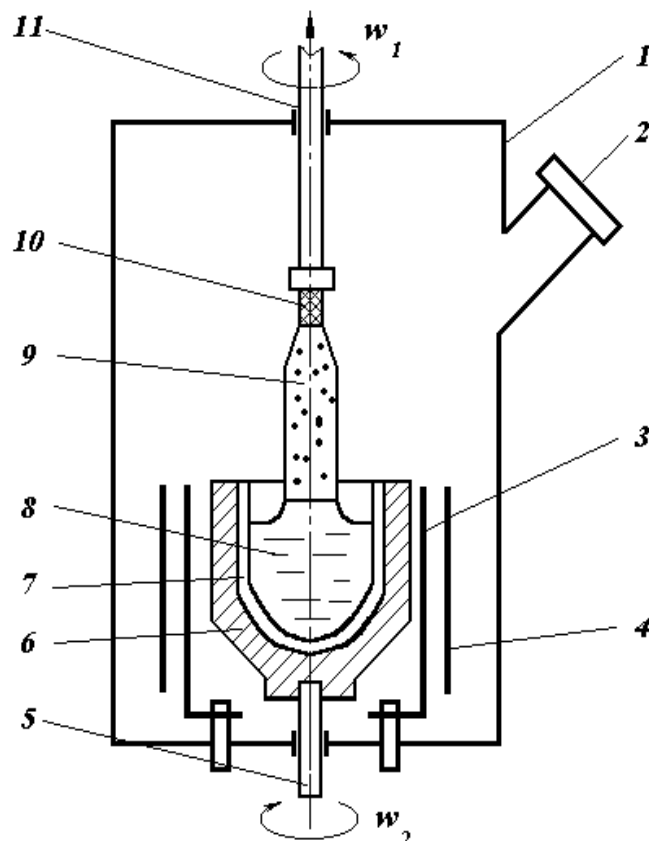


Рис. 2.27. Схема вытягивания монокристаллов: 1—рабочая камера; 2—смотровое окно; 3—нагреватель электрического сопротивления; 4—тепловые экраны; 5—шток для вращения тигля; 6—графитовый тигель; 7—кварцевый вкладыш; 8—расплав; 9—растущий монокристалл; 10—затравка; 11—шток для крепления затравки

д). Разрачивание и “выход на диаметр” – увеличение диаметра до заданного, за счет снижения скорости подъема затравки.

е). Выращивание цилиндрической части в автоматическом режиме со скоростью 1,5...3 мм/мин. Поскольку уровень расплава в тигле непрерывно понижается, меняются и тепловые условия в зоне роста, это принципиальный недостаток метода. Для его устранения используются все аппаратурные средства: регулирование температуры, скорости вытягивания, подъем и опускание, вращение тигля, держателя затравки и нагревателя. Управление комбинацией этих воздействий и поиск оптимального режима выполняется с помощью ЭВМ.

ж). Оттяжка на конус и отрыв кристалла. Общий вид кристалла, выращенного по методу Чохральского (см. рис. 2.28). Несмотря на сложную систему управления, диаметр слитка имеет отклонения, вследствие несовершенства датчиков и инерционности систем регулирования. Примеры маркировки монокристаллов по ГОСТ 16153-80: ГЭС 10 (германиевый электронный монокристалл, легированный сурьмой,  $\rho=10$  Ом·см); ГДГ 15 (германиевый дырочный, легированный галлием,  $\rho=15$  Ом·см).

Подобно кремнию, Ge характеризуется твердостью и хрупкостью, тоже кристаллизуется в структуре алмаза, химически устойчив при комнатной температуре. При нагревании свыше  $650^{\circ}\text{C}$  – окисляется,  $\text{GeO}_2$ . Двуокись Ge растворяется в воде, имеет нестабильные свойства и не может служить надежной защитой материала при проведении процессов планарной технологии (фотолитографии, локальной диффузии). Германий обладает относительно низкой температурой плавления и ничтожно малым давлением насыщенного пара при этой температуре (т.е. практически не испаряется). Отмеченные обстоятельства упрощают технику кристаллизационной очистки и выращивания монокристаллов. Расплавленный Ge не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом (тигли, лодочки для металлургических процессов), в его производстве широко применяются методы зонной очистки в графитовых лодочках. Германий оказался непригодным для массового производства ИС (“не вписался” в микроэлектронику). Дискретные же германиевые диоды и транзисторы, мощные тиристоры имеют преимущества: они отличаются высокими быстродействием и подвижностью носителей.

Из Ge были получены монокристаллы с концентрацией примеси  $10^{10} \dots 10^{11} \text{ см}^{-3}$  – предел чистоты материала, полученного человеком (относительное содержание примесей  $10^{-12}$ ). Такой материал является незаменимым в изготовлении детекторов ядерных излучений. Важным потребителем монокристаллов Ge стала ИК-оптика: линзовые оптические системы – обязательная часть конструкций сканирующих ИК-устройств. Хотя в производстве фотоприемников преобладает Si, а наиболее перспективным является КРТ, иногда, для диапазона волн 0,8...1,8 мкм например, преимущества имеют фотоприемники на Ge, легированном различными примесями (Ga, Cu, Ni, Au). Таким образом, производство германия не сокращается. Рабочий диапазон

температур  $-60\dots+70^{\circ}\text{C}$ , а диапазон устойчивой работы приборов еще уже и это является одним из основных недостатков данного материала.

**Кремний.** Если производство Ge составляет десятки тонн, то производство Si – тысячи тонн в год. По распространенности в земной коре (29,5 % по массе) – второе место после кислорода. Наиболее распространенное соединение –  $\text{SiO}_2$ . Производство монокристаллического Si начинается с восстановительной плавки сырья ( $\text{SiO}_2$ ) в электропечах при температуре  $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ . Как и при выплавке чугуна, восстановителем является кокс, плавка производится в электропечах:  $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Si} + \text{CO}_2$ . Как и техническое железо, продукт содержит порядка 1% примесей, не годится для изготовления полупроводниковых приборов и служит лишь исходным реагентом для дополнительной очистки. Она заканчивается также получением элементарного Si, но уже полупроводниковой чистоты, соответственно возрастает и цена в сотни раз и, несмотря на дешевизну сырья, оказывается на уровне стоимости Be, V. Дополнительная очистка включает в себя следующие этапы (по аналогии с отработанной технологией производства Ge): 1) превращение технического Si в легколетучее соединение для очистки, 2) очистка (экстракция, адсорбция, ректификация), 3) восстановление соединения водородом, 4) окончательная кристаллизационная очистка и выращивание монокристаллов.

Наибольшее распространение получил метод водородного восстановления трихлорсилана (ТХС)  $\text{SiHCl}_3$  – жидкий продукт с температурой кипения  $32^{\circ}\text{C}$ . Последний получают обработкой измельченного технического Si сухим хлористым водородом при температуре  $200\dots 300^{\circ}\text{C}$ :  $\text{Si} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ . Процесс водородного восстановления осуществляется по схеме (рис. 2.29). Пары очищенного хлорсилана потоком водорода доставляют от испарителя в камеру восстановления, в которой на токопроводах расположены тонкие стержни – затравки из чистого Si. Стержни нагреваются до температуры  $1200\dots 1300^{\circ}\text{C}$ . Осаждение на затравках позволяет получить чистые поликристаллические стержни нужного диаметра.

Кроме ТХС, в качестве исходного сырья, для очистки может быть тетрахлорсилан ( $\text{SiCl}_4$ ) и моносилан  $\text{SiH}_4$  (газ, разлагающийся при  $1000^{\circ}\text{C}$  – пиролиз). Свойства кремния настолько существенно зависят от способа получения, что особенности технологии данного кристалла отражаются в наименовании марки согласно ГОСТ 19658-81: БКЭ (бестигельный кремний электронный), КДБ (кремний по Чохральскому, дырочный легированный бором), КМЭ (кремний моносилановый электронный).

После очистки слитки кремния имеют поликристаллическую структуру, кристаллизационные методы позволяют превратить его в монокристаллический с определенными электрофизическими свойствами. 75% всего производства ведется по методу Чохральского, который обеспечивает кристаллу качества, необходимые для изготовления БИС и СБИС. Современная установка, для выращивания по Чохральскому, представляет собой высокий (5м) агрегат, включающий прецизионную кинематическую систему, систему вакуумирования и газораспределения, устройств контроля и управления. Процесс выращивания

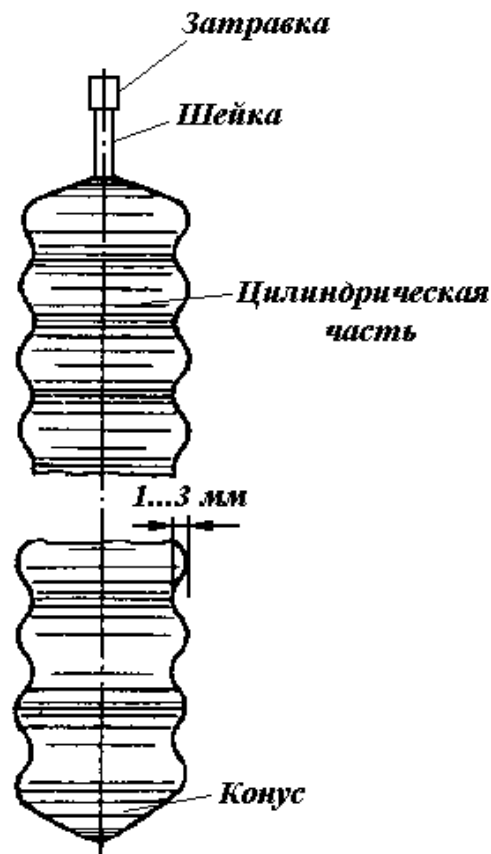


Рис. 2.28. Кристалл, выращенный по методу Чохральского

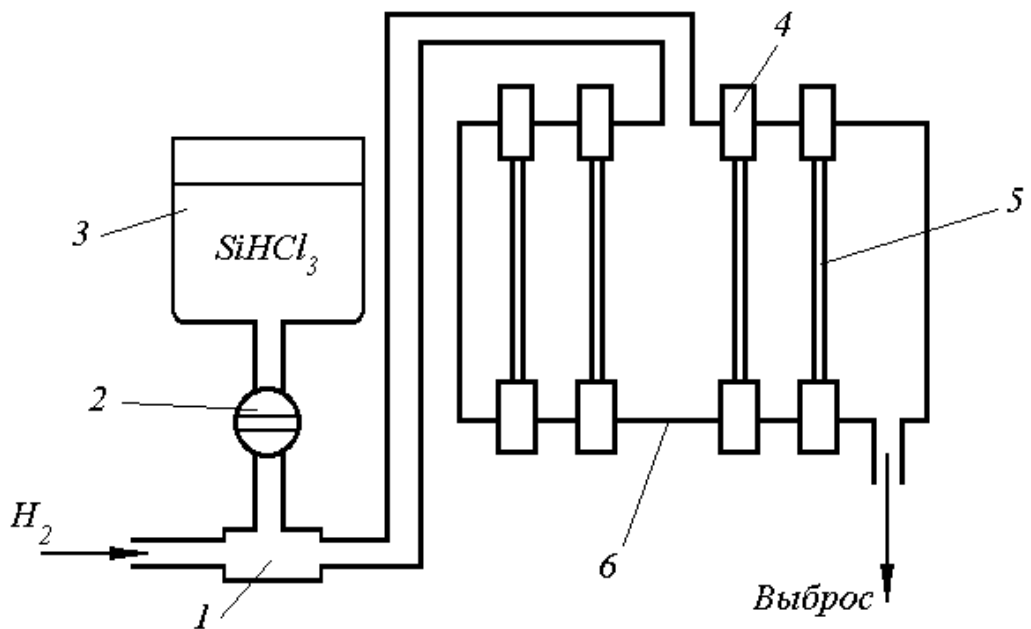


Рис. 2.29. Схема процесса получения поликристаллического кремния водородным восстановлением хлорсилана: 1-испаритель-смеситель; 2-дозатор; 3- емкость с чистым хлорсиланом; 4- водоохлаждаемые токопроводы; 5- кремниевые стержни-затравки; 6- камера восстановления

больших кристаллов продолжается сутки и более. После загрузки тигля и герметизации рабочей камеры, весь технологический цикл находится под непрерывным контролем автоматических компьютеризированных систем, начинающих действовать после нажатия кнопки включения на пульте управления. Системы контролируют процессы вакуумирования, расплавления, загрузки, все стадии выращивания монокристалла, охлаждения и извлечения его из шлюзовой камеры. Аппаратчик видит на панели все параметры процесса и, в случае отклонения, немедленно поступает сигнал, позволяющий аппаратчику изменять параметры процесса в соответствии с рекомендациями компьютера, переходить на ручное управление и начинать его заново. На мониторе пульта формируется цветное изображение теплового узла ростовой установки, ТВ-системы позволяют наблюдать за ростом кристалла, своевременно обнаружить дефекты, и, если требуется, сплавить выращенную часть и повторить процесс. Сигнал об изменении диаметра растущего кристалла поступает в САУ установки от системы автоматического регулирования диаметра (САРД) – см. рис.2.30. Изменение высоты и формы мениска столбика расплава (см.рис.2.31), определяют изменение диаметра растущего кристалла, поэтому большинство САРД работают по оптическому принципу. Первый вариант основан на изменении направления излучения от мениска столбика расплава (см.рис.2.31). При изменении диаметра кристалла, луч света от мениска отклоняется, что фиксируется чувствительным фотоэлектрическим датчиком (рис.2.30, б). В другом варианте оптическая САРД с помощью однострочечного твердотельного преобразователя формирует видеосигнал, характеризующий интенсивность излучения по линии, проходящей по поверхности расплава через центр столбика. В области окружающего столбик мениска яркость излучения будет больше. Расстояние между пиками кривой видеосигнала (рис.2.30, в), после соответствующей обработки, служит основой для выдачи сигнала об отклонении диаметра кристалла от заданного. Для выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений, содержащих в своем составе летучие компоненты, кристаллизуемый расплав находится под слоем легкоплавкого флюса (рис.2.30, а), который закрывает мениск. В этих случаях применяют САРД, работающую по массовому принципу, при этом, растущий кристалл непрерывно взвешивается с помощью чувствительных тензодатчиков, соединенных с затравкодержателем (рис. 2.30, а). В других вариантах взвешивают тигель с остатками расплава. САРД обеспечивает стабилизацию диаметра монокристалла длиной до 2000 мм с точностью  $\pm 1,0 \dots 1,5$  мм.

В большинстве операций полупроводникового производства используется большое количество водорода (газ – восстановитель, газ – носитель, газ – защитная среда и т.д.), который предварительно очищается простым методом – диффузией через тонкую нагретую мембрану из палладия. Только ионы водорода обладают этой способностью, что обеспечивает идеальную очистку от любых примесей, в том числе и типичной – воды. Именно по содержанию воды судят о качестве очистки, точка росы должна быть не хуже –  $100 \dots 120^{\circ}\text{C}$ , что соответствует содержанию влаги  $\sim 1 \text{ мг/м}^3$ . Возможное насыщение

полупроводника водородом не отражается на характеристиках материала, поскольку примесь эта электрически нейтральна. Кремний обладает сравнительно высокой температурой плавления ( $1414^{\circ}\text{C}$ ), уже при температуре свыше  $900^{\circ}\text{C}$ , он на воздухе начинает активно окисляться, легко реагирует с галогенами, а при  $1200^{\circ}\text{C}$  непосредственно соединяется с азотом ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), хорошо растворим в металлах (Al, Ga, Sn, Ag и др.), с рядом металлов (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg и др.) образует соединения – силициды. Силициды тугоплавких и платиновых металлов ( $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{PtSi}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Si}$  и др.) обладают уникальными свойствами, оптимальным их сочетанием: невысокое сопротивление  $\rho=(1,5\dots 5)\cdot 10^{-7}$  Ом·м, совместимость как с металлами, так и с кремнием, высокая химическая и термическая стойкость, технологичность. Их получают различными методами (отжиг предварительно нанесенной металлической пленки, совместное нанесение металла и Si электронно–лучевым испарением или ионным распылением, химическое осаждение из газовой фазы и др.). Силициды широко используются для изготовления омических контактов, затворов МДП (МОП) транзисторов, коммутационных дорожек шириной меньше 1 мкм. Именно силициды наиболее перспективный материал для СБИС нового поколения. В результате реакции Si с углеродом образуется карбид SiC, последний, как и нитрид  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – устойчивое химическое соединение. Поэтому возникают большие трудности с подбором материалов для тиглей и нагревателей; для процесса вытягивания монокристалла характерно создание атмосферы инертного газа в камере или вакуума. Главный недостаток метода – загрязнение кристаллов, источником которого служит размягченный кварцевый тигель:  $\text{SiO}_{2(\text{ТВ})} + \text{Si}_{(\text{ж})} \rightarrow 2\text{SiO}_{(\text{газ})}$ . Растворение кварца вызывает не только насыщение расплава кислородом ( $10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), но и загрязнение примесями кварцевого стекла. В качестве легирующих примесей чаще используется фосфор (кристалл КЭФ) и бор (КДБ), величина  $\rho$  порядка 2,5 Ом·м. Для получения высокоомных монокристаллов Si ( $\rho$  до 200 Ом·м) применяют бестигельную зонную плавку (БЗП). Заготовкой служит поликристалл моносиланового кремния. Метод основан на плавлении небольшой зоны цилиндрической заготовки с помощью ВЧ-индуктора. За счет вихревых токов в Si нижний конец заготовки расплавляется и образуется капля (рис. 2.32). Благодаря малой плотности и высокому поверхностному натяжению, капля удерживается на слитке, к ней снизу подводится затравка и далее – как в методе Чохральского (вытягивается шейка, а затем и цилиндрическая часть). Ни тигля, ни графитового нагревателя нет. Содержание примесей не увеличивается, а даже уменьшается в результате частичного испарения (процесс в вакууме) из зоны нагрева, особенно резко уменьшается содержание кислорода (на 2 порядка по сравнению с тигельным способом). В течение всего процесса БЗП, верхняя и нижняя части кристалла вращаются в разные стороны со скоростью около 30 об/мин. БЗП-кремний применяется в случаях, когда требуется высокое сопротивление  $\rho$  (близкое к собственному) и большое время жизни носителей (миллисекунды). Кремний применяется также в производстве эпитаксиальных пленок, в поликристаллическом и в аморфном состояниях (см. раздел 2.4).

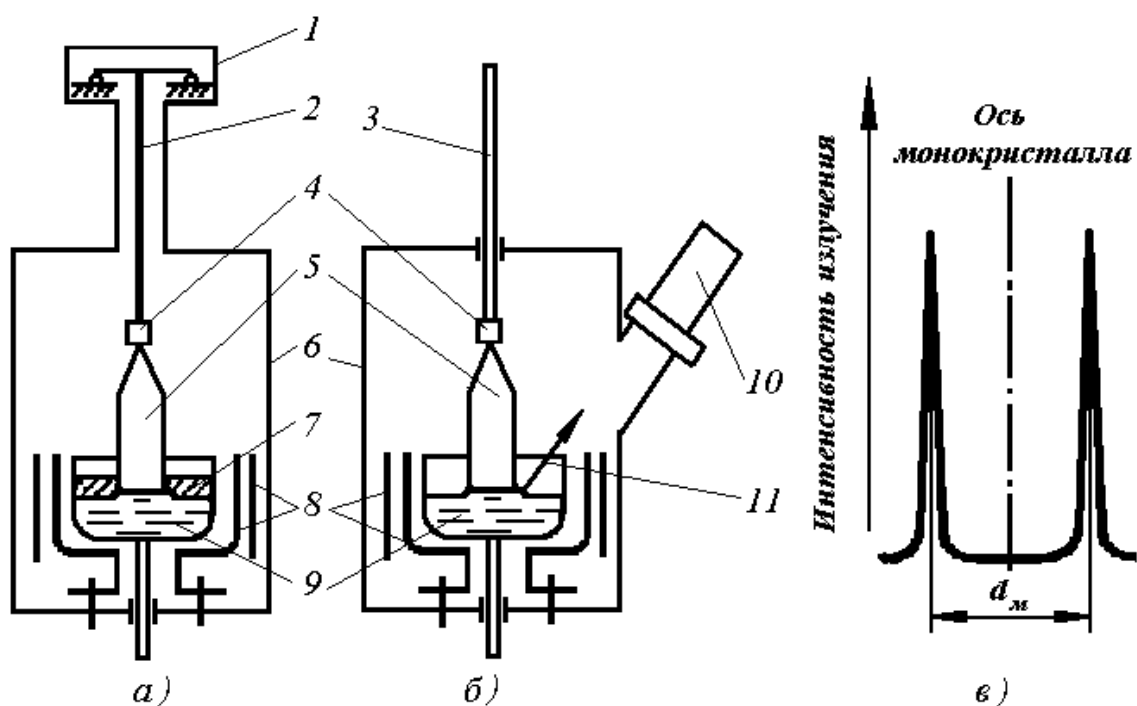


Рис. 2.30. Схема САРД монокристалла  
 1–массоизмерительная головка с динамометрическим датчиком;  
 2–гибкая подвеска; 3–шток; 4–затравко-держатель; 5–растущий монокристалл; 6–рабочая камера установки; 7–флюс; 8–тепловой узел; 9–тигель с расплавом; 10–оптическая головка с фотоэлектрическим датчиком; 11–направление луча света от мениска столбика расплава

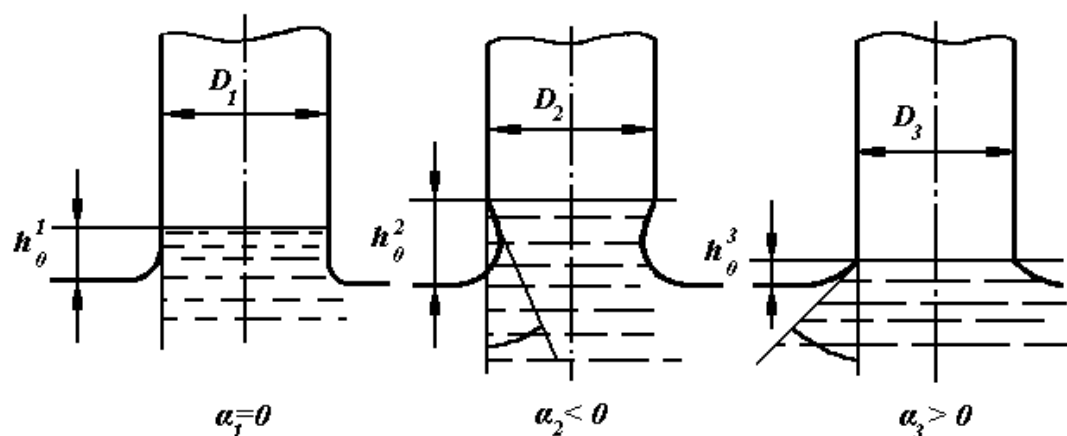


Рис. 2.31. Влияние различных факторов на высоту столбика расплава под кристаллом  $h_0$ , форму мениска расплава, угол его с осью монокристалла  $\alpha$  и диаметр монокристалла  $D$



Основные физические свойства Si – см. табл.2.1. Благодаря более широкой зоне ΔЭ, край собственного поглощения  $\lambda_{кр}=1,1$  мкм – ближе к видимой области спектра, чем у Ge ( $\lambda_{кр}=1,8$  мкм), а собственное сопротивление  $\rho_i$  на 3...4 порядка выше, однако степень очистки для этого должна составлять  $10^{10}$  см<sup>-3</sup>, что для Si не достигнуто. Поведение примесей в Si подчиняется в основном тем же закономерностям, что и в Ge, однако структура Si более рыхлая, открытая, плотность в 2 с лишним раза меньше, а температура плавления в 1,5 раза выше. Это очень важно для процессов легирования материалов методами диффузии, поскольку интенсивность диффузии экспоненциально зависит от температуры, а большинство примесей имеет максимум растворимости при температурах 1200...1300<sup>0</sup>С. Энергетические уровни примесей в запрещенной зоне Si – рис. 2.33. Атомы элементов III и V групп являются соответственно акцепторами (B, Al, Ga) и донорами (P, As, Sb), создают мелкие уровни в запрещенной зоне. Однако диэлектрическая проницаемость Si меньше и ΔЭ<sub>пр</sub> существенно больше (около 0,05 эВ), чем у Ge (0,01 эВ), но тем не менее комнатная температура соответствует области истощения примесей. В планарной технологии методом легирования полупроводниковых пластин и создания p–n-переходов является диффузия. Коэффициенты диффузии различных примесей в Si приведены на рис. 2.34. Как видно из рисунка, все мелкие доноры (кроме P) диффундируют значительно медленнее мелких акцепторных. Из рисунков 2.33 и 2.34 видно, что предпочтительнее выбрать акцептором B, а донором – P, что и реализуется, чаще всего, в производстве.

Поверхность полупроводника нуждается в защите от внешних воздействий. Поверхностные явления оказывают на характеристики приборов более сильное влияние, чем физические свойства объема полупроводника. В кремниевых приборах, в качестве пассивирующего покрытия, наиболее широко используются пленки SiO<sub>2</sub>. Они создаются, чаще всего, методом термического окисления поверхности Si, при температуре 1100...1300<sup>0</sup>С в атмосфере чистого кислорода (пленка со свойствами плавленого кварца) толщиной 0,2...1,2 мкм (тоньше не защищает, толще – растрескивается). Проще окисление в парах воды, но структура пленки хуже. Для снятия пленки в окнах при планарной технологии применяется водный раствор плавиковой кислоты HF. Маскирующие свойства пленки SiO<sub>2</sub> различны для разных акцепторов. Пленка SiO<sub>2</sub> эффективно маскирует Si от проникновения доноров, но из мелких акцепторов только бор маскируется окисной пленкой. Ga диффундирует в окисле в 400 раз быстрее, чем в Si, еще быстрее диффундирует сквозь SiO<sub>2</sub> алюминий.

Лучшими защитными и диэлектрическими свойствами обладают пленки нитрида Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Даже очень тонкие слои (0,1 мкм) при температуре ~1200<sup>0</sup>С непроницаемы для большинства донорных и акцепторных примесей. Поэтому, если коммутационные шины выполняются из Al, поверх окисной пленки наносится нитропленка химическим осаждением из газовой фазы при температуре ~900<sup>0</sup>С:  $3SiH_4+4NH_3 \rightarrow Si_3N_4+12H_2$ . Метод получения нитрида путем непосредственной реакции N с Si, в отличие от термического окисления не получил практического

применения из-за низкой скорости реакции нитрирования и высоких рабочих температур.

Кремний является базовым материалом при изготовлении планарных транзисторов и ИМС. Производство ИС приобрело громадные масштабы (десятки млрд. шт. в год) и увеличивается ежегодно на 30%. Значительную долю составляют и дискретные кремниевые приборы (выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, транзисторы, приборы с зарядовой связью). Рабочие частоты транзисторов достигают 10 ГГц, выпрямители напряжением до 1500 В и ток до 1500 А. Из кремния изготавливают большинство стабилизаторов и тиристоров. Широкое применение в технике получили фотодиоды со спектром 0,3...1,1 мкм, хорошо согласующимся со спектром излучения полупроводниковых источников света. Кремниевые фотопреобразователи (солнечные батареи) имеют КПД 10...20%. Как и Ge, Si используется для детекторов излучений, датчиков Холла, тензодатчиков, но верхний предел температуры их использования выше – до 200<sup>0</sup>С.

### 2.3. Полупроводниковые соединения

Соединения A<sup>IV</sup>B<sup>IV</sup>. Единственным бинарным соединением, образованным полупроводниковыми элементами IV группы (таблица 1.1), является карбид SiC, в природе практически не встречающийся. Технический карбид SiC изготавливается в электропечах при восстановлении кварцевого песка углеродом:  $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ . До температуры 2000<sup>0</sup>С образуется кубическая  $\beta$ -модификация, при более высокой температуре – гексагональные  $\alpha$ -модификации, при 2700<sup>0</sup>С – возгонка. Кристаллы полупроводниковой чистоты получают возгонкой в печах с графитовыми нагревателями в атмосфере Ar (температура кристаллизации 2400–2600<sup>0</sup>С). Известно более 100 типов  $\alpha$ -SiC, различающихся различной ориентацией слоев одноименных атомов. Как видно из таблицы 2.2, у различных политипов различная величина ширины зоны  $\Delta E$  и подвижности, что позволяет рассматривать SiC как группу полупроводниковых материалов одинакового химсостава. Управление политипизмом SiC – сложнейшая технологическая задача, наиболее легко воспроизводится политип 6H (табл.2.2). Воспроизведение других политипов зависит от многих факторов (температуры, скорости роста, состава среды, типа легирующих примесей и др.). В противоположность электрическим, физико-химико-механические свойства слабо зависят от политипа, твердость его по минераловедческой шкале 9,5 (у алмаза наивысшая – 10), т.е. это абразивный материал. Карбид SiC не окисляется до температуры 1400<sup>0</sup>С, это же температура собственной электропроводности карбида (выше отмечалось, что такая температура является ограничительной для нормальной работы приборов из данного материала).

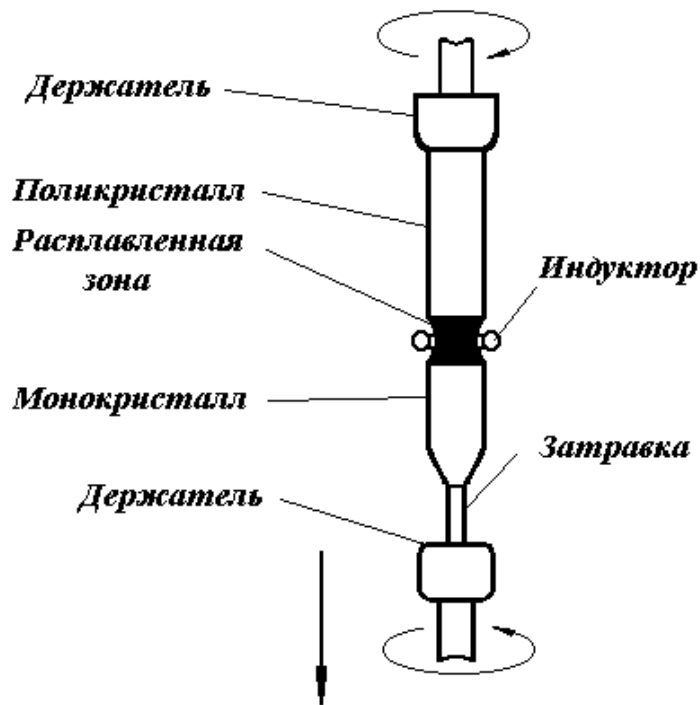


Рис. 2.32. Схема безтигельной зонной плавки

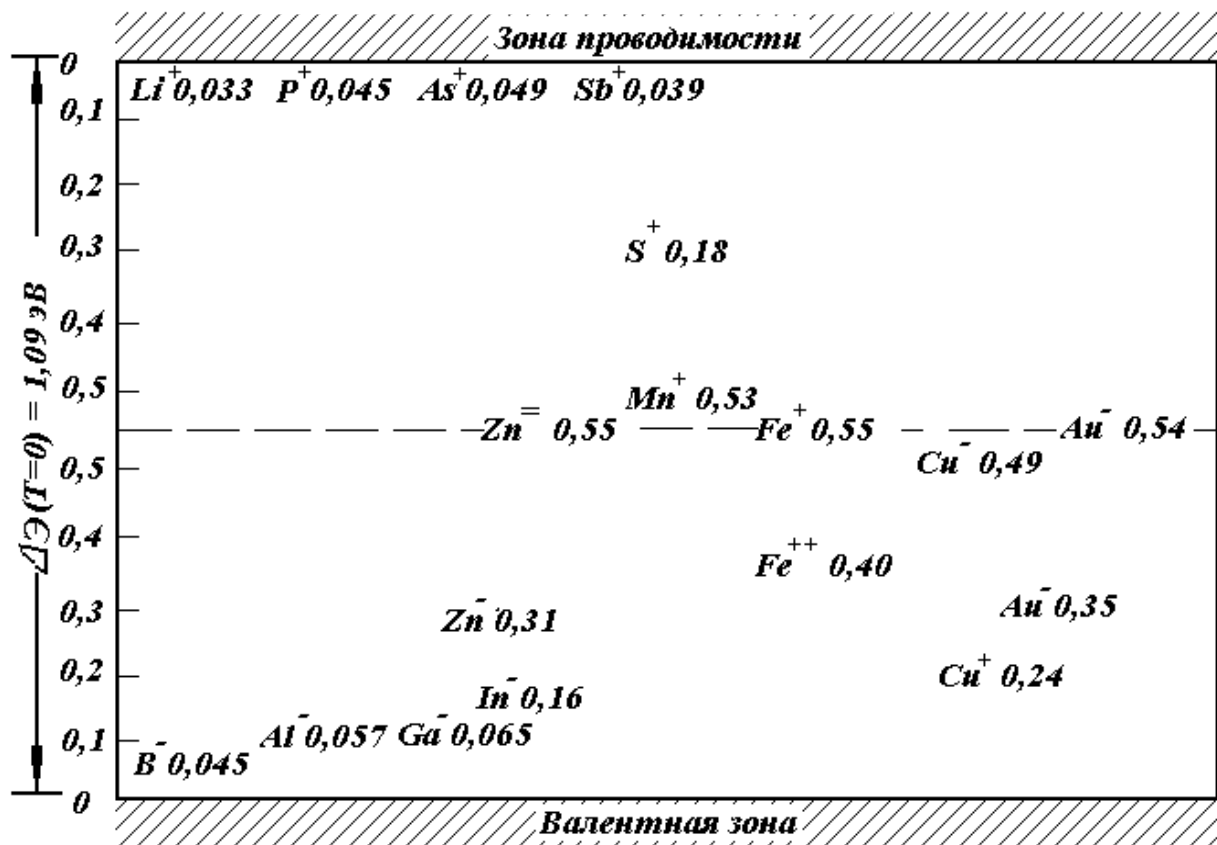


Рис. 2.33. Энергетические уровни акцепторов в запрещенной зоне кремния

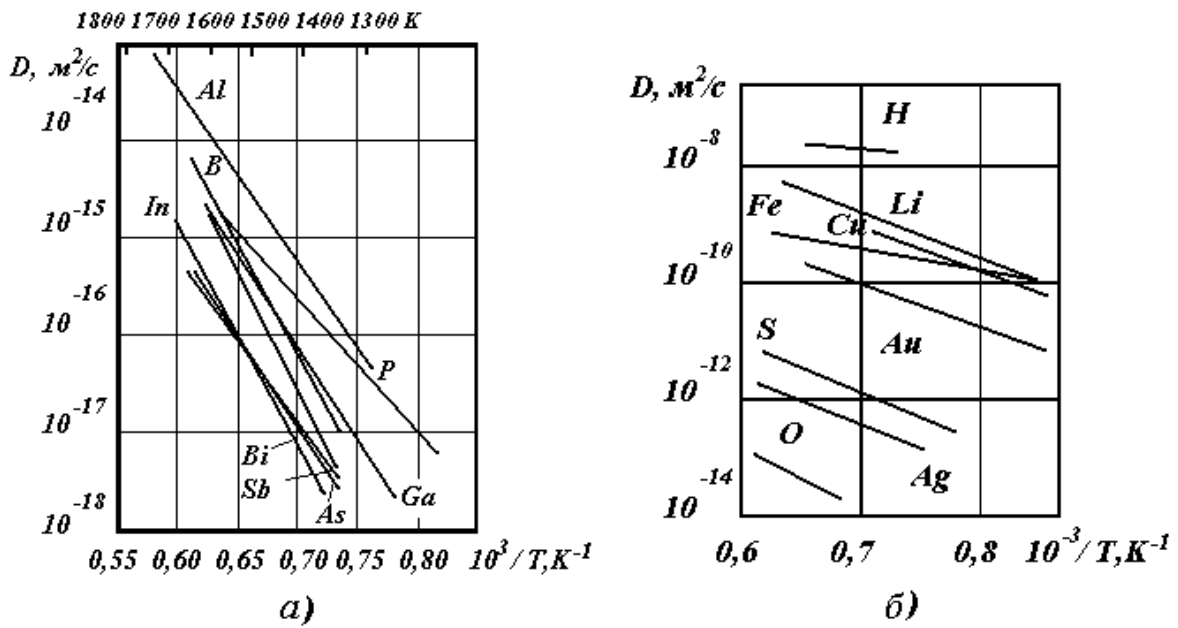


Рис. 2.34. Температурные зависимости коэффициентов диффузии различных примесей в кремнии:  
 а) медленно диффундирующие смеси; б) быстро диффундирующие примеси

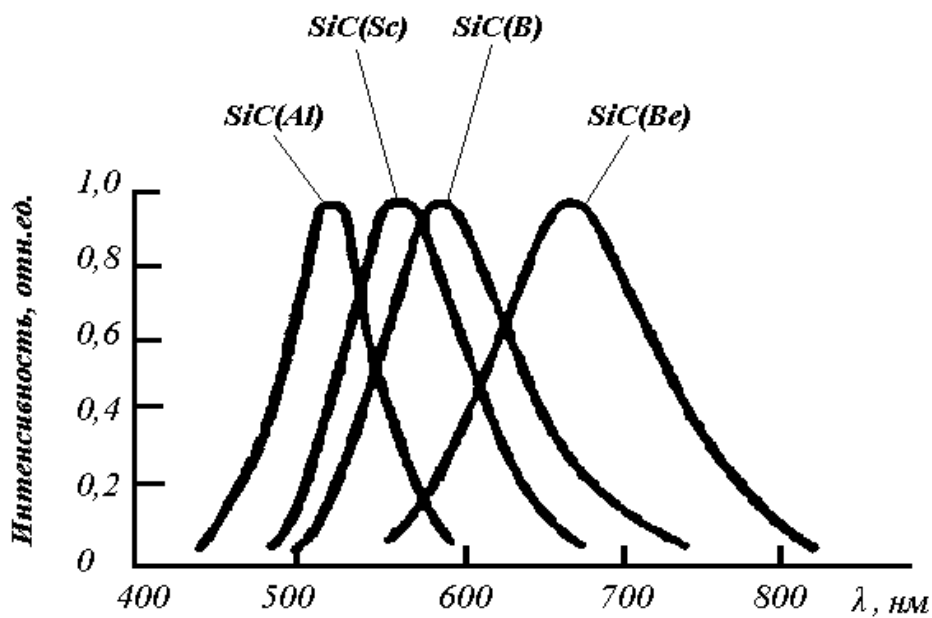


Рис. 2.35. Спектры электролюминесценции карбида кремния политипа 6H, легированного различными примесями

Таблица 2.2

Электрофизические свойства основных политипов карбида кремния ( $T=300\text{ K}$ )

Модификация	$\beta$ -SiC		$\alpha$ -SiC		
	3C	15R	6H	4H	2H
Период решетки $\times 10$ , нм	4,359	3,073(a) 37,3(c)	3,081 15,12	3,076 10,05	– –
Ширина запрещенной зоны, эВ	2,39	2,986	3,023	3,265	3,333
Подвижность электронов, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,1	0,05	0,033	0,07	–
Подвижность дырок, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

Соединение SiC не взаимодействует с кислотами, растворяется (травится) в нагретых расплавах щелочей. Электропроводность и окраска кристаллов SiC – примесная, чистый карбид Si – бесцветен. Как и для Si, Ge, примеси элементов V группы (N, P, As, Sb, Bi), а также Fe – доноры дают зеленую окраску и n–тип проводимости, элементы III группы (B, Al, Ga, In) и II группы (Ca, Mg) – голубую и фиолетовую и p–тип электропроводности. Светодиоды с p–n-переходами формируются в процессе диффузии примесей (температура диффузии до  $2000^{\circ}\text{C}$ ) или осаждением эпитаксиальных слоев из газовой фазы. Диффузия производится в замкнутых рабочих камерах при равновесном давлении пара SiC, т.к. иначе нарушается стехиометрия SiC: избыток Si приводит к n–проводимости, избыток C – к p–проводимости. Изменяя политип и примесной состав, можно получить люминесценцию с любым цветом излучения. На рис. 2.35 показано влияние оптически активных примесей на спектр излучения для политипа 6H. Преимуществом SiC – светодиодов является стабильность характеристик, отсутствие деградации. Это позволяет использовать их в качестве эталонов и опорных источников света в измерительных устройствах. Недостаток – низкая эффективность преобразования электрической энергии в световую. Карбид SiC применяется для изготовления мощных выпрямительных диодов, высокотемпературных резисторов, СВЧ-диодов и других приборов, способных работать в агрессивных средах. На основе порошка SiC по керамической технологии изготавливают варисторы, высокотемпературные нагреватели, покрытия графитовых деталей в рабочих камерах обработки кремния. Такое покрытие выполняет двойную задачу: исключает загрязнение Si углеродом и повышает срок службы графитовых деталей при высокой температуре.

Соединения типа  $A^{III}B^V$ . После освоения Ge и Si в 50-е годы начался поиск новых полупроводниковых материалов и прежде всего среди соединений  $A^{III}B^V$ . Возможность таких соединений была предсказана нашим ученым Горюновой Н.А. на основании таблицы Менделеева (табл.1.1, 1.2). Эксперименты показали, что элементы III группы – Al, Ga, In – образуют с элементами V группы – P, As, Sb – достаточно стабильные соединения – фосфиды, арсениды, антимониды, кристаллизующиеся в решетке кубического типа – сфалерита (см. рис.1.12). Характерное для соединений  $A^{III}B^V$  распределение электронов показано на рис.1.9, в, связь ковалентно–ионная, присущая полупроводникам. Свойства

соединений  $A^{III}B^V$  – см. таблицу 2.3, из которой видна периодичность свойств соединений в зависимости от суммарного атомного номера, входящих в соединение элементов (табл.1.1, 1.2). По мере движения вниз по Периодической таблице, усиливается металлический характер связи, в частности, уменьшается ширина зоны  $\Delta E$ .

Соединения Al вследствие химической нестабильности самостоятельного значения не имеют и используются только в виде твердых растворов с другими бинарными соединениями  $A^{III}B^V$ . Диаграммы состояния систем  $A^{III}B^V$  имеют одноподобный эвтектический характер (рис 2.36). Эвтектика вырождена в сторону легкоплавкого элемента, точки плавления лежат выше температур плавления составляющих элементов. Почти все соединения разлагаются при нагревании:  $A^{III}B^V \rightarrow A^{III}_{(ж)} + 1/2 B_2^V_{(газ)}$ . Равновесное давление насыщенного пара молекул  $B_2^V$  растет с повышением температуры и в точке плавления достигает  $10^4 \dots 10^5$  Па (арсениды) и  $10^6 \dots 10^7$  Па (фосфины).

Сравнение таблиц 2.1 и 2.3 показывает, что подвижность электронов в GaAs почти в 7 раз превышает таковую в Si. А соединения In, особенно InSb, обладают рекордно высокой подвижностью электронов.

Таблица 2.3

Некоторые свойства полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$  ( $T=300$  К)

Соединение	Период решетки $\times 10^8$ , нм	Плотность, Мг/м <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Твердость по минералогической	Температурный коэф. линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ К <sup>-1</sup>	Ширина запрещенной зоны, эВ	Подвижность электронов, м <sup>2</sup> /(В·с)	Подвижность дырок, м <sup>2</sup> /(В·с)	Показатель преломления при	Низкочастотная диэлектрическая проницаемость
AlP	5,463	2,37	2000	5,5	4,2	2,45	0,008	0,003	3,00	9,8
GaP	5,451	4,07	1467	5,0	5,9	2,26	0,019	0,012	3,45	11,1
InP	5,869	4,78	1070	–	4,6	1,35	0,460	0,015	3,45	12,4
AlAs	5,661	3,60	1770	5,0	5,2	2,16	0,028	–	3,20	10,1
GaAs	5,653	5,32	1238	4,5	6,4	1,43	0,950	0,045	3,65	13,1
InAs	6,058	5,67	942	4,0	5,3	0,36	3,300	0,046	3,52	14,6
AlSb	6,136	4,28	1060	4,8	4,2	1,58	0,020	0,055	3,40	14,4
GaSb	6,096	5,65	710	4,5	6,2	0,72	0,400	0,140	3,80	15,7
InSb	6,479	5,78	525	3,8	4,9	0,18	7,800	0,075	4,00	17,7

Соединения  $A^{III}B^V$  характеризуются строгим стехиометрическим составом и примеси элементов II группы (Be, Mg, Zn, Cd) образуют твердые растворы замещения в узлах металлического компонента и являются акцепторами, соответственно элементы VI группы (S, Se, Te) – донорами.

Элементы IV группы проявляют донорные или акцепторные свойства (амфотерное поведение) в зависимости от замещаемого элемента (III или V групп). Примеси элементов переходной группы (Fe, Co, Ni, Cr и др.) являются глубокими, служат эффективными центрами рекомбинации (ловушки) и компенсаторами мелких примесей. Легирование GaAs железом или хромом используется для получения кристаллов с высоким  $\rho \sim 10^7$  Ом·м (полупроводниковых). Энергия ионизации мелких доноров в InSb, InAs, GaAs составляет тысячные доли эВ, что определяет высокую чувствительность приборов, изготовленных из этих материалов.

Особенностью диффузии в полупроводниках  $A^{III}B^V$  является зависимость процесса от давления паров летучего компонента группы  $B^V$ . Для получения воспроизводимых результатов, диффузию проводят в запаянной кварцевой ампуле, в которую, кроме легирующего компонента помещается навеска элемента  $B^V$  (P, As). Коэффициенты диффузии доноров в соединениях  $A^{III}B^V$  очень малы, требуется длительное время и высокая температура, при которой, на поверхности образуются соединения типа  $Ga_2S_3$ . На практике часто используется Zn (акцептор) в виде соединения  $ZnP_2$ , который диффундирует в GaAs через тонкий защитный слой  $SiO_2$  на поверхности пластины GaAs.

Ценным свойством полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  является высокая эффективность излучательной рекомбинации неравновесных носителей. Для генерации излучения в видимой области ширина зоны  $\Delta E$  полупроводника должна быть  $>1,7$  эВ (это GaP). Материалы с более узкой зоной  $\Delta E$  способны эффективно излучать в инфракрасной области (GaAs,  $\Delta E=1,43$  эВ). Излучение фотонов в GaAs происходит в результате прямой межзонной рекомбинации (прямозонные полупроводники, к числу которых относится также InP). Эффективная люминесценция в GaP возникает лишь при введении специальных примесей (Zn, O) – ловушек. На практике это обычно инжекционная люминесценция (прямосмещенный p–n-переход). Спектры излучения подобны спектрам на рис. 2.19. В случае невозможности создания p–n-перехода, для возбуждения люминесценции, используется эффект туннелирования электронов через область объемного заряда. Излучающие структуры часто изготавливают на основе эпитаксиальных слоев (см. раздел 2.4).

Технология получения полупроводниковых соединений усложняется наличием операции синтеза, в основе получения – прямой синтез. Неразлагающиеся антимониды – сплавлением (например:  $In+Sb \rightarrow InSb$ ), разлагающиеся – под слоем жидкого (покровного) флюса, над которым – атмосфера инертного газа (Ar) под давлением больше давления пара летучего компонента соединения в точке плавления. Температура плавления флюса должна быть меньше температуры плавления летучего компонента, он должен быть нейтральным к реагентам и соединению. На рис. 2.37 приведена схема установки для сплавления для арсенидов GaAs и InAs, в качестве флюса используется  $B_2O_3$  ( $t_{пл}=550^\circ C$ ). В тигель кладется As, сверху Ga, затем окись бора – в количестве, необходимом для образования слоя  $\sim 25$  мм. Камеру (автоклав) сначала

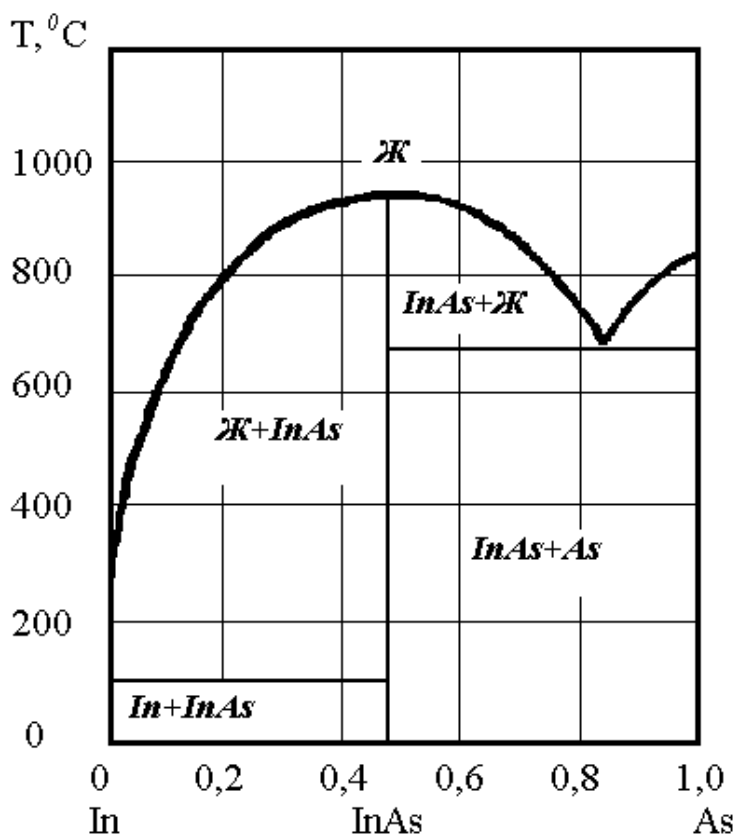


Рис. 2.36. Диаграмма состояния системы индий – мышьяк

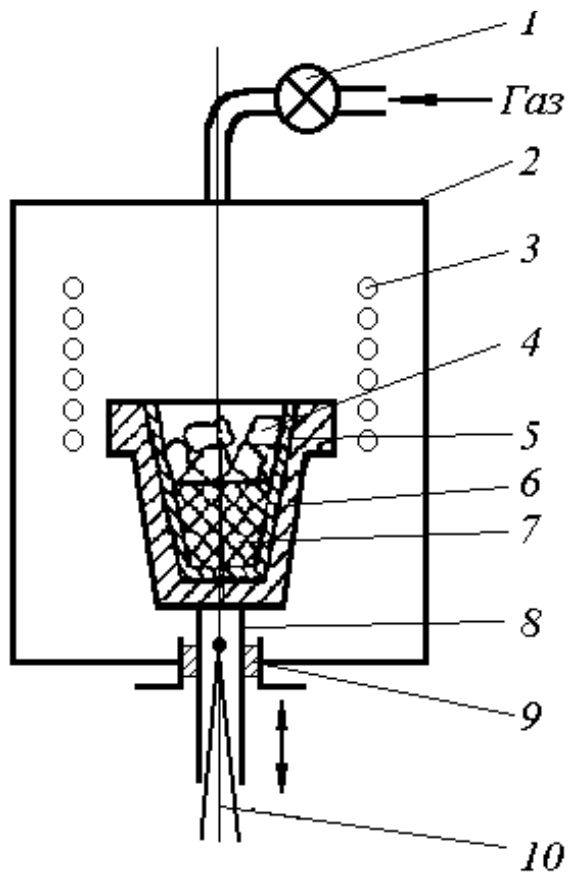


Рис. 2.37. Схема установки для синтеза арсенидов индия и галлия сплавлением исходных компонентов под слоем флюса:

1– вентиль; 2– камера высокого давления; 3– высокочастотный индуктор; 4– флюс – оксид бора; 5– кварцевый тигель; 6– графитовая подставка тигля; 7– смесь соединения (галлия или индия и мышьяка); 8– шток; 9– уплотнение; 10– термопара



вакуумируют, затем заполняют инертным газом  $\sim 6$  МПа. Механизм подъема тигля медленно вводит его внутрь индуктора, который должен обеспечить нагрев до температуры  $\sim 820^\circ\text{C}$ : сначала плавится Ga ( $30^\circ\text{C}$ ), затем флюс, затем As ( $t_{\text{пл}}=817^\circ\text{C}$ ), далее выдержка – завершение синтеза и гомогенизация расплава. И только после этого – кристаллизация. В технологии GaAs метод часто используется в варианте, совмещенном с выращиванием монокристалла методом Чохральского (рис.2.30,а). При этом повышается экономичность процесса и чистота материала. Однако, синтез фосфидов, а часто и арсенидов, проводят методом взаимодействия пара летучего компонента с расплавом нелетучего. В этом варианте синтеза расплав нелетучего компонента (In, Ga) нагревают до температуры плавления соединения и к нему подают пары летучего компонента под давлением равновесного состояния. Это требует проведения процесса в реакторах герметичной конструкции, тогда поддержание постоянства давления и его изменение обеспечиваются поддержанием постоянства и изменением температуры. В качестве примера, на рис.2.38, представлена схема установки для синтеза и выращивания монокристалла GaAs методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК). Современные установки позволяют вырастить монокристаллы GaAs массой несколько килограммов. После загрузки кварцевой ампулы ее подсоединяют к вакуум–насосу ( $\sim 10^{-4}$ Па) и при нагреве очищают материалы от окислов, после чего ампулу запаивают. Печной блок (рис.2.38,а) представляет собой совокупность резистивных печей, создающих по длине ампулы требуемое распределение температуры (рис.2.38,б). После выдержки, в течение которой образуется соединение, объем расплава в лодочке увеличивается, уровень его повышается и он смачивает затравку в торце лодочки. После затравливания включается механизм движения печного блока и происходит кристаллизация со скоростью 0,25...0,40 мм/мин. Если давление пара летучего компонента высокое (например, у фосфидов), процесс производится в реакторах, помещаемых в автоклавы, где создается соответствующее противодействие нейтральных газов, иначе реактор разрушается. Для регулирования возможных перепадов давлений, к реактору привариваются кварцевые сильфоны или диафрагмы. Рассмотренные способы очень дороги и малопродуктивны, не всегда обеспечивают требуемые характеристики. Поэтому, в последнее время большинство полупроводниковых приборов изготавливают на основе эпитаксиальных слоев. Многообразие свойств материалов типа  $A^{III}B^V$  обуславливает их широкое применение в приборах и устройствах различного назначения. Особый интерес к этой группе материалов вызван потребностями оптоэлектроники в быстродействующих источниках и приемниках излучения (инжекционные лазеры и светодиоды). Преимущества таких приборов: малые габариты, простота конструкции, возможность внутренней модуляции излучения, совместимость с элементами интегральных микросхем по рабочим параметрам и технологическим операциям. GaAs явился первым полупроводником, на котором был создан инжекционный лазер (осуществлена генерация когерентного излучения с помощью р–n-перехода). Экспериментальные исследования показали, что квантовый выход растет с увеличением длины волны. Поэтому в устройствах

оптоэлектроники используют в основном излучатели инфракрасного диапазона (GaAs и твердые растворы на его основе). На основе материалов  $A^{III}B^V$  созданы фотоприемники, перекрывающие широкий диапазон спектра излучения. GaAs является одним из лучших фоточувствительных материалов. Фотокатоды GaAs р-типа, активированные пленкой  $CsO_2$  для снижения работы выхода электронов, обладают квантовым выходом на несколько порядков выше, чем у традиционных фотокатодов. Прогресс в технологии GaAs последнего десятилетия открыл перспективы применения этого материала для создания полевых транзисторов и быстродействующих интегральных микросхем. Но освоение производства любого из соединений  $A^{III}B^V$  является технологической задачей высшей сложности.

Соединения  $A^{II}B^{VI}$  и другие халькогениды (соединения серы, селена, теллура). Почти все металлы образуют соединения с халькогенами, соответственно сульфиды, селениды, теллуриды, большинство из них – полупроводники, причем полупроводниковые свойства проявляются не обязательно в особо чистом состоянии. Многие из них находили промышленное применение задолго до введения термина “полупроводник”, еще в 1833 году обнаружил эти свойства у  $Ag_2S$  Фарадей. Несмотря на нестабильность свойств и невоспроизводимость контакта детекторных радиоприемников на  $PbS$  – кристаллах, полупроводниковые свойства сульфидов продолжали интенсивно изучаться и находили широкое применение: твердотельный преобразователь тепла в электричество на  $PbS$  (Иоффе, начало 40-х гг.),  $CdS$  – в фоторезисторах,  $ZnS$  – в люминофорах. Революция в электронике, связанная прежде всего с  $Si$ , не убавила интереса к предшественникам этого полупроводникового материала. Халькогениды существенно расширяют возможности полупроводниковой электроники, обладают ценными фото- и пьезоэлектрическими свойствами. Особенность этих материалов – большое влияние технологии на свойства (даже большее, чем в соединениях  $A^{III}B^V$ ), характер связи – ионно-ковалентный (см. рис.1.9,б). Поскольку при изготовлении соединений нельзя обойтись без высокотемпературных обработок, соотношение упругостей пара компонентов определяет свойства материала. В халькогенидах оба компонента могут быть летучими, например, и  $Zn$  и  $S$  (широко известно обеднение латуни цинком при нагреве). Вследствие разницы упругостей пары компонентов  $A$  и  $B$ , выдержка при повышенной температуре приводит к потере более легколетучего компонента, из-за испарения происходит как бы легирование вторым компонентом. Это не сопровождается разрушением кристалла, гомогенность не нарушается, т.е. дефекты точечные, а не объемные (типа вакансий халькогена). Удельное сопротивление при этом может измениться на несколько порядков, отсюда вытекает особенность халькогенидов: их сопротивление  $\rho$  можно изменять в широких пределах путем простой термообработки в парах одного из собственных компонентов.

По масштабам применения, из соединений халькогенидов выделяются сульфиды цинка и кадмия. Спектр излучения люминофора  $ZnS$  определяется типом активаторов люминесценции: медь способствует излучению в зеленой и голубой областях спектра, марганец – в желтой. Недостаток  $ZnS$ -люминофоров –

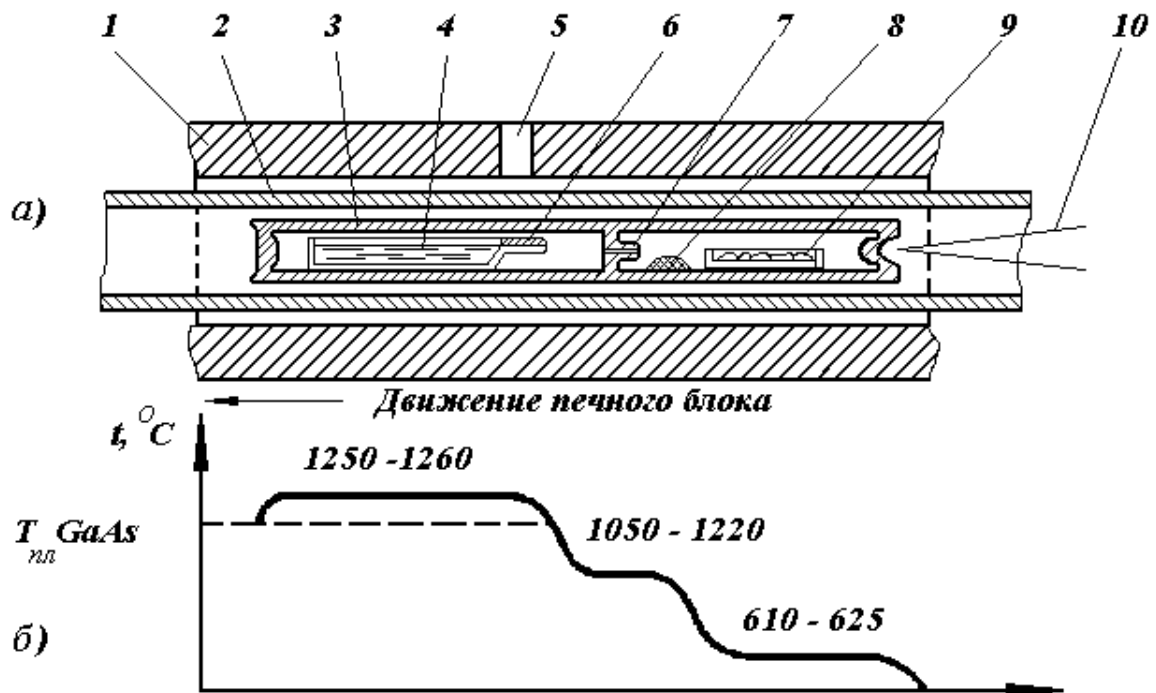


Рис. 2.38. Схема выращивания монокристалла GaAs  
 1—многосекционный печной блок; 2...4— кварцевые труба, реактор (ампула) и лодочка с расплавом галлия соответственно; 5—смотровое окно; 6—монокристаллическая затравка; 7— капиллярная трубка; 8— источник летучего Ga<sub>2</sub>O; 9—кварцевая лодочка с мышьяком; 10— термопара

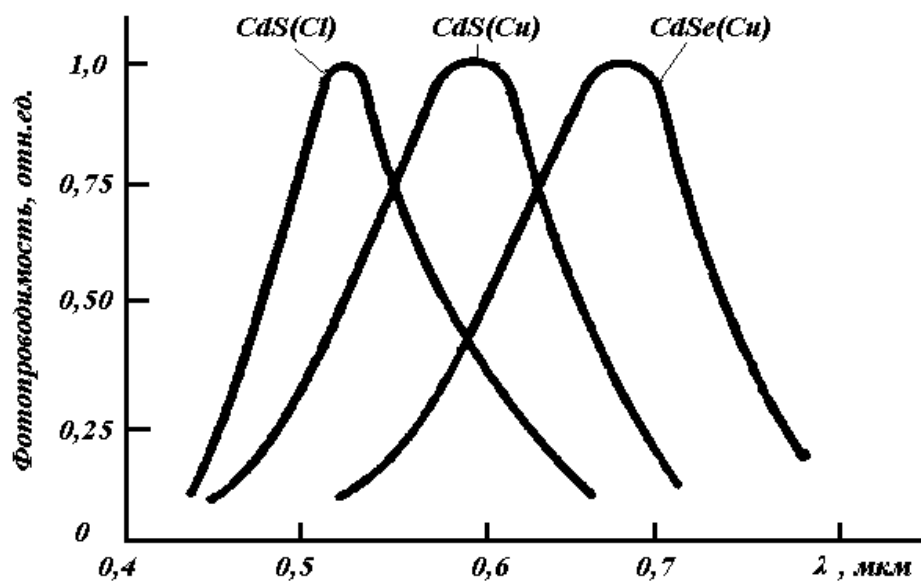


Рис. 2.39. Спектральные характеристики фоторезистивных материалов

временная деградация приборов (кинескопов, экранов), обусловленная усилением ионного характера химической связи, стимулирующего электролиз.

Сульфид кадмия широко используется для изготовления фоторезисторов, причем примеси играют существенную роль в механизме фотопроводимости соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Помимо CdS для изготовления фоторезисторов, чувствительных к видимому излучению, используют пленки CdSe, спектральная характеристика этих материалов – рис. 2.39.

Для ИК-фотоприемников, где необходимы узкозонные полупроводники, преимущества халькогенидов (PbS, PbSnTe, CdHgTe) особенно велики. По обнаружительной способности Cd Hg Te (КРТ) не имеет себе равных в диапазоне 8...14 мкм, который соответствует максимуму теплового излучения. Это лучший материал современных приборов ИК-техники (обнаружение стартов ракет, наведение на цель, преобразование теплового излучения в видимое, наблюдение и фотографирование местности днем и ночью, в условиях облачности и т.д.). За разработку теории этих материалов, группе наших ученых в 1984 году была присуждена Государственная премия страны. Технология производства этих материалов крайне сложна, КРТ является самым дорогим в современном производстве: для его гомогенизации твердотельной диффузией необходимы 50-суточные отжиги; плохо воспроизводятся параметры, материал взрывоопасен.

Высокая эффективность излучательной рекомбинации халькогенидов позволяет использовать монокристаллы этих соединений в качестве рабочего тела полупроводниковых лазеров, возбуждаемых электронным пучком. По сравнению с инжекционными лазерами, последние имеют преимущества: высокая мощность излучения; широкий выбор материалов, поскольку оказываются пригодными и униполярные полупроводники; простота осуществления 2-х координатного сканирования пучка, преобразуемого в кристалле в лазерный луч. Технология выращивания монокристаллов халькогенидов разработана мало и представляет в технологическом отношении трудную задачу, поскольку они имеют высокую температуру плавления и необходимо выдержать высокое давление в процессе синтеза. Выращивание в большинстве случаев осуществляется перекристаллизацией в запаянных кварцевых ампулах. Синтез порошка для люминофоров осуществляется по реакциям обменного разложения в водной среде. Так сульфид  $Zn(ZnS)$  осаждают из водного раствора сульфата  $ZnSO_4$  пропусканием через него сероводорода  $H_2S$  (для селеновых соединений  $H_2Se$ ).

#### **2.4. Типовые технологические процессы и операции, применяемые в производстве полупроводниковых микросхем**

Создание микросхем начинают с подготовки пластин, которые получают разрезанием монокристаллических слитков (булей), диаметром до 150 мм и толщиной 0,5 мм. После отрезки пластины шлифуют, полируют и производят химическое травление для удаления верхнего дефектного слоя. Инструмент в основном алмазный. Зеркальная поверхность имеет шероховатость 0,03...0,05 мкм, допустимое отклонение от плоскостности и параллельности поверхностей  $\leq 0,01$  мм по всему диаметру. Пластины характеризуются типом

электропроводности (n или p), удельным сопротивлением, а также ориентацией поверхности. Перед началом, а также неоднократно в течение цикла изготовления, производят очистку поверхности (промывка, растворение и т.п.). Особенно эффективна ультразвуковая очистка. Далее следуют этапы формирования на пластинах структуры микросхем (элементы и соединения), вводя соответствующие примеси или наращивая слои на поверхность. Проводники соединений, а в совмещенных схемах резисторы и конденсаторы, получают нанесением на поверхность пластин пленок. Геометрия легированных областей и тонкопленочных слоев задается масками, формируемыми с помощью литографии. На пластинах образуется матрица одинаковых структур, каждая из которых соответствует одной микросхеме. Второй этап начинается с контроля функционирования микросхем, электрические контакты осуществляются с помощью механических зондов (рис.2.7, 2.8) тонкими иглами, устанавливаемыми на контактные площадки микросхем. Зондовый контроль автоматизирован, дефектные схемы маркируются. Повышение степени интеграции и разработка СБИС (более 10000 элементов в одной схеме) требует применения более сложных и эффективных методов контроля: электронно–лучевое зондирование, электронный микроскоп и др. После контроля, пластины разрезают на кристаллы (отдельные микросхемы), кристаллы устанавливают в корпус, производится монтаж выводов и герметизация корпуса. Готовые микросхемы контролируются и испытываются с помощью программируемых автоматических систем: тестовый контроль (функционирование) и параметрический. Поскольку эти операции индивидуальные, а не групповые, трудоемкость их и себестоимость могут достигать 35% от общей трудоемкости и себестоимости изготовления ИС.

Эпитаксия – процесс наращивания на пластину (подложку) монокристаллического слоя (эпитаксиальной пленки), повторяющего структуру подложки и ее кристаллографическую ориентацию. В большинстве случаев материалы пленки и подложки одинаковы, но могут применяться и разные материалы с близкой кристаллической структурой (гетероструктуры), например, пленка Si на сапфировой ( $Al_2O_3$ ) подложке. Именно с кремния началась эпитаксиальная технология; при создании сверхрешеток на основе твердых растворов соединений типа  $A^{III}B^V$  осваивалась жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ). Эпитаксиальная пленка создается на всей поверхности подложки, одновременно в нее вводятся примеси. На границе раздела пленки с подложкой можно сформировать p–n,  $n^+–n$  или  $p^+–p$  переходы (знаком “+” обозначается слой более сильного легирования). Для создания многослойной структуры проводится несколько последовательных эпитаксий. В технологии кремниевых микросхем обычно применяется газофазная эпитаксия (ГФЭ) в реакторе 3 (рис. 2.40). Пластины 1 на графитовом держателе 2 помещаются в кварцевую трубу–реактор 3 с ВЧ–нагревателем 4. Через трубу пропускается поток  $H_2$  (газоноситель и восстановитель) с тетрахлоридом  $SiCl_4$ , а также газообразных соединений доноров ( $PH_3$ ,  $PCl_3$ ) или акцепторов ( $BBr_3$ ,  $B_2H_6$ ). На поверхности пластин устанавливается и точно поддерживается температура ( $1200 \pm 3^{\circ}C$ ) и происходит восстановление Si:  $SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si \downarrow + 4HCl \uparrow$ . Образующиеся атомы кремния и легирующих примесей мигрируют по

поверхности, занимая места в узлах решетки кристалла и растущая пленка продолжает структуру подложки. Скорость роста пленки 0,1...1,0 мкм/мин. (зависит от температуры, содержания  $\text{SiCl}_4$  в парогазосмеси (ПГС), скорости потока и т.д. Из-за высокой температуры примеси диффундируют не только в подложку, но и обратно, что затрудняет получение резких переходов и тонких слоев (пленка от 0,5, чаще 1...15 мкм). Более низкая температура требуется для получения пленки разложением силана  $\text{SiH}_4$  ( $1000^\circ\text{C}$ ), но и он не позволяет получить пленку тоньше 0,1–0,2 мкм (несколько сот атомных слоев). Для реализации очень тонких (до нескольких нанометров) пленок и резких переходов (технология GaAs-микросхем и др.), используется молекулярно–пучковая (молекулярно–лучевая) эпитаксия. Подложка 3 (рис. 2.41) закрепляется в камере с очень низким давлением ( $10^{-7}\dots 10^{-5}$  Па). В той же камере полукругом располагается несколько испарительных ячеек (тиглей 1), каждая ячейка отделена от основного пространства камеры заслонкой 4, которая может очень быстро открываться и закрываться по команде ЭВМ. Рисунок поясняет эпитаксию пленки арсенида  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  на подложку GaAs, тигли содержат составные элементы пленки (Al, Ga, As) и легирующие примеси (Si – донор, Mn – акцептор). Нагреватель поддерживает в тигле температуру, достаточную для интенсивного испарения материала, этим в тигле создается высокое избыточное давление паров. По команде ЭВМ открывается заслонка и пучок молекул из ячейки врывается в камеру, летит к подложке и кристаллизуется на ней, могут быть открыты одновременно несколько заслонок. С помощью процесса молекулярно–пучковой эпитаксии можно выращивать очень тонкие слои (от одного атомного слоя) сложных полупроводниковых соединений, строго контролируя толщину, состав и концентрацию примесей в каждом слое (рис. 2.42). На рисунке показана строгая последовательность рядов разного химсостава – дальний порядок сверхрешетки.

При ЖФЭ, атомы растущего слоя оседают на подложку из расплава или раствора. Раствор (расплав), насыщенный тем материалом, который необходимо вырастить, наносится на подложку. При охлаждении растворимость материала понижается и избыточное количество полупроводника осаждается на подложке. Для выращивания GaAs методом ЖФЭ, он растворяется в жидком Ga. Температура процесса невысока ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ), поэтому при ЖФЭ может быть выращен очень чистый GaAs (рекордно малое содержание примесей  $\leq 10^{13}$  см $^{-3}$ ) с очень высокой подвижностью  $\mu \sim 20$  м $^2$ /(В·с) при температуре жидкого азота. ЖФЭ позволяет получить слои толщиной от сотых долей мкм. Именно с помощью ЖФЭ были созданы полупроводниковые лазеры на гетеропереходах (1967г. наши ученые во главе с Ж.И. Алферовым, Нобелевская премия 2000г.), пригодные для передачи сигналов в оптоэлектронике, ВОЛС (волоконная оптическая линия связи). Первые полупроводниковые лазеры 1962г. (Басов Н.Г., Прохоров А.М., Нобелевская премия 1964г.) работали лишь при температуре жидкого азота и в импульсном режиме. Степень монохроматичности ( $\Delta\lambda/\lambda_{\text{излучен.}} \approx 0,005$ ) в десятки тысяч раз хуже газового лазера, угловая расходимость –  $30^\circ$ . Пороговые плотности тока, необходимые для создания инверсии населенностей энергетических уровней были  $\sim 100.000$  А/см $^2$ , выдержать такую нагрузку могли только крупные кристаллы.

Идея заключалась в том, чтобы окружить светоизлучающую базу чистого GaAs инжектирующими легированными областями с большей шириной зоны ΔЭ за счет создания многослойной структуры (рис. 2.43). Совмещая p–n-переход с гетеропереходом на границе базы с обеих сторон создаются энергетические барьеры, удерживающие носители в тончайшей (доли мкм) базовой области. Причем с другой стороны барьер создается за счет перехода типа n<sup>+</sup>–n. Таким образом, активная зона зажата между двумя широкозонными обкладками. Но изменение зоны ΔЭ ведет к изменению показателя преломления  $\underline{n}$ , обычно увеличение ΔЭ уменьшает  $\underline{n}$ . Активная зона превращается в световод с полным внутренним отражением. Это позволило уменьшить степень легирования инжекционных слоев, а в более чистом кристалле меньшая доля электронов теряется на тепловую рекомбинацию. В результате, величина порогового тока уменьшилась в 50 раз. Поиски подходящих гетероструктур велись вокруг GaAs-материала, с рекордно высокой излучательной способностью. Гетеролазеры на основе GaAsP-структур получить не удалось, так как As и P не обеспечивали получение монокристаллического эпитаксиального перехода вследствие несовпадения размеров решеток двух полупроводников. Соединение GaAlAs, получающееся при взаимопроникновении GaAs и AlAs путем газовой эпитаксии тоже оказались неудачными из-за окисляемости Al при высокой температуре ГФЭ. И только ЖФЭ, усовершенствованные ее методы, позволили достигнуть успеха. Техника ЖФЭ достигла высокого совершенства: технологи научились получать тонкие пленки (от 10 нм), менять их состав плавно или скачкообразно, выращивать в едином процессе десятки слоев. Классическая структура гетеролазера (рис. 2.43, а) основана на двойной гетероструктуре с полосковой геометрией активной области, характерные размеры которой 400x20 мкм, толщина – доли мкм. При типичной плотности тока ~2 кА/см<sup>2</sup>, лазер зажигается при пропускании тока ~150 мА. Для транзисторных схем накачки такой ток велик, поэтому дальнейший шаг – создание “зарощенных” структур (рис. 2.43, б), в которых активная зона зажата гетеропереходами еще и с боков. Накачка такой нитевидной инверсии населенностей требует только 10 мА (1990 год). На каждый потребляемый миллиампер двойной гетеролазер (рис. 2.43, г) дает световой поток 0,1–0,5 мВт – более чем достаточно для ВОЛС. В дальнейшем порог малости тока составил 0,13 мА. Проблема быстрогодействия систем передачи сигналов, кроме уменьшения активной зоны во всех направлениях требовала обеспечить когерентность лазерного излучения, которая уменьшалась при миниатюризации активной зоны. Отдельные фотоны, из которых состоит луч света, хоть чуточку различны. Таким образом, любой реальный световой поток – некогерентен, оценивается лишь степень приближения к идеалу, одним из параметров которого является величина  $\Delta\lambda/\lambda_{\text{излуч.}}$  – качество излучения. Проблему разрешил гетеролазер с распределенной обратной связью (со встроенной дифракционной решеткой рис. 2.43, в). Волнистая поверхность одной из границ активной зоны, выполняющая роль дифракционной решетки, способствует тому, что резонансная частота светового потока в лазере определяется не торцовыми зеркалами, а шагом решетки (~0,16

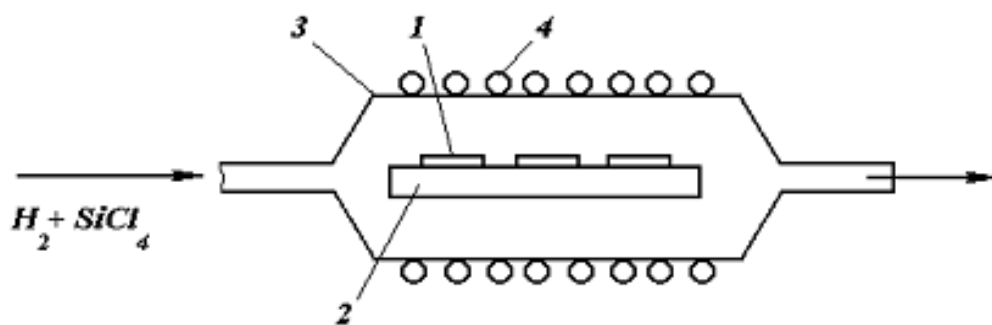


Рис. 2.40. Схема газофазовой эпитаксии

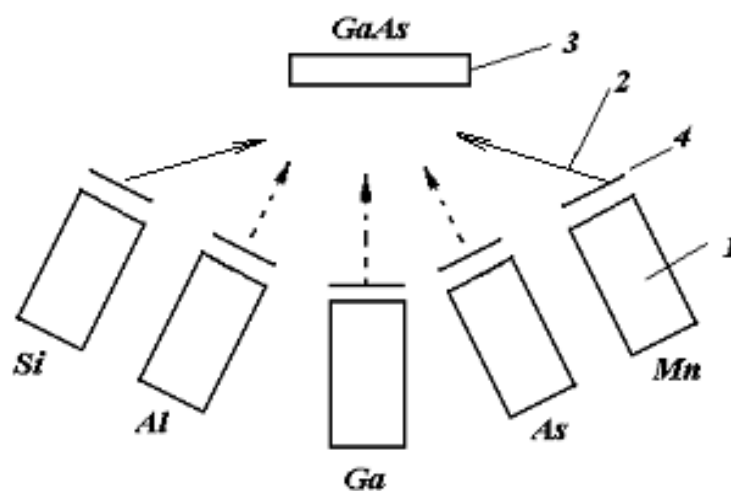


Рис. 2.41. Схема молекулярно-пучковой эпитаксии



Рис. 2.42. Многослойная структура GaAs - GaAlAs, выращенная методом МВЕ (molecular-beam-epitaxi) - молекулярно-пучковой эпитаксии. Каждая темная полоска-6 атомных слоев GaAs, каждая светлая - 4 атомных слоя GaAlAs



мкм). Чем больше шагов (штрихов), тем выше избирательность (монохроматичность) лазера. Например, при 200 штрихах  $\Delta\lambda \leq 0,004$  нм, а типичное отношение  $\Delta\lambda/\lambda_{из} = 10^{-6}$ . Совершенствование структуры позволило достичь  $\Delta\lambda/\lambda_{из} = 10^{-9}$ , а с внешним резонатором –  $10^{-11}$ . Это обеспечивает очень качественную, неискаженную передачу сигнала в ВОЛС. Кстати, специфика монокристаллов  $A^{III}B^V$  (GaAs, в частности) проявляется в том, что при нажатии на пластину монокристалла острием ланцета, кристалл колется строго по кристаллографическим плоскостям (плоскости спайности – см. главу 1). Крошечные квадратные кристаллики имеют идеально плоскопараллельные противоположные грани – зеркальные поверхности оптического резонатора Фабри–Перо лазера готовы. Таким образом минимальными техническими средствами решается одна из важнейших лазерных проблем (ни один способ механической обработки не может дать лучшего результата). Для расширения спектра излучения, свободы варьирования параметрами сопрягаемых полупроводниковых материалов, в последнее время стали синтезировать четверные соединения типа JnGaAsP. Тройные структуры GaAsP оказались нежизнеспособными из-за разности размеров атомов As и P (фосфор имеет меньшие размеры атома), но когда атом Ga заменяется на Jn (более крупный атом), а рядом размещается “мелкий” P, то структура оказывается устойчивой. Диаграмма на рис. 2.44 дает представление о закономерностях изменения ширины зоны  $\Delta E$  (от 0,75 до 1,35 эВ). Координаты  $x$  и  $y$  любой точки на плоскости составов определяют мольную долю компонентов в твердом растворе. Прямые линии  $a$  и  $b$  соответствуют составам тех твердых растворов, у которых период решетки совпадает либо с периодом JnP (линия  $a$ ), либо с периодом GaAs (линия  $b$ ).

Двухволновые лазеры (рис. 2.43, г) позволяют удвоить пропускную способность ВОЛС (потoki в ВОЛС не смешиваются).

Если для двухкомпонентных сплавов задача выращивания монокристаллов решена, то для твердых растворов эта задача технологически оказалась неразрешимой, в лучшем случае удастся получить однородные поликристаллические слитки. Монокристаллические слои твердых растворов реализуют исключительно методами эпитаксии, причем наиболее совершенные слои получают методами ЖФЭ. Основной узел установки ЖФЭ – кассета, которая обеспечивает контакт с расплавом и удаление его после окончания эпитаксии. Она обеспечивает однородность по толщине и составу, производительность и может быть очень хитро устроена. Главное условие однородности – исключение конвекции вследствие температурных и концентрационных градиентов в расплаве. Для устранения влияния этих факторов применяется местный подогрев, по возможности высокая теплопроводность расплава (растворителем соединений типа  $A^{III}B^V$  является металл – Ga, In), горизонтальное расположение подложки под расплавом, ограниченная толщина слоя расплава над подложкой. С учетом этого в массовом производстве однородных эпитаксиальных структур широкое применение находят кассеты пенального типа (рис. 2.45, а). Они обеспечивают постоянную толщину слоя расплава и полное его удаление после окончания наращивания. Недостаток – возможность повреждения поверхности

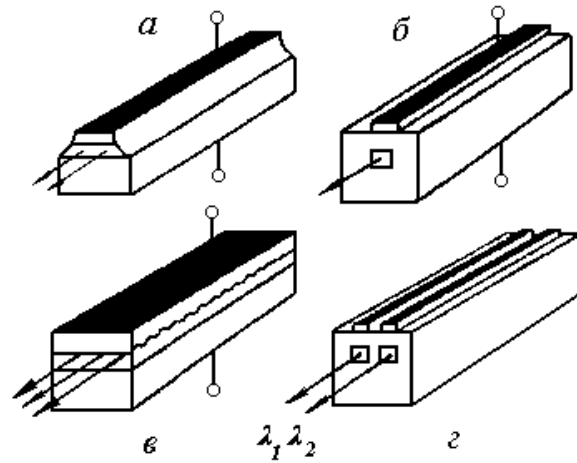


Рис. 2.43. Кристаллы с полосковой геометрией активной области (а), с зарощенной структурой (б), с распределенной обратной связью (в) и с двумя излучающими зонами (г)

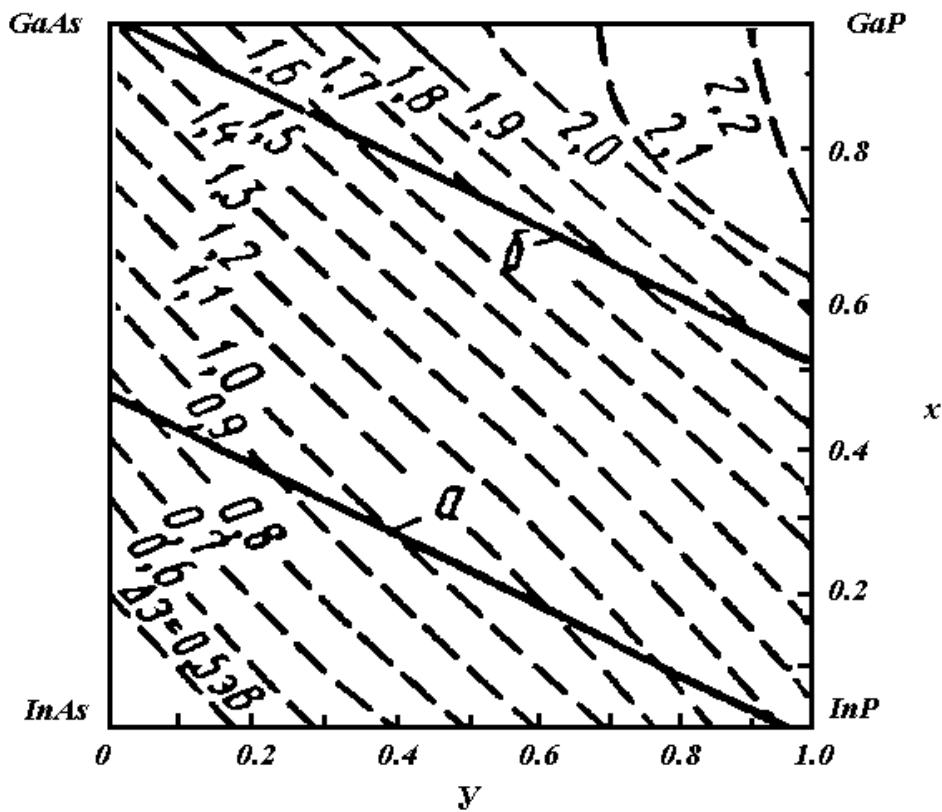


Рис. 2.44. Зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов  $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$  от состава. Пунктирные линии соответствуют составам твердых растворов с одинаковой шириной запрещенной зоны

слоя. При получении многокомпонентных твердых растворов (In–Ga–As–P) применяют конструкцию кассет, в которых подложки последовательно приводят в контакт с расплавами разного состава (рис. 2.45, б), при этом движение подложек может быть и круговым (рис. 2.45, в). Движение графитовых деталей кассеты по поверхности слоя вызывает появление царапин и других дефектов. Этому недостатка лишены кассеты, в которых расплав к подложкам подается принудительно поршнем и свободно сливается с них при отводе поршня (рис. 2.45, г). Подложки могут быть расположены горизонтально и вертикально, в последнем случае их складывают попарно нерабочими сторонами. В массовом производстве несложных структур (светодиоды) широкое распространение получили простые высокопроизводительные кассеты (рис. 2.45, д). В них попарно сложенные кассеты разделены в верхней части прокладками, регулирующими толщину слоя расплава. Удаление “лишнего” расплава “самостеканием” не нарушает поверхностный слой. Во всех случаях эпитаксии большое внимание уделяется подготовке поверхности подложки, так как все поверхностные дефекты копируются в эпитаксиальном слое, что следует из сущности процесса эпитаксии.

Диффузионная способность материалов. Диффузия – тепловое, самопроизвольное движение микрочастиц (атомов, молекул, носителей заряда) в газах, жидкостях и твердых телах. Поэтому коэффициент  $D$  зависит от агрегатного состояния вещества. Для газов и жидкостей, основной вид движения совпадает с блужданием и поэтому, коэффициенты диффузии велики: в газах  $D=10^3 \dots 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ , в жидкостях  $1,0 \dots 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$ . Еще больше величина коэффициента  $D$  для электронного газа – носителей заряда в материалах. В твердых телах основной вид теплового движения – колебания около среднего положения – отличен от блуждания и диффузионная способность атомов значительно меньше ( $10^{-8} \dots 10^{-36} \text{ м}^2/\text{с}$ ). Резко возрос интерес к твердотельной диффузии в связи с применением технологических процессов упрочнения и коррозионной защиты поверхностей. Затем диффузия стала одним из главных технологических методов микроэлектроники, поскольку в производстве ИС требуется строго управляемое (небыстрое) введение примесей в полупроводники на глубину до 5 мкм (легирование). Основной механизм проникновения примесного атома в решетку монокристалла – последовательное перемещение по вакансиям. Количество же вакансий экспоненциально увеличивается при повышении температуры, зависимость коэффициента  $D$  от температуры тоже экспоненциальная. Поэтому легирование осуществляется при высокой температуре (коэффициент  $D$  увеличивается на порядок при нагреве на каждые  $100^\circ\text{C}$ ). При жестких требованиях к параметрам процесса легирования, температура поддерживается с высокой точностью ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ). Как правило, легирование ведется через маску  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной около 0,5 мкм (рис. 2.46). Концентрация введенных примесей [доноров  $N_D(x)$  на рис. 2.47] максимальна у поверхности и экспоненциально спадает по направлению в глубь пластины, поскольку разница концентраций (“движущая сила” диффузии) непрерывно уменьшается. Расстояние  $x_0$ , на котором она равна исходной примеси (акцепторов  $N_A$  на рис. 2.46) – толщина диффузионного слоя. Если вводится примесь, противоположного по отношению к подложке типа, то  $x_0$

соответствует границе образующегося р–n-перехода. Примесь диффундирует также под маску (рис. 2.47). Толщину диффузионного слоя можно приблизительно оценить по формуле (2.17):  $x_0 \approx \sqrt{Dt}$ , откуда время диффузии  $t \approx x_0^2/D$ . Для бора и фосфора при  $x_0 = 2 \dots 3$  мкм и температуре  $1100^\circ\text{C}$ , оно составляет около одного часа, а для As и Sb – на порядок больше, поскольку на такую же величину меньше коэффициент D. Слои большой толщины (~10 мкм) выращиваются длительное время, применяются редко. В чистом виде легирующие компоненты использовать неудобно (бор – тугоплавкий, мышьяк – токсичный, фосфор – горючий). Диффузантами обычно являются их соединения – твердые ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), жидкие ( $\text{BBr}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ) или газообразные ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{PH}_3$ ). В результате химических реакций на поверхностях пластин при высокой температуре выделяются необходимые атомы примесей. Как указывалось выше, на поверхности любого кристалла существует множество нарушений кристаллической решетки, поэтому молекулы и атомы диффузанта легко захватываются поверхностью полупроводника. При других модификациях процесса, на поверхность пластины наносят слой вещества, содержащего примесь. Если над пластинами избыток диффузанта, то у поверхности быстро устанавливается максимальная концентрация примеси –  $N_{\text{пред}}$ , которая в дальнейшем остается неизменной. Распределение концентрации примесей для разных температуры и времени – рис. 2.48, а. Это так называемая загонка примесей, назначение которой – ввести дозу легирования  $N_{\text{л}} = N_{\text{пред}} \sqrt{Dt}$ . Окончательное формирование диффузионного слоя происходит на втором этапе – разгонке примесей, при этом подача диффузанта прекращается, примеси распространяются вглубь при  $N_{\text{л}} = \text{const}$ , поверхностная концентрация  $N_{\text{пов.}}$  уменьшается, а глубина растет – рис. 2.48, б (1–загонка, 2–разгонка). Диффузия производится многократно для создания нескольких слоев с разной электропроводностью и различными типами электропроводности. Например, при первой диффузии в пластине n-типа можно сформировать p-слой, затем, при второй диффузии формируется донорный p-слой на меньшую глубину, получается структура n–p–n-типа. Концентрация каждой новой вводимой примеси должна превышать концентрацию предыдущей, чтобы образовался p–n-переход. Предельная растворимость (тоже параметр примеси, как и коэффициент D) увеличивается с повышением температуры не так резко, как величина D, в 2...3 раза при увеличении температуры на  $300^\circ\text{C}$ . Последующие диффузии из-за высокой температуры вызывают нежелательную разгонку примесей предыдущих этапов, поэтому число последовательных диффузий не превышает трех.

Ионное легирование (имплантация) – один из современных методов изготовления р–n-переходов при создании БИС и СБИС. По сравнению с диффузией он позволяет создавать легированные слои с горизонтальными размерами менее мкм и глубиной залегания меньше 0,1 мкм с высокой воспроизводимостью параметров. Он занимает меньше времени, происходит при меньшей температуре и не меняет распределение примесей предыдущих этапов.

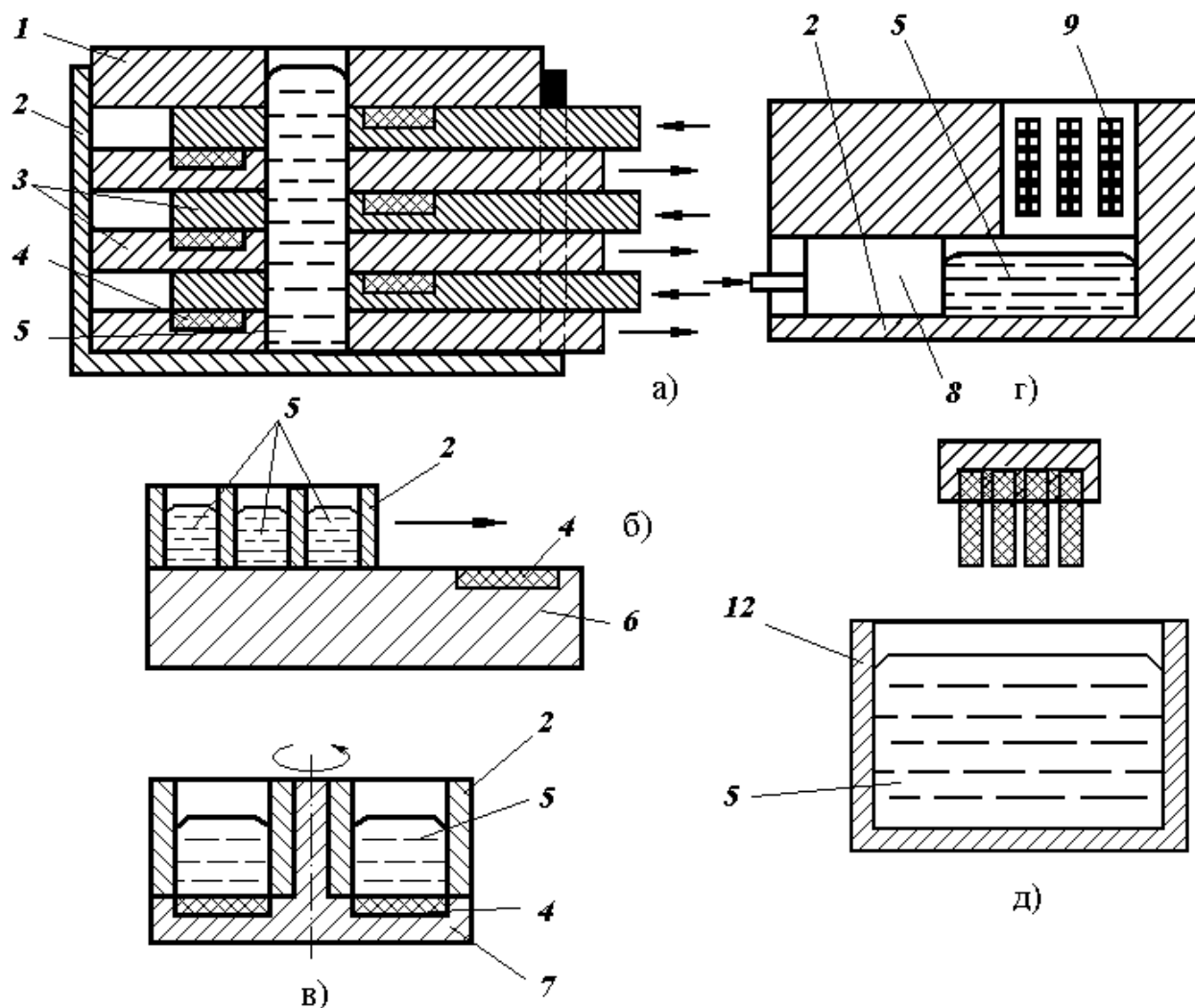


Рис. 2.45. Схема со сдвигом подложки (а), с линейным (б) и круговым (в) сдвигом ячеек с поршневой подачей расплава (г) и погружением подложек в расплав (д):

1—крышка; 2—корпус; 3,10 – горизонтально и вертикально перемещающиеся подложкодержатели соответственно; 4—подложка; 5—расплав; 6,7—неподвижный и вращающийся подложкодержатели соответственно; 8—поршень; 9—попарно сложенные подложки; 11 - прокладка; 12 - тигель

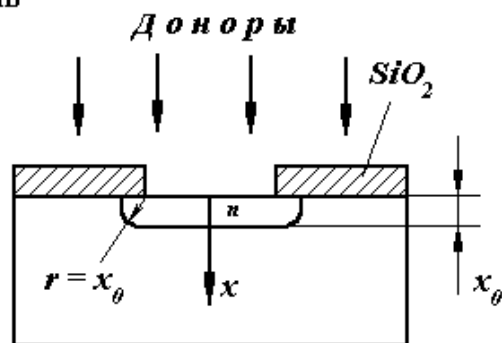


Рис. 2.46. Схема легирования через маску

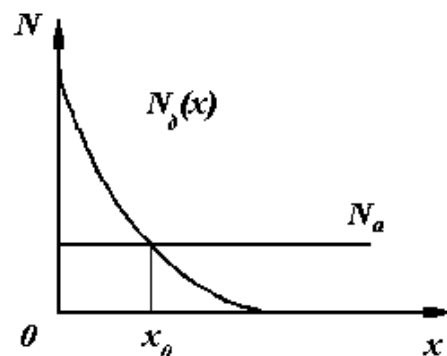


Рис. 2.47. Концентрация примесей на глубине  $x$

Метод мало зависит от параметров примесей, могут быть внедрены любые. Высокая степень чистоты обеспечивается вакуумом и магнитным сепарированием ионов. Получение ионов, их фокусировку и ускорение производят в вакуумных установках (рис. 2.49). Пары легирующих элементов поступают в ионизационную камеру, в область электрического разряда. Ионы ( $P^+$ ,  $As^+$ ,  $V^+$  и др.) вытягиваются экстрагирующим электродом ( $-20$  кВ) и поступают в масс-сепаратор 3 (рис. 2.49). Принцип действия последнего основан на зависимости траектории движения в постоянном поперечном магнитном поле от массы иона, на выходную щель которого посторонние атомы не поступают. Далее ионы ускоряются (поле до  $-300$  кВ) и фокусируются в пучок, система сканирования обеспечивает перемещение пучка. Обычно легирование осуществляется через маску (рис. 2.50). Сравнение рис. 2.46 и 2.50 показывает преимущество ионного легирования – можно получить области меньших размеров. Принципиально возможно легирование без маски острогофокусированным пучком с перемещением последнего по программе. После ионного легирования проводится отжиг (температура  $600...900^{\circ}C$ ) для снижения радиационных дефектов решетки и активации примесей (перемещение атомов примеси в вакантные узлы решетки для того, чтобы они стали донорами и акцепторами). Вариант ионного легирования: ионная загонка и высокотемпературная ( $900...1000^{\circ}C$ ) диффузионная разгонка, совмещенная с отжигом. Недостатки процесса: сложность оборудования, малая глубина и дефекты структуры, не полностью устраняемые отжигом.

Концентрация и характер примесей, введенных в полупроводник, определяют его свойства, поэтому способов легирования разработано множество, начиная с простого сплавления полупроводника с примесным элементом. По сути все способы получения монокристаллов и синтеза полупроводниковых соединений сопровождаются легированием. Выше отмечалось, что выход готовых ИС из монокристалла Si составляет  $5...7\%$ , хорошим считается результат  $10\%$ . Одной из причин брака является разброс концентрации примеси в исходном слитке. Например, в слитке кремния диаметром  $100$  мм и длиной  $500$  мм, выращенного методом БЗП (более совершенный, чем метод Чохральского), разброс концентрации примесей составляет  $25\%$ . Для современных СБИС требуется однородное и точное легирование. Традиционные методы легирования обеспечить этого не могут. В 50-е годы ученые США предложили способ трансмутационного легирования германия (поток нейтронов): а) ядро изотопа  ${}_{32}^{70}Ge$  захватывает нейтрон:  ${}_{32}^{70}Ge + {}_0^1n \rightarrow {}_{32}^{71}Ge + \gamma$  – лучи, б) образующийся нестабильный изотоп Ge распадается:  ${}_{32}^{71}Ge + {}_{-1}^0e \rightarrow {}_{31}^{71}Ga$ , распад Ge привел к образованию галлия, являющегося мелким акцептором для Ge, электрон захвачен ядром с ближайшей К-орбиты (К-захват).

Легирование производится в ядерных реакторах, где плотность потока нейтронов и время облучения контролируются очень строго. Поток нейтронов – высокопроникающее, равномерное облучение и, в результате, неоднородность того же слитка составила всего  $5\%$ . К концу 80-х годов освоено легирование кремния:  ${}_{14}^3Si + {}_0^1n \rightarrow {}_{14}^3Si + \gamma$ ;  ${}_{14}^3Si \rightarrow {}_{15}^3P + {}_{-1}^0e$  ( $\beta$ -излучение). В самое последнее время освоено трансмутационное легирование и GaAs.

Получение и свойства пленки SiO<sub>2</sub>. Обычный способ создания пленки – окисление кислородом или водяным паром в диффузионных или эпитаксиальных печах при температуре 1000...1300<sup>0</sup>С, со скоростью 0,05...1,00 мкм/час. Пленка прозрачная (стекло), окраска – в зависимости от толщины (интерференция света, отраженного от поверхностей SiO<sub>2</sub> и Si). При толщине 0,27 мкм – цвет зеленый. ТКЛР обоих материалов одинаков и при колебаниях температуры пленка не отслаивается. Концентрация примеси у поверхности изменяется (разгонка и сегрегация примесей). Основа сегрегации – различная растворимость примеси в Si и SiO<sub>2</sub>. Если растворимость примеси в SiO<sub>2</sub> меньше, то растущий внутрь пластины диоксид вытесняет примесь и ее концентрация у границы растёт. Часто в микросхеме слои SiO<sub>2</sub> необходимо выращивать локально, для чего используется маска Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рис. 2.51, а). Слой SiO<sub>2</sub> растёт вверх, вниз и вбок (под маску) – рис. 2.51, б. Это используется для изоляции соседних слоев: после удаления маски Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> если произвести легирование донорами, то получим изолированные друг от друга слои n-типа (рис. 2.51, в). Пленка SiO<sub>2</sub> служит в качестве маски для диффузии примесей (P, B, As, Sb) и при ионном легировании (длина пробега ионов меньше толщины пленки). Слой SiO<sub>2</sub> защищает также поверхность Si от проникновения посторонних химических веществ и влаги.

Травление – удаление поверхностных слоев химическим способом для получения ровной бездефектной поверхности (механическими способами недостижимо), удаления слоев (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и др.). Локальное травление (через маску рис. 2.52) применяется для получения рельефа, рисунка пленочных слоев, масок. Оно может быть изотропным (одинаковым во всех направлениях рис. 2.52), анизотропным и селективным (часто используется для контроля, разная скорость травления материалов различающегося химсостава).

Жидкостное травление – реакция жидкого травителя (кислоты, щелочи и т.д.) с материалом, с образованием растворимого соединения. Параметры процесса: химсостав травителя, концентрация, температура, избирательность; режим (скорость травления ~0,1 мкм/мин.), толщина удаляемого слоя. Избирательность количественно оценивается отношением скоростей травления требуемого слоя (например, SiO<sub>2</sub>) и других слоев (фоторезиста 1 на рис. 2.52). Скорость химической реакции некоторых травителей зависит от кристаллографического направления: для кристаллов с алмазной решеткой (Ge, Si, GaAs и др.) она минимальна в направлении [111], так как в перпендикулярной к нему плоскости (111) максимальное количество атомов. Скорость реакций в направлении [100] в 10...15 раз больше. Если поверхность пластины имеет ориентацию (100), то канавка будет иметь форму (рис. 2.53, а) при малом времени процесса, а с ростом времени становится V-образной (рис. 2.53, б). Если же поверхность имеет ориентацию (011), то стенки канавок получаются вертикальными (рис. 2.53, в), шириной менее 1 мкм и глубиной до 10 мкм.

Сухое травление производится в вакууме в плазме газового разряда, применяется в основном для очистки поверхностей от загрязнений. Более широко применяется ионное травление, сопровождающееся химическими реакциями. Оно может производиться через маску резиста, причем размер вытравленной области

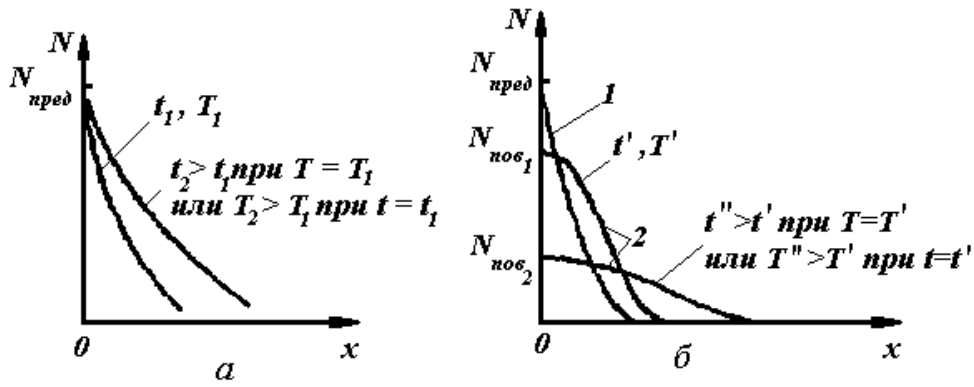


Рис. 2.48. Распределение концентрации примесей

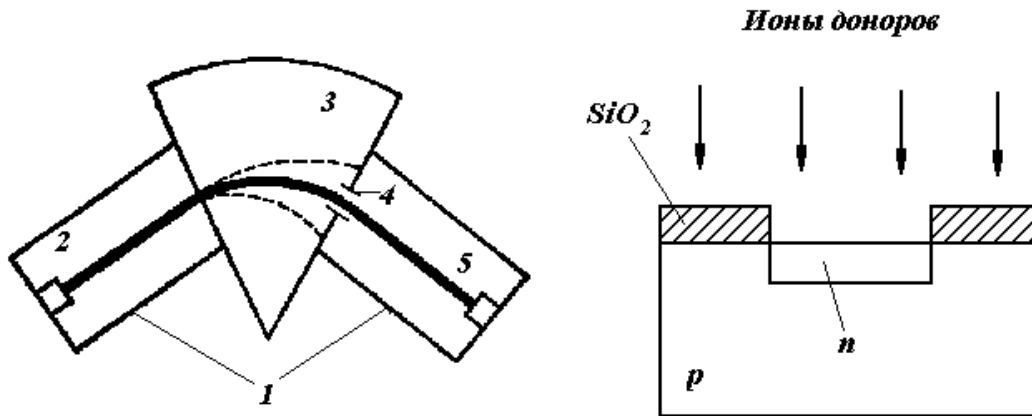


Рис. 2.49. 1- камера; 2- источник ионов; 3- магнитный анализатор с выходной щелью 4; 5- "мишень"-полупроводниковая пластина

Рис. 2.50. Ионное легирование

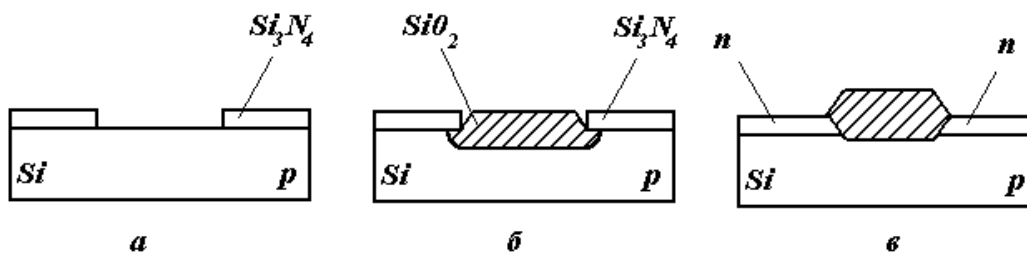


Рис. 2.51. Схема изоляции соседних слоев



точно соответствует размеру отверстия в маске (нет поднутрения, как при жидкостном травлении). Для травления  $\text{SiO}_2$  применяется  $\text{CF}_4$  (газ), в результате образуются  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CO}_2$  (газы, испаряющиеся в вакуум). Для травления Si применяют  $\text{CF}_4$  с добавлением  $\text{O}_2$ .

Поликристаллический кремний находит все более широкое применение при изготовлении БИС, в структурах “поликристаллический Si– $\text{SiO}_2$  –монокристалл Si” (рис. 2.54). При этом, на поверхность монокристаллической пластины, покрытой пленкой  $\text{SiO}_2$ , осаждается поликристаллический Si разложением силана  $\text{SiH}_4$  при температуре  $700\dots 1000^\circ\text{C}$  (рис. 2.54, а). Сопротивление  $\rho$  нелегированного поликристаллического Si ( $10^4\dots 10^6$  ом·м) на несколько порядков выше  $\rho$  собственного монокристалла Si, что обусловлено влиянием границ между зернами. Это используется для создания диэлектрической изоляции между элементами ИС. Планарные структуры (рис. 2.54, б) формируются на монокристаллической подложке, которая впоследствии удаляется сошлифовкой. Для создания токопроводящих пленочных шин и резисторов используются легированные слои поликристаллического Si с поверхностным сопротивлением  $\rho_{\square} = 20\dots 60$  Ом. Легирование слоев производится либо одновременно с осаждением, либо последующей диффузией. Преимущества поликристаллических шин по сравнению с металлическими: резко повышается плотность элементов и быстродействие БИС. Разработано большое количество модификаций этого метода.

Литография (рисунок на камне буквально) – процесс формирования отверстий в масках на поверхности пластины для локального легирования, травления, окисления, напыления и других операций планарной технологии. При планарной технологии, все без исключения технологические операции производятся только с одной стороны, на одной плоскости. На рис. 2.55, а, показана в разрезе конструкция биполярного транзистора, изготовленного по планарной технологии, на рис. 2.55, б, тот же планарный транзистор (вид сверху). Ведущую роль в технологии микросхем занимает фотолитография, основанная на использовании светочувствительных полимерных материалов – фоторезистов. Под действием света фоторезист полимеризуется и становится нерастворимым. После локальной засветки (экспонирования) растворяются не засвеченные участки. Экспонирование осуществляется с помощью кварцевой лампы (длина волны  $\lambda=0,28$  мкм, ультрафиолет), поскольку это соответствует максимальной чувствительности фоторезиста. Рисунок маски задается фотошаблоном – стеклянной пластиной, на одной из сторон которой нанесена тонкая непрозрачная пленка ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) требуемой конфигурации. В связи с групповыми методами создания ИС, на шаблоне имеется матрица одинаковых рисунков, соответствующих отдельным ИС в масштабе 1:1 (рис. 2.56). На рис. 2.57, на примере получения маски  $\text{SiO}_2$ , показаны основные этапы процесса фотолитографии. Несколько капель раствора наносятся на поверхность  $\text{SiO}_2$ , центрифугой он распределяется на поверхности тонким слоем ( $\sim 1$  мкм) и сушится. На пластину накладывают фотошаблон (ФС) рисунком к фоторезисту (ФР) и экспонируют (рис. 2.57,а). После проявления (растворение незасвеченных участков, рис.

2.57,б), получается резистивная маска, через которую травится слой  $\text{SiO}_2$ , затем ФР удаляется (рис. 2.57,в). При создании ИС фотолитография проводится многократно, для чего требуется комплект фотошаблонов. Каждый из них задает рисунок отдельных слоев (базовых, эмиттерных, коллекторных, проводников – см. рис. 2.55). Созданию ФШ предшествует топологическое проектирование микросхемы с помощью САПР на основе электрической принципиальной схемы. Процесс изготовления начинается с вычерчивания фотооригиналов (топологические чертежи одной микросхемы в масштабе 500:1) с высокой точностью на координатографе. Последние работают в автоматическом режиме, в соответствии с управляющей командой ЭВМ. Габаритные размеры – до 1 м при точности вычерчивания  $\pm 25$  мкм. Затем, фотографируя с редуцированием в 50 раз, получаем промежуточный фотошаблон, который в свою очередь фотографируют с уменьшением в 10 раз и, осуществляя мультипликацию (в фотоповторителях), получаем эталонный фотошаблон с матрицей одинаковых рисунков в масштабе 1:1. С эталонного ФШ методом контактной печати изготавливаются рабочие шаблоны (его хватает на  $\sim 75$  наложений). Из-за многоступенчатости происходит накопление дефектов в рисунке. Сократить число ступеней (до одной) позволяет проекционная фотолитография с пошаговым экспонированием. Важнейшим параметром фотолитографии является разрешающая способность – отдельно воспроизводимые параллельные отверстия в маске на длине 1 мм. Часто разрешающая способность характеризуется минимальной шириной линий рисунка  $\Delta$ . Она определяет минимальные размеры областей в кристалле и расстояния между ними – так называемые топологические размеры. Принципиально невозможно  $\Delta < \lambda \approx 0,5$  мкм (для видимого света), мешает дифракция. На практике  $\Delta > \lambda$  ( $\Delta = 1$  мкм при  $\lambda = 0,4$ ). Причина – рассеяние света в фоторезисте при экспонировании, несовпадение размеров в масках и т.д. При последовательных фотолитографиях, большое значение имеет точность совмещения масок. Для совмещения на каждом ФШ имеются знаки (кресты, квадраты). При визуальном совмещении, допуск на совмещение  $\delta = \Delta$ . Автоматические методы совмещения основаны на интерференции лучей, отраженных от знаков пластины и шаблона, при этом  $\delta \ll \Delta$ . Для уменьшения  $\Delta$ , при изготовлении СБИС, применяется рентгеновское облучение с  $\lambda = 1$  нм. Поскольку фокусирующих систем для рентгеновских лучей не существует, то рентгенолитография – контактная. Электроннолучевая литография использует облучение резиста электронами, этот способ используется также для изготовления рентгеношаблонов. В сканирующей электроннолучевой литографии шаблон отсутствует, а экспонирование осуществляется перемещением по поверхности пластины острогофокусированного электронного луча, включаемого и выключаемого по программе с помощью ЭВМ. Однако, разрешающая способность электроннолучевой литографии ограничена ( $\Delta = 0,1 \dots 0,2$  мкм). Лучшие показатели имеет ионно-лучевая литография. Чувствительность резистов к ионному облучению много выше, чем к электронному, и соответственно, допустимы пучки ионов с малым диаметром (0,01 мкм). Меньшее рассеяние

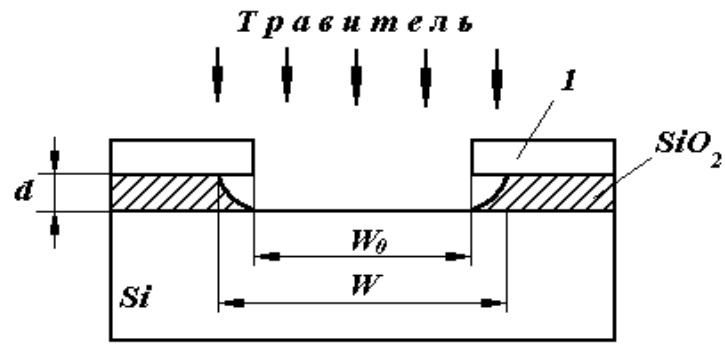


Рис. 2.52. Схема жидкостного травления

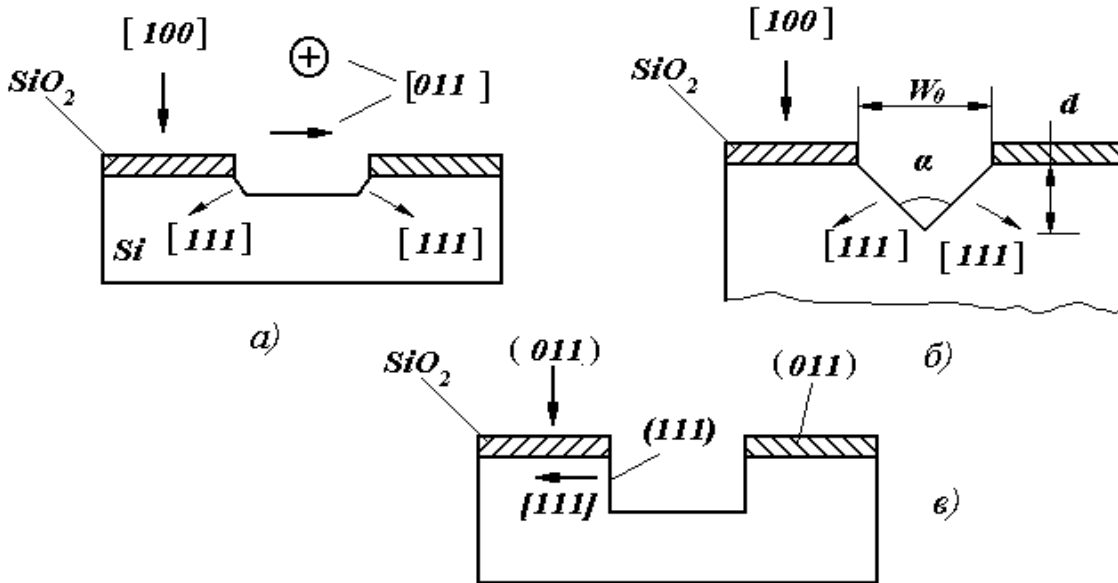


Рис. 2.53. Схема использования избирательности скорости травления

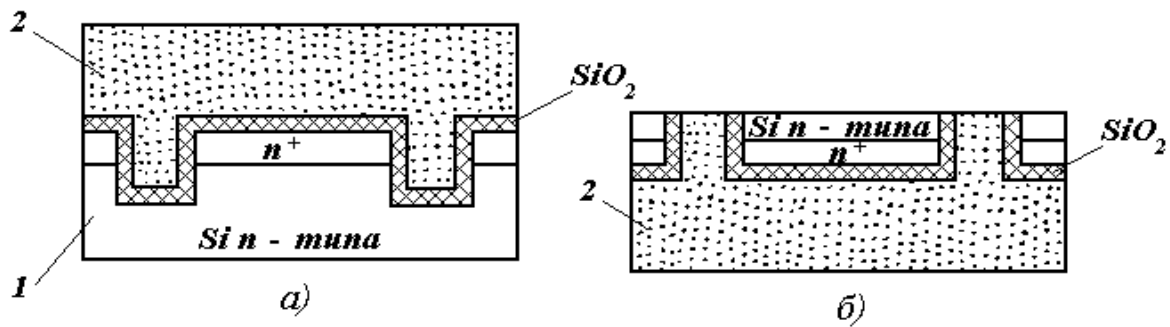


Рис. 2.54. Изоляция элементов интегральной микросхемы с помощью поликристаллического кремния:

1 – исходная монокристаллическая подложка; 2 – поликристаллический слой

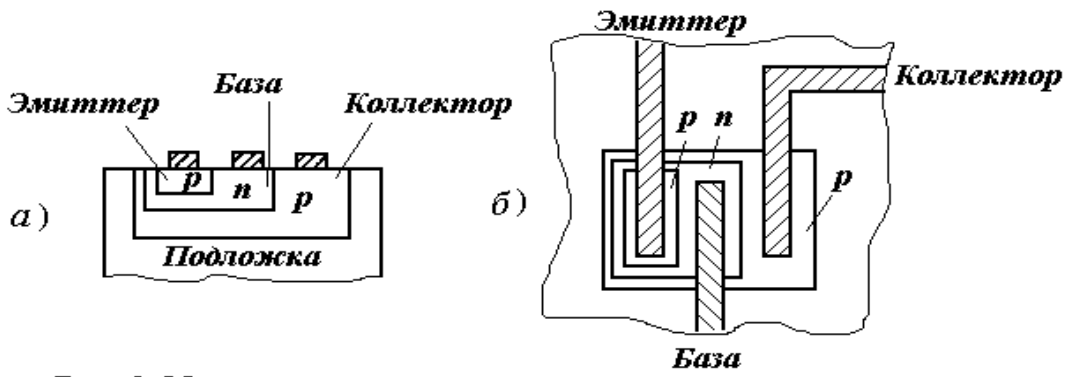


Рис. 2.55. Планарный транзистор:  
*a* - вид транзистора в разрезе; *б* - вид на транзисторную структуру сверху

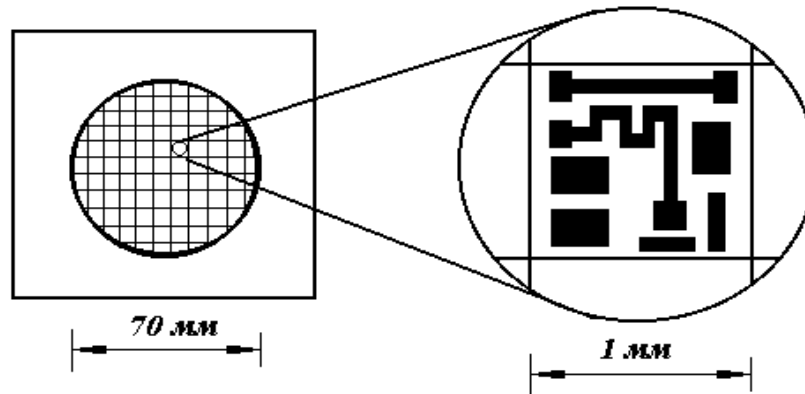


Рис. 2.56. Матрица одинаковых рисунков

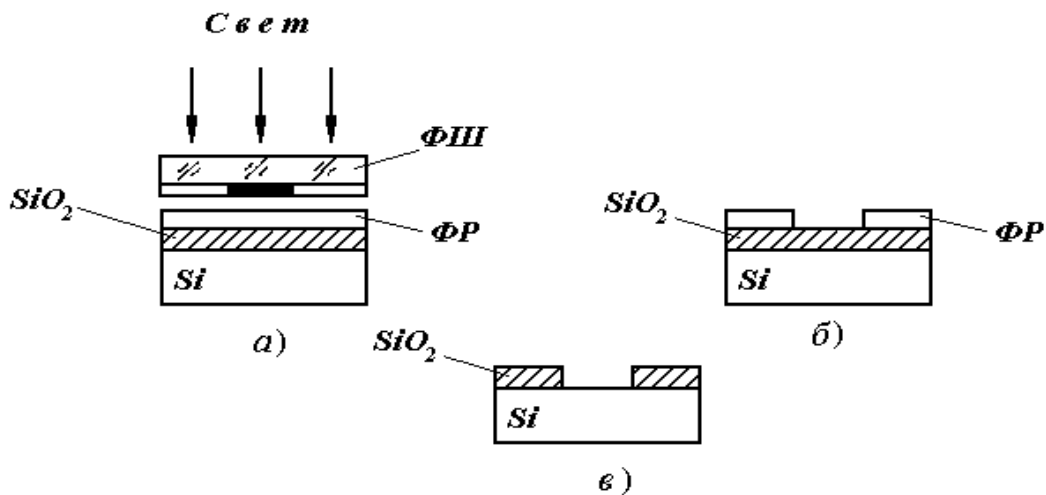


Рис. 2.57. Схема этапов фотолитографии

ионов в резисте позволяет добиться чувствительности  $\Delta$  до 0,01 мкм, системы ионно–лучевой литографии технологически совместимы с установками ионного легирования. В перспективе, легирование остросфокусированным сканирующим ионным пучком позволит отказаться от масок и резистов.

Сборка микросхем. Для разделения пластин на кристаллы производится скрайбирование – нанесение сетки взаимно перпендикулярных рисок глубиной 10...15 мкм тонким алмазным резцом. Затем пластины раскалывают, помещая их на мягкую прокладку и прокатывая резиновые валики в направлении рисок, при этом неизбежно возникает брак. Для сокращения брака, в производстве СБИС применяется немеханическое скрайбирование лазерным лучом (риски до 0,1...0,2 мм) и сквозное анизотропное травление. Эти способы обеспечивают резкое сокращение брака и легче автоматизируются. Далее кристаллы устанавливают в корпуса, прикрепляют к основанию пайкой легкоплавким стеклом. Тонкими золотыми проволочками ( $\varnothing=0,02...0,05$ мм) соединяют контактные площадки кристалла с выводами корпуса методами сварки под давлением (например, термокомпрессией). Это наиболее сложная операция и при большом числе выводов велик процент брака. Выполнение операции вручную под стереомикроскопом очень непроизводительно. Поэтому, автоматизация технологических операций заключительного цикла имеет особое значение. Существует большое число типов корпусов (ГОСТ 17467-88), по применяемым материалам они подразделяются на металлокерамические, керамические, металлостеклянные, стеклянные, металлополимерные, полимерные. Однако, в последнее время все чаще отказываются от корпуса и для герметизации кристалла ИС применяют заливку герметизирующим компаундом (на основе эпоксидных и других смол, смотри раздел 5).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы микроэлектронной техники /Под ред. В.М. Андреева. –М.: Радио и связь, 1989.
2. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. –М.: Высшая школа, 1986.
3. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. –М.: Высшая школа, 1977.
4. Нашельский А.Я. Технология спецматериалов электронной техники. –М.: Металлургия, 1993.
5. Левинштейн М.Е., Силин Г.С. Барьеры. –М.: Наука, 1987.
6. Носов Ю.Р. Дебют оптоэлектроники. –М.: Наука, 1992.
7. Технология конструкционных материалов /Под ред. А.М. Дальского.– М.: Машиностроение, 1993.
8. Технология производства материалов магнитоэлектроники /Под ред. Л.М. Летюк, А.М. Балшов, Д.Г. Крутогин и др. –М.: Металлургия, 1994.
9. ГОСТ 8.377-80 Материалы магнитомягкие. Методика выполнения измерений при определении статических магнитных характеристик.
10. ГОСТ 10007-80 Фторопласт-4. Технические условия.
11. ГОСТ 10160-75 Сплавы прецизионные магнитомягкие. Технические условия.
12. ГОСТ 10994-74 Сплавы прецизионные марки.
13. ГОСТ 12119.0÷ГОСТ 12119.8-98 Сталь электротехническая. Методы определения магнитных и электрических свойств.
14. ГОСТ 16153-80 Германий монокристаллический. Технические условия.
15. ГОСТ 19658-81 Кремний монокристаллический в слитках.
16. ГОСТ 21559-76 Материалы магнитотвердые спеченые на основе редкоземельных элементов.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1.СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ	
1.1. Состав материала.....	5
1.2. Особенности строения твердых тел.....	23
1.3. Свойства материалов.....	32
2.ПРОВОДНИКИ	
2.1. Физические процессы в полупроводниках.....	47
2.2. Элементарные полупроводники.....	75
2.3. Полупроводниковые соединения.....	90
2.4. Типовые технологические операции и процессы в производстве полупроводниковых микросхем.....	100
ЛИТЕРАТУРА.....	118