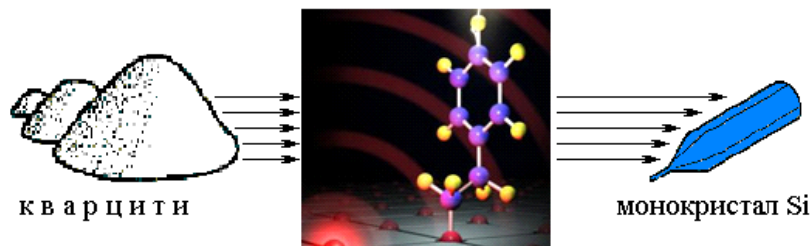




І.Ф. Червоний  
С.Г. Єгоров  
Р.М. Воляр

**Виробництво  
напівпровідникових матеріалів**  
Конспект лекцій  
для студентів спеціальності 7.090802  
«Металургія кольорових металів»



Запоріжжя  
2006

Міністерство освіти і науки України  
Запорізька державна інженерна академія

**Виробництво  
напівпровідникових матеріалів**  
Конспект лекцій  
для студентів спеціальності 7.090802  
«Металургія кольорових металів»

Рекомендовано до видання  
на засіданні кафедри МКМ,  
протокол № від 2006 р.

І.Ф. Червоний, С.Г. Єгоров, Р.М. Воляр. Виробництво напівпровідникових матеріалів. Конспект лекцій / Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2006. – 100 с.

Викладені основи виробництва елементарних напівпровідникових матеріалів і напівпровідникових з'єднань, котрі вирішують найважливіші питання експлуатації машин і механізмів, контролю виробничих процесів, отримання електричної енергії і ін. Детально розглянуті фізичні основи та технологічні прийоми обробки початкових матеріалів і виробництва готових продуктів.

Укладачі: І.Ф. Червоний, докт. техн. наук, професор, академік АН ВШУ

С.Г. Єгоров, канд. техн. наук, доцент

Р.М. Воляр, аспірант, асистент

Відповідальний за випуск: зав. кафедрою МКМ,  
професор І.Ф. Червоний

Подписано к печати 01.12.2006 г. Формат 60x84 1,32. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,3. Тираж 75 экз.

Отпечатано в типографии

Запорожской государственной инженерной академии

С подготовленного оригинал-макета

69006, г. Запорожье, пр. Ленина, 226

РИО ЗГИА, тел. 2238240

	Стор.
ВСТУП .....	2
1 НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ .....	3
1.1 Класифікація напівпровідникових матеріалів .....	4
1.2 Елементи зонної теорії твердого тіла .....	4
1.3 Електропровідність напівпровідників .....	7
1.4 Поведінка домішок в кристалі напівпровідника .....	9
2 ТЕХНОЛОГІЯ ЕЛЕМЕНТАРНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ .....	14
2.1 Селен і властивості селену .....	14
2.2 Витягання селену з відходів кольорової металургії, серно-кислотного і целюлозно-паперового виробництва і вторинної сировини .....	15
2.3 Отримання високочистого селену .....	18
3 GERMANIЙ .....	19
3.1 Фізико-хімічні і хімічні властивості германію і його з'єднань .....	19
3.2 Джерела германієвої сировини .....	19
3.3 Витягання германію з первинної і вторинної сировини .....	21
3.4 Отримання товарного двоокису і чистого полікристалічного германію .....	23
3.5 Вирощування об'ємних монокристалів германію .....	25
3.6 Розрахунки легування германію .....	27
4 КРЕМНІЙ .....	27
4.1 Фізико-хімічні властивості кремнію .....	27
4.2 Технологія напівпровідникового кремнію .....	28
4.3 Вирощування монокристалів .....	33
5 ТЕХНОЛОГІЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ З'ЄДНАНЬ .....	39
5.1 Загальна характеристика напівпровідникових з'єднань .....	39
5.2 Методи синтезу напівпровідникових з'єднань .....	40
5.3 Напівпровідники, що не розкладаються: антимоніди індію і галію .....	41
5.4 Термоелектричні матеріали і тверді розчини напівпровідникових з'єднань, що не розкладаються .....	42
5.5 Напівпровідники, що розкладаються .....	43
КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ .....	47
ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА .....	47
Додаток А. Характеристика найважливіших легуючих домішок в Si, Ge та GaAs .....	48
Додаток Б. Основні властивості найважливіших напівпровідникових матеріалів .....	49

## ВСТУП

Напівпровідники це нові матеріали, за допомогою яких впродовж останніх десятиліть вдається вирішувати ряд надзвичайно важливих електротехнічних завдань. В даний час налічується понад двадцять різних областей, в яких за допомогою напівпровідників вирішуються найважливіші питання експлуатації машин і механізмів, контролю виробничих процесів, отримання електричної енергії, посилення високочастотних коливань і генерування радіохвиль, створення за допомогою електричного струму тепла або холоду, і для здійснення багатьох інших процесів. До напівпровідникових матеріалів відносяться більшість мінералів, неметалічні елементи IV, V, VI груп періодичної системи Менделєєва, неорганічні з'єднання (оксиди, сульфід), деякі сплави металів, органічні фарбники. Широко вживаними напівпровідниковими матеріалами є елементи IV групи періодичної системи Менделєєва германій і кремній. Саме з успіхами напівпровідникової електроніки пов'язані, в основному, високі темпи розвитку електроніки в 50-70-х рр. 20 в. і її проникнення в автоматику, зв'язок, обчислювальну техніку, системи управління, астрономію, фізику, медицину, в дослідження космічного простору, в побут і т.д.

Основні віхи розвитку напівпровідникової електроніки - відкриття фотоефекта в селені (У. Сміт, США, 1873 р.), відкриття односторонньої провідності контакту металу з напівпровідником (К.Ф. Браун, 1874 р.), використання кристалічних напівпровідників, наприклад галеніту (PbS), в якості детекторів для демодуляції радіотелеграфних і радіотелефонних сигналів (1900-1905 рр.), створення меднозакисних (купроксних) і селен детекторів для посилення і генерування коливань (О. В.Лосев, 1922 р.), винахід транзистора (У. Шоклі, У. Браттейн, Дж. Бардин, 1948 р.), створення планарної технології (1959 р.), поява інтегральної електроніки і перехід до мікромініатюризації електронного устаткування (1959-1961 рр.). Великий внесок в створення напівпровідникової електроніки внесли радянські учені-фізики і інженери (А. Ф. Иоффе, Н. П. Сажин, Я. І. Френкель, Б.М. Вул, В. М. Тучкевич, Г.Б. Абдулаєв, Ж. І. Алферов, К.А. Валієв, Ю.П. Докучаєв, Л.У. Келдыш, С.Р. Калашников, В.Р. Колесников, А.У. Красилов, В.Е. Лашкарев, Я.А. Федотов і багато ін.).

Значну роль в розвитку напівпровідникової техніки зіграв селен: селенові випрямлячі довгий час залишалися основними напівпровідниковими приладами, що одержали масове застосування.

На початку 70-х рр. 20 в. найбільш поширені напівпровідникові матеріали - кремній і германій. Звичайно їх виготовляють у вигляді масивних, легованих різними домішками. Леговані монокристали Si з питомим опором  $10^3 \dots 10^4$  Ом-см одержують переважно методом витягування з розплаву (по Чохральському), а леговані монокристали Ge з питомим опором 0,1...45 Ом-см одержують зонною плавкою. Як правило, домішкові атоми V групи періодичної системи (P, As і Sb) повідомляють кремнію і германію електронну провідність, а домішкові атоми III групи (B, Al, Ga, In) - діркову. Si і Ge звичайно використовують для виготовлення інтегральних мікросхем і т.д.

Велику групу напівпровідникових матеріалів складають хімічні сполуки типу  $A^{III}B^V$  (елементів III групи з елементами V групи) - арсеніди, фосфіди, антимоніди, нітриди (GaAs, InAs, GaP, InP, InSb, AlN, BN і ін.). Їх одержують різними методами

виготовлення монокристалів як з рідкої, так і з газової фази. Синтез і вирощування монокристалів звичайно проводять в замкнених судинах з високотемпературних хімічно інертних матеріалів, що володіють високою міцністю, оскільки тиск насиченої пари над розплавом таких елементів, як Р і As, порівняно велике. Домішки елементів II групи додають цим напівпровідниковим матеріалам, як правило, діркову провідність, а елементів IV групи - електронну. Напівпровідникові матеріали цієї групи використовують в основному, як плівкові детектори випромінювання в рентгенівській, видимій і інфрачервоній областях спектру електромагнітних хвиль.

Напівпровідникові матеріали типу  $A^{II}B^{VI}$  з яких найширше застосовують з'єднання ZnO, ZnS, CdS, CdSe, ZnSe, HgSe, CdTe, ZnTe, HgTe, одержують переважно за допомогою хімічних реакцій в газовій фазі або сплавом компонентів. Питомий опір і тип провідності цих напівпровідникових матеріалів визначаються не стільки легуючими домішками, скільки характерними для них структурними дефектами, пов'язаними з відхиленням їх складу від стехіометричного. Використання напівпровідникових матеріалів цього типу пов'язане головним чином з їх оптичними властивостями і фоточутливістю. Тому їх застосовують в електронно-променевої приладах і приладах нічного бачення, модуляторах оптичного випромінювання і т.д.

До напівпровідникових матеріалів відносять також деякі аморфні склоподібні халькогенідні системи, наприклад сплави Р, As, Sb, Ві з Ge, S, Se, Te, і оксидні системи. Їх використовують як головним чином оптичних покриттів в приладобудуванні.

## 1 НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

До напівпровідників відноситься велика кількість речовин з електронною електропровідністю, питомий опір яких при нормальній температурі знаходиться між значеннями питомого опору провідників і діелектриків. Основною особливістю напівпровідників є їх здатність змінювати свої властивості під впливом різних зовнішніх дій (зміна температури і освітлення, додаток електричного і магнітного полів, зовнішнього тиску і т.д.). На відміну від металів напівпровідники мають в широкому інтервалі температур негативний температурний коефіцієнт питомого опору. Факт зменшення питомого опору при нагріванні твердих тіл вперше був встановлений Фарадеєм ще в 1833 р. при дослідженні властивостей сріблястого срібла. Тому Фарадея можна вважати першовідкривачем класу напівпровідникових матеріалів.

Властивості напівпровідників дуже сильно залежать від змісту домішок, навіть в малих кількостях присутніх в кристалі. При введенні домішки змінюється не тільки значення провідності, але і характер її температурної залежності. У цьому також полягає якісна відмінність напівпровідників від металів, в яких домішки, незалежно від їх природи, завжди знижують провідність, не роблячи істотного впливу на характер температурної залежності.

Висока «чутливість» напівпровідників до домішок, вимога високого ступеня чистоти і структурної досконалості кристалів з'явилися однією з головних причин того, що тривалий час (більше 100 років) потенційні можливості напівпровідників не використовувалися. Лише значний прогрес в технології отримання надчистих речовин і вирощування монокристалів дозволив усунути принципові бар'єри на шляху цілеспрямованого вивчення специфічних властивостей напівпровідників і їх широкого практичного застосування. Особливо бурхливий розвиток переживає напівпровідникова електроніка після винахід в 1948 р. транзистора. Цей рік ознаменував нову еру в електроніці і сприяв розвитку фундаментальних досліджень у області фізики напівпровідників і напівпровідникових матеріалів і приладів. Масове застосування напівпровідників викликало корінне перетворення в радіотехніці, кібернетиці, автоматиці, телемеханіці. Вдосконалення напівпровідникової технології дозволило вирішити завдання мікромініатюризації і інтеграції електронної апаратури.

В даний час теорія напівпровідників досягла такого рівня, при якому можна свідомо управляти властивостями матеріалів і приладів на їх основі, наперед передбачати їх поведінку в конкретних умовах експлуатації.

Напівпровідникові матеріали є складовою частиною електротехнічних матеріалів, рис.1.1. Тому організація промислового виробництва напівпровідникових матеріалів дозволила освоїти випуск різноманітних напівпровідникових матеріалів.

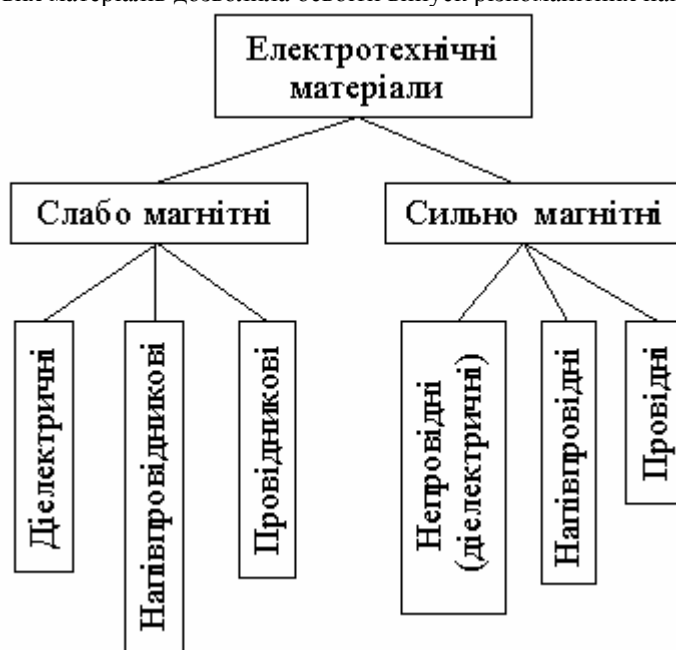


Рисунок 1.1 – Класифікація електротехнічних матеріалів

## 1.1 Класифікація напівпровідникових матеріалів

Всі напівпровідники по їх складу можна розділити на прості і складні. До перших відносяться елементи: бір, вуглець (у формі алмазу), германій, кремній, сірка, селен, сурма, телур і йод, що володіє чітко вираженими напівпровідниковими властивостями. Самостійне практичне застосування з них в даний час знайшли тільки германій, кремній і селен. Решта елементарних напівпровідників самостійного застосування не має і використовується як легуючі добавки до германію і кремнію або компонентів складних напівпровідників (додаток А).

До групи складних напівпровідників входять неорганічні з'єднання, що володіють напівпровідниковими властивостями і що складаються з двох, трьох і більшого числа елементів. Як приклад таких з'єднань можна привести GaAs,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  або  $\text{ZnSiP}_2$ .

Бінарні з'єднання, так само як це прийнято в неорганічній хімії, називаються по найменуванню «аніона» - того компонента з'єднання, у якого металеві властивості виражені слабкіше, ніж у іншого, званого «катионом». Тоді бінарні з'єднання, що містять миш'як, називатимуться арсенідами, сірку - сульфідами, телур - телуридами, вуглець - карбідами і т.д.

Однотипні напівпровідникові з'єднання об'єднують в групи за ознакою номера групи Періодичної системи елементів, до яких належать компоненти з'єднання. Групи напівпровідникових з'єднань позначаються буквами латинського алфавіту: А - перший компонент з'єднання, В - другий, С - третій і т.д. Букви мають індекси. Верхній, такий, що проставляється римськими цифрами, позначає групу Періодичної системи елементів, до якої належить даний компонент. Нижній індекс, що проставляється арабськими цифрами, позначає стехіометричний коефіцієнт. Наприклад, фосфід індію  $\text{InP}$  належить до групи напів-

провідникових з'єднань  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , телурид вісмуту  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  - до групи  $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ , з'єднання  $\text{ZnSiP}_2$  - до групи  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$  і т.д.

Тетраедричній координацією атомів в структурі речовини, що забезпечує наявність у нього напівпровідникових властивостей, володіють не тільки з'єднання - фази постійного складу, але і фази змінного складу - тверді розчини. У таких фазах частина вузлів в структурі зайнята атомами іншого елемента. Такого типу тверді розчини, звані твердими розчинами заміщення, найбільш характерні для напівпровідникових фаз змінного складу (додаток Б).

Тверді розчини позначаються тільки нижніми індексами у елементів і визначають їх атомну частку в твердому розчині. Наприклад, твердий розчин між германієм і кремнієм в загальному вигляді виражається формулою  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , а між з'єднаннями  $\text{InAs}$  і  $\text{InP}$  - формулою  $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ , де  $x$  - атомна частка компонента твердого розчину ( $x$  - завжди менше одиниці).

У першому наближенні атомна частка елемента в твердому розчині, утвореному напівпровідниковими з'єднаннями, може бути прирівняна мольній частці цього з'єднання в твердому розчині, а остання може бути перерахована на молярний відсоток. Наприклад, твердий розчин  $\text{InAs}_{0,8}\text{P}_{0,2}$  містить 0,2 атомні долі фосфору або близько 0,2 мольної частки  $\text{InP}$  або близько  $0,2 \cdot 100 = 20\%$  (мол.)  $\text{InP}$ .

Оскільки і розчинник і розчинена речовина в твердому розчині володіють однаковим типом структури, то параметр решітки твердого розчину змінюється приблизно лінійно від одного до іншого компонента. Така залежність одержала назву правила Вегарда.

Фізичні і напівпровідникові властивості також міняються із зміною концентрації розчиненої речовини, проте ця залежність, як правило, не носить лінійного характеру. Тверді розчини дозволяють розширити набір фізичних властивостей, потрібних сучасною технікою від напівпровідникових матеріалів.

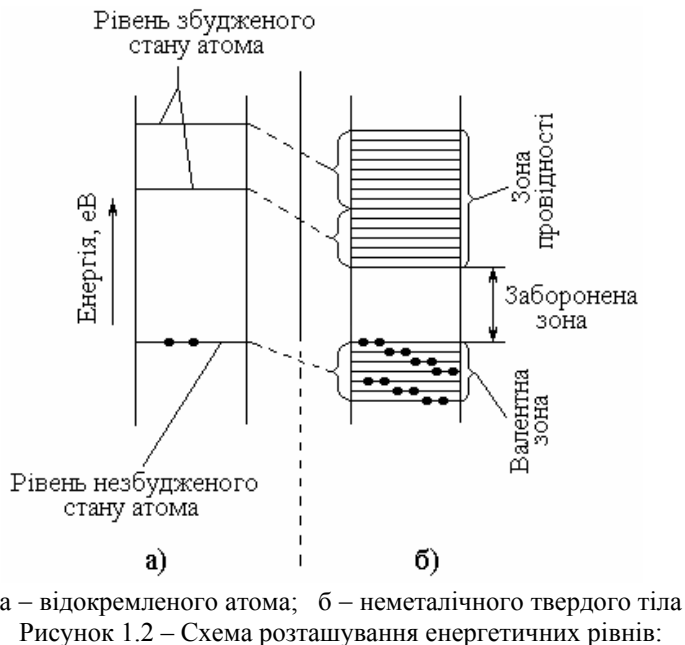
Кількість складних напівпровідників, відомих в даний час, дуже велике і складає багато сотень. До них відносяться також ферити, органічні напівпровідники і ін. Найбільш важливими в практичному відношенні з них є напівпровідникові з'єднання типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ,  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  і деякі інші. Слід зазначити, що ці з'єднання так само, як і германій і кремній, в більшості випадків володіють тетраедричною координацією атомів в решітках, при яких кожен атом має як сусіди чотири інших або подібних йому атомів. Мабуть, тетраедрична координація атомів в решітках речовини найбільш сприятлива для прояву у нього напівпровідникових властивостей. Проте наявність напівпровідникових властивостей у речовин, що кристалізуються в решітках інших структурних типів, а також у деяких аморфних неорганічних з'єднань (стекло), органічних сполук і розплавів напівпровідників (рідкі напівпровідники), ще раз підтверджує провідне значення ковалентного типу хімічного зв'язку.

## 1.2 Елементи зонної теорії твердого тіла

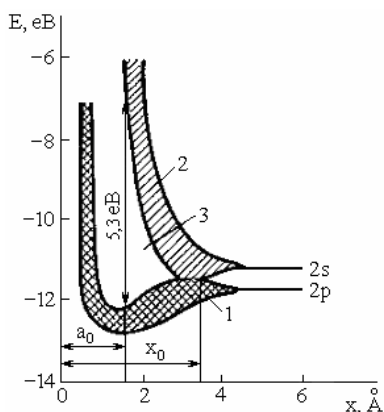
Зонна теорія є основою сучасних уявлень про механізми різних фізичних явищ, що відбуваються в твердій кристалічній речовині при дії на нього електромагнітного поля. Зонна теорія твердого тіла - це теорія валентних електронів, рухомих в періодичному потенційному полі кристалічної решітки. Окремі атоми мають дискретний енергетичний спектр, тобто електрони можуть займати лише цілком певні енергетичні рівні.

Частина цих рівнів заповнена при нормальному, незбудженому стані атома, на інших рівнях електрони можуть знаходитися тільки тоді, коли атом піддається зовнішній енергетичній дії, тобто коли він збуджений. Прагнучи до стійкого стану, атом випромінює надлишок енергії у момент переходу електронів із збуджених рівнів на рівні, на яких його енергія мінімальна. Це характеризується енергетичною діаграмою атома, приведеною на рис. 1.2,а.

Якщо є система з  $N$  однакових атомів, достатньо віддалених один від одного (наприклад, газоподібна речовина), то взаємодія між атомами практично відсутня і енергетичні рівні електронів залишаються без змін. При конденсації газоподібної речовини в рідину, а потім при утворенні кристалічної решітки твердого тіла електронні рівні (як заповнені електронами, так і незаповнені), що все є у атомів даного типу, дещо зміщуються унаслідок дії сусідніх атомів один на одного. Зокрема, тяжіння електронів одного атома ядром сусіднього знижує висоту потенційного бар'єру, що розділяє електрони у відокремлених атомах. Головне полягає в тому, що при зближенні атомів відбувається перекриття електронних оболонок, а це в свою чергу істотно змінює характер руху електронів. Завдяки перекриттю оболонок електрони можуть без зміни енергії за допомогою обміну переходити від одного атома до іншого, тобто переміщатися по кристалу. Обмінна взаємодія має чисто квантову природу і є слідством непомітності електронів. В цьому випадку вже не можна говорити про приналежність того або іншого електрона певному атому - кожен валентний електрон належить всім атомам кристалічної решітки одночасно. Іншими словами, при перекритті електронних оболонок відбувається угруповання електронів. Унаслідок обмінної взаємодії дискретні енергетичні рівні ізольованого атома розщеплюються в енергетичні зони, як це показано для неметалічного твердого тіла на рис. 1.2,б. Дозволені енергетичні зони розділені забороненими інтервалами енергії.



Ширина дозволених енергетичних зон не залежить від розмірів кристала, а визначається лише природою атомів, утворюючих тверде тіло, і симетрією кристалічної решітки. Позначимо через  $E_A$  енергію обмінної взаємодії між двома сусідніми атомами. Тоді для кристалів з простими кубічними решітками, де кожен атом має 6 найближчих сусідів, розщеплювання рівнів в зоні складе  $12 E_A$ ; для гранецентрованих решіток (перша координаційна сфера складається з 12 атомів) ширина енергетичної дозволеної зони складе  $24 E_A$ , а в об'ємноцентрованій (у кожного атома 8 сусідів) –  $16 E_A$ . Оскільки обмінна енергія  $E_A$  залежить від ступеня перекриття електронних оболонок, то рівні енергії внутрішніх оболонок, які сильніше локалізовані поблизу ядра, розщеплюються менше, ніж рівні валентних електронів. До розщеплювання в зону схильні не тільки нормальні (стаціонарні), але і збуджені енергетичні рівні. Ширина дозволених зон при переміщенні вгору за енергетичною шкалою зростає, а величина заборонених енергетичних зазорів відповідно зменшується. Кожна зона складається з безлічі енергетичних рівнів. Очевидно, їх кількість визначається числом атомів, що становлять тверде тіло. А це означає, що в кристалі кінцевих розмірів відстань між рівнями обернено пропорційно до числа атомів. У кристалі об'ємом в  $1 \text{ см}^3$  міститься  $10^{22} \dots 10^{23}$  атомів. Експериментальні дані показують, що енергетична протяжність зони валентних електронів не перевищує одиниць електрон-вольт. Звідси можна зробити висновок, що рівні в зоні відстоять один від одного по енергії на  $10^{22} \cdot 10^{23} \text{ eV}$ , тобто енергетична зона характеризується квазібезперервним спектром. Достатньо нікчемно малої енергетичної дії, щоб викликати перехід електронів з одного рівня на інший, якщо там є вільні стани. Відповідно до принципу Паулі на кожному енергетичному рівні може знаходитися не більше двох електронів, причому з протилежним напрямом магнітного моменту, спину. Тому число електронних станів в зоні опиняється кінцевим і рівним числу відповідних атомних станів. Кінцевим виявляється і число електронів, що заповнюють дану енергетичну зону, що грає важливу роль у формуванні енергетичного спектру кристала. Подібно до енергетичних рівнів в ізольованих атомах енергетичні зони можуть бути повністю заповненими, частково заповненими і вільними. Внутрішні оболонки в ізольованих атомах заповнені, тому відповідні їм зони також виявляються заповненими. Саму верхню із заповнених електронами зон називають валентною. Ця зона відповідає енергетичним рівням електронів зовнішньої оболонки в ізольованих атомах. Найближчу до неї вільну, незаповнену електронами зону називають зоною провідності. Взаємне положення цих двох зон визначає більшість процесів, що відбуваються в твердому тілі. На рис. 1.3 показана схема утворення енергетичних зон при зближенні атомів для алмазу – однієї з модифікацій чистого вуглецю (елементу IV групи таблиці Д.І. Менделєєва). У відокремлених атомах вуглецю чотири валентні електрони розташовуються по два на рівнях  $2s$  і  $2p$ . При зближенні атомів рівні розщеплюються спочатку у відособлені зони з місткістю 2 і 6 електронів. При подальшому зближенні до відстані  $x_0$  утворюється одна об'єднана не повністю заповнена зона з місткістю 8 електронів на атом. Таким є тверде тіло, наприклад, графіт. Нарешті, при зменшенні міжатомних відстаней до значень, відповідних періоду решітки алмазу  $a_0$  ця об'єднана зона розщеплюється на дві зони, кожна з місткістю 4 електрони на атом. Оскільки ці дві зони розділені великою забороненою зоною ( $\sim 5,3 \text{ eV}$ ) і 4 валентних електрона вуглецю розміщуються в нижній зоні, заповнюючи її повністю, а верхня вільна, то кристал алмазу не містить вільних електронів і виявляється діелектриком.



1 – об'єднану валентну зону; 2 – об'єднана зона провідності; 3 – заборонена зона;  $a_0$  – відстань між атомами в ґратах алмазу;  $x_0$  – відстань між атомами, при якому є збіг зон проводить електричний струм.

Рисунок 1.3 – Схема утворення енергетичних зон при зближенні атомів вуглецю:

Аналогічно відбувається процес утворення зон у напівпровідників кремнію і германію, які мають грати типу алмазу, рис.1.4. Відмінність полягає лише в ширині забороненої зони: у кремнію і германію вона істотно менше, ніж у алмазу.

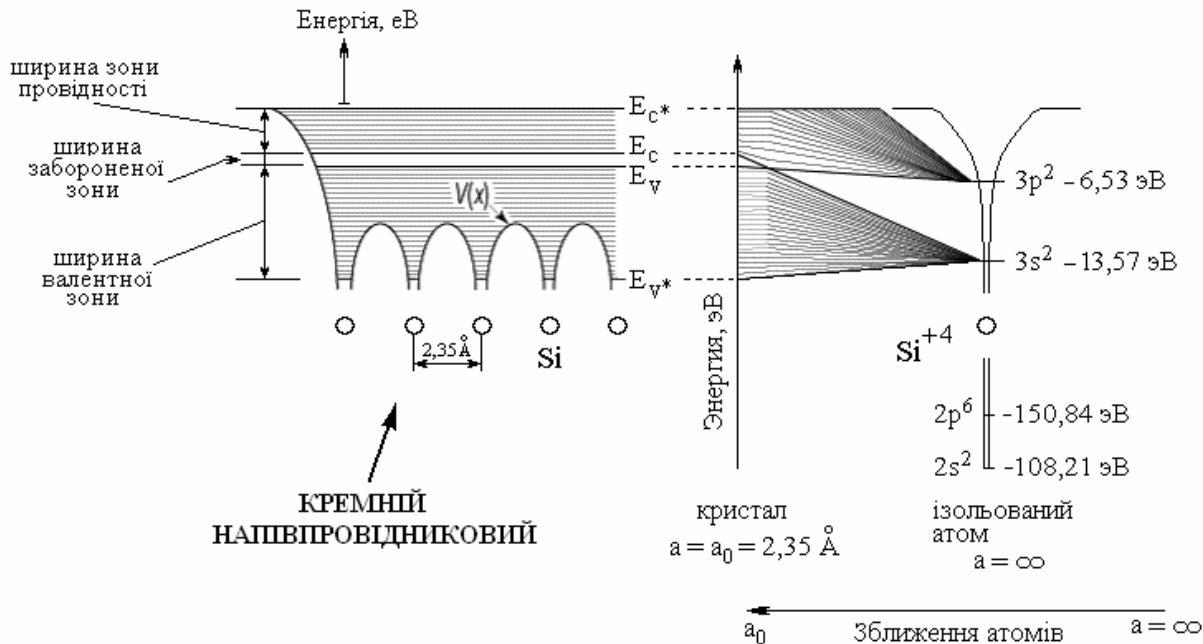
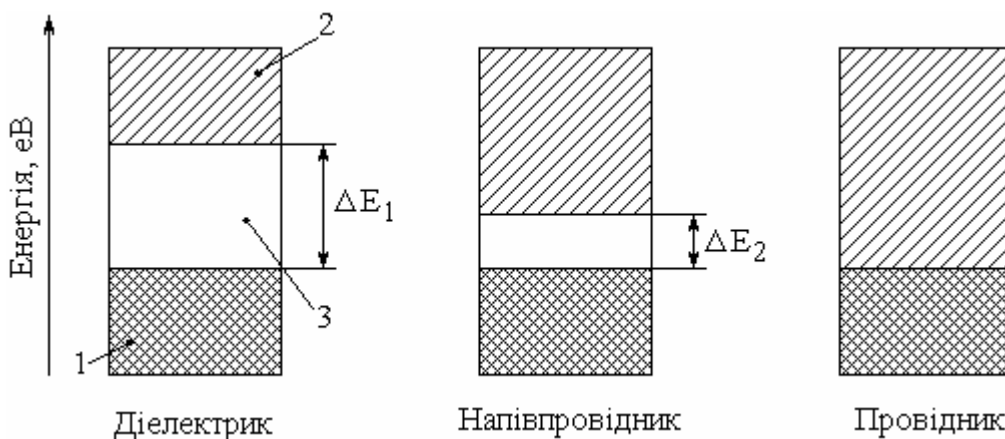


Рисунок 1.4 – Структура енергетичних рівнів в ізольованому атомі кремнію, а також схематична структура енергетичних зон, що виникають при зближенні цих атомів і утворенні монокристалічного кремнію

Характер енергетичного спектру у металевих провідників, напівпровідників і діелектриків істотно різний. У металевих провідниках валентна зона заповнена повністю або перекривається із зоною провідності. У напівпровідниках і діелектриках зона провідності і валентна зона розділені деяким енергетичним зазором, званим забороненою зоною. Формально до напівпровідників відносять речовини, у яких заборонена зона менше 3 eV. Речовини з ширшою забороненою зоною відносять до діелектриків. У реальних діелектриків ширина забороненої зони може досягати 10 eV. Відмінність в положенні енергетичних зон у діелектриків, напівпровідників і металевих провідників показана на рис.1.5.

Згідно зонної теорії, електрони валентної зони мають практично однакову свободу руху у всіх твердих тілах незалежно від того, чи є вони металами або діелектриками. Рух здійснюється шляхом тунельного переходу електронів від атома до атома. Для пояснення відмінностей в електричних властивостях матеріалів треба взяти до уваги різну реакцію на зовнішнє електричне поле електронів заповненої і незаповненої зони. Зовнішнє електричне поле прагне порушити симетрію в розподілі електронів за швидкостями, прискорюючи електрони, рухомі у напрямі діючих електричних сил, і уповільнюючи частинки з протилежно направленим імпульсом.

Проте подібне прискорення і уповільнення пов'язане із зміною енергії електронів, що повинно супроводжуватися переходом їх в нові квантові стани. Очевидно, такі переходи можуть здійснюватися лише в тому випадку, якщо в енергетичній зоні є вільні рівні. У типових випадках додаткова енергія, що набуває електронами на довжині вільного пробігу під дією електричного поля, складає  $10^{-8} \dots 10^{-4}$  eV, тобто набагато перевершує відстань між підрівнями в зоні.



1 – заповнена електронами зона; 2 – зона вільних енергетичних рівнів; 3 – заборонена зона шириною  $\Delta E$

Рисунок 1.5 – Енергетична відмінність діелектриків від напівпровідників і металевих провідників з погляду зонної теорії твердого тіла:

У металах, де зона не повністю укомплектована електронами, навіть слабке поле здатне повідомити електронам достатній імпульс, щоб викликати їх перехід на довколишні вільні рівні. З цієї причини метали є хорошими провідниками електричного струму.

У напівпровідниках і діелектриках при температурі 0 K всі електрони знаходяться у валентній зоні, а зона провідності абсолютно вільна. Електрони заповненої зони не можуть брати участі в створенні електричного струму. Для появи

електропровідності необхідно частину електронів перевести з валентної зони в зону провідності. Енергії електричного поля недостатньо для здійснення такого переходу, потрібна сильніша енергетична дія, наприклад, нагрівання твердого тіла.

Середня кінетична енергія теплових коливань атомів в кристалічній решітці приблизно рівна  $3/2$  кТ. При кімнатній температурі ця величина складає приблизно  $0,04$  еВ, що в загальному випадку істотно менше за ширину забороненої зони  $\Delta E$ . Однак слід мати на увазі, що теплова енергія нерівномірно розподіляється між частинками. У кожен момент часу є невелике число атомів, у яких амплітуда і енергія теплових коливань значно перевищують середнє значення. В процесі теплових коливань атоми взаємодіють не тільки один з одним, але і з електронами, передаючи їм частину теплової енергії. Саме за рахунок таких теплових флуктуації деякі з електронів можуть перейти з валентної зони в зону провідності. Очевидно, чим вище температура і менше заборонена зона, тим вище інтенсивність між зонних переходів. У діелектриків заборонена зона може бути настільки велика, що електронна електропровідність не грає визначальної ролі.

При кожному акті збудження і переходу електронів в зону провідності з'являються енергетичні вакансії в розподілі електронів по станах валентної зони, звані «дірками». За наявності дірок електрони валентної зони можуть здійснювати естафетні переходи з рівня на рівень. У зовнішньому електричному полі дірка рухається протилежно руху електрона, тобто поводить як деякий позитивний заряд з негативною ефективною масою. Таким чином, дірки забезпечують участь валентних електронів в процесі електропровідності.

Процес переходу електронів у вільний стан (у зону провідності) супроводжується і зворотним явищем, тобто поверненням електронів в нормальний стан. В результаті в речовині при будь-якій температурі настає динамічна рівновага, тобто кількість електронів, перехідних у вільну зону, стає рівним кількості електронів, що повертаються назад в нормальний стан. З підвищенням температури число вільних електронів в напівпровіднику зростає, а з пониженням температури до абсолютного нуля убуває аж до нуля.

Означає, речовина, що є при одних температурах діелектрик, при інших, вищих набуває провідності, тобто настає новий якісний стан речовини.

Відмінність між провідністю двох типів матеріалів – металів і неметалів – найзначніше при температурах, що наближаються до абсолютного нуля; відмінність же між двома класами неметалів – напівпровідниками і діелектриками – зникає у міру наближення температури до абсолютного нуля.

Електрони, що знаходяться в зоні провідності, не можна вважати абсолютно вільними. Такі електрони неминуче взаємодіють з періодичним потенційним полем кристалічної решітки. При математичному описі поведінки електронів в зоні провідності користуються поняттям ефективної маси. Ефективна маса не визначає ні інерційних, ні гравітаційних властивостей електрона. Проте, вводячи поняття ефективної маси, можна рух реального електрона в кристалі з масою  $m_0$  описувати як рух абсолютно вільного електрона, тобто ефективна маса враховує складний характер взаємодії електрона з кристалічною решіткою при його русі під дією сили зовнішнього електричного поля. Ефективна маса може у багато разів відрізнятись від маси вільного електрона.

### 1.3 Електропровідність напівпровідників

Характерна особливість металевого зв'язку - присутність в металах вільних електронів, що переміщуються за об'ємом металу.

У одному кубічному сантиметрі металу міститься приблизно  $10^{22}$  атомів.

Якщо валентність даного металу позначити  $z$ , то концентрація вільних електронів  $n^1$  в ньому буде

$$n = z \cdot 10^{22} \text{ см}^3 \quad (1.1)$$

Майже для всіх металів ця величина має приблизно однакове значення і не залежить від температури.

Носіями заряду - електричного струму в металах є в більшості випадків вільні електрони. Важкі позитивно заряджені іони в процесі протікання електричного струму не беруть участь. Це підтверджується тим, що проходження електричного струму по металевому провіднику не супроводжується якими-небудь хімічними змінами.

За відсутності електричного поля під впливом температури вільні електрони рухаються хаотично за об'ємом металу, подібно до молекул газу. Хаотичний рух вільних електронів в металі обумовлено їх зіткненнями з іонами, що знаходяться у вузлах кристалічної решітки. В результаті безладності теплового руху електронів їх кількість, рухома в одному напрямі, рівно кількості, що переміщається в протилежному напрямі. Тому за відсутності зовнішнього електричного поля сумарний заряд, переносимий електронами в будь-якому напрямі, рівний нулю, тобто безладний тепловий рух не створює електричного струму. При накладенні на кристал зовнішнього електричного поля (різниці потенціалів) електрони починають рухатися впорядковано в напрямі, протилежному напрямку поля. Якби не було теплового руху, що приводить до зіткнення з іонами металу, його вільні електрони під дією зовнішнього електричного поля рухалися б строго прямолінійно. Але при сумісній дії на електрони тепла і зовнішнього електричного поля вся сукупність електронів, не припиняючи свого теплового руху, починає переміщатися в об'ємі металу з деякою середньою швидкістю і в напрямі, протилежному напрямку зовнішнього поля  $E$ .

Електричний струм розповсюджується по провіднику із швидкістю електричного поля, тобто із швидкістю світла. Це пояснюється тим, що електричне поле миттєво приводить в рух всі електрони провідника по всій довжині. Проте швидкість направленного руху електронів відносно невелика і чисельно рівна середній швидкості направленного руху електрона в полі з різницею один вольт на сантиметр. Ця величина одержала назву рухливості:

$$\mu = \frac{\bar{v}}{U}, \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \quad (1.2)$$

<sup>1</sup> Концентрацію носіїв негативного заряду - електронів позначатимемо  $n$  (negative), а позитивного заряду – дірок –  $p$  (positive).

Рухливість представляє число носіїв заряду, що проходять через ділянку кристала площею  $1 \text{ см}^2$ , розташований перпендикулярно напрямку електричного поля, що має напруженість  $1 \text{ В/см}$ .

Слід зазначити, що в перенесенні електричного струму беруть участь вільні електрони, що не все містяться в ньому, а тільки їх частина, що одержала назву електронів провідності.

Розглянемо основні закономірності проходження електричного струму в металах. Припустимо, що струм протікає по провіднику, що має площу поперечного перетину  $S, \text{ см}^2$ . Якщо кожен кубічний сантиметр провідника містить  $n$  електронів провідності, що переміщуються направлено з середньою швидкістю, то щільність струму  $j$  буде рівна

$$j = en\bar{v}, \text{ А/см}^2, \quad (1.3)$$

де  $e$  - заряд електрона ( $1,6021 \cdot 10^{-19}$  Кл).

З іншого боку, із закону Ома виходить:

$$j = \sigma U, \text{ А/см}^2, \quad (1.4)$$

де  $\sigma = 1/\rho$  - питома електропровідність речовини,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

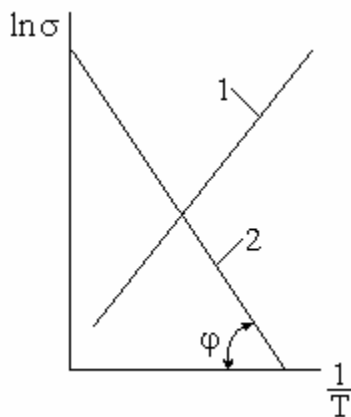
Підставивши в рівняння (1.3) значення  $\bar{v}$  з рівняння (1.2) і  $j$  з (1.4), одержимо

$$\sigma = en\mu, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \quad (1.5)$$

З рівняння (1.5) виходить, що електропровідність металів залежить тільки від величини рухливості електронів провідності, оскільки концентрація електронів майже у всіх металах однакова. У свою чергу рухливість електронів у металів в значній мірі залежить від температури. При підвищенні температури провідника, що приводить до посиленого руху іонів в решітках металу (збільшенню амплітуди коливань і ступеня порушень положень іонів у вузлах решіток), кількість зіткнень електронів з іонами різко зростає. В результаті цього електронам під дією прикладеного поля стає важчим пересуватися по провіднику, а їх середня швидкість руху зменшується. Це спричиняє за собою зменшення рухливості і, як наслідок, зменшення електропровідності. Таким чином, опір провідника проходженню електричного струму зростає. Навпаки, при пониженні температури реальна кристалічна решітка все більше наближається до стану, характерного для ідеальної. Число зіткнень електронів провідності з іонами металу зменшується, рухливість електронів зростає, а питомий опір металу падає, тобто електропровідність зростає. Для багатьох металів в невеликому інтервалі температур електропровідність лінійно убиває із зростанням абсолютної температури (рис.1.6, графік 1) згідно із законом

$$\sigma = AT^{-1}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \quad (1.6)$$

де  $T$  - абсолютна температура, К;  $A$  - деяка постійна.



1 – метал, 2 - напівпровідник

Рисунок 1.6 – Температура залежність електропровідності

Відповідно питомий опір із зростанням температури збільшується, і навпаки. При дуже низьких температурах у металів і сплавів може виникнути явище надпровідності, при якому питомий опір провідника набуває нескінченно малого значення.

На відміну від металів, питомий опір власних (безпримісних) напівпровідників з ростом температури зменшується (рис.1.6, графік 2). Електропровідність при цьому зростає по експоненціальному закону

$$\sigma = V \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \text{ Ом} \cdot \text{см} \quad (1.7)$$

де  $E$  - ширина забороненої зони, еВ;  $k$  - постійна Больцмана, рівна  $0,86 \cdot 10^{-4}$  еВ/град;  $T$  - абсолютна температура, К;  $V$  - деяка постійна.



Розглянемо вплив ширини забороненої зони і температура на електропровідність напівпровідників. У ідеальному кристалі напівпровідника, що не має дефектів структури і що не містить атомів сторонніх елементів (домішок), вивільнити електрон з ковалентного зв'язку можна тільки дією на кристал енергією ззовні (теплом, випромінюванням або іншим способом).

За відсутності випромінювання поблизу абсолютного нуля температури ідеальний напівпровідник поводить себе як ізолятор. З підвищенням температури він набуває енергії, кількість якої в якийсь момент стає достатньою для масового перенесення електронів з валентної зони в зону провідності (рис.1.7). У зоні провідності виникають носії заряду - електрони, в порожньому місці валентного зв'язку (дірки), що утворилося, у валентній зоні та година ж виникає позитивний заряд, рівний по абсолютній величині заряду електрона, що пішов в зону провідності. Без зовнішнього електричного поля електрони і дірки рухаються хаотично за об'ємом кристала. При накладенні на кристал електричного поля електрони починають переміщатися проти, а дірки по напрямку поля.

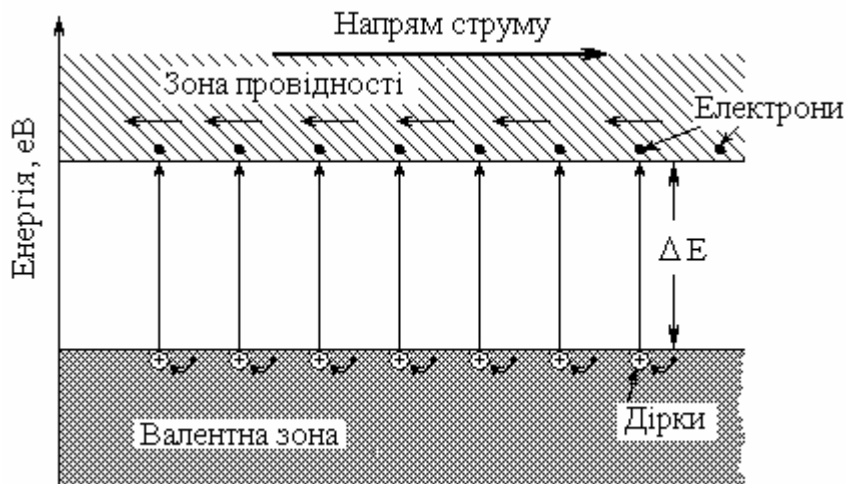


Рисунок 1.7 – Зонна схема власної або електронно-діркової провідності напівпровідника

Проте рух дірки в порівнянні з рухом електрона носить складніший характер. Під час переходу електрона в зону провідності його місце у валентній зоні негайно ж займає інший електрон з тієї, що знаходиться поряд сусіднього зв'язку. Що в результаті утворилася на місці, раніше зайнятому першим електроном, дірка переходить на місце другого електрона і т.д. Такого роду «естафета» забезпечує рух дірки по напрямку струму, що проходить по напівпровіднику. Процес розриву ковалентного зв'язку під дією прикладеної ззовні енергії тепла або світла, що супроводжується освітою одночасно електрона і дірки, називається генерацією електронно-діркових пар. Зворотний процес відновлення порушеного парно-електронного зв'язку, що є слідством з'єднання електрона з діркою, називається рекомбінацією.

Електропровідність, обумовлена одночасною участю в провідності електронів і дірок, називається власною або електронно-дірковою. Для кожного напівпровідника вона настає при різних температурах, тим більших, чим більше ширина забороненої зони напівпровідника. Наприклад, у антимоніду індію ( $\Delta E = 0,18$  eВ) власна провідність має місце вже при кімнатних температурах.

При додатку електричного поля до однорідного напівпровідника в останньому протікає електричний струм. За наявності двох типів вільних носіїв - електронів і дірок - електропровідність  $\sigma$  напівпровідника визначатиметься сумою електронної  $n$  і діркової  $p$  компонент провідності  $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$ . Величина електронної і діркової компонент в повній провідності визначається класичним співвідношенням:

$$\sigma_n = e\mu_n n ; \quad \sigma_p = e\mu_p p$$

де  $\mu_n$  і  $\mu_p$  - рухливості електронів і дірок, відповідно,  $n$  і  $p$  – концентрація електронів і дірок, відповідно.

#### 1.4 Поведінка домішок в кристалі напівпровідника

Оскільки одержати ідеальний кристал практично неможливо, то для практики велике значення має провідність, обумовлена наявністю в кристалі напівпровідника домішок і дефектів структури. Крім того, введення в безпримісний напівпровідник нікчемної кількості атомів домішки дуже сильно, іноді в мільйони разів, збільшує його електропровідність.

Розглянемо появу в ідеальному напівпровіднику діркової або електронної провідності, що виникає в результаті заміщення в кристалічній решітці атомів напівпровідника атомами домішок. Такого роду заміщення має в більшості випадків місце при введенні в напівпровідник домішок.

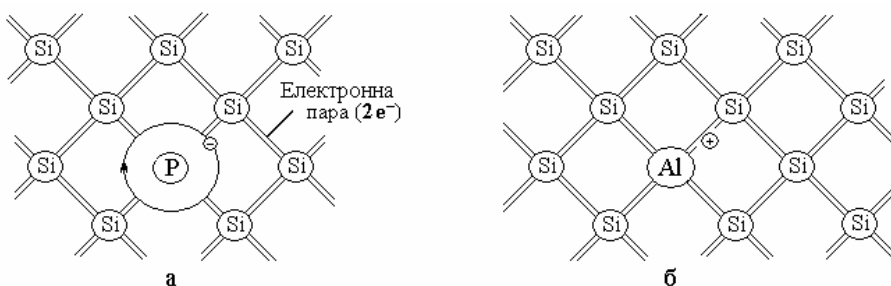


Рисунок 1.8 – Схеми виникнення електронної (а) і діркової (б) провідності при заміщенні атома кремнію в його кристалічній решітці атомом фосфору і алюмінію

Припустимо, що в кристалі кремнію один з атомів заміщений елементом V групи, наприклад атомом фосфору (рис.1.8,а), на зовнішній електронній оболонці якого є п'ять електронів. Чотири з них підуть на утворення ковалентних тетраедричних зв'язків з атомами кремнію. П'ятий електрон рухатиметься навколо ядра атома фосфору по круговій орбіті, подібно до електрона в атомі водню. Але на відміну від нього електрон в кристалі рухається не у вакуумі, а в середовищі з певною діелектричною проникністю. Тому тяжіння електрона до ядра атома фосфору буде набагато менше і відрив його зажадає набагато меншої енергії, ніж для звільнення електрона шляхом розриву валентного зв'язку.

В результаті вже при невеликих значеннях енергії, що одержала назву енергії іонізації, що підводиться до кристала напівпровідника ззовні у формі тепла, світла або іншим шляхом, електрон легко відщеплюється від атома домішки і стає носієм заряду. Атом домішки, наприклад фосфору, втративши електрон, іонізується, тобто перетворюється на позитивний іон фосфору  $P^+$ . Проте кристал напівпровідника в цілому залишається електронейтральним, оскільки кількості вільних електронів, що містяться в ньому, і нерухомих позитивно заряджених іонів рівні.

По-іншому поводить в кристалічній решітці напівпровідника атом домішки елементу III групи, наприклад алюмінію, у якого на зовнішній електронній оболонці є тільки три електрони. Утворення ковалентного тетраедричного зв'язку супроводжуватиметься в даному випадку захопленням одного електрона, що виривається з сусіднього ковалентного зв'язку (рис.1.8,б). При цьому в розірваному парному валентному зв'язку утворюється дірка, яка при повідомленні кристалу напівпровідника деякої енергії стає носієм заряду. Атом алюмінію при заповненні четвертого зв'язку набуває негативного заряду і стає іоном  $Al^-$ .

Домішки, здатні віддавати свій електрон, створюючи в напівпровіднику електронну провідність, називаються донорами. До них відносяться елементи V групи в таких елементарних напівпровідниках, як германій і кремній, елементи VI групи в напівпровідникових з'єднаннях  $A^{III}B^V$  і т.д. Аналогічно домішки, що створюють в напівпровіднику дірки і викликають появу в ньому провідності діркового типу, називають акцепторами. До них відносяться елементи III групи в германії і кремнії, IV - в  $A^{III}B^V$  і т.д. Концентрацію домішок позначають: донорів -  $N_D$ ; акцепторів -  $N_A$ , а їх енергії іонізації відповідно  $\Delta E_D$  і  $\Delta E_A$  (eВ).

Якщо ввести у власний напівпровідник деяку кількість домішки, то при одній і тій же температурі він володітиме набагато більшою електропровідністю, тобто великою кількістю вільних носіїв заряду. Тоді стає очевидним, що енергія, необхідна для перекаду домішкового носія заряду в зону провідності, буде набагато менше енергії, визначуваною шириною забороненої зони у власному напівпровіднику. Звідси можна припустити, що енергетичні рівні носіїв заряду  $E_D$  або  $E_A$ , створювані домішкою, що вводиться в напівпровідник, потрапляють всередину забороненої зони (рис.1.9).

Домішковий рівень  $E_D$ , що створюється донорними домішками, розташовується поблизу нижнього краю зони провідності і називається донорним рівнем. Відповідно домішковий рівень  $E_A$ , що створюється акцепторами, одержав назву «акцепторний рівень». Він розташовується поблизу верхнього краю валентної зони.

При температурах, відмінних від абсолютного нуля, донорні домішки віддають електрони з свого рівня в зону провідності тим інтенсивніше, чим вище температура. Це забезпечує протікання по напівпровіднику електронного струму.

Акцепторні домішки на відміну від донорних приймають електрони із заповненої зони на ближче розташований ним акцепторний рівень. При цьому у валентній зоні утворюються дірки, які і забезпечуватимуть протікання по напівпровіднику діркового струму.

Домішки в решітку кристала можуть входити різними способами. Найчастіше зустрічається заміщення домішковим атомом атома напівпровідника, що знаходиться у вузлі решітки, або розміщення домішкового атома в міжвузлях. У першому випадку (див. рис.1.8) утворюються так звані тверді розчини заміщення і в результаті виникає один носій заряду (електрон або дірка). У другому випадку утворюються так звані тверді розчини впровадження.

Проте результат такої взаємодії набагато складніший, чим в першому випадку. Упроваджений атом може іонізуватися, віддаючи носій заряду в зону провідності. Він може знаходитися також в неіонізованому стані і тоді не впливатиме на електричні властивості напівпровідника.

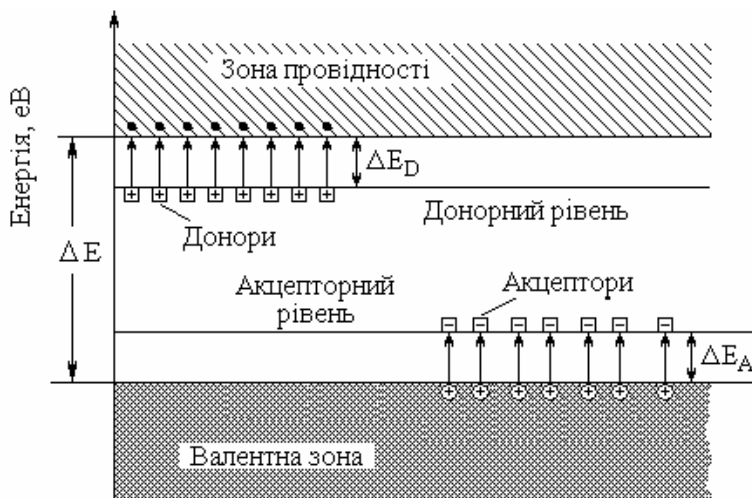


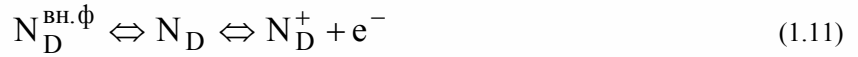
Рисунок 1.9 – Схема розташування домішкових рівнів в забороненій зоні напівпровідника

При одночасній наявності в кристалі напівпровідника домішок донорного і акцепторного типів може мати місце їх хімічна взаємодія. Таку взаємодію можна виразити у вигляді ряду реакцій типу хімічних:



де  $N_D$  і  $N_A$  - концентрації донорів і акцепторів в кристалі;  $N_D^+$  и  $N_A^-$  - концентрації іонізованих донорів і акцепторів відповідно;  $e^-$  і  $e^+$  - негативні і позитивні заряди.

Реакції (1.8) і (1.9) виражають процес іонізації домішок, а реакція (1.10) - процес створеної слабо дисоційованої електронно-діркової пари ( $e^- \cdot e^+$ ). В результаті розчинність, наприклад, донорів із зовнішньої фази у присутності акцепторів збільшується



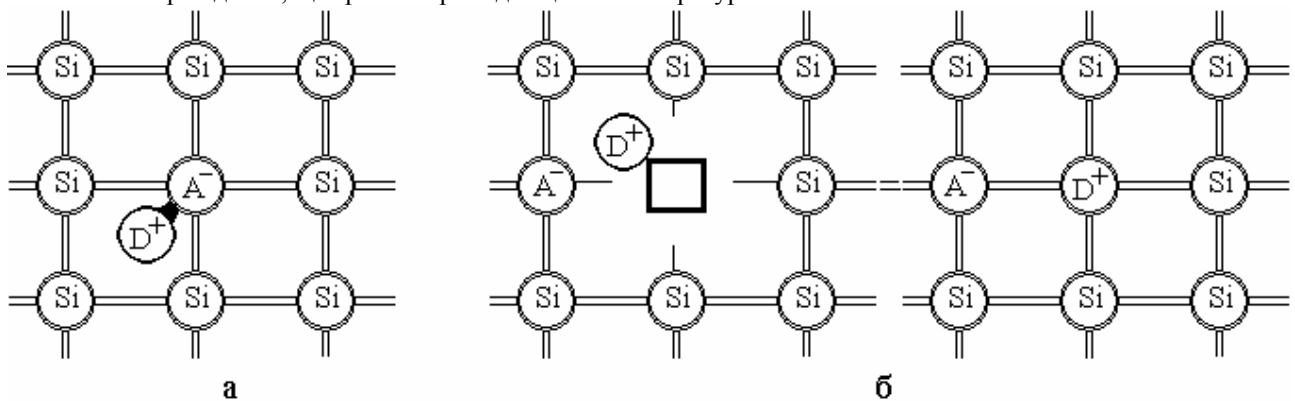
Це відбувається унаслідок того, що зменшення в правій частині реакцій (1.8) або (1.11) концентрації  $e^-$  в результаті реакції (1.10), згідно принципу Ле-Шательє, зрушує рівновагу всієї реакції управо.

Експериментально це положення може бути підтверджено, наприклад, даними про розчинність літію в германії залежно від вмісту в ньому галію (рис.1.10).



Рисунок 1.10 – Залежність розчинності літію в германії від вмісту в ньому галію (при кімнатній температурі)

Ще однією причиною збільшення взаємної розчинності донорів і акцепторів служить утворення іонних пар. При цьому одна домішка повинна знаходитися в напівпровіднику у вузлі решіток, а друга міжвузловині (рис.1.11,а). Рухомий донор, наприклад атом літію, наблизившись до протилежно зарядженого акцептора (атому галію), утворює з ним іонну пару. Вище розглянуті ефекти мають місце при низьких температурах, коли електронно-діркова або іонна пари достатньо стійкі. При високих температурах вони повністю дисоційовані. Проте і при високих температурах ефект взаємного впливу донорів і акцепторів на розчинність зберігається, що пояснюється утворенням дефекту структури - вакансії в області, сусідній із заміщеним атомом (рис.1.11,б). Такий дефект виникає із-за напруг в решітках, викликаних невідповідністю розмірів домішкового атома з атомом напівпровідника, що зростає при підвищенні температури.



а - утворення нейтральної іонної пари (іон донора розташовується в міжвузловині); б - утворення зарядженого комплексу типу  $(DA)^-$

Рисунок 1.11 – Схеми утворення іонних комплексів в кристалічній решітці кремнію в результаті взаємодії домішок донорного і акцепторного типу:

Тоді рухомий донор може зайняти місце вакансії і утворити з акцептором заряджений комплексний іон типу  $(DA)^-$ . Такий процес протікає по реакції

$$D^+ + A^- + \square + e^- \Leftrightarrow (DA)^- \quad (1.12)$$

де  $\square$  - вакансія.

Слід зазначити, що вплив структурних дефектів (вакансій, дислокацій, меж блоків і ін.) на електричні властивості напівпровідника порівняльний невелике. Основний вплив на електричні властивості напівпровідника роблять електрично активні домішки, що залишаються в ньому після вирощування або що вводяться в процесі легування (при вирощуванні монокристалів з рідкої або газової фаз або при хіміко-термічній, дифузійній обробці твердого напівпровідника в процесі виготовлення приладів). Відповідно до впливу на електричні властивості напівпровідника, домішкові елементи можна розділити на чотири основні групи.

Перша - нейтральні домішки, що не приводять до виникнення в напівпровіднику нових носіїв зарядів.

Друга і третя - прості акцептори і донори, кожен атом яких заміщає атом напівпровідника в його кристалічній решітці. В результаті в напівпровіднику виникає одна дірка або один електрон. Для простого донора можливий і інший механізм утворення носія заряду. В цьому випадку атом донорної домішки розташовується в міжвузловині (див. рис.1.11, а) і, легко іонізуючись, віддає один валентний електрон, збільшуючи тим самим загальне число електронів провідності.

Остання група - домішки, що створюють глибокі рівні, які, потрапляючи в грати напівпровідника, викликають виникнення в його забороненій зоні енергетичних рівнів, лежачих на великих (більше 0,01 eV) відстанях від верхньої межі валентної зони або від нижньої межі зони провідності, чим рівні, що створюються простими акцепторами або донорами. Особливістю поведінки таких домішок в напівпровідниках є те, що вони можуть утворювати тверді розчини заміщення, створювати декілька донорних або акцепторних рівнів, а також одночасно як донорні, так і акцепторні рівні.

При вирощуванні монокристалів кінцева їх електропровідність визначається переважаючою (надмірним) кількістю донорної або акцепторної домішки. При переважанні донорної домішки електропровідність в монокристалі створюється надмірними електронами, і електропровідність в цьому випадку називається електронна, тобто монокристал володіє електропровідністю n-типу. У разі переважання акцепторної домішки електропровідність називається діркова, із-за переважання в монокристалі створених акцепторами дірок, тобто монокристал володіє електропровідністю p-типу. Подібний стан напівпровідникового матеріалу можна ілюструвати схемою на рис.1.12.

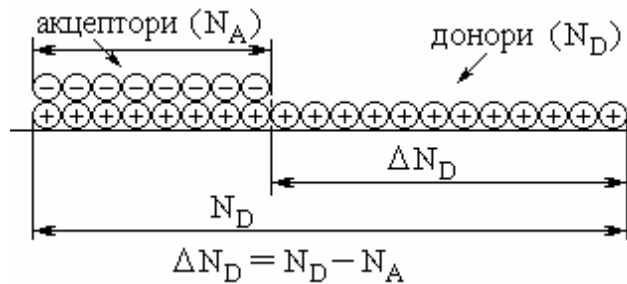


Рисунок 1.12 – Схема утворення електропровідності n-типу

У приведеному випадку переважаючою домішкою є донорна домішка. Різницева концентрація донорної домішки  $N_D$  створює електронні тип (n-тип) електропровідності напівпровідникового монокристала. Наявні в матеріалі акцепторні домішки  $N_A$  компенсовані такою ж кількістю донорної домішки ( $N_D - \Delta N_D = N_A$ ) і не впливають на тип електропровідності матеріалу. У подібних випадках акцепторна домішка компенсована частиною із загальної кількості донорної домішки, а сама акцепторна домішка називається компенсуючою домішкою. Відношення  $\gamma_D = N_A/N_D$  називається ступенем компенсації напівпровідникового матеріалу. Для випадку, коли переважаючою є акцепторна домішка, на схемі рис.1.12 донори і акцептори міняються місцями. В цьому випадку  $\Delta N_A = N_A - N_D$  і дірковий тип електропровідності створюється різницевою концентрацією  $N_A$ . Ступінь компенсації такого матеріалу визначається співвідношенням  $\gamma_A = N_D/N_A$ . Питомий електричний опір легованого напівпровідникового матеріалу визначається надмірною концентрацією донорної або акцепторної домішок

$$\rho_n = \frac{1}{e \cdot \mu_n \cdot \Delta N_D}; \quad \rho_p = \frac{1}{e \cdot \mu_p \cdot \Delta N_A}$$

Таким чином, концентрацією акцепторної або донорної домішки регулюється питомий електричний опір вирощуваних напівпровідникових матеріалів. Величина питомого електричного опору і тип електропровідності матеріалу визначається видом напівпровідникових приладів. Основою більшості напівпровідникових приладів є межа розділу між матеріалами n- і p-типу електропровідності, тобто наявність p-n-переходу.

Для прикладу розглянемо процеси на p-n-переході, які використовуються для створення діодної структури (напівпровідникового приладу – діода – перетворювача змінного струму в постійний), рис.1.13. При створенні в одній області напівпровідника за рахунок акцепторної домішки діркового типу електропровідності (p-тип), а в іншій області за рахунок донорної домішки електронного типу електропровідності (n-тип), на межі цих областей виникає тонкий перехідний шар, p-n-перехід, який володіє особливими властивостями. У цьому шарі, в результаті дифузії носіїв заряду переміщуються звідти, де їх концентрація більша, туди, де їх концентрація менша. Таким чином, з напівпровідника p-типу в напівпровідник n-типу дифундують дірки, а з напівпровідника n-типу в напівпровідник p-типу дифундують електрони, рис.1.13,а.

При цьому вони об'єднуються з наявними в сусідніх областях основними носіями протилежного знаку, тобто рекомбінують.

В цьому випадку, біля кордону перехідного шару виникає область збіднена рухомими основними носіями заряду і що володіє високим опором. Нерухомі іони, що залишаються по обидві сторони граничного шару створюють однакові по значенню, але різні по знаку просторові об'ємні заряди: у шарі p-типу – негативний заряд, а в шарі n-типу – позитивний заряд. Цей

подвійний електричний шар створює електричне поле  $V_0$ , яке перешкоджає подальшому проникненню носіїв заряду і виникає стан рівноваги.

При зворотному підключенні джерела струму, тобто до області р-типу електропровідності приєднаний негативний полюс джерела, а до області n-типу електропровідності – позитивний полюс, виникає поле, і електрони і дірки під впливом цього поля у великій кількості відштовхуватимуться в глиб відповідних областей напівпровідників. Зовнішня напруга відштовхує електрони глибше всередину n-області, а дірки в глиб р-області напівпровідника, рис.1.13,б. Іонізовані атоми домішок не рухаються під дією поля, тому при відході носіїв заряду від межі р-n-переходу походить розширення подвійного шару об'ємних зарядів.

Оскільки в цьому шарі не міститься вільних носіїв зарядів, то він володіє високим опором і в ланцюзі напівпровідникового діода електричного струму практично не буде (у реальних умовах незначній кількості неосновних носіїв зарядів (позитивних) з n-області і (негативних) з р-області, що мають великі швидкості, вдається проскочити р-n-перехід, і в ланцюзі протікатиме вельми невеликий струм, який називається зворотним струмом).

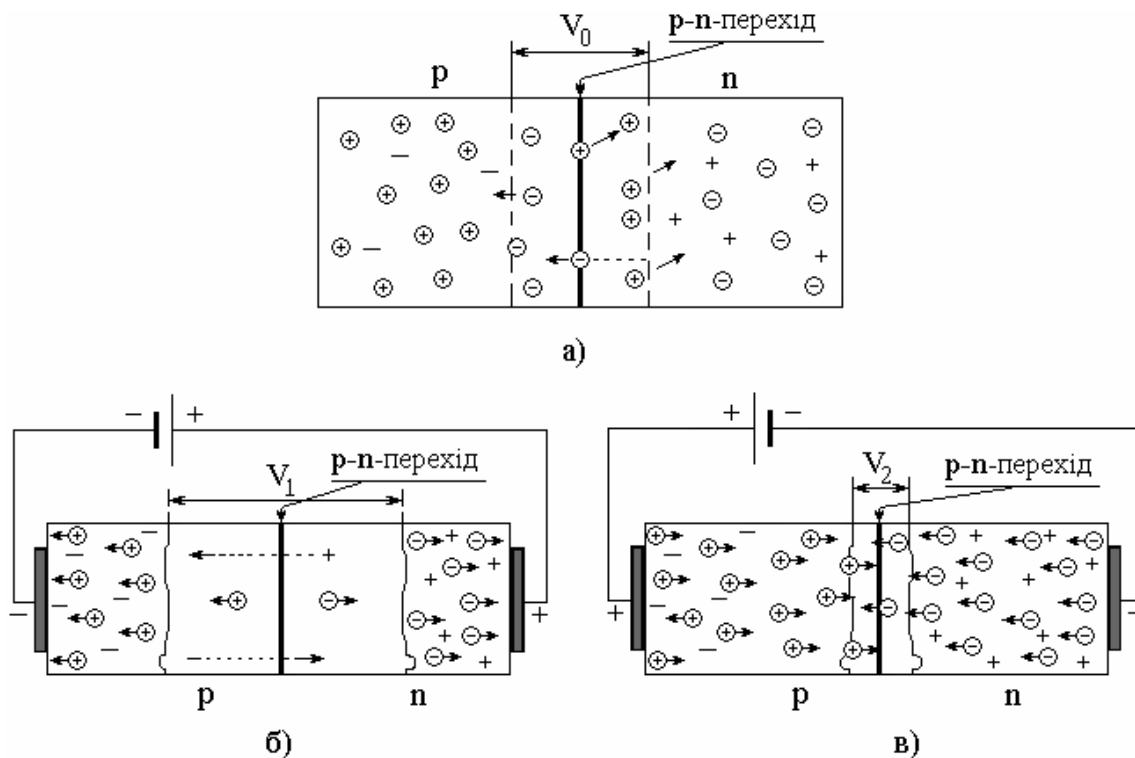


Рисунок 1.13 – Схема роботи р-n-переходу за відсутності напруги а) і при прямому б) і зворотному) включенні напруги

Подвійний електричний шар, що утворився в цьому випадку  $V_1$  аналогічний конденсатору, в якому роль діелектрика грає ширина р-n-переходу (замикаючий шар), має значний опір. Місткість р-n-переходу, виникає в цьому випадку носить назву бар'єрної. При прямому підключенні джерела струму, тобто коли до області р-типу електропровідності приєднаний позитивний полюс джерела, а до області n-типу електропровідності – негативний полюс, виникає поле, і електрони і дірки під впливом цього поля ряснітимуть притягуватимуться до р-n-переходу, рис.1.13,в. В цьому випадку подвійний електричний шар  $V_2$  зменшується (тобто товщина р-n-переходу зменшиться). Все це полегшує перехід електронів в р-область і дірок в n-область напівпровідника. В результаті опір р-n-переходу зменшується і забезпечується протікання електричного струму. Такий стан означає, що р-n-перехід буде відімкнений і через нього піде прямий струм. Така властивість р-n-переходу забезпечує його використання при перетворенні змінного струму в постійний, рис.1.14.

При підключенні змінного струму в ланцюг його верхня півхвиля співпадає з прямим підключенням діода (р-n-перехід буде відімкнений) і струм проходить по ланцюгу. Нижня півхвиля змінного струму створює зворотне підключення діода, і струм через нього не проходитиме. Таким чином, по електричному ланцюгу проходитиме тільки верхня півхвиля змінного струму, тобто по ланцюгу протікатиме випрямлений – постійний струм.

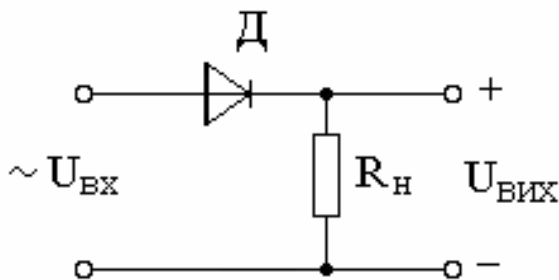


Рисунок 1.14 – Схема включення напівпровідникового діода для випрямлення змінного струму

## 2 ТЕХНОЛОГІЯ ЕЛЕМЕНТАРНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

### 2.1 Селен і властивості селену

Залежно від способу отримання (температури, тиску і т. д.) селен може існувати в декількох алотропних формах. Термодинамічно найстійкішу форму селену, звану звичайно сірим селеном, можна одержати кристалізацією розплавленого елементу або конденсацією його пари при температурах, близьких до точки плавлення. За певних умов сірий селен може бути одержаний і кристалізацією з водних розчинів.

Ця модифікація селену, звана - селеном, має гексагональну структуру. Якщо конденсацію пари селену проводити при низьких температурах, то утворюється аморфний склоподібний чорний селен щільністю близько 4,3 г/см<sup>3</sup>. При відновленні розчинів солей селену (селенітів) при температурах нижче за 70° С утворюється інша аморфна модифікація - червоний селен з щільністю близько 4,45 г/см<sup>3</sup>. Обидві аморфні модифікації за певних умов можна одержати в кристалічній формі, що належить до моноклінної системи. В цьому випадку їх називають α- і β- моноклінний селен. Ці модифікації є ізоляторами і при нагріві переходять в сірий селен.

Щільність сірого селену 4,81 г/см<sup>3</sup>. При плавленні об'єм селену збільшується приблизно на 15 %. Щільність рідкого селену (при температурі плавлення) складає 4,06 г/см<sup>3</sup>. Температура плавлення його 217° С, а температура кипіння 684,8° С.

Випаровування селену відбувається у вигляді рівноважної суміші дво- і шестиатомних молекул. З підвищенням температури частка двоатомних молекул в паровій фазі зростає. Якщо при 185° С частка двоатомних молекул рівна 12,0 %, то при температурі кипіння – 25,0 %. Тиск насиченої пари селену складає:

Температура, °С	200	235	280	350	430	550	684,8
Тиск насичених пари, мм рт. ст	1103	1102	1101	1,0	10	100	760

По своїх хімічних властивостях селен близький, але менш активний. При кімнатній температурі він не взаємодіє з киснем повітря, а при нагріві на повітрі згорає з утворенням двоокису селену. Кристалічний селен не реагує з водою навіть при 150° С. Аморфний селен при нагріві до 100° С починає поволі окислюватися з утворенням селенистої кислоти H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>:



Соляна і розбавлена сірчана кислоти на селен не діють. Азотна кислота окисляє його до двоокису, а луги розчиняють з утворенням солей.

З воднем селен при температурах зверху 200° С реагує безпосередньо з утворенням селенистого водню H<sub>2</sub>Se. Проте при температурах до 575° С швидкість реакції невелика. Селенистий водень може утворюватися також при дії соляної кислоти на з'єднання селену з металами (селеніди).

Селенистий водень горючий - на повітрі в надлишку кисню згорає до двоокису, а при недоліку - до елементарного селену. Володіє сильними відновними властивостями. У воді селенистий водень розчиняється з утворенням селенистої кислоти. Кипить при 42° С. Щільність в рідкому стані 2,12 г/см<sup>3</sup>. Селенистий водень сильно токсичний. З киснем селен утворює ряд з'єднань: SeO, SeO<sub>2</sub> і SeO<sub>3</sub>, з яких двоокис селену - найбільш стійке з'єднання. Двоокис селену має безбарвну або білу кристалічну речовину щільністю 3,6...3,9 г/см<sup>3</sup>, що добре розчиняється у воді (70 % при 20° С) з утворенням селенистої кислоти. Температура плавлення двоокису селену 340° С, а кипіння 317° С.

Пари мають жовто-зелений колір і неприємний запах. Трьохокис селену SeO<sub>3</sub> при звичайній температурі - безбарвна кристалічна речовина щільністю 3,6 г/см<sup>3</sup>, плавке при 118° С. Створюється SeO<sub>3</sub> у особливих умовах: при дії озону на розчин селену в оксихлориди селену SeOCl<sub>2</sub> або в результаті взаємодії K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> з надміром сірчаного ангідриду SO<sub>3</sub>. За відсутності кисню трьохокис селену навіть при кімнатних температурах поволі розкладається на двоокис селену і кисень. При нагріві цей процес прискорюється. Трьохокис селену - гігроскопічна речовина. У воді розчиняється з утворенням селенової кислоти H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.

З кожним з галогенів (фтором, хлором або бромом) селен утворює декілька з'єднань. Для практичних цілей найбільший інтерес представляє тетрахлорид селену SeCl<sub>4</sub>. Він утворюється при безпосередньому хлоруванні селену, що протікає з виділенням великої кількості тепла. Тетрахлорид селену - безбарвна кристалічна речовина, плавка під тиском хлору при 305° С і переганяється при 196° С з частковим розкладанням на дихлорид селену SeCl<sub>2</sub> і хлор. У воді тетрахлорид селену гідролізується з утворенням селенової кислоти і хлористого водню. Дихлорид селену SeCl<sub>2</sub> - нестійка коричнево-жовта рідина. Плавиться при 85° С і кипить при 127° С з частковим розкладанням на Se і SeCl<sub>4</sub>. Щільність дихлориду селену при 25° С складає 2,77 г/см<sup>3</sup>. У воді він поволі гідролізується з утворенням селенистої кислоти, хлористого водню і селену. Селен утворює з'єднання з сіркою, азотом, фосфором і багатьма металами. З'єднання з металами II групи періодичної системи елементів володіють напівпровідниковими властивостями і входять до групи напівпровідникових з'єднань A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>.

Сірий селен - єдина модифікація селену, що володіє напівпровідниковими властивостями. Селенові випрямлячі завдяки простоті конструкції, зручності експлуатації і дешевизні знаходять до теперішнього часу широке застосування в різних слабкострумних приладах. Коефіцієнт їх корисної дії доходить до 70 %, а термін служби - до 50000 ч. Селенові вентильні фотоелементи володіють достатньо високою чутливістю і сприймають колір приблизно так само, як і око людини. Тому їх використовують в різних фотоекспонетрах, у фото- і кінотехніці. Селенові фотоелементи належать до найбільш поширених напівпровідникових фотоелектричних приладів. Сірий селен - типовий дірковий напівпровідник з шириною забороненої зони близько 1,8 еВ. Рухливість дірок в селені при кімнатній температурі дуже мала і складає менше 1 см<sup>2</sup>/(В·с). Чистий сірий селен по величині питомого опору (до 10<sup>12</sup> Ом·см) близький до ізоляторів. Величина питомого опору сірого селену залежить від багатьох чинників: способу отримання, методики вимірювання, освітленості, характеру структури і впливу домішок і ін. Сірий селен, що утворюється при кристалізації, має полікристалічну структуру, в якій окремі кристали селену з хорошою електропровідністю розділені міжкристалічними прошарками з аморфного селену, що володіє високим питомим опором. На електропровідність селену роблять вплив також дефекти структури, що виникають в процесі кристалізації розплавленого селену, що має в рідкому стані полімерну (ланцюг подібну) структуру. Значна зміна об'єму під час переходу сірого селену з

рідкого стану в кристалічній також вносить велике число дефектів в його структуру. В результаті питомий опір сірого селену істотно залежить від умов кристалізації - головним чином від температури і швидкості.

Електропровідність сірого селену залежить не тільки від температури, але і від його структури і чистоти. Для полікристалічного зразка, багато разів переплавленого у вакуумі, спостерігається лінійна залежність (рис.2.1). Із зростанням температури концентрація дірок змінюється слабо, проте їх рухливість зростає, що і приводить до збільшення електропровідності. Вплив домішок на питомий опір селену не таке активне, як на інші напівпровідники. Введення домішок в селен змінює тільки величину питомого опору, але не міняє типу провідності. Дія домішок на питомий опір сірого селену визначається їх впливом на електропровідність міжкристалічних прошарків аморфного селену, оскільки розчинність домішок у селені дуже невелика. Домішки неметалів, наприклад галогенів (хлору, бром або йоду), збільшують електропровідність аморфного селену, внаслідок чого електропровідність сірого селену зростає. Домішки металів, особливо талія, підвищують питомий опір міжкристалічних прошарків, що приводить до зменшення електропровідності сірого селену.

Природа постійності діркової провідності сірого селену дотепер остаточно не з'ясована.

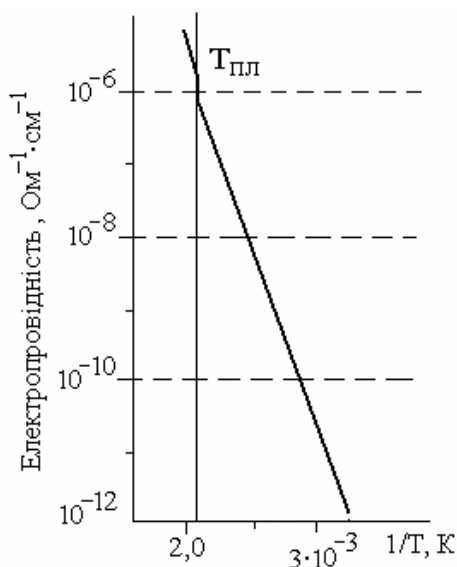


Рисунок 2.1 – Температурна залежність електропровідності чистого полікристалічного селену

Передбачається, що навіть за відсутності акцепторних домішок їх роль грають вільні атоми селену, що не встигли вбудуватися в кристалічну решітку в процесі її освіти. Крім електропровідності, іншими важливими властивостями при використанні селену для виготовлення випрямлячів служать оптичні і фотоелектричні властивості.

## 2.2 Витягання селену з відходів кольорової металургії, серно кислотного і целюлозно-паперового виробництв і вторинної сировини

Вміст селену в земній корі складає  $6 \cdot 10^{-5}$  % (по масі), тобто таке ж, як сурми, кадмію або срібла. Проте власне рудних скупчень промислового типу мінерали селену не утворюють. Тому його відносять до рідкісних розсіяних елементів. Селен - супутник сульфідних руд важких кольорових металів. При переробці таких руд селен накопичується в проміжних продуктах металургійного виробництва. Основними джерелами витягання селену служать анодні шлами мідних і нікелевих електролітних ви

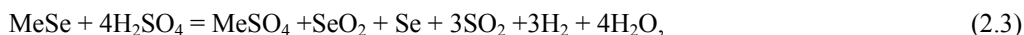
робництв. Причому на частку мідьелектролітних шламів припадає близько 60 % всього одержуваного селену. Друге місце займають шлами газу промивних пристроїв серно-кислотного і паперово-целюлозних виробництв, що утворюються при випаленні піритових концентратів або спалюванні металургійної сірки. У всіх шламах селен знаходиться як у вигляді з'єднань з металами - селенідів, так і в елементарній формі.

Телур - неодмінний супутник селену у всіх селенвмісних мінералах. У процесах переробки основної сировини телур накопичується в тих же продуктах, що і селен. Таким чином, два ці елементи на стадії отримання технічного продукту витягуються одночасно. Нижче буде розглянута тільки селенова гілка загальної схеми витягання селену і телуру.

Загальні технологічні схеми переробки двох основних видів селенвмісної сировини різні. Це обумовлено тим, що мідьелектролітні шлами містять велику кількість дорогоцінних металів. Оскільки їх вартість у багато разів перевершує вартість інших цінних компонентів, то основним завданням будь-якої технологічної схеми буде максимальне витягання дорогоцінних металів. Шлами хімічних виробництв, серно-кислотного і целюлозного, не містять дорогоцінних металів, але звичайно відрізняються високим вмістом миш'яку. Тому методи витягання селену залежать від характеру переробки селенвмісної сировини, визначуваної вмістом в ньому дорогоцінних металів або миш'яку. При пірометалургійних процесах методи витягання селену засновані на високому тиску пара двоокису селену, що сприяє його випаровуванню при підвищених температурах. При гідрометалургійних процесах використовують значну розчинність селену у вигляді кислот і солей у воді.

Кінцевою стадією отримання селену у вигляді продукту технічного ступеня чистоти буде відновлення його в розчинах дією сірчаної кислоти або окисленням з'єднань селену киснем повітря, що знаходяться в розчинах. У всіх випадках стараються в ході процесів, що проводяться, уникнути виділення телуру або його з'єднань, що утрудняє отримання продукту з мінімальним вмістом цього елементу. Залежно від характеру сировини намітилися наступні методи витягання селену з мідьелектролітних шламів. Сульфатний метод (рис.2.2) заснований на сульфатизуючем випаленні. У розварних казанах, що обігріваються газом, виготовлених із сталі і футерованих кислототривкою цеглиною, шлам перемішують з кислотою, казани забезпечені чотирилопатеви мишалками. Перед подачею в казан сирі шлами сушать при  $120 \dots 150^\circ \text{C}$  до змісту вологи не більше 5 %. Сухі шлами завантажують в казан разом з концентрованою сірчаною кислотою у ваговому співвідношенні 1:2,2.

В результаті сульфатизуючого випалення, що проводиться при 150...230° С протягом 2...5 ч, одержують пористий спечений матеріал. В ході процесу протікають наступні реакції:



де Me - срібло, свинець, мідь або цинк.

Що утворюються по реакціях (2.2), (2.3) і (2.4) елементарний селен і його двоокис разом з іншими газами від розварочних казанів направляють в систему газоочистки, що складається з скрубєрів і електрофільтрів.

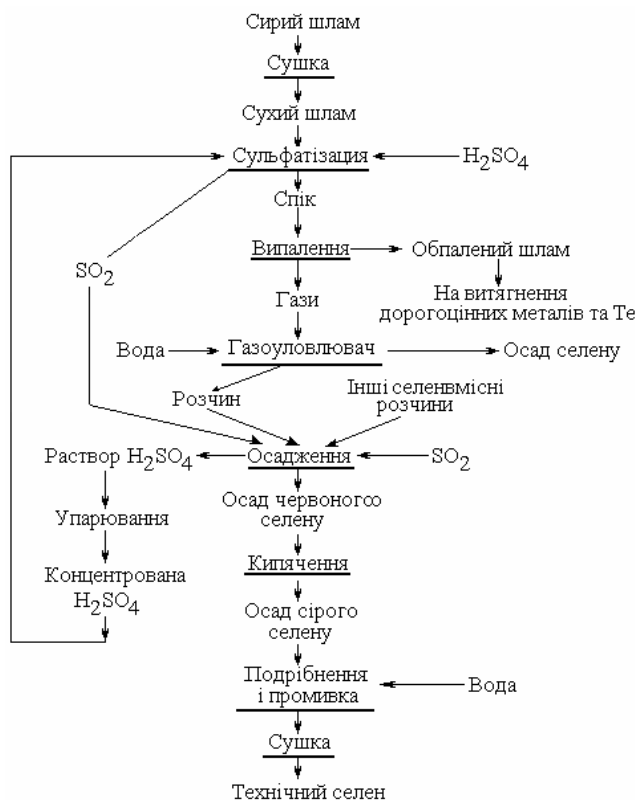


Рисунок 2.2 – Схема сульфатного методу отримання чорнового селєну з мідьелектролітних шламів

Двоокис селєну при уловлюванні в скрубєрах розчиняється у воді з утворенням селєнистої кислоти:



Апаратура системи газоочистки футерована свинцем.

Оскільки процес сульфатизації протікає при порівняно низьких температурах, то для остаточної відгонки селєну з його двоокису одержаний спик направляють в обпалювальну піч конвеєрного типу.

При температурі випалення, підтримуваній в межах 425...480° С, двоокис телуру не переганяється і залишається в обпаленому шламї. Останній направляють на подальшу переробку з метою витягання дорогітєнних металів і телуру. Гази від обпалювальних печей проходять через систему газоочистки, де відбувається уловлювання пари елементарного селєну і його двоокису, перехідного в скрубєрах в розчин селєнистої кислоти. Чорновий селєн направляють на промивку, а розчин - на витягання селєну.

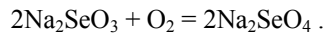
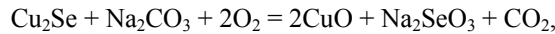
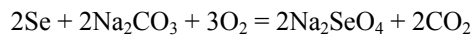
До нього приєднують і інші селєнвмісні розчини, що утворюються в загальній технологічній схемі переробки мідьелектролітного шламї. Витягання селєну проводиться відновленням селєнистої кислоти, при пропусканні через розчин сірчистого ангїдриду:



Сірчистий ангїдрид одержують спалюванням елементарної сірки. Осадження селєну проводять в баках-осаджувачах, футерованих свинцем. Температура розчину в процесі осадження 15...31° С, тривалість осадження 5 ч. Сірчану кислоту, що утворюється по реакції (2.6), упарюють до концентрованого стану і повертають в голову процесу для проведення сульфатизації. Обложений селєн разом з деякою кількістю розчину кип'ятять для видалення сірчистого газу, ущільнення осаду і перекладу аморфного червоного селєну, що виділяється по реакції (2.6), в кристалічний сірий. Останній подрібнюють з одночасною промивкою в кульовому млинї і висушують.

Содовий метод заснований на випаленні суміші шламї з кальцинованою содою при 450...500° С в окислювальній атмосфері. Вміст соди в суміші 25...40 % (по масі). Процес проводять в полум'яних або електричних печах. Протікаючі при випаленні процеси описуються реакціями





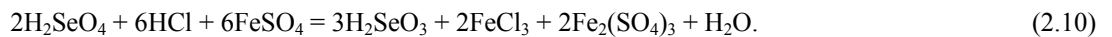
Одержаний після випалення спік подрібнюють і вилуговують водою при 80...90° С при перемішуванні розчину стислим повітрям. Селеніт натрію  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  легко розчиняється у воді з утворенням селенової кислоти:



Потім розчин нейтралізують соляною кислотою до рН = 3,8. При цьому в осад випадає телур і протікає реакція відновлення селенітів до селенітів:



Для прискорення процесу нейтралізації і ліквідації виділення вільного хлору в розчин вводять залізний купорос  $\text{FeSO}_4$ :

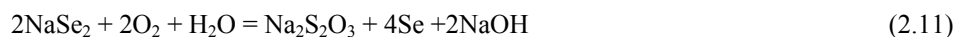


У таких умовах процес нейтралізації киплячого розчину протікає протягом 2 ч. Потім розчин фільтрують, упарюють і відновлюють сірчистим ангідридом [див. реакцію (2.6)]. Після витягання селену лужний розчин направляють на регенерацію соди, повертаючи в голову процесу.

Останнім часом для переробки мідьелектролітних шламів набуває поширення автоклавне вилуговування, яке дозволяє ліквідувати втрати селену з пилом і газами при сульфатизації, спіканні і при інших пірометалургійних операціях. Суть цього методу полягає у вилуговуванні шламів під тиском кисню розчином лугу. Процес проводять під тиском кисню 14...20 атм при температурі 135...150° С. Після двократного вилуговування селен, що міститься в початковій сировині, більш ніж на 90 % переходить в розчин, який нейтралізують сірчаною кислотою, підкисляють і, продуваючи сірчистий ангідрид, облягають селен [див. реакцію (2.6)].

Шлами сернокислотного і целюлозних виробництв є кеками газоочистки відповідних хімічних підприємств. На відміну від мідьелектролітних шламів вони не містять дорогоцінні метали і відрізняються високим вмістом миш'яку, що доходить до декількох десятків відсотків. Тому при переробці такої сировини спочатку його відмивають до миш'яку вилуговуванням 2...5 %-ним розчином соди або лугу. При цьому миш'як переходить в розчин. Відношення тверде:розчин визначається змістом миш'яку і складає в середньому близько 3. Процес вилуговування проводиться при

80...85° С протягом 1...2 ч. Відмиті від миш'яку шлами, так само як і шлами, що не містять його, можуть бути перероблені пірометалургійними або гідрометалургійними методами. У першому випадку застосовується содовий метод, а в другому якнайкращі результати дає сульфідний метод, заснований на вилуговуванні шламів розчином сульфиду натрію  $\text{Na}_2\text{S}$ . При цьому селен переходить в розчин у вигляді сульфоселеніду натрію  $\text{Na}_2\text{Se}_2$ , а телур окислюється за рахунок присутніх в шламах елементарних селену і сірки до тритиотеллуриду натрію  $\text{Na}_2\text{TeS}_8$ . Надмірна сірка в розчинах сульфату натрію утворює полісульфіди. Після фільтрації розчин продувають стислим повітрям. При цьому сульфоселенід натрію окислюється киснем повітря, в результаті селен випадає у формі кристалічного сірого селену:



Одержаний після промивки продукт характеризується невисокою якістю, проте унаслідок невеликого числа простих гідрометалургійних операцій вартість його невисока.

### 2.3 Отримання високочистого селену

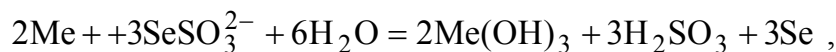
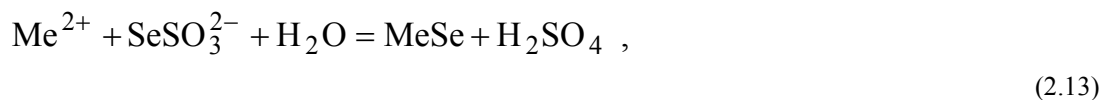
Технічний селен, одержаний сульфатним або содовим методом, містить, залежно від марки, 97,5...99,0 % (по масі) селену і домішки в кількості:  $2 \cdot 10^{-2}$ ...  $5 \cdot 10^{-1}$  % (по масі) Fe;  $5 \cdot 10^{-3}$ ...  $5 \cdot 10^{-2}$  % Cu і Pb;  $1 \cdot 10^{-2}$ ...  $5 \cdot 10^{-1}$  % Hg і As;  $5 \cdot 10^{-2}$ ...  $5 \cdot 10^{-1}$  % S і  $(1...5) \cdot 10^{-2}$  % (по масі) Te. Великий зміст домішок не дозволяє використовувати селен такої чистоти безпосередньо для напівпровідникових цілей, і він служить початковою сировиною для виробництва чистих марок селену. У промислових масштабах для отримання продукту такої чистоти застосовується технологічна схема, що включає гідрометалургійне очищення селену і подальшу його дистиляцію. Процес гідрометалургійного очищення заснований на перекристалізації початкового технічного селену в розчині сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . При розчиненні селену у водному розчині сульфату натрію протікає реакція утворення селеносульфату:



що має зворотний характер. При підвищенні температури реакція (2.12) зрушується управо. У цьому ж напрямі діє на неї і збільшення концентрації сульфату натрію в розчині. При пониженні температури реакція (2.12) зрушується вліво. В результаті диспропорціонування селеносульфату виділяється елементарний селен.

Початковий технічний селен завантажують в реактор і розчиняють в розчині сульфату натрію при кип'яченні (температура розчину 98...101° С) протягом 2 ч. Обігрів реактора здійснюється парою, що подається в змішувач, а перемішування вмісту реактора - мішалкою. Вміст селену в розчині доводять до 80 г/л при вмісті сульфату натрію 250 г/л. В процесі розчинення

селену домішки, що містяться в ньому, утворюють солі, що реагують з селеносульфідом з утворенням практично нерозчинних в сульфідному розчині селенідів і гідроокисів:



де Me - мідь, залізо і інші метали.

Домішка сірки при взаємодії з сульфідом утворює стійкий в лужному середовищі тіосульфат:



а телур з розчином сульфідів натрію не реагує і випадає в осад.

Гарячий розчин фільтрують послідовно на двох нутч-фільтрах. Температура фільтрації 65...75° С, розрідження при першій фільтрації 200...250 мм рт. ст. і при другій 250...300 мм рт. ст. Шлам, що збирається з полотен і містить до 60 % селену, направляють на сушку і переробку сульфатним або содовим методами. Ця операція є основною, такою, що визначає чистоту одержуваного селену. Для поліпшення очищення розчину в нього додають гідроокис алюмінію, що сорбує домішки.

Після фільтрації освітлений розчин подають в механічний кристалізатор, де охолоджують до 16...18° С подачею охолоджуючого розчину в сорочку кристалізатора. Для видалення кристалів, що осідають на стінках кристалізатора, останній забезпечений мішалкою. В результаті різниці розчинності селену, що становить близько 30 г/л, велика частина селену, очищеного від домішок, що залишаються в розчині, випадає в осад. Залишкова концентрація селену в розчині не повинна перевищувати 65 г/л.

Нагріту до 40° С пульпу, що складається з кристалів селену і маткового розчину, подають на нутч-фільтр, де ретельно промивають теплою водою. Відмиті кристали селену поступають в гребкову вакуум-сушарку. Сушку селену проводять при 90...100° С протягом 7...8 ч при залишковому тиску 400...500 мм рт. ст.

Висушені кристали селену переплавляють при 240...250° С. Ця операція, крім отримання селену в зручній для завантаження в апарат для дистиляції компактній формі, супроводжується деяким очищенням. При розплавленні селену в плавильній камері частина домішок збирається в піні, що утворюється на поверхні розплаву. При сливі селену через дно плавильної камери відбувається відділення розплаву від піни.

Кусковий селен направляють на дистиляцію, що проводиться в апараті, що складається з випарника і конденсатора. Цей процес найбільш поширений для глибокого очищення селену від домішок. Завдяки високому значенню тиску пари селен в процесі випаровування може бути очищений від значних кількостей таких домішок, як цинк, кадмій, свинець і ін. Важко віддаляються в даному процесі домішки телуру, миш'яку, сірки, що мають коефіцієнти розподілу між рідкою і паровою фазами, близькі до одиниці.

Температуру випарника в процесі дистиляції підтримують значно вище за точку плавлення селену. Підвищення температури покращує коефіцієнти розподілу домішок, які важко виводяться. Одночасно зменшується і в'язкість розплаву селену, що сприяє кращому масообміну в процесі дистиляції.

Проте при температурах, близьких до точки кипіння, розплавлений селен володіє високою реакційною здатністю, що утрудняє підбір контейнерних матеріалів. Плавку, дистиляцію і ректифікацію селену проводять в апаратах, що виготовляються з графіту, ситалу (кристалічного скла), тугоплавкого скла і кварцу. Промислову апаратуру роблять із спеціальної хромонікелевої сталі.

Процеси дистиляції і ректифікації здійснюють в струмі інертного газу або при невеликому розрідженні. Проведення процесу в глибокому вакуумі не дає особливих переваг, оскільки пониження тиску негативно позначається на ступені очищення селену від домішок, що мають несприятливі коефіцієнти розподілу.

Режим дистиляції селену в промислових умовах наступний: температуру у випарнику підтримують на рівні 400...420° С, а в конденсаторі біля 250...275° С при залишковому тиску 3...6 мм рт. ст. Час процесу залежить від величини завантаження дистиляту і звичайно складає 10...12 ч.

Після закінчення процесу конденсат розплавляють і розливають у виливниці, для отримання злитків масою близько 5 кг. Для прискорення охолодження виливниці встановлюють на холодильний стіл. Одержаний після одно- чи двократної дистиляції селен задовольняє вимогам необхідної марки.

### 3 ГЕРМАНІЙ

#### 3.1 Фізико-хімічні і хімічні властивості германію і його з'єднань

Германій кристалізується в складних кубічних просторових решітках типу алмазу. Параметр решітки при 20° С дорівнює

5,6576 Å. Щільність твердого германію при кімнатній температурі 5,35 г/см<sup>3</sup>. При плавленні щільність стрибкоподібно збільшується приблизно на 4,7 %, тобто до 5,57 г/см<sup>3</sup>, що пов'язано із зміною міжатомної відстані під час переходу германію з твердого стану в рідкий. Температура плавлення германію рівна 958,5° С. Кипіть германій (при тиску 760 мм рт. ст.) при 2707° С.

При кімнатній температурі германій хімічно стійкий. У воді, що не містить кисню, практично не розчиняється. У соляно- і розбавленою сірчаною кислотах германій також не розчиняється. У азотній кислоті розчинність германію при кімнатній температурі стає помітною при концентраціях, що перевищують 2...3 г-екв/л. Проте при великих концентраціях, що перевищують 10 г-екв/л, поверхня германію пасивується в результаті утворення міцної плівки двоокису. Активно розчиняють германій при кімнатній температурі царська горілка, розчин перекису водню і травильники, окислюючи агенти, що містять в

своєму складі. Найбільш споживаним травильником такого типу служить CP-4: 30 мл плавикової кислоти [48% (по масі)]; 50 мл азотної кислоти [70% (по масі)]; 30 мл крижаної оцтової кислоти і 0,6 мл бром. Останній грає роль каталізатора, що збільшує швидкість того, що труїть, яка складає 60...100 мкм/мин.

У розчинах ідокого натру і калію германій при кімнатній температурі мало розчинимо. Проте присутність окислювача, наприклад перекиси водню, різко збільшує його розчинність. У розплавлених лугах германій швидко розчиняється з утворенням розчинних у воді германатів. Розплавлені вуглекислий і азотнокислий натрій також швидко розчиняють германій з виділенням відповідного газу. Порошок германію окислюється на повітрі при нагріві до температур, що перевищують 700° С, перетворюючись на двоокис германію.

При температурах вище за 700° С германій окислюється також двоокисом і окислом вуглецю. Розплавлений германій при 1000...1100° С реагує з воднем з утворенням летючих германов типу  $Ge_nH_{2n}+2(GeH_4, Ge_2H_6 \text{ і ін.})$ . Проте він не реагує з азотом. З хлором порошок германію взаємодіє вже при кімнатних температурах, а гранульований германій - при нагріві зверху 180° С. При слабкому нагріві германій реагує з бромом. Сірководень при температурах нижче за 200° С не взаємодіє з германієм. Тільки при вищих температурах, коли починається дисоціація сірководню, германій активно реагує з сіркою з утворенням моносольфиду. Сірчистий газ  $SO_2$  при температурі 500° С взаємодіє з германієм з утворенням двоокису і дисольфиду германію.

Германій навіть при дуже високих температурах практично не розчиняє вуглецю. При температурі плавлення розчинність вуглецю в германії складає близько 109 ат/см<sup>3</sup>. При нагріві до 1500° С германій не взаємодіє з кварцем. Ці обставини обумовлюють широке застосування в технології германію контейнерів і апаратури з графіту і кварцу. Основні з'єднання германію, що найбільш часто зустрічаються в його технології - двоокис і моно оксид германію, тетрахлорид германію, а також що знаходить застосування в епітаксіальній технології тетраїодид германію.

### 3.2 Джерела германієвої сировини

Не дивлячись на те, що германію в земній корі міститься приблизно стільки ж, скільки таких поширених металів, як олово або свинець, отримання його в елементарному вигляді викликає великі утруднення. Це пояснюється тим, що германій належить до розсіяних елементів, тобто елементів, що часто зустрічаються в речовинах неорганічного і органічного походження, але в дуже малих абсолютних кількостях. Германій легко упродовжується в решітки кристалів, що становлять мінерали, заміщаючи один з вхідних до складу решіток атомів. Такі процеси протікають при формуванні мінералів з водних розчинів і магми (розплавлених порід). Германій може потрапляти в осадові породи в результаті процесів сорбції і сооаду.

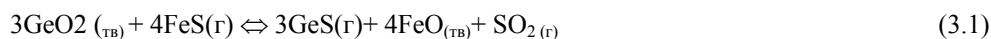
Всі ці обставини приводять до розсіяння германію в силікатах і головним чином в сульфідних мінералах, а також в мінералах, що є сульфосоли. Так, в свинцево-цинкових рудах зміст германію складає близько 10, а в йодно-колчеданних - від 1 до 10 г/т.

Проте є мінерали, що рідко зустрічаються, в яких германій міститься в значних кількостях: аргиродит  $4Ag_2S \cdot GeS_2$  [5...7 % (по масі) Ge]; германит  $Cu_3(Fe, Ge)Sn$  [до 10 % (по масі) Ge]; реньєрит  $(Si, Fe)_3(Fe, Ge, Zn, Sn)(S \cdot Au)_4$  [до 7 % (по масі) Ge] і деякі інші. Германіт і реньєрит мають практичне значення.

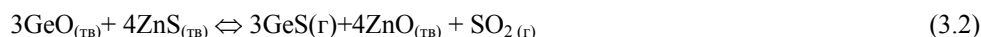
Велике значення має накопичення германію у вугіллі, в якому концентрація цього металу складає від 10 до 100 г/т<sup>2</sup>. Найбільша кількість германію міститься в бурих сортах вугілля. У вугіллі антрацитного типу германій майже не зустрічається. Кількість германію в бурому вугіллі тим вище, чим більше вони містять летючих речовин. Германій є і в багатьох інших речовин (нафті, мінеральних водах і т. д.), рослинах (хвощах, папоротях, морській траві і т. д.) і навіть в живих організмах (кров, деякі морські організми і т. д.). По сировинних ресурсах розподіл германію складає: вкопне вугілля і вуглисті породи 85...88 %, залізисті руди 8...12 % і сульфідні руди (свинцево-цинкові, мідно-цинкові) 1...3 %.

Виробництво германію розвивається як побічна гілка окремих крупних галузей промисловості: металургійної, коксохімічної і теплоенергетичної в рамках комплексного використання компонентів корисних копалини, що переробляються. При цьому джерелами германієвої сировини служать побічні продукти основного виробництва.

В умовах високотемпературної обробки германій, що міститься в початковій сировині, може або повністю залишатися в конденсуючих (твердих або рідких) продуктах, або частково або повністю переходити в газоподібні продукти переробки сировини. У газову фазу германій звичайно переходить у вигляді оксидів  $GeO_2$  і  $GeO$  і сульфідів  $GeS$  і  $GeS_2$ . При випаленні і агломерації більшості руд кольорових металів германій не випаровується, а залишається майже повністю (до 80 %) в огарку або агломераті. Деякий перехід германію в газову фазу обумовлений процесом взаємодії двоокису германію і сульфідів металів (заліза, цинку і ін.), що протікає в твердій фазі, наприклад



або

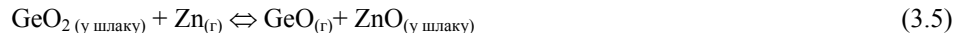


В умовах таких високотемпературних процесів, як, наприклад, відбивна або шахтна плавка огарка, агломерату, концентрату і інших видів сировини кольорових металів, германій більш ніж на 50 % (по масі) переходить в шлак і приблизно на 15...30 % (по масі) у пил. Решта германію потрапляє в інші продукти плавки: метал, штейн і т.д. Кількість германію, перехідного в метал, залежить від його розчинності в останньому. Так, наприклад, в процесах чорної металургії (доменному, бєсємерівському і мартенівському) майже весь германій [до 75...100 % (по масі)] переходить в метал, що пояснюється хорошою розчинністю германію в залозі. Значно більша кількість германію [до 50...70 % (по масі)] переходить в пил при піритовій плавці в металургії кольорових металів, що пояснюється наявністю відновної атмосфери в печі [див. реакції (3.3) і (3.4)] і елементарної сірки в газовій фазі, що приводять до утворення летючого моносольфиду.

<sup>2</sup> Вміст германію у вугіллі звичайно дається в перерахунку на їх мінеральну частину (золу).



У аналогічних умовах при фьюмінг-процесі в газову фазу також переходить до 50...80 % (по масі) германію. Відгонка германію з шлаку протікає по реакціях (3.3) і (3.4), а також в результаті відновлення двоокису германію цинком:



При термічній обробці вугілля в процесах отримання з нього коксу або напівкоксу при температурах близько 1000...1100 або 500...800° С відповідно у відновній атмосфері, що складається з суміші водню, окислу вуглецю і інших газів, до 75...85 % (по масі) германію переходить в основний продукт коксохімічного виробництва - кокс. Решта германію у вигляді летючих з'єднань або двоокису випаровується і розподіляється між пилом, що уловлюється в газоочисних спорудах - фусами, і між смолами і над смольними водами, що утворюються після охолодження газоподібних продуктів водою. Ці побічні продукти коксохімічного виробництва в цьому випадку - основні джерела отримання германію. При переробці вугілля германій переходить в золи віднесення. З метою отримання збагачених германієм продуктів на початковій стадії найчастіше здійснюють плавку золи з добавкою 20...25 мас. % вугілля і подачею в реакційну зону гарячого (600° С) повітря. При температурі 1180...1260° С у відновній атмосфері утворюється летючий оксид GeO. Перегони германію в порівнянні з початковою золою збагачені в 10...20 разів (рис. 3.1).

Уловлювання перегонів здійснюють в апаратах, абсорбції, зрошуванням розчином HCl. Германій (II) окисляють до германію (IV) продуванням розчину повітрям. З одержаного розчину облягають германат магнію. Цей германієвий концентрат (6...10% Ge) може бути перероблений із застосуванням відомих процесів: сорбції, екстракції, дистиляції, ректифікації, зонної плавки і ін. В даний час об'єм виробництва германію із злих досягає 20 % від всього нього виробництва.

При спалюванні вугілля в казанах електростанцій германій, що міститься в паливі, перерозподіляється між твердими продуктами згорання: летючими золами, що відносяться з топки, і шлаком, що залишається в ній.

Не дивлячись на окислювальну атмосферу, велика частина германію несеться з летючими золами в результаті диспропорціонування двоокису германію.

В результаті летючі золи містять значно більше германію, чим зола початкового вугілля. У них переходить до 75...90 % (по масі) германію. Таким чином, джерелом отримання германію в процесі спалювання енергетичного вугілля служать летюча зола, що уловлюється, на санітарно-гігієнічні вимоги, з димових газів казанів електростанцій. Деяка кількість германію може бути одержана з відвальних продуктів гідрометалургійного виробництва. Так, при нейтральному вилуговуванні вельц-оксидів цинкового виробництва більше 80 % (по масі) германію залишається в свинцевому кеку (осіданню), з якого його витягують гідрометалургійним способом. Цинкові розчини перед електролізом ретельно очищають від германію, оскільки присутність його навіть в незначних кількостях (десяті долі мг/л) різко знижують вихід цинку по струму. Проте при цьому витягання германію відносно невелике. Таким чином, основними джерелами германію служать відходи великотоннажних виробництв: металургійного коксохімічного і газового, а також енергетичного. Вміст германію в таких відходах, хоч і вище, ніж в початковій сировині, все-таки невелике. Тому відходи, як правило, піддають збагаченню з метою отримання багатшого германієвого концентрату.

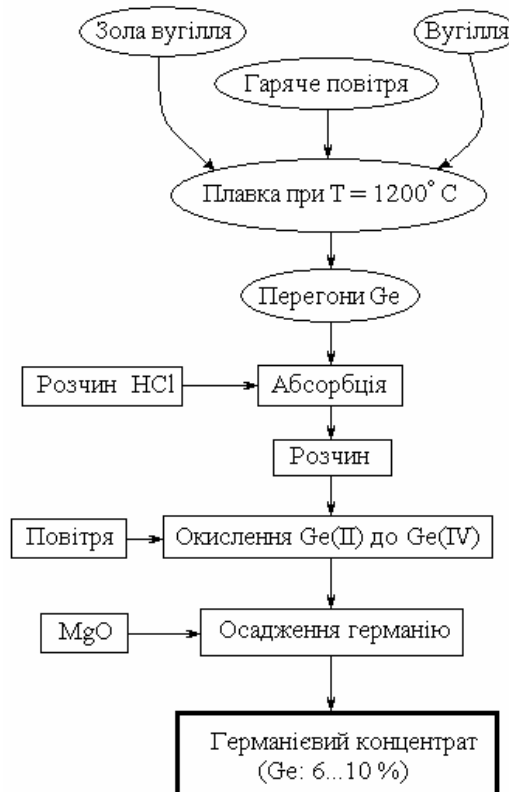


Рисунок 3.1 – Схема витягання германію із золи вугілля

Найбільше застосування для збагачення германієвих відходів знайшли пірометалургічні методи: відпал, що сульфатує і відновлює, і відновна плавка. У процесах відпалу германій переходить в летючі з'єднання. Відновна плавка, в ході якої германій переходить в сплав заліза, міді або нікелю, дозволяє збагатити кінцевий продукт в десятки разів в порівнянні з вмістом германію в початковій сировині. Разом із звичайним для пірометалургічних процесів устаткуванням: печами, що обертаються, шахтними і ретортами, останнім часом для збагачення германійвмісної сировини велике застосування знаходять циклонні печі. Вони дозволяють проводити процес, як у відновній, так і в окислювальній атмосфері. Циклонний процес дає можливість суміщати випалення і плавку початкової сировини з сублимацією летючих компонентів, що містяться в ньому. У установках для циклонної плавки мілко подрібнена сировина разом з відновником (вугілля, кокс і т. п.) і з подрібненим паливом вдувається могутнім повітряним потоком в циклонну пекти. Газовий потік, що обертається, забезпечує інтенсивне протікання тепло- і масообміну і в результаті хімічних процесів в циклонній камері.

Крім переробки відходів металургійного виробництва, циклонний метод застосовується також для переробки злих енергетичного вугілля, до якого як відновника додають небагато палива у вигляді вугілля або нафти, а також для спалювання бідних за вмістом вуглецю, але багатих мінеральною породою сортів вугілля. Що виділяється при проведенні циклонних процесів тепло утилізувалося в енергетичних установках. В деяких випадках для багатой германієм сировини застосовують хлоруюче випалення в атмосфері хлору або хлорвмісних газів, або у присутності хлоруючих добавок. В результаті такого процесу германій виділяється у вигляді летючого тетрахлориду. Значна летючість тетрахлориду германію в порівнянні з летючістю інших хлоридів дозволяє частково відокремити германій від інших присутніх в сировині елементів. Одержуваний тетрахлорид германію направляють на подальше очищення.

### 3.3 Витягання германію з первинної і вторинної сировини

Крім пірометалургічних методів отримання германієвого концентрату, на практиці широкое застосування знайшли гідрометалургічні методи. Вони застосовуються для витягання германію з твердих продуктів металургійного і коксохімічного виробництва і летючих злих, енергетичного вугілля, що утворюється при спалюванні. Вибір розчинника в таких методах залежить від форми знаходження германію в сировині.

Вилуговування кислотами (звичайно сірчаної або соляної) застосовується до багатьох видів германієвої сировини, що містять його у формі двоокису або германатів. Метод солянокислої обробки цікавий тим, що дозволяє витягувати германій у формі його тетрахлориду, який після відгонки і уловлювання є одним з найбільш зручних для подальшої переробки германієвих продуктів. Крім кислот, для вилуговування германію з його важко розчинних з'єднань використовують також розчини сульфідів лужних металів. Наприклад, при витяганні германію із смол коксохімічних заводів застосовують розчини сульфиду натрію, що переводять германій в розчин у формі тиогерманату натрію:



Якщо германій в початковій сировині міститься у формі важко розчинних в кислотах з'єднань, то для перекладу їх у форму легкорозчинних застосовують сплав з содою або лугами. Переведений з сировини в розчин германій витягують методами осадження, екстракції або дистиляції. Для осадження германію із слабо підкислених розчинів найчастіше застосовують високомолекулярні з'єднання типу таніну. При цьому германій осідає у вигляді комплексного з'єднання з молекулярним відношенням двоокис германію - танін, близьким до одиниці. Такий метод широко використовується для витягання малих кількостей германію, наприклад з понад смольних вод. У ряді випадків германій може бути виділений з розчинів методом цементації. Даний метод найчастіше уживається для очищення цинкових електродів від германію, в яких він є шкідливою домішкою. Сумісне осадження двоокису германію з гідроокисами заліза, кальцію, цинку і інших металів після введення відповідних солей і нейтралізації розчину приводить до утворення германатів, які захоплюються з розчину гідратним залишком. З гідроокисом заліза цей процес йде практично без остачі при відношенні заліза до германію більше 25 і рН = 8.

Такий метод широко застосовується для витягання германію з травильних розчинів. Дуже зручним в технологічному відношенні процесом є метод екстракційного витягання германію з розчинів. Він заснований на розчинності тетрахлориду германію в органічних розчинниках, що не так змішуються з водою, як чотирихлористий вуглець, хлороформ, бензол і ін. Коефіцієнт розподілу германію між органічною і водною фазами залежить від концентрації соляної кислоти:

Концентрація кислоти, моль/л	7,0	8,5	8,8	9,0	11,5
Коефіцієнт розподілу	35	380	680	1200	4900

Звичайно екстракцію органічними розчинниками проводять з 9...12-н розчинів соляної кислоти. Разом з германієм екстрагується тільки тривалентний миш'як. З органічної фази германій легко реекстрагується водою у формі двоокису.

Розглянемо типові приклади витягання германію з найбільш поширених видів сировини, що містить германій. Так, при переробці одного з продуктів цинкового виробництва - кадмієвого пилу, що містить менше 1 % (по масі) Ge, застосовується наступна технологічна схема. Спочатку сировину обробляють розчином сірчаної кислоти. В результаті кадмій, мідь і германій переходять в розчин, а свинець у формі сульфату залишається в нерозчинному осаді. Потім в розчин додають цинковий пил в кількості, необхідному для цементації тільки міді, германію і частини миш'яку. В результаті велика частина кадмію залишається в розчині. Одержаний осад знову розчиняють в сірчаній кислоті і повторним додаванням цинкового пилу облягають германій. Продукт другої цементації, що містить 4...7 % (по масі) Ge, сушать і обпалюють. Технологічна схема отримання германієвого концентрату з продуктів коксохімічного виробництва (надсмольних вод і екстрактів з кам'яновугільних смол) полягає в осадженні германію розчином таніну і його похідних. Найчастіше для цієї мети використовують дубовий екстракт, що містить танниди. Очищена від смоли і механічних домішок понадсмольна вода разом з лужним розчином дубового екстракту поступає в реактор, де при 65...70° С утворюється танин-германієвий комплекс колоїдної структури. З першого реактора розчин поступає в другий, куди вводять також сірчану кислоту до рН≈2. Тут відбувається коагуляція танин-германієвого комплексу. Суміш, що утворилася, поступає на згущування. У згущувачі відбувається укрупнення і відстоювання осаду. Цей процес прискорюється в результаті каталітичної дії тривалентного заліза, звичайно присутнього в невеликих кількостях в понадсмольній воді. Осад із згущувача фільтрують на фільтрпресах. Він містить близько 0,1 % (по масі) Ge.

Його висушують і озоляють спалюванням при 450...550° С. Зміст двоокисі германію в золі складає 20...45 % (по масі). Загальне витягання германію з понадсмольної води в концентрат складає 94...97 %. Ще більш простій буде схема витягання германію з кам'яновугільної смоли. Ретельно очищену від понадсмольної води смолу, що містить 3...4 г/т Ge, озоляють спалюванням при 450° С на повітрі для видалення органічних складових. Одержаний зольний залишок містить 10...30 % (по масі) GeO<sub>2</sub>. Його обробляють соляною кислотою і з пульпи дистилюють тетрахлорид германію.

Германій одержують також при переробці вторинної германієвої сировини - відходів, що утворюються при виробництві монокристалів германію і напівпровідникових приладів. Вторинну сировину можна розділити на три групи: компактні відходи (обрізання злитків і монокристалів, браковані пластинки і ін.); травильні розчини і порошки шліфа (відходи від різки і абразивної обробки). Загальна кількість вторинної германієвої сировини в даний час велика, оскільки вихід германію безпосередньо в прилад не перевищує 5...7 % від маси початкових монокристалів, а об'єм виробництва германієвих приладів значний. Переробка крупних компактних відходів елементарного германію полягає в їх подрібненні до розміру близько 1 мм і хлоруванні сухим хлором:



Дуже дрібні відходи перед подрібненням сплавляють в атмосфері водню при 1050° С в крупний злиток. Процес хлорування проводиться у футерованому графітом реакторі при 300...400° С. Вихід тетрахлориду по хлору складає близько 95 %. Одержані таким методом тетрахлорид германію містить невелику кількість домішок. Для витягання германію з кислих травильних розчинів, що містять в основному азотну і плавикову кислоту, до них додають сірчану кислоту і розчин випаровують насухо. Для кількісного перекладу германію в осад в розчин перед випаровуванням додають невелику кількість бури або алюмінату натрію. Одержаний осад обробляють соляною кислотою з розчину, якої і дистилюють тетрахлорид германію. Оптимальне вагове співвідношення сірчаної кислоти до двоокису германію рівне 4. Вихід германію в осад доходить в цьому випадку до 99 %. З лужних травильних розчинів германій облягають у формі германатів кальцію або магнію. Осад фільтрують, обробляють соляною кислотою і з одержаного розчину дистилюють тетрахлорид германію.

Германій з порошоків шліфа може бути витягнутий різними способами. Найбільш простій буде обробка сировини лужним розчином перекису водню з подальшим додаванням соляної кислоти і дистиляцією тетрахлориду. Вихід германію у формі двоокису складає по даній схемі більше 94 % (по масі). Порошки шліфа, що містять велику кількість елементарного германію, хлоруються при введенні в реактор хлорного заліза FeCl<sub>3</sub> у розчині 7...8-н. соляної кислоти:



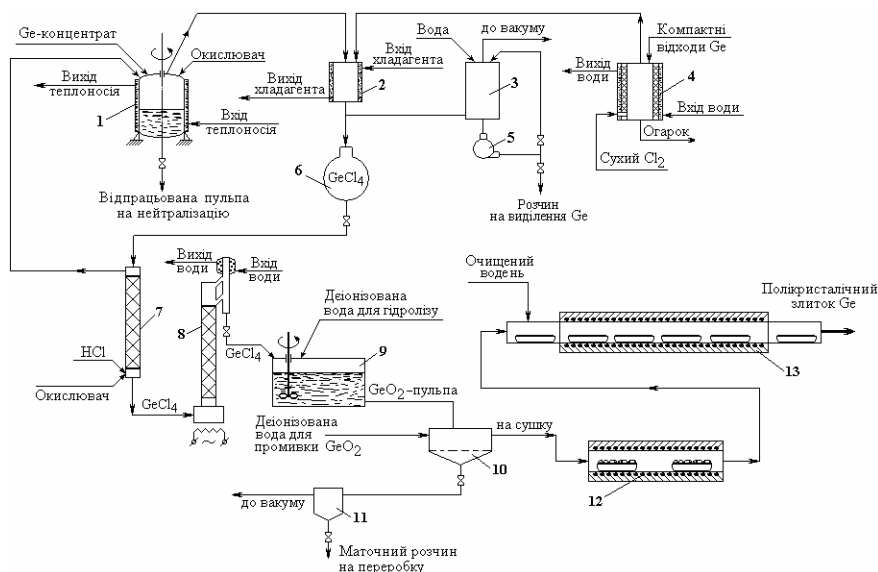
Кислі оборотні розчини, що містять хлористе залізо, регенеруються насиченням хлором:



### 3.4 Отримання товарного двоокису і чистого полікристалічного германію

Отримання чистого полікристалічного германієвого злитка проводиться по наступній повсюдно прийнятій схемі: отримання тетрахлориду германію - його глибоке очищення - гідроліз тетрахлориду германію і отримання його чистого товарного двоокису - водневе відновлення германію з його двоокису з отриманням чистого полікристалічного злитка (рис.3.2).

Така схема обумовлена тим, що тетрахлорид германію порівняно просто може бути підданий глибокому очищенню. У свою чергу відновлення двоокису германію чистим воднем забезпечує максимальне збереження чистоти в ході процесу і дозволяє одержувати полікристалічний матеріал, що не вимагає подальшого трудомісткого очищення. Основна сировина для отримання тетрахлориду германію - германієві концентрати. Залежно від якості вони містять від 5 до 64 і більш % (по масі) Ge. Зміст основних домішок: до 6,5 % (по масі) As, до 0,3 % сульфідної S. Вміст вологи у всіх концентратах звичайно складає не більше 8 % (по масі).



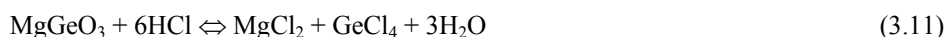
1 – реактор для розкладання германієвого концентрату, 2 – холодильник, 3 – абсорбер, 4 – реактор для хлорування германієвих відходів, 5 – циркуляційний насос, 6 – збірка тетрахлориду германію, 7 – екстракційна колона, 8 – колона, ректифікації, 9 - гідролізер, 10 – нутч-фільтр, 11 – збірка маткового розчину, 12 – піч для сушки двоокису германію, 13 – піч водневого відновлення

Рисунок 3.2 – Схема отримання полікристалічного германію

Отримання тетрахлориду германію з концентратів, що містять від 5 до 30 % (по масі)  $\text{GeO}_2$ , здійснюється розкладанням соляною кислотою:



В ході процесу протікають також реакції розкладання германатів типу



Тетрахлорид германію утворюється у водному розчині тільки при концентрації соляної кислоти більше 6 г-екв/л. Процес проводять в реакторах, футерованих фторопластом, полівінілхлоридом або іншими матеріалами, стійкими в солянокислому середовищі і середовищі хлоридів металів і забезпечених мішалками і пристроями для підігріву. Солянокисле розкладання концентратів проводять з використанням міцної 12-н. соляної кислоти, концентрація якої в ході процесу зменшується [див. реакції (3.10) і (3.11)]. Тому концентрацію соляної кислоти в ході процесу щоб уникнути гідролізу тетрахлориду германію підтримують на рівні не нижче 6 г-екв/л. Іноді для зменшення витрати дефіцитної соляної кислоти в реактор вводять деяку кількість сірчаної кислоти. Оскільки в концентратах, як правило, міститься більша кількість тієї, що найбільш важко видаляється з тетрахлориду германію домішки миш'яку, процес солянокислового розкладання супроводжують окисненням летючого тривалентного з'єднання - трихлориду миш'яку  $\text{AsCl}_3$  до нелетучого п'ятивалентного з'єднання - миш'яквистої кислоти  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Це досягається введенням в реактор насиченої хлором соляної кислоти, внаслідок чого протікає реакція



У ряді випадків замість хлору в реактор вводять реагенти, що окисляють хлористий водень до хлору. Найчастіше використовують піролюзит  $\text{MnO}_2$  і перекис водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Присутність в реакторі хлору сприяє також хлоруванню нерозчинного в соляній кислоті елементарного германію, що міститься в концентраті [див. реакцію (3.7)].

Найдоцільніше в промислових умовах проводити сумісне розкладання різних видів германієвої сировини, що дозволяє переводити в тетрахлорид як окислений, так і елементарний германій. Для цього в реактор спочатку завантажують сировину, що містить окислений германій і концентровану соляну кислоту [37 % (по масі)  $\text{HCl}$ ]. Кількість кислоти розраховують по реакції (3.10). Після перекаду всього двоокису в тетрахлорид германію концентрація соляної кислоти знижується до 7...8 г-екв/л. Потім в реактор завантажують сировину, що містить елементарний германій в кількості тверде:рідке = 1:6 [близько 15 % (по масі)], і вводять хлорне залізо в десятиразовому надлишку по відношенню до кількості елементарного германію. В результаті протікання реакції (3.8) елементарний германій переходить в тетрахлорид.

Сумісний метод переробки різних видів германієвої сировини дозволяє підвищити витягання германію і в два рази скоротити об'єм кислих зливів, що направляються на нейтралізацію. Цей метод економічний і сприяє підвищенню продуктивності устаткування. Після закінчення процесу перекаду германію з сировини в тетрахлорид проводять відгонку останнього. Дистиляцію тетрахлориду германію проводять звичайно при температурах від  $83^\circ\text{C}$  (точка кипіння  $\text{GeCl}_4$ ) до  $110^\circ\text{C}$ . По мірі дистиляції тетрахлориду германію в реакторі накопичується п'ятивалентний миш'як. Тому пульпу з реактора періодично вивантажують і направляють на нейтралізацію найчастіше вапняним молоком. Дистилят збирають в кварцові або металеві футеровані фторопластом ємності. В процесі дистиляції тетрахлорид германію частково очищається від домішок, хлориди яких киплять при вищих температурах, чим тетрахлорид германію, у тому числі і від найбільш важко віддаємої домішки миш'яку. Властивості хлориду миш'яку найбільш близькі до властивостей тетрахлориду германію. Тому очищення останнього будь-якими методами зводиться практично до видалення миш'яку. При цьому решта домішок віддається як попутні. Подальше очищення тетрахлориду германію, що містить все ще значна кількість миш'яку [від  $1 \cdot 10^{-4}$  до 1,0 % (по масі)], може бути здійснена методами екстракції солянокислими розчинами, ректифікації або комбінацією цих процесів, здійснюваних роздільно або в одному апараті. Останній варіант одержав назву екстрактної ректифікації.

Екстракція - простий, достатньо ефективний процес очищення тетрахлориду германію. Як основне устаткування застосовують кварцові або фторопластові екстракційні колонки, що працюють за принципом протитечії. Процес проводять в 9...11-н. соляній кислоті при відношенні її до тетрахлориду, рівному 1:1. Ефективність екстракційного очищення, заснованого на вищій розчинності хлоридів домішок в соляній кислоті, в порівнянні з їх розчинністю в тетрахлориді германію визначається значенням коефіцієнта розділення. Для деяких домішок він складає:

Домішка	Mg	V	Al	As	P	Fe	Cu	Sb
Коефіцієнт розподілу	$2 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,7	7	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3} \dots 8 \cdot 10^{-4}$

З приведених даних видно, що за винятком миш'яку всі домішки добре екстрагуються з тетрахлориду германію в солянокислий розчин. Для очищення від миш'яку в екстрактор вводять окислювач (хлор або перекис водню), що переводить тривалентний миш'як в п'ятивалентний, такий, що володіє більшою розчинністю в соляній кислоті. У таких умовах, після трьох послідовно здійснюваних із застосуванням високочистої соляної кислоти екстракцій, очищений тетрахлорид германію містить миш'як в кількості менше  $5 \cdot 10^{-4}$  % (по масі). Решта домішок практично відсутня.

Ректифікація добре зарекомендувала себе при глибокому очищенні хлоридів багатьох елементів. Ректифікації піддають заздалегідь очищений екстракцією тетрахлорид германію. Процес проводять в кварцових або фторопластових колонах насадочного типу, заповнених кварцовими спіралями. Висота колони 1220, а внутрішній діаметр 30...50 мм. Продуктивність такої колони рівна 40 теоретичним тарілкам. Швидкість ректифікації при флегмовом числі 20 рівна 3...5 л/ч. У таких умовах коефіцієнт розділення миш'яку рівний  $1,75 \cdot 10^4$ . Звичайно при проведенні процесу ректифікації відгоняють приблизно 50 % початкового завантаження. Потім в нижню частину колони додають свіжу порцію тетрахлориду і процес повторюють. Після 4...5 процесів кубовий залишок вивантажують і направляють на екстракцію. Очищений ректифікацією тетрахлорид германію містить в середньому домішок не більше: Fe -  $1,7 \cdot 10^{-5}$  % (по масце); Mn -  $4 \cdot 10^{-7}$  %; Al -  $1 \cdot 10^{-6}$  %; Ti -  $3 \cdot 10^{-7}$  %; Cu -  $2,7 \cdot 10^{-5}$  %; Pb -  $3 \cdot 10^{-7}$  %; Ni -  $8 \cdot 10^{-8}$  %; Zn -  $3 \cdot 10^{-6}$  %; As -  $1 \cdot 10^{-6}$  %; Si -  $3 \cdot 10^{-5}$  % (по масі).

Найбільш сучасним процесом очищення тетрахлориду германію є екстрактна ректифікація, що суміщає достоїнства обох розглянутих вище процесів. Екстрактна ректифікація - безперервний протиточний процес, в якому екстракція домішок соляною кислотою походить з тетрахлориду, що знаходиться в паровій фазі. Процес проводиться в декількох (звичайно двох або трьох) послідовно сполучених колонах ректифікацій. У верхній частині колони знаходиться 7...8-н. соляної кислоти, а в нижній - тетрахлорид германію і соляна кислота відносно 1:1. Крім того, в нижню частину колони для окислення тривалентного миш'яку вводять як окислювач перекис водню. Миш'якова кислота, що утворюється, виводиться безперервно з процесу з соляною кислотою.

Пари тетрахлориду конденсуються в холодильнику, а потім тетрахлорид германію прямує для відділення в дехлоратор. Очищений даним процесом тетрахлорид германію містить As менше  $5 \cdot 10^{-7}$  % (по масі). Далі очищений тетрахлорид германію поступає на операцію гідролізу, здійснювану вливанням його в деіонізовану (питомий опір вище 10 МОм) воду. Процес гідролізу проводять в реакторі, футерованому фторопластом або іншим стійким до солянокислого середовища матеріалом. Реактор забезпечений мішалкою. Можливо проведення гідролізу в апараті безперервної дії. Об'ємне відношення тетрахлориду германію до води складає в процесі гідролізу 1:7. При цьому кислотність пульпи рівна 5,0...5,5-н., що забезпечує мінімальну розчинність двоокису германію.

Оскільки реакція гідролізу германію екзотермічна, то для підвищення витягання стінки апаратів, в яких здійснюється гідроліз тетрахлориду германію, охолоджують проточною водою. Пульпу, що утворюється при гідролізі, фільтрують на нутч-фільтрах і сушать при 300...500° С. Після сушки товарний двоокис германію для усереднювання складу ретельно перемішують в змішувачі і упаковують в поліетиленові ємності з герметичними кришками. Загальне витягання германію з тетрахлориду в товарний продукт складає близько 85 % (по масі). Деяку кількість одержаного товарного двоокису германію відправляють споживачам для подальшого використання. Проте велику її частину піддають відновленню з метою отримання полікристалічного германію. Процес водневого відновлення протікає в дві стадії:



Процес водневого відновлення двоокису германію здійснюють в трубчастих печах безперервної дії. Для подачі в піч графітових човників, наповнених двоокисом германію, і вивантаження їх із злитками з кожного кінця печі змонтовані шлюзові пристрої, що знімають проникнення повітря в робочий простір печі. Швидкість проходження човників через піч складає близько 3 мм/хв. Нагрів графітового муфеля печі здійснюється електронагрівачами опору. По довжині печі відновлення звичайно розташовують дві температурні зони. У першій зоні, з температурою 650...710° С, протікає власне процес відновлення двоокису германію. У другій зоні, з температурою біля 1000° С, частинки відновленого германію сплавляються, утворюючи в графітовому човнику розплав германію. Після виходу з печі розплав кристалізується у вигляді полікристалічного злитка. Іноді піч відновлення доповнюють третьою температурною зоною, що має градієнт температури від 1000 до 900° С. При проходженні через цю зону розплав кристалізується наведено. В результаті цього питомий опір на одній половині довжини злитка виходить в два рази більше, ніж у злитка, одержаного в двозонній печі, тобто зростає до 30 Ом-см і більш.

Одна з основних умов для виробництва високоякісного полікристалічного германію - забезпечення максимальної чистоти при проведенні всіх операцій. Вживані реактиви повинні мати високий ступінь чистоти, а минула іонообмінне очищення вода - питомий опір не менше 10 МОм. Використовуваний для відновлення водень проходить очищення дифузцією через мембрани з паладію і його сплавів, після якої його точка роси повинна бути не вище 70° С. Всю апаратуру, вживану в процесах очищення тетрахлориду германію, отримання його двоокису і її відновлення, виготовляють з високочистих кварцу і графіту. Особливу увагу звертають на чистоту графітових човників, вживаних при відновленні двоокису германію. Їх виготовляють з щільного і особливо щільного графіту напівпровідникового ступеня чистоти і потім прожарюють в струмі хлору при температурах, що перевищують робочу температуру човників. Для підвищення чистоти перед пуском в роботу в човниках проводять декілька так званих промивальних плавов. В результаті екстракції домішок розплавленим германієм чистота внутрішньої поверхні човників істотно підвищується.

### 3.5 Вирощування об'ємних монокристалів германію

Одержаний після відновлення двоокису германію воднем полікристалічний злиток (корольок) германію з питомим опором не менше 20 Ом-см піддають кристалізаційному очищенню. В умовах промислового виробництва цей процес здійснюють методом горизонтальної контейнерної зонної плавки. Бестигельний метод кристалізаційного очищення не знайшов широкого застосування унаслідок малої продуктивності. Поверхнєве натягнення рідкого германію невелике, а щільність розплаву значна, що не дозволяє піддавати бестигельній зонній плавці стрижні германію діаметром більше 8 мм. При великих діаметрах злитка спостерігається виливання розплаву із зони.

У промислових умовах очищення германію горизонтальною зонною плавкою здійснюється із застосуванням багатотрубних установок. Початковий полікристалічний злиток поміщають в графітовий човник, що встановлюється в кварцову камеру (трубу), приєднану до системи вакуумного відкачування і подачі інертного газу. Зовні труби обертається оточуючий її високочастотний індуктор, що розігрівляє ділянку графітового човника. В результаті в злитку германію утворюється розплавлена зона. Кварцова труба закріплена в нерухомих стійках, встановлених на столі установки. Регулювання нахилу столу на



кут  $3...5^\circ$  до горизонту дозволяє запобігати масопереносу матеріалу в процесі зонної плавки. Кількість труб в установці визначається потрібною від неї продуктивністю. Всі індуктори установки сполучені послідовно і харчуються від одного високочастотного генератора. Для підтримки постійної довжини розплавленої зони у всіх злитках площі поперечного перетину графітових човників і злитків германію повинні бути однаковими. Індуктори закріплені на ізоляованих стійках, встановлених на рухомій каретці, яка може переміщатися з робочою швидкістю  $2...8$  мм/хв. Повернення каретки в початкове положення проводиться автоматично із швидкістю  $500...800$  мм/хв. Зовні кварцові труби і індуктори закривають водоохолоджувані металеві кожухом, ізолюючим індуктор або інші тікведучі частини установки, а також що забезпечує захист від створюваних ними радіоперешкод. Процес зонного очищення германію проводиться в атмосфері водню, інертних газів або суміші водню і інертних газів. Довжина злитка доходить до  $1000$  мм і більш. Злиток звичайно має трапецієвидний перетин площею до  $40$  см<sup>2</sup> і більш. Перед завантаженням в човник початковий полікристалічний германій піддають, для видалення поверхневих забруднень, хімічному травленню в суміші плавикової і азотної кислот в об'ємному відношенні  $1:3$ , іноді з невеликими добавками оцтової кислоти або бромю. Час травлення –  $5...6$  хв. Використовується також травильник складу: шавлева кислота, пергідрол і вода у ваговому відношенні  $0,1:1,5:2$ . Такий травильник діє повільніше, ніж перший. Він менш агресивний і травлення в ньому зв'язане з меншими втратами германію, перехідного в розчин.

Звичайно вживані при зонному очищенні швидкості переміщення розплавленої зони складають  $2...4$  мм/хв, а число проходів не більше  $5...8$ . При більшому числі проходів поліпшення очищення не спостерігається, оскільки ефект відтиснення домішок перебивається надходженням їх в розплав з човника і атмосфери в кількостях, що зростають пропорційно часу контакту. З урахуванням невеликого числа проходів зонну плавку германію проводять зоною великої довжини, що забезпечує максимальний ступінь очищення. Звичайно довжина зони складає  $15...20$  % загальної довжини злитка. Велика довжина розплавленої зони вимагає меншої стабілізації теплового режиму, необхідного для збереження постійності її довжини. Підвищення чистоти одержаного методом зоною плавки германію досягається додатковим зонним очищенням, що проводиться в кварцових човниках. Для усунення змочування кварцу розплавом германію, що веде до прилипання злитка до човника і її розтріскування, внутрішню поверхню човника покривають шаром лампової сажі. Цю операцію здійснюють спалюванням чистих органічних речовин, наприклад парафіну.

Створення розплавленої зони при проведенні зонного очищення германію в кварцових човниках проводиться за допомогою поміщеного всередину кварцової труби і графітового кільця, що нагрівається струмами високої частоти, або відрізка труби, через який проходить човник із злитком. Для перемішування розплаву в зоні струмами високої частоти в графітових кільцях або відрізку труби роблять широку подовжню щілину, що розташовується над поверхнею розплаву в зоні, що порушує екранування його від дії високочастотного поля. В процесі зонного очищення германію в кварцовому човнику з покриттям сажі, злиток після декількох проходів розплавленої зони набуває великоблочної, а іноді навіть монокристалічну структуру. Зменшення кількості або повна ліквідація міжкристалічних меж, по яких скуплюються домішки, сприяють підвищенню чистоти германію. Одержаний після такого очищення матеріал має при кімнатній температурі питомий опір, близький власному ( $50$  Ом-см). Для визначення дійсної чистоти зразка вимірювання питомого опору проводять при низьких температурах, при яких власні носії в значній мірі «виморозили». Чистий германій повинен при  $50^\circ$  С мати питомий опір не нижче  $1000$  Ом-см на ділянці злитка завдовжки близько  $90$  % загальної довжини від початку злитка.

Вирощування чистих нелегованих монокристалів германію проводиться методом Чохральського на установках з кварцовим оснащенням, що забезпечує максимальний ступінь чистоти. Перед проведенням процесу деталі кварцового оснащення промивають спиртом, а потім прожарюють в глибокому вакуумі при  $1200^\circ$  С протягом  $30$  хвилин. Після розплавлення завантаження початкового матеріалу на поверхні розплаву не повинно бути плівок оксидів, попадання яких в кристал, що росте, заважає монокристалічному зростанню. Тому процес вирощування проводять у вакуумі або атмосфері очищених водню або інертних газів. Потрібний для зростання кристала розподіл температури по висоті і поперечному перетину розплаву в тиглі, при якому область з найнижчою температурою розплаву знаходилася б в центрі поверхні розплаву, створюється за допомогою відповідної конструкції нагрівача і тигля, їх взаємного розташування, а також в результаті установки навколо тигля екранів. Для отримання монокристалів з постійним діаметром по всій довжині температура розплаву в тиглі повинна підтримуватися з точністю  $\pm 0,30^\circ$  С. Для цього застосовують системи автоматичного регулювання температури з використанням прецизійних датчиків типу оптичних радіаційних пірометрів, найчастіше з передачею енергії випромінювання від тигля до термобатарей по сапфіровому світлопроводу. Такі системи володіють високою чутливістю, що доходить до  $200$  мкВ/град в порівнянні з  $12$  мкВ/град для звичайної платинородієвій термопари.

Найчастіше монокристали вирощують в напрямі  $[111]$ , але в окремих випадках зростання проводиться в напрямках  $[100]$  або  $[211]$ . Швидкість вирощування звичайно складає від  $0,5$  до  $2,0$  мм/хв при  $30...60$  об/хв затравочного кристалу і  $1...10$  об/хв тигля. Тигель і затравочний кристал обертаються в різні боки. Леговані монокристали германію вирощують як методом зонного вирівнювання, так і витягуванням з розплаву по методу Чохральського. Перший метод володіє великою продуктивністю. Він дозволяє одержувати довгі (до  $1000$  мм і більш) монокристали з питомим опором більше  $0,02$  Ом-см. Як правило, метод зонного вирівнювання застосовується для отримання легованих простими донорами (сурмою, миш'яком), акцепторами (індієм, галієм) або двома домішками (золотом і сурмою) монокристалів германію, вирощених в напрямках  $[111]$  або  $[110]$ . Розкид питомого опору в таких монокристалах  $\pm(5...6)$  % по довжині і  $\pm(6...12)$  % по поперечному перетину монокристала. Щільність дислокацій звичайно складає  $(1...6)\cdot 10^3$  см<sup>2</sup>. Якщо при отриманні нелегованого германію методом зонної плавки зростання монокристала відбувається в більшості випадків мимоволі у випадковому напрямі після декількох проходів розплавленої зони, то вирощування легованих монокристалів методом зонного вирівнювання допускає тільки один зонний прохід. У зв'язку з цим виникає необхідність в дотриманні особливих умов, потрібних як для зростання монокристала в заданому напрямі, так і для зменшення вмісту в ньому дефектів структури.

Оптимальним для отримання плоского або злегка опуклого в розплав фронту кристалізації є градієнт температур в даній області близько  $130$  град/см. Одночасно, для зменшення напруг в монокристалі, що виходить із зонного нагрівача, градієнт температури по його довжині повинен бути не більше  $10$  град/см. Кварцовий човник, покритий зсередини шаром кіптяви і що містить завантаження початкового германію, поміщають всередину кварцової камери установки, що має форму труби. Човник з'єднується з штоком, що переміщає її усередині труби. Робоча швидкість переміщення човника може плавно змінюватися в діапазоні від  $0,33$  до  $2,4$  мм/хв. Переміщення човника із завантаженням в початкове положення перед початком процесу здійснюють уручну.

Для зменшення вібрації розплаву в зоні механізм приводу відокремлений від столу установки. Вакуумна система дозволяє проводити процес у вакуумі близько 1105 мм рт. ст. Можливо проведення процесу і в атмосфері водню або інертних газів. Кварцову камеру оточує система нагрівачів, змонтованих на столі установки. Останній для усунення масопереносу може нахилитися на кут до 8° до горизонту. Необхідною умовою для отримання легованих монокристалів методом зонного вирівнювання буде застосування монокристалічних затравок, орієнтованих в необхідному кристалографічному напрямі.

Затравочний кристал поміщають в початкову ділянку човника з германієм так, щоб при створенні першої розплавленої зони відбулося часткове підплавлення затравки і змочування її розплавом германію. Для поліпшення відведення тепла від кристала, що росте, подачу інертного газу здійснюють з боку приманки. Перетин приманки може складати 3×3 мм. Тому кількість дислокацій в монокристалі, що росте, буде в стільки разів менша, в скільки площа кристала, що росте, більше площі перетину кристала, приманки. Застосування такої затравки дозволяє зменшити кількість дислокацій в монокристалах германію до  $5 \cdot 10^1 \text{ см}^{-2}$ .

Крім якості і розміру приманки, щільність дислокацій в монокристалах германію, вирощених методом зонного вирівнювання, залежить також від швидкості росту і кристалографічної орієнтації (рис.3.3).

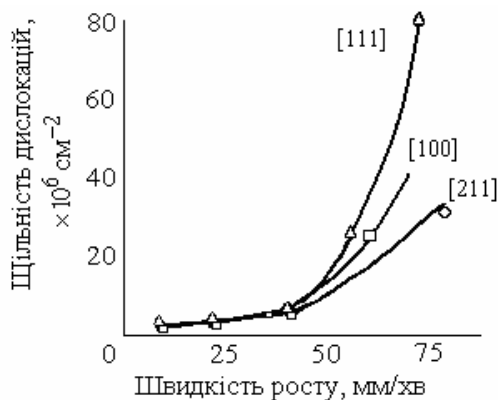


Рисунок 3.3 – Залежність щільності дислокацій в монокристалах германію, вирощених методом зонного вирівнювання в різних кристалографічних напрямках

При швидкостях росту до 4 мм/хв щільність дислокацій мало залежить від напрямку зростання. При великих швидкостях кількість дислокацій зростає в тих напрямках, де ретикулярна щільність більша.

Вирощування монокристалів методом витягування з розплаву по методу Чохральського - інший поширений спосіб отримання легованих монокристалів германію. Цим методом одержують сильно леговані монокристали з питомим опором нижче 0,02 Ом·см в будь-яких кристалографічних напрямках, найчастіше [111], [100] і [110]. Метод Чохральського, не дивлячись на меншу продуктивність, ніж метод зонного вирівнювання, дозволяє вирощувати монокристали германію з меншою щільністю дислокацій ( $10^1 \dots 10^2$  і більше  $3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ , відповідно).

Проте при однаковому розкиді питомого опору по довжині злитка ( $\pm 10\%$ ) розкид цього параметра по поперечному перетину монокристалів, вирощених методом Чохральського, вище, ніж методом зонного вирівнювання (12...15 і 5...10 %, відповідно). Цей метод забезпечує також дещо більший час життя неосновних носіїв заряду.

Звичайно одержуваний германій може містити максимально до  $6 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$  кисню. Для деяких приладів, наприклад лічильників ядерних випромінювань, потрібен германій, що містить кисень в кількостях, що не перевищують  $2 \cdot 10^{14} \text{ ат/см}^3$ . Отримання такого матеріалу може бути здійснено декількома методами. У всіх з них якнайкращі результати мають місце при використанні як початковий матеріал германію, що містить мінімальну кількість кисню.

Такий матеріал не може бути приготований звичайним шляхом - водневим відновленням двоокису германію, при якому зміст кисню звичайно складає близько  $2 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ . Найменша кількість кисню міститься в германії, одержаному термічним розкладанням моногермана  $\text{GeH}_4$ . Це з'єднання одержують дією кислот на германіди металів, наприклад  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ . При температурах, що перевищують  $280^\circ \text{C}$ , газоподібний моногерман розкладається на германій і водень. З такого матеріалу в спеціальних високовакуумних установках методом Чохральського вирощують монокристали германію з малим змістом кисню. Залишковий тиск в камері установки повинен бути менше  $1 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$  Германій розплавляють в графітовому тиглі. У зв'язку з інтенсивним випаровуванням германію при такому низькому залишковому тиску оглядові вікна камери закривають спеціальними поворотними шторками зі вставленими в них стеклами. У міру заповнення чергового скла шторки поворотом останній проти оглядового вікна камери встановлюють нове, незаповнене скло.

Ускладнення, що виникають в результаті інтенсивного випаровування германію в глибокому вакуумі, можуть бути подолані при вирощуванні монокристалів з германію, одержаного термічним розкладанням моногермана в атмосфері чистого водню (з точкою роси менш  $80^\circ \text{C}$ ) або суміші водню і інертних газів, наприклад гелію. У тих випадках, коли германій з малим змістом кисню повинен мати р-тип електропровідності, бажаний результат може бути досягнутий введенням в розплав домішок, що мають велику спорідненість до кисню: кальцію, алюмінію і деяких рідкоземельних елементів.

Розрахунок кількості розкислювача, що вводиться, проводять з урахуванням стехіометричного складу оксиду, що утворюється. Так, при вмісті кисню в початковому германії  $1 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$  (визначеному методом інфрачервоного поглинання) кількість алюмінію, що вводиться в розплав як розкислювач, повинно складати по реакції:



$2/3$  частини алюмінію на 1 частину кисню (присутнього в розплаві в атомарному стані) або  $1 \cdot 10^{18} \times 2/3 = 6,6 \cdot 10^{17} \text{ ат/см}^3$ .

### 3.6 Розрахунки легування германію

Марки германію, що серійно випускаються, легують в більшості випадків простими донорними (сурмою і миш'яком) або акцепторними (галієм) домішками. Тільки одна група серійних марок легується одночасно донорною (сурмою) і акцептор-

ною (золотом) домішками. При виготовленні дослідних зразків можна використовувати більший набір легуючих домішок, зокрема в різних комбінаціях.

Розрахунок кількості легуючої домішки, що вводиться в розплав при отриманні легованих монокристалів германію методами зонного вирівнювання або Чохральського, складається з двох етапів. Перший - визначення концентрації донорів або акцепторів в кристалі, необхідної для подання йому необхідних електричних властивостей, головним чином питомого опору. Другий етап - визначення кількості донорної або акцепторної домішки, що вводиться в розплав германію з таким розрахунком, щоб у вирощеному монокристалі опинилася раніше розрахована концентрація донорів або акцепторів. Облік випаровування летючих домішок (фосфору і миш'яку) при розрахунку легування монокристалів германію, як правило, не проводиться.

Оскільки випаровування таких домішок з розплаву германію має відносно невелике значення, то його може бути зведено до мінімуму шляхом проведення процесу вирощування під невеликим (понад 200 мм рт. ст.) тиском інертного газу. Для розрахунків легування германію користуються графіками залежності питомого опору від концентрації носіїв зарядів. При цьому вважають, що належний легуванню напівпровідник містить мінімальну кількість електрично активних домішок, тобто володіє питомим опором, близьким до власного.

## 4 КРЕМНІЙ

### 4.1 Фізико-хімічні властивості кремнію

Кремній розташований в групі IV Періодичної системи елементів Менделєєва. По поширеності в природі він займає друге місце, поступаючись тільки кисню; земна кора містить 26,0...29,5 % Si. У природі кремній зустрічається у вигляді оксидів (кременезем), солей кремніевої кислоти і ін.

Близько 12 % літосфери складає кременезем у вигляді кварцу і його різновидів, 75 % літосфери складається з силікатів і алюмосилікатів (польові шпати, слюда і т.д.). Загальне число мінералів, що містять кременезем, перевищує 400. Тривалий час кременезем вважався елементом, і лише Лавуаз'є висловив припущення, що це оксид якогось невідомого елемента. Деві шляхом відновлення кременезему калієм одержав масу неочищеної речовини, яку він запропонував назвати кремнієм.

У чистому вигляді кремній вперше одержав Берцеліус, який використовував для цих цілей реакцію відновлення металевим калієм фторсилікату натрію. Одержаний новий елемент Берцеліус назвав silix (силіцій). Російський хімік Гесс в 1931 р. змінив назву силіцій на кремній, тому в нашій країні міцно укорінилася назва кремній, а за кордоном - силіцій. У хімічних сполуках кремній чотиривалентне. Стійкий до багатьох кислот, не розчиняється у воді, легко розчиняється в гарячих розчинах лугів, розчиняється також в суміші фтористоводневої і азотної кислот.

Майже зі всіма металами кремній утворює силіциди. Окислення кремнію помітно з 700 К, при цьому площини (111) окислюються швидше, ніж (100), що пов'язано з більшою поверхневою щільністю атомів на площині (111). Механічні властивості кремнію досягають максимальних значень для напрямів (111). При температурах >1000 К кристали кремнію можуть пластично деформуватися. При збільшенні тиску і температури в чистому кремнії спостерігається фазовий перехід від кубічної структури алмазу до тетрагональної центрованої решітки білого олова, а потім і до гексагональної.

Кремній володіє характерним блиском полірованих металів, що обумовлено його високою відбивною здатністю. У видимій області спектру він сильно поглинає світло (коефіцієнт поглинання  $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ ). У інфрачервоній області спектру кремній практично прозорий (для досить широкого діапазону довжин хвиль в цій області коефіцієнт поглинання  $>0,1 \text{ см}^{-1}$ ). Розчинність ряду домішок в кремнії ілюструє рис.4.1.

Якість монокристалів кремнію, використовуваних для виробництва приладів, оцінюється за існуючими стандартами і технічними умовами наступними параметрами: типом електропровідності; величиною і однорідністю розподілу питомого електричного опору; часом життя нерівноважних носіїв заряду; рухливістю і концентрацією носіїв заряду; кристалографічним напрямом, по якому вирощений монокристал (орієнтація); структурними дефектами; концентрацією домішок.

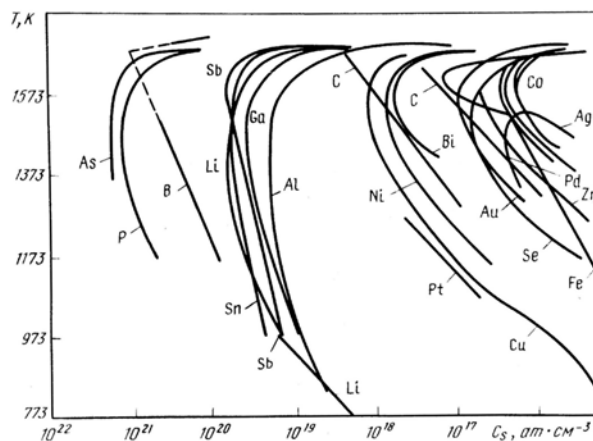


Рисунок 4.1 – Залежність розчинності домішок в кремнії від температури

### 4.2 Технологія напівпровідникового кремнію

Отримання кремнію напівпровідникової якості включає переробку початкової сировини – кварцитів, проведення хлорування продуктів карботермічного відновлення кварцитів, очищення хлоридів, відновлення хлоридів кремнію до елементарного стану, вирощування монокристалічного кремнію і подальша його переробка з метою виготовлення необхідних напівпровідникових приладів, рис.4.2.

Сировина для виробництва кремнію. Вміст домішкових елементів в сировинних матеріалах істотно впливає на якість кристалічного кремнію, тому важливе значення має вибір родовищ. За даними геохімічних досліджень, найпоширенішим мінералом в земній корі є кварц, який в окремих родовищах утворює крупне скупчення кремнезему високого ступеня чистоти.



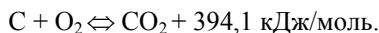
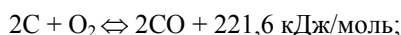
Рисунок 4.2 – Схема отримання напівпровідникового кремнію

Природні форми кремнезему можуть бути представлені породами, майже повністю складеними кварцем, кварцитами або кварцитовидними пісковиками. Кварцити можуть містити лимоніт, гематит, пірит, польовий шпат, глинисті мінерали, слюду, рутил, циркон і т.д. Здобутий кварцит піддають переробці і збагаченню, в процесі яких від нього відділяються земля, глина і ін. На сучасних крупних кар'єрах встановлені дробильно-сортувальні фабрики, на яких здобутий кварцит заздалегідь дроблять на шматки <110 мм в поперечнику, потім промивають і піддають грохоченню. Часто для поліпшення якості кварциту проводять селективну здобич руди, що дозволяє скоротити кількість шкідливих домішок — сланців, глин, озалізненних порід і т.п.

Після дроблення кварцит піддають мокрому грохоченню з відсівом фракцій <20 мм, що дає можливість різко понизити вміст в руді глинистих намазувань, жильних і пісочних утворень, залізистих мінералів, сланців і т.д. Отримання кремнію з кварцитів здійснюється за рахунок відновлення його вуглецем. Вуглецеві відновники містять значну кількість домішкових речовин, і досвід робіт електротермічних цехів показує, що перехід домішкових елементів в кристалічний кремній з вуглецевих відновників при плавці складає велику величину. Наприклад, із золи деревного вугілля оксиди заліза відновлюються майже повністю, оксиди алюмінію до 85 %, оксиди кальцію до 45 %. Саме тому для підвищення якості кристалічного кремнію доцільно застосовувати малозольний відновник з відсівом дрібних фракцій (до 5 мм), що містять, як правило, включення піску і глини, що потрапляє у вуглецевий відновник при транспортуванні і зберіганні. Відновлення кремнезему в електричних печах. Відновлення кремнезему в рудовідновлюваних електричних печах відбувається при 2073...2673 К по реакції:

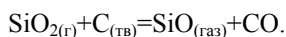
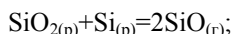
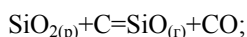


Участь відновника знижує витрату тепла за рахунок виділення його при горінні вуглецю:



Аналіз відновних газів свідчить, що вміст в них  $\text{CO}_2$  не перевищує сотих долей відсотка, тобто роль останньої реакції невелика. Температура почала помітного відновлення діоксиду кремнію складає 1933...1953 К.

При відновленні кремнезему вуглецем протікає цілий ряд побічних реакцій, в результаті яких утворюються летючі з'єднання кремнію (монооксид):



Рівноважна газова фаза над рідким кремнеземом при 2001 К містить:  $\text{SiO}$  - 45,9 %;  $\text{O}_2$  - 42,4 %;  $\text{SiO}_2$  - 5,1 %;  $\text{C}$  - 6,6 %. При безперервному випуску кількість накопичуваного в печі розплавленого кремнію невелика. Кількість шлаку, що утворюється, на 1 т  $\text{Si}$  складає в середньому 20...30 кг. Шлак має велику в'язкість, близьку до в'язкості кремнію, тому вони важко розділяються. Витягання кремнію досягає 80...85 %. Значна його частина (до 20 %) втрачається у вигляді моно- і діоксиду кремнію,

пилу кремнію, що відноситься з газами; ~ 0,5 % втрачається з шлаком і 0,2...0,3 % з відходами при обробленні готової продукції. Велика кількість кремнезему у вигляді пилу несеться з печі колошниковим газом (1,4...1,8 г/м<sup>3</sup>). Кремній і шлак складають всього 25 % від маси заданих на плавку матеріалів. Решта частки доводиться на колошниковий газ. Хімічний склад шлаку, що утворюється при плавці кремнію: SiO<sub>2</sub> – 30...50 %; SiC – 8...11 %; Si – 4...6 %; MgO – 0,25...0,35 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 23...29 %; CaO – 13...24 %; FeO – 0,15...0,22 %. У кремній переходить з шихти 50...59 % Al, 35...40 % Ca, 29...31 % Mg. На 1 т кристалічного Si витрачається 2,5...2,6 т кварциту, 1,2...1,35 т деревного вугілля, 0,14...0,16 т нафтового коксу і 0,2...0,25 т концентрату газового вугілля. Кремній з печі випускають у виливницю, футеровану вугільними блоками. Після того, як злиток кремнію остигнув, його направляють на дроблення і чищення. У напівпровідниковій промисловості до кристалічного кремнію пред'являються деякі специфічні вимоги, пов'язані з тим, що, наприклад, залізо і мідь сприяють протіканню цільових хімічних реакцій, фосфор, бір та вуглець дуже важко відділяються при хімічному і металургійному очищенні на всіх стадіях технологічного процесу, а алюміній і кальцій у великих кількостях погіршують роботу на тих переділах, де одержують хлорсилани. В той же час при певному співвідношенні заліза і алюмінію поліпшуються умови очищення. Залежно від хімічного складу встановлені наступні його марки: КР00, КР0, КР1, КР2, КР3 і КРП (табл.4.1).

Таблиця 4.1 – Хімічний склад кристалічного кремнію

Марка кремнію	Хімічний склад % (по масі), не більше							Сума визначуваних домішок
	Si	Fe	Al	Ca	Ti	B	P	
КРП	Основа	0,5	0,3	0,6	0,03	0,003	0,006	–
КР00	99,0	0,4	0,4	0,4	–	–	–	1,0
КР0	98,8	0,5	0,4	0,4	–	–	–	1,2
КР1	98,0	0,7	0,7	0,6	–	–	–	2,0
КР2	97,0	1,0	1,2	0,8	–	–	–	3,0
КР3	96,0	1,5	1,5	1,5	–	–	–	4,0

Примітки: 1. Зміст кремнію встановлюється як різниця між 100 % і сумою визначуваних домішок. 2. Поверхня і злам шматків кремнію повинні бути чистими, щільними, без шлакових і інших сторонніх включень. 3. Кремній поставляється у вигляді шматків, максимальний розмір яких 250 мм.

*Способи отримання трихлорсилану.* Вперше трихлорсилан був одержаний при взаємодії кремнію і осушеного хлористого водню. Реакція протікає з помітною швидкістю при 553...623 К.

У промисловості найбільшого поширення набув метод гідрохлорування кристалічного (технічного) кремнію при 563...623 К.

Використовуючи термодинамічні характеристики силана і його похідних, були розраховані рівноважні склади найбільш вірогідних реакцій:



Реакції (4.1) і (4.2) протікають у всьому інтервалі температур, при яких проводять процес синтезу трихлорсилану, з достатньо високим виходом. Підвищення температури сприяє збільшенню виходу по реакції (4.2). Реакція (4.3) практично протікає лише до 623 К, вище цієї температури утворення дихлорсилану значно знижується. Для реакції (4.4) ця температурна межа складає 1273 К.

Основні технологічні операції і практика роботи при виробництві трихлорсилану. Перед завантаженням в реактор кремній дроблять в щічних дробарках і подрібнюють в кульових млинах. Розмір шматків кремнію визначається розміром приймального отвору щічної дробарки і, як правило, складає 340 мм.

Після дроблення шматки кремнію <60 мм безперервно вивантажуються в приймальний кубель, який перевантажується у витратний бункер кульових млинів для подрібнення, що проводиться з метою отримання кремнію з розміром частинок 1,6...0,071 мм, але при цьому утворюється до 5 % частинок Si розмірами 2,0...1,6 мм і до 10 % <0,071 мм. Кульовий млин є барабаном, частково заповненим сталевими кулями діаметром 80, 100, 120 мм. Загальна маса куль 1500...2000 кг

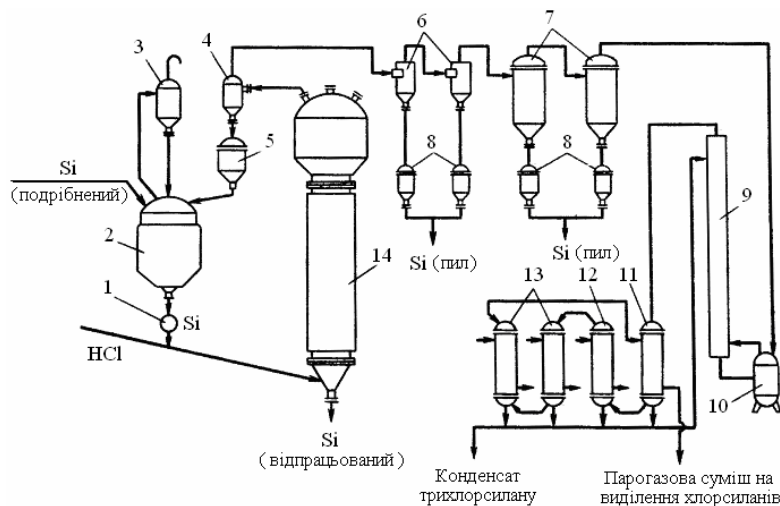
Подрібнений кремній прокидається через нижній розвантажувальний отвір в кожусі млина в пневмонасосу. Заповнення пневмонасосу кремнієм контролюється радіоізотопним вимірником рівня. Після заповнення пневмонасосу кремній прямує в проміжні збірки, звідки зсипається в спеціальні герметичні судини (кубеля).

Завантаження кремнію в бункер реактора синтезу трихлорсилану здійснюється безпосередньо з пневмонасосу пневмотранспортом.

Хлористий водень одержують прямим синтезом газоподібного хлору і водню, що спалюється в печах в співвідношенні, близькому до стехіометричного (з надміром водню 5 %), згідно реакції:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + 2530,76 \text{ кДж/кг}$ .

Початкові продукти хлор і водень подаються в піч. Тиск хлору на виході 3,04...392 кПа. Водень, одержаний при електролізі води, після осушення сорбцією на цеолітах поступає на синтез під тиском 980 кПа і перед піччю редукується до 304...392 кПа. Витрата хлору і водню контролюється реєстрацією на вторинних приладах.

Розглянемо детальніше технологічний процес отримання трихлорсилану гідрохлоруванням подрібненого кремнію в киплячому шарі і подальшу конденсацію продуктів реакції (рис.4.3)



1 – живильник; 2 – бункер-осушувач кремнію; 3 – фільтр газовий; 4 – перший циклон; 5,8 – збірки пилу кремнію; 6 – другий і третій циклони; 7 – фільтр; 9 – барботажна колона; 10 – куб барботажної колони; 11 – рекуперативний теплообмінник; 12 і 13 – і фреонового холодильники розсолу відповідно; 14 – реактор синтезу  
 Рисунок 4.3 - Технологічна схема отримання трихлорсилану-конденсату

Оскільки процес гидрохлоридування здійснюється за рахунок тепла хімічних реакцій, перед проведенням процесу при пуску реактора кремній заздалегідь нагрівають, а потім подають хлористий водень. Нагрівають кремній електричними нагрівачами, розташованими усередині реактора в потоці гарячого азоту, який сприяє псевдозрідженню. При цьому теплота в шарі розподіляється рівномірно, теплообмін інтенсифікувався. Досягши 583...593 К замість гарячого азоту подають хлористий водень, який поступає безперервно в конусне днище реактора. Після початку реакції і досягнення температури 593...623 К електричні нагрівачі відключають. Подальший процес проводиться за рахунок теплоти реакції, що виділяється. Надмірну теплоту нейтралізують шляхом зрошування стінок реактора водою. Отримання моносилану. Моносилан вперше був одержаний Веллером і Буфом дією розчину соляної кислоти на силіциди магнію і кальцію. Продукти реакції є складною сумішшю силанів і їх сумарний вихід складає < 25...38 %. При проведенні реакції між силіцидом магнію і бромистим або хлористим амонієм в рідкому аміаку вихід силану досягає 70...80 %.

На рис.4.4 приведена апаратурно-технологічна схема процесу диспропорціонування триетоксисилану з конденсацією з моносилану ефірів і спирту в спеціальних конденсаторах. Триетоксисилан (ТЕОС) в дозованій кількості подається в апарат диспропорціонування 1 безперервно. Туди ж подається рідкий каталізатор - алкоголят натрію. У апараті при нагріві і перемішуванні йде реакція утворення моносилану. Надмірні рідкі продукти, в основному тетраетоксисилан і каталізатор, зливаються з апарату, забезпечуючи в ньому постійний рівень рідини. Залишки триетоксисилану реагують в приймальному баку 4.

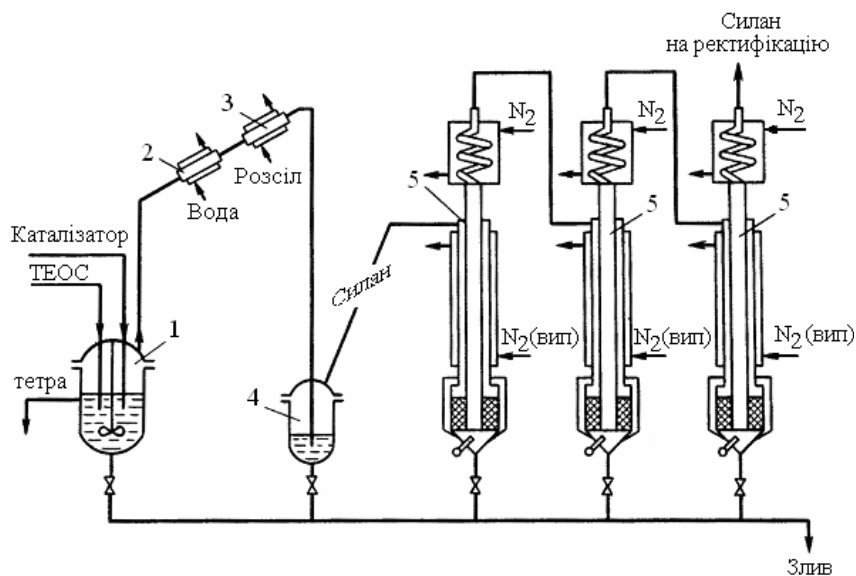


Рисунок 4.4 - апаратурно-технологічна схема диспропорціонування триетоксисилану

Моносилан з апарату диспропорціонування поступає на охолодження у водяній 2 і розсілі 3 холодильники (263 К), після чого його подають на три конденсатори 5, розташовані послідовно. У нижній частині конденсаторів на насадці відбувається конденсація домішок. Після кожного конденсатора є підігрівач для випаровування туманоподібних частинок, що утворилися при конденсації. Гріючим газом використовують азот з температурою 400 К. Після конденсатора моносилан поступає на подальше очищення методом низькотемпературної ректифікації.

Очищення з'єднань кремнію ректифікацією. Ректифікація є основним методом очищення проміжних кремнійвмісних з'єднань від домішок, які перейшли в ці з'єднання з початкової сировини (технічного кремнію і хлористого водню). У технології глибокого очищення речовин великого поширення набули методи, зв'язані з використанням двофазних систем (наприклад, рідина-пара). Поява поверхні розділу фаз полегшує не тільки процес розділення домішки між фазами, тобто різними

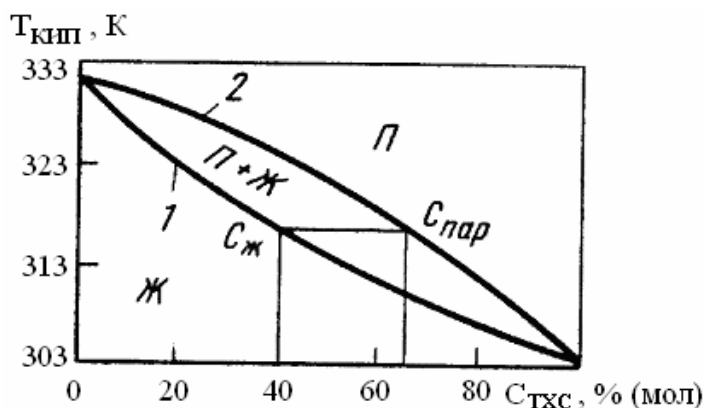
частинами загального об'єму системи, але і відділення збагаченої домішками частини фазового простору. Наприклад, перехід рідини в пару пов'язаний також з перерозподілом домішки між парою і рідиною. Ректифікація бінарних систем є процесом розділення розчинів на різні по складу суміші (або чисті речовини) шляхом здійснюваного в колоні, ректифікації, багатократного двостороннього масообміну між рухомими протитечею парами і рідиною. Визначення основних співвідношень між складами рідини і пари було вперше дане Д.П. Коноваловим, який відкрив два закони, лежачі в основі теорії процесів перегонки і ректифікації. Згідно першому закону Коновалова пар збагачений тим компонентом розчину, додавання якого до рідини підвищує загальний тиск пари або при постійному тиску зменшує температуру кипіння. Другий закон Коновалова встановлює, що в точці екстремуму на кривій тиск пари (склад-тиск) склад пари співпадає з складом рідини. Розчини такого складу називають азотропними сумішами і розділити такі розчини перегонкою не можна. Кількісно ефективність елементарного процесу розділення можна охарактеризувати коефіцієнтом розділення  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)},$$

де:  $y$  і  $x$  - мольні частка речовини в парі і в рідині відповідно.

Якщо розчини розбавлені, то  $y$  і  $x$  нескінченно малі і  $(1-y)$  і  $(1-x)$  близькі до 1. В цьому випадку  $\alpha = y/x$ . Якщо  $\alpha$  виразити

через тиск насиченої пари компонентів, то  $\alpha = p_1^0/p_2^0$ , де  $p_1^0$  і  $p_2^0$  - тиск насиченої пари компонентів, що становлять розчин при даній температурі (наприклад, речовини, що очищається, і домішки). Величину  $\alpha$  можна оцінити, використовуючи після деяких перетворень рівняння Клапейрона-Клаузіуса:  $dlnp/dT = -(\lambda/RT^2)$ , рішення якого для суміші двох речовин буде:  $\ln(p_1/p_2) = \ln\alpha = (\lambda_2 - \lambda_1)/RT = \Delta\lambda/RT$ . У цих рівняннях  $\lambda_2$  і  $\lambda_1$  - теплота випаровування компонентів. Таким чином, коефіцієнт розділення (або відносна летучість) визначається різницею теплот випаровування. Якщо речовини близькі по властивостях, тобто мають близькі значення теплот випаровування ( $\Delta\lambda \rightarrow 0$ ), то зменшуватиметься величина  $\ln\alpha$  ( $\ln\alpha \rightarrow 0$ ), а  $\alpha \rightarrow 1$ . На практиці будують діаграми стани, які описують рівновагу в системі рідина - пара суміші двох речовин (рис.4.5).



1 – лінія рівноваги рідина–( рідина +пар); 2 – лінія рівноваги (рідина+пар)–пар

Рисунок 4.5 – Рівноважна діаграма температура-склад в системі трихлорсилан (ТХС)–тетрахлорсилан (ідеальний розчин)

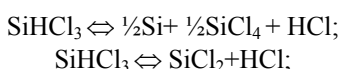
Тиск суміші газів або пари  $p_{сум}$  рівний сумі парціального тиску складових частин  $p_i$ :  $p_{сум} = \sum p_i$ . Якщо рідина містить, наприклад, трихлорсилану 40 % ( $x=0,4$ ) і тетрахлорсилану 60 % ( $1-x=0,6$ ), то в рівновазі з рідиною цього складу знаходиться пара, більш збагачена трихлорсиланом [концентрація трихлорсилану  $\sim 65$  % (див. рис. 4.5)]. В цьому випадку за законом Дальтона для трихлорсилану  $p_{ТХС} = (65/100) p_{заг}$ , а для тетрахлорсилану  $p_{ТК} = (35/100) p_{заг}$ . Відношення парціального тиску в паровій фазі  $p_{ТХС}/p_{ТК} = 65/35 = 1,857$ . Якщо виразити  $p_{ТХС}$  і  $p_{ТК}$  за законом Рауля через концентрації в рідкій фазі і розділити частини рівності одне на інше, одержимо:

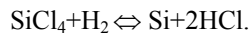
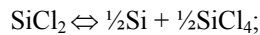
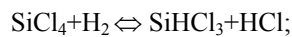
$$\frac{p_{ТХС}}{p_{ТК}} = \frac{p_{ТХС}^0 \cdot x}{p_{ТК}^0 \cdot (1-x)}$$

Звідси 
$$\alpha = \frac{p_{ТХС} \cdot (1-x)}{p_{ТК} \cdot x} = 1,857 \cdot \frac{60}{40} = 2,78.$$

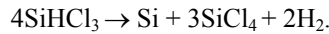
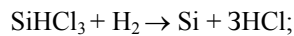
У промислових умовах, як правило, ректифікація здійснюється у вигляді безперервного процесу.

Фізико-хімічні основи водневого відновлення хлорсиланів. Температура почала утворення кремнію в процесі водневого відновлення трихлорсилану 1073...1173 К. Процес водневого відновлення хлорсиланів звичайно здійснюють при температурах стрижнів-підкладок 1273...1473 К. Згідно термодинамічним розрахункам в процесі осадження відбуваються наступні реакції:





Тут приведені фактично всі з'єднання системи Si-H-Cl, які експериментально були виявлені в газовій фазі при осадженні кремнію. Для інженерних розрахунків звичайно використовують наступні реакції:



Залежність витягання кремнію від молярного відношення  $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3$  при 1323 К приведена на рис.4.6.

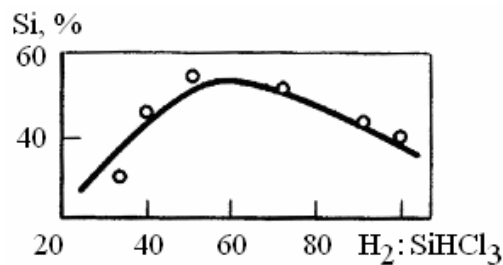


Рисунок 4.6 - Теоретична залежність виходу кремнію від молярного співвідношення  $\text{H}_2$  до  $\text{SiHCl}_3$  при 1323 К

Теоретично максимально можливе витягання кремнію з трихлорсилану  $\sim 60\%$  при  $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3=60:1$ . Проте на практиці в такому діапазоні температур і молярних відносин, як правило, не працюють із-за низьких швидкостей осадження. Крім того, підвищення молярного відношення  $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3$  і збільшення температури завжди приводять до розвитку і укрупнення дендритів. Звичайно прагнуть проводити процес при  $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3 < 15:1$  і температурі  $< 1300$  К хоч би тому, що при цих параметрах процесу вдається досягти високих швидкостей осадження, а абгази, що виходять з реактора, які містять хлорсилани, що не прореагували, легше конденсувати і регенерувати. Теоретично можливий вихід кремнію при  $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3=5:1 \div 40:1$  обчислений за допомогою ЕОМ. Для  $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3=5:1 \div 10:1$  і температури осадження 1300...1500 К вихід кремнію мало залежить від температури і складає 25...30 %. Одержано також вираз для середньої (інтегральної) швидкості осадження:

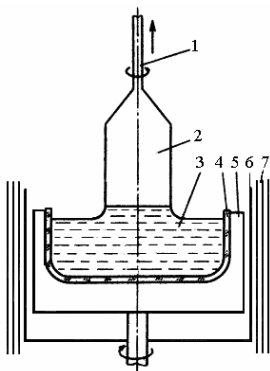
$$R = \alpha \cdot C \cdot v \cdot \left\{ 1 - \frac{2,3v \cdot (T_R / T_0)}{2\pi r h (r - r_0)} \cdot \log \left[ \frac{2\pi r k h + v \cdot (T_R / T_0)}{2\pi r_0 k h + v \cdot (T_R / T_0)} \right] \right\},$$

де:  $R$  - швидкість осадження кремнію, г-атом/с;  $\alpha$  - термодинамічний ступінь витягання кремнію;  $C$  - концентрація трихлорсилану в газовому потоці, моль/м<sup>3</sup>;  $v$  - швидкість потоку в реакторі, м/с;  $k \approx 3,5$  коефіцієнт масопереносу;  $r_0$  і  $r$  - початковий і кінцевий діаметри стрижня відповідно, м;  $h$  - довжина стрижня, м;  $T_0$  і  $T_R$  - температура стрижнів на початку і в кінці процесу, К.

В процесі зростання стрижня поверхня його постійно оновлюється і є активною в хіміко-кристалізаційному відношенні. Основний внесок в процес зростання вносить  $\text{SiCl}_2$ , який у вигляді молекул мігрує по поверхні і, у принципі, може взаємодіяти з атомами Н і Cl, наявність яких в свою чергу визначається складом газової фази в реакторі (співвідношенням Cl/H).

### 4.3 Вирощування монокристалів

*Метод Чохральського.* У промислових умовах вирощування монокристалів кремнію з розплаву по методу Чохральського (рис.4.7) є основним і найпродуктивнішим методом. Цим методом вирощується в даний час до 90% монокристалів кремнію, 85% яких використовують для виробництва виробів мікроелектроніки. Вирощування монокристалів проводять з кварцового тигля з розплавом, в який опускається затравка (кристал, за допомогою якого призводять вирощування) певного перетину і заданої орієнтації. У міру наростання кремнію затравка піднімається вгору, одночасно обертаючись навколо вертикальної осі. Часто також обертають і тигель з рідкою фазою. Швидкості обертання затравки і тигля, а також витягування підбирають емпірично.



1 – монокристалічна приманка, 2 – монокристал, що росте, 3 – розплав, 4 – кварцовий тигель, 5 – графітова підставка, 6 – нагрівач, 7 – теплові екрани  
Рисунок 4.7 – Схема вирощування монокристалів кремнію по методу Чохральського



Для отримання розплаву застосовується графітовий нагрівач. На основі графіту виготовляється також і відповідне екранування теплового вузла для вирощування монокристалів. Основним сировинним матеріалом для отримання кремнію є природний кварц високої чистоти (99,995%). Вимоги до домішкового складу монокристалів кремнію формуються вже на стадії вибору сировинних матеріалів для отримання кварцових тиглів, металургійного кремнію, а також конструкційного матеріалу (графіту) для теплових вузлів. Вирощування монокристалів здійснюють у вакуумі і в атмосфері аргону або гелію, а також в процоті вказаних газів при різному тиску в камері. У установках для вирощування монокристалів кремнію надзвичайно складно створити строго симетричне теплове поле в розплаві. Практично в розплаві завжди є області з різною температурою. При вирощуванні в такій системі швидкість росту у напрямі холодної частини розплаву буде вища, що приведе до викривлення кристала. Саме з метою вирівнювання температурного поля кристал або тигель (або той і інший разом) обертають. Це дозволяє вирощувати монокристали кремнію з симетричним перетином, навіть якщо в розплаві є області з достатньо великою відмінністю по температурі. Проте, монокристал кремнію ніколи не має строго циліндрової форми. Це пояснюється наступним. Найбільш щільноупакованими площинами в решітці кремнію є площини (111). Це означає, що за сприятливих умов (тепловідвід тільки через розплав) монокристал повинен вирости у вигляді октаедра (тобто повинен бути огранований площинами (111)). У реальних умовах тепловідвід здійснюється як через розплав, так і через тверду фазу, що приводить до отримання монокристала з складною формою перетину. Вирощування монокристала проводять, як правило, піднімаючи шток з затравкою або опускаючи тигель разом з нагрівальною системою. При цьому монокристал і тигель обертаються найчастіше в протилежних напрямках. Оскільки в процесі вирощування рівень розплаву в тиглі опускається, то фактична швидкість вирощування вища за швидкість переміщення штока. В окремих випадках одночасно з переміщенням штока з монокристалом вгору тигель з розплавом опускається вниз. При цьому фактична швидкість вирощування ще більше відрізняється від швидкості підйому штока. Для стабілізації теплових умов на фронті кристалізації часто застосовують прийом, пов'язаний з підтримкою рівня розплаву в одному і тому ж місці теплової системи. В цьому випадку у міру вирощування монокристала тигель з розплавом переміщається вгору. Приймаючи, що відведення тепла кристалізації здійснюється тільки через кристал і ряд інших допущень, Реньян приводить наступне рівняння теплового балансу:

$$L \frac{dm}{dt} + k_p A_1 \frac{dT}{dx_1} = k_{TB} A_2 \frac{dT}{dx_2}, \quad (4.5)$$

де  $L$  - питома теплота плавлення;  $dm/dt$  - швидкість переходу речовини з розплавленого стану в твердий;  $k_p, k_{TB}$  - коефіцієнти теплопровідності розплаву і кристала відповідно;  $dT/dx_1, dT/dx_2$  - градієнти температури в точках 1 і 2 поблизу межі розділу фаз в розплаві і кристалі відповідно;  $A_1, A_2$  - площі ізотерм в тих же крапках 1 і 2.

З рівняння (4.5) можна одержати максимальну швидкість вирощування кристала за відсутності градієнта температури в розплаві:

$$v_{\max} = \frac{k_{TB}}{L_{TB}} \cdot \frac{dT}{dx},$$

де  $v_{\max}$  - максимальна швидкість вирощування;  $\rho_{TB}$  - щільність кремнію в твердому стані.

Максимальна швидкість вирощування в реальних умовах на 30..50 % менше за теоретичну. Максимальна швидкість вирощування монокристала заданого діаметру визначається переохолодженням розплаву, величина якого пов'язана з кристалографічним напрямом вирощування, наявністю дислокацій, концентрацією домішок в розплаві, і температурними градієнтами в монокристалі, що росте, і розплаві. Крім того, переохолодження розплаву залежить від теплової системи (включаючи розташування в ній тигля з розплавом кремнію), швидкості вирощування і швидкостей обертання тигля і кристала. Якість вирощуваних монокристалів в значніше мірі визначається характером теплових і гідродинамічних потоків в розплаві. Як правило, вирощування монокристалів по Чохральському на сучасних установках здійснюється при вертикальному переміщенні тигля з розплавом в тепловому вузлі з швидкістю, компенсуючою пониження рівня розплаву в процесі вирощування. Для аналізу процесу зростання кристала введено поняття осьового і радіального градієнтів температури в кристалі і розплаві. Радіальний градієнт температури  $G_r$  (К/м) визначається перепадом температур в двох крапках в поперечному перетині кристала або розплаву від центру  $T_{\text{ц}}$  до периферії  $T_{\text{п}}$ :

$$G_r = \Delta T_r / \Delta r = (T_{\text{п}} - T_{\text{ц}}) / r$$

де  $r$  - відстань між крапками по радіусу кристала, м.

Осьовий градієнт температури в кристалі (розплаві) визначається перепадом температур по його довжині (глибини), К/м:

$$G_x = \Delta T_x / \Delta x = (T_1 - T_2) / (x_2 - x_1),$$

де  $x$  - відстань між вибраними крапками  $x_1$  і  $x_2$  по довжині кристала, м.

В процесі вирощування монокристала градієнти температури, як в кристалі, так і в розплаві не залишаються постійними унаслідок зміни теплових умов, пов'язаних із зменшенням об'єму розплаву в тиглі і збільшенням маси і поверхні монокристала, що росте, через яку відводиться тепло. Зміна осьових і радіальних градієнтів в розплаві може привести до зміни меніска і пов'язаних з ним висоти і форми стовпчика розплаву в підкристалній області і, як наслідок, до зміни фронту кристалізації протягом процесу вирощування монокристала.

Розподіл легуючого елемента за об'ємом монокристалів. Теоретично сегрегація легуючого елемента при вирощуванні монокристалів кремнію з розплаву є передумовою отримання їх з нерівномірним розподілом цього елемента за об'ємом. Проте практично, використовуючи ряд технологічних прийомів, вдається виростити монокристали з достатньо однорідним розподілом легуючого елемента. Найважливішим чинником, що належить до фундаментальних, є відмінність розчинності

легуючого елементу в твердій і рідкій фазах, в реальних умовах кристалізації визначається ефективним коефіцієнтом розподілу. Його обчислюють за формулою Бартона-Пріма-Сліхтера:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \cdot e^{-\frac{v}{D_p}}}, \quad (4.6)$$

де  $k_0$  - рівноважний коефіцієнт розподілу;  $v$  - лінійна швидкість кристалізації, см/с;  $\delta$  - товщина дифузійного шару, см;  $D_p$  - коефіцієнт дифузії легуючого елементу в розплаві, см<sup>2</sup>/с.

Слід зазначити, що не всі допущення, прийняті при виведенні рівняння (4.6), справедливі на практиці. Вираз (4.6) дає наближену, більше якісну характеристику для визначення величини  $k$ . Вхідну в нього товщину дифузійного шару можна визначити з емпіричної залежності:

$$\delta = 1,6D_p^{1/3} \cdot v^{1/6} \cdot \omega^{-1/2}, \quad (4.7)$$

де  $\omega$  - частота обертання кристала, с<sup>-1</sup>;  $v$  - кінематична в'язкість розплаву, см<sup>2</sup>/с.

Величина ефективного коефіцієнта значною мірою визначається характером потоків в розплаві. Тому придушення або зменшення конвективних потоків механічним шляхом, зміною гравітаційного або магнітного полів робить істотний вплив на цей коефіцієнт. Для оцінки зміни концентрації легуючого елементу в рідкій фазі в результаті випаровування використовуються вираз:

$$K_b = \alpha F / (v \cdot s), \quad (4.8)$$

де  $\alpha$  - коефіцієнт випаровування, см/с;  $F$  - поверхня розплаву, що кристалізується, контактує з газовою фазою, см<sup>2</sup>;  $s$  - площа поперечного перетину кристала, см<sup>2</sup>;  $v$  - швидкість вирощування монокристала, см/с.

Технологічні і фундаментальні причини нерівномірного розподілу легуючого елементу при вирощуванні кристала взаємозв'язані. Якщо наявність дифузійного шару поблизу фронту кристалізації і випаровування легуючого елементу належать до фундаментальних, то їх абсолютна величина залежить і визначається, як видно з виразів (4.7) і (4.8), головним чином технологічними параметрами процесу. У зв'язку з тим, що величина ефективного коефіцієнта розподілу, яка розрахована за рівнянням (3.6), не співпадає з такою на практиці, великого значення для розрахунку необхідної кількості лігатури набувають експериментальні методи визначення  $k$ . Ефективний коефіцієнт розподілу у будь-який момент часу може бути визначений з виразу

$$k = C_{тв} / (C_p - w \cdot t_1 / V),$$

де  $C_{тв}$  і  $C_p$  - концентрація легуючого елементу в кристалі і в об'ємі розплаву у момент закінчення розплавлення початкового завантаження, ат/см<sup>3</sup>;  $t_1$  - час, що пройшов з моменту розплавлення початкового завантаження, с;  $V$  - початковий об'єм розплаву, см<sup>3</sup>;  $w$  - швидкість випаровування легуючого елементу з розплаву, ат/с.

Кисень і вуглець в монокристалах кремнію. Кисень в кремнії є домішкою, що відрізняється надзвичайно складною поведінкою. У монокристалах кремнію, вирощених по методу Чохральського, концентрація кисню може досягати  $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, тобто у ряді випадків вона вище за концентрацію легуючого елементу і відчутно впливає на електричні і структурні властивості монокристалів. Розрізняють три інтервали змісту кисню в кремнії: низьке  $(5 \dots 7) \cdot 10^{17}$ , середнє  $(7 \dots 9) \cdot 10^{17}$  і високе  $(9 \dots 10) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

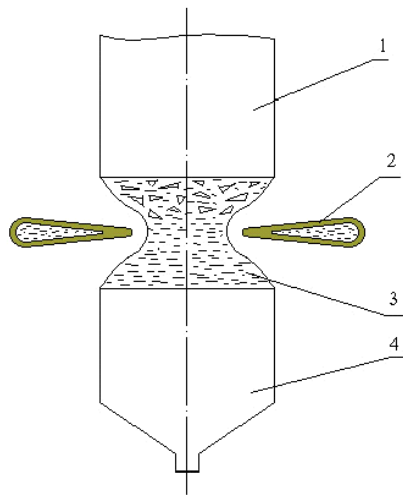
Кисень в кремнії утворює твердий розчин впровадження. У вирощеному монокристалі 95 % атомів кисню знаходиться в міжвузольному положенні. При всіх температурах, менших 1270 К, твердий розчин є пересиченим, що приводить до його розпаду і утворення різного роду комплексів і дефектів структури. Максимальна розчинність кисню в твердому розчині складає при 1170 К –  $2,4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, 1270 К –  $5,2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, 1370 К –  $1,1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, 1470 К –  $1,9 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, при температурі плавлення –  $5,2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Основним джерелом кисню в кремнії є кварцовий тигель, що розчиняється в процесі вирощування монокристала. Взаємодія розплаву кремнію і кварцу відбувається відповідно до реакції:



Зміна стандартного термодинамічного потенціалу цієї реакції, визначена експериментально, має вигляд:  $\Delta Z = 117100 - 50,9T$ , тобто  $Z$  аж до температури  $\sim 2300$  К залишається величиною позитивною і хімічної взаємодії бути не повинно. Проте на практиці процес розчинення кварцового тигля протікає достатньо активно. Швидкість розчинення кварцу в розплаві складає  $\sim 6$  мг/(см<sup>2</sup>·ч) у вакуумі при залишковому тиску  $\sim 0,007$  Па і  $2$  мг/(см<sup>2</sup>·ч) в атмосфері гелію при  $\sim 152$  кПа. Різні області тигля розчиняються з різними швидкостями, і величина швидкості розчинення із збільшенням часу зменшується. Швидкість розчинення кварцового тигля істотно залежить від стану його поверхні, вміст домішок в кварці і інтенсивності перемішування розплаву. Вуглець в кремнії є електрично нейтральною домішкою заміщення з максимальною розчинністю при термодинамічній рівновазі в точці плавлення від  $3,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> до  $8 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, максимальна розчинність при 1470 К в твердому розчині складає  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Ця домішка здатна робити сильний вплив на стан комплексів точкових дефектів і процесу дефектно-домішкової взаємодії в кремнії. Вуглець може блокувати термічно введені в монокристал дислокації, обумовлювати аномально високу швидкість дифузії золота, бути причиною високих струмів витоку в р-п-переходах. Залежно від концентрації вуглецю при термічних обробках кремнію в ньому можуть істотно видозмінюватися процеси преципітації кисню, формування високо- і низькотемпературних термодонорів і термоакцепторів, утворення комплексів з електрично активними домішками, свирлевих дефектів. Освітою за участю вуглецю комплексів (виділень) пояснюються отримані результати

по вивченню впливу вуглецю на термостабільність УЭС і  $\tau_{\text{низ}}$ . Виявилось, що при термічній обробці при 903 К (швидкість нагріву і охолодження 20 К/мин, час витримки 60 мін) величина відхилення УЭС від значення, обумовленого легуючим елементом, зменшується із зростанням концентрації вуглецю від  $1 \cdot 10^{16}$  до  $7,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Основними джерелами вуглецю в монокристалах кремнію, вирощених по методу Чохральського, є початкове сировинне завантаження (у стрижнях кремнію, одержаних в процесі водневого відновлення хлорсиланів, міститься  $(1 \dots 2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  вуглецю), камери, що порошать деталі графітового оснащення, і газоподібні оксиди, що утворюються в процесі вирощування. Звичайно величина концентрації вуглецю в монокристалах кремнію, що одержуються методом Чохральського, змінюється в інтервалі  $(2 \dots 7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

*Бестигельна зонна плавка.* Одним з основних методів отримання особочистих монокристалів кремнію є метод вертикальної бестигельної зонної плавки, запропонований Кекс Р.Н. і Голу М.І.Е. в 1953 році. Як основний метод нагріву, найбільшого поширення набув індукційний метод, рис. 4.8.



1 – початковий стрижень; 2 – індуктор; 3 – зона розплаву; 4 – частина стрижня, що кристалізується  
Рисунок 4.8 – Схема процесу індукційної бестигельної зонної плавки

Принцип вертикальної бестигельної зонної плавки полягає в наступному. На штоку вертикально закріплюють кремнієвий стрижень, на нижньому кінці якого за допомогою індукційного нагрівача створюють краплю розплаву. У цю краплю розплаву вводять кристал, приманки, розміщений на іншому штоку, після чого створюють зону розплаву.

Розплав утримується силами поверхневого натягнення і електромагнітним полем індуктора. Зона розплаву проводиться уздовж початкового стрижня кремнію. Зону розплаву створюють у вертикально розташованому стрижні. У цій зоні розплаву розвивається тиск, обумовлений масою розплаву. Цей тиск називається гідростатичним  $P_r$  і визначається рівнянням:

$$P_r = \gamma_{\text{ж}} g h,$$

де  $\gamma_{\text{ж}}$  – щільність розплавленого кремнію,  $\text{кг/м}^3$ ;  $g$  – прискорення вільного падіння,  $\text{м/с}^2$ ;  $h$  – висота зони розплаву, м.

Зона розплаву буде стійкою (тобто може забезпечувати процес плавки), якщо поверхня розплаву витримує гідростатичний тиск, завдяки достатньо високому значенню поверхневого натягнення. Тиск, що створюється поверхневим натягненням,  $P_{\text{н}}$ , визначається рівнянням:

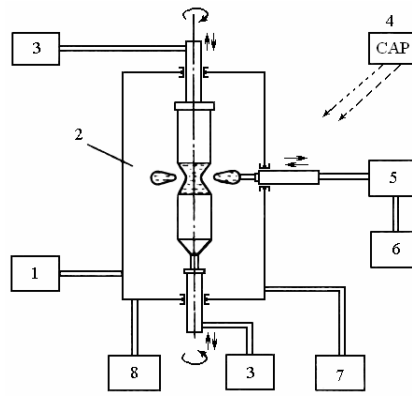
$$P_{\text{н}} = \sigma (1/R_1 + 1/R_2),$$

де  $\sigma$  – поверхнєве натягнення на межі расплав–атмосфера усередині камери (для кремнію  $\sigma = 0,72 \text{ Н/м}$  при плавці в аргоні);  $R_1$  і  $R_2$  – радіуси меніска в поперечному і подовжньому перетинах, м.

В усіх точках зони розплаву  $P_{\text{н}}$  повинно бути рівне по величині і протилежно по напрямку тиску  $P_r$  ( $P_r = -P_{\text{н}}$ ). В результаті рішення приведених рівнянь одержано вираз для максимальної висоти зони розплаву в стрижні кремнію:

$$h_{\text{max}} = 2,8 \sqrt{\frac{\sigma}{\gamma \cdot g}} = 2,8 \sqrt{\frac{0,72}{2530 \cdot 9,81}} = 0,015 \text{ м} = 1,5 \text{ см}.$$

Таким чином, поверхнєве натягнення на межі расплав–атмосфера аргону забезпечує можливість створення зони розплаву заввишки до 1,5 см при збереженні її стійкості. Устаткування для індукційної бестигельної зонної плавки - це комплекс складних, тісно взаємозв'язаних механічної, вакуумної, газової, високочастотної і контрольно-вимірювальної систем, рис.4.9.



1 – блок подачі і регулювання потоку газу; 2 – камера; 3 – блок управління приводами; 4 – система автоматичного управління процесом; 5 – високочастотний генератор; 6 – блок управління генератором; 7 – блок водяного охолодження; 8 – вакуумний блок

Рисунок 4.9 – Блок-схема установки бестигельної зонної плавки:

Механічна система установки забезпечує переміщення і обертання утримувачів плавких стрижнів, а також індуктора. При цьому вузли приводів, що забезпечують задані рухи, повинні забезпечувати високу точність параметрів, як в статичному, так і в динамічному режимах роботи. Окрім цього, механічна система повинна виключати можливість виникнення вібрації, оскільки остання приводить до значного погіршення процесу плавки. Вакуумна система повинна забезпечувати проведення процесу плавки при тиску  $\leq 1,33 \cdot 10^{-3}$  Па. При плавці в газовому середовищі в камері вирощування створюється тиск до  $1,72 \cdot 10^5$  Па і при необхідності забезпечується потік газу в кількості до 50 л/хв.

Найбільш важливим завданням вакуумно-газової системи є забезпечення максимальної чистоти процесу вирощування кристалів. Високочастотна система установки включає силовий блок (блок живлення) і високочастотний генератор, вихідним елементом якого є індуктор. Звичайно використовувані в промисловості генератори працюють в діапазоні частот 1,5...5,3 МГц (основних складових високочастотного струму генератора). Потужність високочастотного генератора, необхідна для проведення плавки, визначається тепловою потужністю, що витрачається на розплавлення стрижнів кремнію певного діаметру, і втратами в електричній схемі генератора. Залежність теплової потужності  $P$  від діаметру стрижня  $D$  наступна, табл. 4.2:

Таблиця 4.2 – Залежність теплової потужності генератора від діаметру стрижня

D, мм	10	20	40	60	80	100	120	140	160
P, кВт	0,3	0,8	2,4	4,7	7,6	11,0	15,0	19,8	24,4

Враховуючи (на основі досвідчених даних), що сумарно для індуктора і системи коливальних контурів к.п.д. 0,25, для оцінки потужності генератора необхідно теплову потужність плавки збільшити в 4 рази.

Очищення кремнію при бестигельній зонній плавці. Одним з основних завдань бестигельної зонної плавки є отримання монокристалів кремнію з однорідним розподілом легуючих домішок. Оскільки концентрація легуючих домішок звичайно дуже мала (не більше  $10^{-4}$  %), вельми істотним є отримання стрижнів-заготовок з мінімальним змістом неконтрольованих залишкових домішок. У зв'язку з цим виникає завдання, пов'язане з глибоким очищенням стрижня кремнію перед його керуванням легуванням. У основі процесу очищення лежить відмінність в розчинності домішок в твердій і рідкій фазах. В процесі бестигельної зонної плавки очищення походить тільки від фосфору за рахунок процесу сегрегації і випаровування із зони розплаву. Отже, регулюючи зміст фосфору в процесі очищення, можна досягти необхідних значень питомого електричного опору і типу електропровідності. На практиці для досягнення заданого ступеня очищення користуються розробленими емпіричними виразами, заснованими на наступних залежностях:

$$C_{\text{вх}}^{\Phi} = C_{\text{ЭК}} + C_{\text{КД}},$$

$$C_{\text{кін}}^{\Phi} = C_{\text{исх}}^{\Phi} \cdot S^n,$$

$$C_{\text{кін}}^{\Phi} = C_{\text{ЭК}} \pm C_{\text{зад}},$$

де  $C_{\text{вх}}^{\Phi}$  – початкова (початкова) концентрація фосфору в стрижні кремнію,  $C_{\text{кін}}^{\Phi}$  – концентрація фосфору після очищення,  $C_{\text{ЭК}}$  – концентрація бору в стрижні кремнію («рівень по бору»),  $C_{\text{КД}}$  – концентрація фосфору в стрижні кремнію («рівень по донорах»),  $C_{\text{зад}}$  – задане (оговорене задачею очистки) значення концентрації основної легуючої домішки,  $S$  – узагальнений коефіцієнт очищення після одного проходу зони розплаву у вакуумі (враховує сумарне видалення домішки за рахунок сегрегації і випаровування),  $n$  – кількість проходів зони розплаву.

$$S = 0,6v^{0,5} \exp(-0,1v) + \frac{\ln[52,8 / (f \cdot D)]}{1,8v + 5,6},$$

де  $v$  – швидкість переміщення зони розплаву, мм/мін,  $f$  - робоча частота струму індуктора, МГц,  $D$  - діаметр кристала, що переплавляється, мм

На практиці концентрацію електрично активної домішки визначають шляхом вимірювання питомого електричного опору  $\rho$  [ $\rho=1/(\epsilon\mu C)$ , де  $e$  – заряд електрона,  $\mu$  - рухливість носіїв заряду]. При отриманні монокристалів n-типу електропровідності кількість проходів для досягнення заданого рівня очищення:

$$n_n = \frac{\ln \frac{\rho_{KD} (2,8\rho_{зад} + \rho_{ЕК})}{\rho_{зад} (2,8\rho_{KD} + \rho_{ЕК})}}{\ln S},$$

при отриманні монокристалів p-типу електропровідності:

$$n_p = \frac{\ln \frac{2,8\rho_{KD} (\rho_{зад} - \rho_{ЕК})}{\rho_{зад} (2,8\rho_{KD} + \rho_{ЕК})}}{\ln S},$$

де  $\rho_{KD}$ ,  $\rho_{ЕК}$  – рівень по донорах і рівень по бору, відповідно,  $\rho_{зад}$  – рівень заданого (оговореного задачею очистки) питомого електричного опору.

*Вирощування монокристалів.* Вирощування монокристалів бестигельної зонною плавкою складається з наступних стадій: завантаження очищеного стрижня в камеру і установка приманки; розігрівання стрижня, затравки і затравлення; розрощування монокристала до заданого діаметру (конусна частина); вирощування циліндрової частини монокристала; закінчення вирощування монокристала (створення зворотного конуса і розрив зони розплаву). Задана кристалографічна орієнтація забезпечується застосуванням орієнтованих кристалів-затравок. Для зменшення випаровувань із зони розплаву і утворення гарнісажу вирощування проводять в середовищі захисного газу при атмосферному або надмірному тиску. При виборі захисного газу основними вимогами є ступінь його чистота (для виключення забруднень), величина пробивної напруги (діелектричної проникності) і мінімальна розчинність в рідкому і твердому кремнії. Захисного газу використовують як водень, аргон і суміш водню з аргоном. Існує інформація про застосування аргону з добавкою азоту.

Легування при бестигельній зонній плавці. При бестигельній зонній плавці застосовують наступні методи легування: «через підкладку»; твердою лігатурою; легування з газової фази при вирощуванні у вакуумі і в газовому середовищі. При легуванні через підкладку осадження кремнію в процесі водневого відновлення хлорсиланів проводять на пруток–підкладку, що містить задану кількість легуючої домішки (з урахуванням, природно, облягаючого чистого шару). В процесі бестигельної зонної плавки легуюча домішка з прутка–підкладки переходить в зону розплаву і розподіляється за всім обсягом монокристала. Концентрація легуючої домішки в прутку–підкладці для досягнення заданого рівня домішки у вирощуваному монокристалі визначається із співвідношення:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{d^2}{D^2},$$

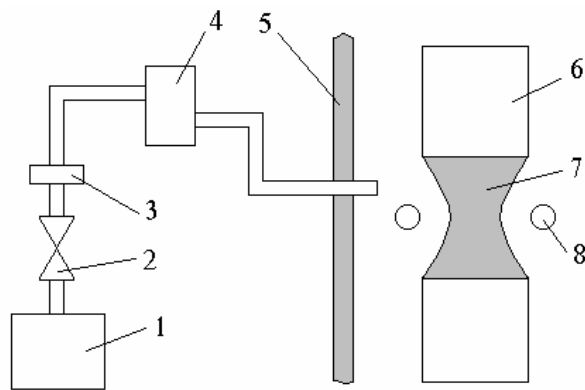
де:  $C_1$  і  $C_0$  – задана концентрація домішки в монокристалі і концентрація домішки в прутку–підкладці, ат/см<sup>3</sup>;  $d$  і  $D$  – діаметри прутка–підкладки і полікристалічного стрижня кремнію, одержаного водневим відновленням хлорсиланів, мм.

При легуванні бором через пруток–підкладку виходять якнайкращі результати, оскільки в процесі плавки перерозподілу і випаровування бору практично не відбувається. При легуванні фосфором завдання ускладнюється із-за малого коефіцієнта розподілу домішки ( $k_0=0,35$ ) і інтенсивного випаровування фосфору із зони розплаву (при плавці у вакуумі). При легуванні твердою лігатурою навішування чистого легуючого елемента або лігатури (сплав кремнію з легуючим елементом) спеціальної форми розташовують по довжині початкового стрижня або на початку стрижня. Місце розташування навішування залежить від коефіцієнта сегрегації легуючого елемента. Якщо  $k<1$ , навішування поміщають в початковій частині стрижня. Цей метод простий і дає задовільні результати, особливо при легуванні домішками з  $k_0<0,1$  [наприклад, галієм ( $k_0=0,008$ ) або індієм ( $k_0=0,0004$ )]. Масу навішування  $m$  для отримання необхідної концентрації домішки в монокристалі визначають із співвідношення:

$$m = \frac{M}{N_A} \cdot \frac{C_1}{k_0} \cdot V,$$

де:  $M$  – атомна маса домішки;  $N_A$  – Число Авогадро ( $N_A=6,023 \cdot 10^{23}$ );  $C_1$  – концентрація домішки, ат/см<sup>3</sup>;  $V$  – об'єм зони розплаву, см<sup>3</sup>;  $k_0$  – коефіцієнт сегрегації.

При легуванні із газової фази або вирощування у вакуумі потік газу, що містить легуючу речовину, прямує на поверхню зони розплаву (рис.4.10).



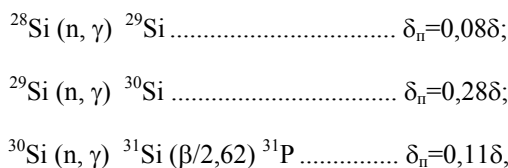
1 – джерело легуючої речовини; 2 – вентиль; 3 – діафрагма; 4 – клапан; 5 – камера вирощування; 6 – початковий кристал; 7 – зона розплаву; 8 – індуктор.

Рисунок 4.10 - Метод легування в газовому середовищі.

Для отримання рівномірного розподілу домішки по довжині монокристала необхідно дуже точно витримувати напрям подачі і кількість легуючої, що подається, речовини в зону розплаву. Великий вплив на відтворюваність легування роблять режими вирощування, форма і об'єм камери вирощування. Добрих результатів вдається добитися при розробці і використанні калібрувальних графіків і таблиць індивідуально для кожної установки.

Апаратурно метод газового легування при вирощуванні в газовому середовищі оформлений аналогічно легуванню при вирощуванні монокристалів у вакуумі (див. рис.4.10). При вирощуванні в газовому середовищі випаровування легуючого елемента з поверхні зони розплаву значно зменшується, що сприяє точнішому і відтворному легуванню.

**Нейтронно-трансмутаційне легування кремнію.** Традиційними методами легування в процесі бестигельної зонної плавки не вдається одержати в умовах масового виробництва монокристали з радіальною неоднорідністю розподілу питомого електричного опору <5...7 %. Тому особливої уваги заслуговує один з нових напрямів технології отримання однорідних по розподілу фосфору монокристалів кремнію – метод нейтронного легування (НТЛ) трансмутації, запропонований в роботах і заснований на реакції трансмутації ( $n, \gamma$ ) при дії теплових нейтронів ( $E_n=100$  кеВ) на кремній. Для цих цілей використовують дослідницькі атомні реактори або реактори атомних електростанцій, що мають високу щільність і достатню однорідність потоку теплових нейтронів. Для кремнію реакція трансмутації реалізується для всіх його природних ізотопів:  $^{28}\text{Si}$ (92,18 %),  $^{29}\text{Si}$ (4,70 %) і  $^{30}\text{Si}$ (3,12 %) і може бути записана таким чином:



де  $\delta = 10^{-24}$  см<sup>2</sup>;  $\delta_n$  – поперечний перетин реакції; 2,62 – період напіврозпаду ізоотопу  $^{31}\text{Si}$ , год.

Як видно, тільки реакція на  $^{30}\text{Si}$  веде до утворення фосфору. Концентрацію  $^{31}\text{Si}$  розраховують із співвідношення

$$N_P = N_{30\text{Si}} \cdot \delta_n \cdot P \cdot t,$$

де  $N_{30\text{Si}}$  – кількість ядер  $^{30}\text{Si}$  в 1 см<sup>3</sup>; P – щільність потоку теплових нейтронів; t – тривалість опромінювання.

Застосування цього способу легування дозволило різко підвищити однорідність розподілу легуючої домішки в радіальному і осьовому напрямках.

Після НТЛ монокристали піддають дезактивації (видаленню шляхом хімічного травлення з поверхні монокристала активних речовин і продуктів розпилювання матеріалу реактора).

В процесі опромінювання кремнію потоком нейтронів разом з фосфором виникає величезне число радіаційних дефектів (звичайно концентрація радіаційних дефектів на 2...3 порядку вище за концентрацію фосфору). Присутність радіаційних дефектів, як правило, небажано, тому їх усувають термічною обробкою. Експериментально встановлено, що термічна обробка при 970...1170 К протягом 2...4 год. повністю усуває радіаційні порушення структури монокристала і забезпечує стабільність його електрофізичних характеристик. Дуже важливим є підтримувати високу стерильність процесу термічної обробки, оскільки домішка, що потрапила на поверхню, дифундує в об'єм монокристала і погіршує його електрофізичні характеристики. Найбільш стабільних результатів добиваються при проведенні термічної обробки у вакуумі в спеціальних кремнієвих контейнерах. Типові відхилення питомого електричного опору для НТЛ монокристалів по торцю складає <3...5%.

## 5 ТЕХНОЛОГІЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ З'ЄДНАНЬ

### 5.1 Загальна характеристика напівпровідникових з'єднань

З'єднання типу А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> елементів III і V гр. періодичної системи. Мають в основному кристалічну структуру типу сфалерита. Зв'язок атомів в кристалічній решітці носить переважно ковалентний характер з деякою часткою (до 15 %) іонної складової. Плавляться конгруентний (без зміни складу). Володіють достатньо вузькою областю гомогенності, тобто інтервалом складів, в якому залежно від параметрів стану (температури, тиск і ін.) переважний тип дефектів може мінятися, а це приво-

дять до зміни типу електропровідності (n, p) і залежності питомої електричної провідності від складу. Найважливіші представники цієї групи: GaAs, InP, InAs, InSb, що є прямозонними напівпровідниками, і GaP - непрямозонний напівпровідник. Багато напівпровідникових матеріалів типу  $A^{III}B^V$  утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів - потрійних і складніших ( $Ga_xAl_{1-x}As$ ,  $GaAs_xP_{1-x}$ ,  $Ga_xIn_{1-x}P$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  і т.п.), таких, що також є важливими.

З'єднання елементів VI гр. (O, S, Se, Te) з елементами I-V груп періодичної системи, а також з перехідними металами і РЗЕ. У обширній групі цих напівпровідникових матеріалів найбільший інтерес представляють з'єднання типу  $A^{II}B^{VI}$  з кристалічною структурою типу сфалериту або вюрциту, рідше типу NaCl. Зв'язок між атомами в решітках носить ковалентно-іонний характер (частка іонної складової досягає 45...60 %). Мають більшу, ніж у напівпровідникових матеріалів типу  $A^{III}B^V$ , протяжності області гомогенності.

Для з'єднань типу  $A^{II}B^{VI}$  характерний поліморфізм і наявність політипів кубічної і гексагональної модифікацій. Вони є в основному прямозонними напівпровідниками. Найважливіші представники цієї групи напівпровідникових матеріалів - CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO, ZnS. Багато з'єднань типу  $A^{II}B^{VI}$  утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів, характерними представниками яких є  $Cd_xHg_{1-x}Te$ ,  $Cd_xHg_{1-x}Se$ ,  $CdTe_xSe_{1-x}$ . Фізичні властивості з'єднань типу  $A^{II}B^{VI}$  значною мірою визначаються змістом власних точкових дефектів структури, що мають низьку енергію іонізації і що проявляють високу електричну активність. Важливе практичне значення мають і з'єднання типу  $A^{IV}B^{VI}$  з кристалічною структурою типу NaCl або орторомбічної і ковалентно-іонним типом хімічного зв'язку. Найважливіші представники - в основному прямозонні напівпровідники PbS, PbSe, PbTe, SnTe; серед твердих розчинів найбільш відомі  $PbSn_{1-x}Te$   $Pb_xSn_{1-x}Se$ . Представляють інтерес

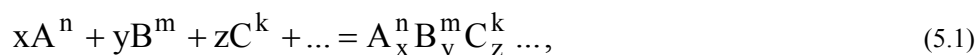
з'єднання типу  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , багато хто з яких має кристалічну структуру типу сфалерита з 1/3 незаповнених катіонних вузлів (типів представники:  $Ga_2Se_3$ ,  $Ga_2Te_3$ ,  $In_2Te_3$ ). Серед з'єднань елементів VI групи з перехідними металами і РЗЕ багато тугоплавких напівпровідникових матеріалів, що мають іонний характер зв'язку і що володіють феромагнітними або антиферомагнітними властивостями.

Потрійні з'єднання типу  $A^{II}B^{IV}C_2^V$ . Кристалізуються в основному в решітці халькопірита. Виявляють магнітне і електричне впорядкування. Утворюють між собою тверді розчини. Багато в чому є електронними аналогами з'єднань типу  $A^{III}B^V$ . Типові представники:  $CdSnAs_2$ ,  $CdGeAs_2$ ,  $ZnSnAs_2$ .

Карбід кремнію SiC - єдина хімічна сполука, що утворюється елементами IV групи. Володіє напівпровідниковими властивостями у всіх структурних модифікаціях:  $\beta$ -SiC (структура сфалерита);  $\alpha$ -SiC (гексагональна структура), що має близько 15 різновидів. Карбід кремнію - один з найбільш тугоплавких і широкозонних серед широко використовуваних напівпровідникових матеріалів.

## 5.2 Методи синтезу напівпровідникових з'єднань

Технологія напівпровідникових з'єднань відрізняється від технології елементарних напівпровідників наявністю операції синтезу. Ця головна операція полягає в створенні самого з'єднання в результаті протікання різного роду хімічних реакцій. У разі синтезу напівпровідникового з'єднання, що не розкладається, подальші технологічні операції (додаткове очищення, легування, вирощування монокристала і ін.) принципово не відрізняються від вживаних в технології елементарних напівпровідників. Синтез напівпровідникових з'єднань здійснюється прямими або непрямими методами. Якщо використовувати для синтезу початкові речовини є компонентами з'єднання в елементарній формі, то такий метод синтезу відноситься до групи прямих. Взаємодія компонентів протікає в цьому випадку по реакціях, що носять дифузійний або кінетичний характер. По своєму хімізму методи прямого синтезу прості і можуть бути виражені рівнянням типу



де n, m, k . . . - номер групи періодичної системи елементів; x, y, z, . . . - стехіометричні коефіцієнти.

Реакції дифузійної взаємодії знаходять в прямих методах синтезу обмежене застосування. Найчастіше вони використовуються при виготовленні гілок термоелементів гарячим пресуванням порошків компонентів з'єднання (наприклад, вісмуту і телуру). Потім готовий виріб піддають термообробці, в ході якої протікає дифузійна реакція утворення напівпровідникового з'єднання (телуриду вісмуту). Реакції другого типу, що використовують кінетичну взаємодію початкових компонентів, знаходять найбільше застосування в технології напівпровідникових з'єднань. При отриманні напівпровідникових з'єднань, що не розкладаються, вони здійснюються сплавом початкових компонентів, а при отриманні тих, що розкладаються - взаємодією пари летючого компоненту з розплавом нелеткого або пари обох компонентів.

Якщо синтез прямим методом проводиться при температурах вище за точку плавлення з'єднання, то утворюється розплав з'єднання стехіометричного складу. Він може закристалізовуватися методами направленої кристалізації з отриманням великих об'ємних монокристалів. Якщо прямий синтез проводиться при температурах нижче за точку плавлення з'єднання, то в результаті взаємодії парової і рідкої фаз утворюється розплав нестехіометричного складу. Він може бути, закристалізовувався як нормально (з отриманням пластинчастих монокристалів), так і направлено (з отриманням об'ємних кристалів або епітаксіальних плівок). Взаємодія компонентів з'єднання, що знаходяться в паровій фазі, що проводиться при температурах нижче за точку плавлення з'єднання, дозволяє залежно від умов кристалізації одержувати дрібні кристали або епітаксіальні плівки. Група непрямих методів синтезу охоплює такі методи, в яких хоч би одна початкова речовина є хімічною сполукою, що містить компонент напівпровідникового з'єднання. Взаємодія початкових речовин протікає в цьому випадку по реакціях типу окислювально-відновних, заміщення, диспропорціювання і ін. Непрямі методи синтезу проводяться, як правило, при температурах, лежачих нижче за точку плавлення з'єднання, що синтезується. Вони широко застосовуються при вирощуванні епітаксіальних плівок напівпровідникових з'єднань, що головним чином розкладаються.

Розглянемо приклади отримання напівпровідникових з'єднань методами непрямого синтезу, що розкладаються, з використанням хімічних реакцій різного типу.

Фосфіди алюмінію, галію або індія AlP, GaP або InP можуть бути одержані по реакції заміщення типу



де А – алюміній, галій або індій.

Синтез проводиться в трубчастому реакторі, в який поміщають човник з сумішшю порошоків алюмінію і фосфіду цинку (для отримання фосфіду алюмінію), що нагрівається до 1000...1100° С протягом 30 хв. Пари цинку, що виділяються по рівнянню (5.2), несуться з реактора струмом аргону, що пропускається через нього.

Сульфід цинку ZnS може бути одержаний по реакції обмінного розкладання

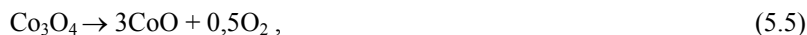


при пропусканні сірководня через розчин сульфату цинку. Одержаний фільтрацією осад сульфиду цинку прожарюють при 1020° С для перекладу його з аморфної модифікації в кубічну.

Оксиди ряду металів (кадмію, марганцю, заліза, кобальту і ін.) можуть бути одержані по реакції диспропорціонування карбонатів або вищих оксидів, наприклад



що протікає при 500...900° С, або



що має місце при 1000° С.

Фосфід галію GaP може бути одержаний по окислювально-відновній реакції між парами монооксиду галію і фосфору:



що проводиться в запаяній кварцевій ампулі при 1000...1100° С. Початковими речовинами на початку процесу синтезу є червоний фосфор і суміш металевого галію і його стабільного вищого оксиду - триоксиду галію Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Взаємодія останніх приводить до утворення нижчого летючого оксиду - монооксиду галію:

Монооксид галію може бути одержаний і в результаті взаємодії металевого галію з киснем або парами води:



Що утворилася по реакціях (5.8) і (5.9) триоксид галію реагує з надміром галію по реакції (5.7). Оборотної реакції типу (5.7) є основними в особливій групі процесів, що відносяться до методів непрямого синтезу, одержали назву «процеси за участю газотранспортних реакцій». Вони названі так тому, що дозволяють перевести в парову фазу нелеткі компоненти з'єднання і транспортувати їх по довжині реактора від місця джерела до місця осадження. Переклад нелетучого компонента в парову фазу здійснюється перетворенням його в летуче з'єднання нижчої валентності в результаті взаємодії з киснем або галогенами або з їх з'єднаннями. Такі речовини одержали назву транспортних агентів. Летуче з'єднання нижчої валентності, що утворилося по реакції (5.7), як правило, стійко тільки при високих температурах. При низьких воно диспропорціонує на вищий оксид нелеткого компонента напівпровідникового з'єднання і сам компонент в елементарній формі, тобто реакція (5.7) зрушується справа вліво. Якщо у цей момент дати можливість нелеткому компоненту, що виділяється, прореагувати з парами летючого, то утворюється напівпровідникове з'єднання.

Газотранспортні реакції лежать в основі більшості технологічних процесів вирощування епітаксціальних плівок напівпровідникових з'єднань, що містять нелетучі компоненти твердих розчинів з'єднань. Вони можуть бути використані і для вирощування з парової фази об'ємних кристалів. Велика перевага газотранспортних реакцій - можливість поєднання в одному процесі операцій синтезу напівпровідникового з'єднання і зростання його плівки або кристала.

### 5.3 Напівпровідники, що не розкладаються: антимоніди індію і галію

Антимоніди індію і галію належать до напівпровідникових з'єднань типу A<sup>III</sup>V<sup>V</sup>. Вони кристалізуються в структурі сфалериту і мають параметр решітки 6,4787 Å у антимоніду індію і 6,0954 Å у антимоніду галію. Щільність твердих з'єднань рівна 5,71 г/см<sup>3</sup> і 5,65 г/см<sup>3</sup>, відповідно. Щільність рідкого антимоніду індію складає 6,48 г/см<sup>3</sup>, а антимоніду галію 6,06 г/см<sup>3</sup>.

Антимонід індію плавиться при 525° С, а галію при 712° С. Тиск пари сурми в точці плавлення обох з'єднань трохи (близько 106 мм рт. ст.), хоча у антимоніду галію воно дещо вищий, ніж у індію. З водяними парами і киснем в звичайних умовах антимоніди індію і галію не взаємодіють, легко реагують з кислотними розчинами з виділенням токсичного сурм'янистого водню (стибіну) SbH<sub>3</sub>.

Технологія більшості антимонідів унаслідок того, що до них можуть бути застосовані методи і апаратура, використовувані при отриманні елементарних напівпровідників, розроблена досить повно. Крім того, антимоніди характеризуються низьким тиском пари і помірними температурами плавлення. Агресивність розплавів антимонідів індію і галію до поширених контейнерних матеріалів також невелика. Антимонід індію InSb синтезують сумісним сплавом дуже чистих початкових компонентів в кварцовому реакторі (ампулі), в атмосфері високочистого водню. Кварц піддають іноді піскоструминній обробці або графітизації, що зменшує прилипання до нього з'єднання. Останнє залежить від наявності в розплаві оксидів індію і сурми, утворюючих з кварцом легкоплавкі з'єднання. Для видалення з розплаву оксидів його після закінчення процесу синтезу виливають через маленький отвір в дні реактора. Якщо початкові компоненти відрізняються недостатньою чистотою, синтезоване з'єднання піддають вакуумній термообробці з метою видалення летючих акцепторів (цинку, кадмію), що важко



видаляються зонною плавкою. Процес проводять в кварцовому реакторі при температурі 700...800° С у вакуумі 105 мм рт. ст. протягом 5...6 год. В ході процесу розплав інтенсивно перемішують механічно або електромагнітним полем. Зонна плавка служить ефективним методом отримання антимоніду індію високого ступеня чистоти. Вона проводиться в апараті типу використаного для зонної плавки германію, але з нагрівачами опору. Процес здійснюють в кварцових човниках, внутрішня поверхня яких для зменшення змочування розплавом і прилипання злитка піддається пікоструминній обробці. Після цього човники травляться в суміші плавикової і азотної кислот, промиваються деіонізованою водою і висушуються. Враховуючи великі об'ємні зміни антимоніду індію при кристалізації, необхідно підводити задній кінець човника так, щоб вона була нахилена до горизонту приблизно на 8°. В деяких випадках вигідно проводити зонне очищення злитків антимоніду індію в горизонтально розташованих човниках, що не мають задньої торцевої стінки. В результаті масопереносу злиток в такому човнику у міру зростання числа проходів збільшує свою довжину, що зменшує вплив «брудного кінця» на чисту частину злитка. Чистота і вихід очищеного продукту при цьому підвищуються.

Зонну плавку антимоніду індію проводять в атмосфері чистого водню. При відношенні довжини злитка до довжини зони, рівному 10...20, після 20...40 проходів розплавленої зони із швидкістю 25...30 мм/год вихід очищеного з'єднання складає близько 60 % довжини злитка. Домішки концентруються на початку і кінці злитка. Після кожних 10...15 зонних проходів від кінця злитка видаляють забруднену ділянку завдовжки близько 15 % загальної довжини злитка. Такий прийом скорочує загальне число проходів і підвищує вихід матеріалу n-типу провідності з високою рухливістю за рахунок запобігання зворотній дифузії домішок з брудної частини злитка в чисту. Ефективний коефіцієнт розподілу до деяких домішок в кристалах антимоніду індію, вирощених приблизно в напрямі [111], і його фасеточне відношення R приведені в табл.5.1. Слід враховувати також, що ефективний коефіцієнт розподілу при зонному очищенні полікристала і монокристала різний. Так, для цинку в антимоніді індію він рівний 1,2 і 1,9 відповідно. Тому для отримання високоякісних кристалів з'єднання зонному очищенню піддають монокристал. Звичайно його орієнтують в напрямках [211], [311] або [511]. В цьому випадку після 30 проходів розплавленої зони по довжині монокристалічного злитка може бути одержаний матеріал з рухливістю до  $1 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>/(В·с) (при 77 К).

Таблиця 5.1 – Ефективний коефіцієнт розподілу у напрямі [111] і його фасеточне відношення для деяких домішок в антимоніді індію

Домішка	k	R	Домішка	k	R
Натрій	2,5103	–	Олово	5,7102	~3,85
Мідь	6,6104	~1,3	Фосфор	0,16	~4
Срібло	4,9105	–	Миш'як	5,4	–
Золото	1,9106	–	Сірка	0,1	~3,15
Кадмій	0,26	3,3	Селен	0,35 **	~5,8
Цинк	~2,7	~1,3		1,9 *	
Галій	2,4	–	Телур	0,47 **	~7,4
Талій	5,2104	–		4,2 *	
Кремній	0,1	~1,7	Залізо	4,0102	–
Германій	1,2102	~1,6	Нікель	6,0105	–

\* Зростання на грані {111}; \*\* Зростання зовні грані {111}

Зонне очищення полікристалічного злитка менш ефективне, чим монокристалічного, із-за скупчення домішок по межах зерен. Це не дозволяє навіть після 100 проходів розплавленої зони одержати матеріал з рухливістю вище  $5 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/(В·с) (при 77 К). Вирощування монокристалів з'єднання здійснюється як методом горизонтальної зонної плавки, так і витягуванням з розплаву по методу Чохральського. Перший спосіб застосовують для вирощування нелегованого з'єднання з концентрацією носіїв  $10^{13}$  см<sup>-3</sup> і рухливістю до  $8 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/(В·с) (при 77 К). Процес проводять в звичайних установках для зонної плавки в атмосфері водню. Щільність дислокацій в такому матеріалі лежить в межах  $10^4 \dots 10^6$  см<sup>-2</sup>. Метод Чохральського звичайно використовують для отримання легovanого матеріалу. Краще всього зростання кристала антимоніду індію відбувається в напрямках [111] і [211] на сурм'яну площину. Кристали, вирощені в напрямках [110] і [100], мають тенденцію до двійникування. При вирощуванні в напрямі [111] в кристалах часто виявляється значний розкид властивостей в радіальному напрямі, що є результатом вищевідзначеного «ефекту грані». Мінімальний розкид властивостей по поперечному перетину центральної частини злитка спостерігається в кристалах, вирощених в напрямі [511]. Швидкість росту складає 3 см/год при 30...60 об/хв. Щільність дислокацій в кристалах, одержаних в таких умовах, складає  $10^1 \dots 10^2$  см<sup>-2</sup>. Концентрація носіїв в кристалах n-типу, легованих селеном або телуром, доходить до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, а в кристалах p-типу, легованих цинком або германієм - до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Чистота нелегованого матеріалу, одержаного методом Чохральського, звичайно дещо гірше, ніж одержаного методом зонної плавки. Це пояснюється забрудненнями, що вносяться при перевантаженні матеріалу з апарату для синтезу в установку для вирощування монокристалів. Для боротьби з ними необхідно застосовувати суміщені установки, в яких можна було б в одному апараті здійснювати послідовно операції синтезу, вакуумної відгонки, зонної плавки, відділення очищеної частини злитка, витягування монокристала і його легування. Для отримання монокристалів евтектичного сплаву антимоніду індію з антимонідом нікелю спочатку порізно синтезують і очищають вхідні до складу сплаву початкові компоненти. Синтез і очищення проводять по методиці, викладеній для антимоніду індію. Потім початкові з'єднання сплавають в розрахунковій кількості для отримання сплаву евтектичного складу, який піддають додатковому очищенню методом зонної плавки. З очищеного евтектичного сплаву методами зонної плавки або Чохральського вирощують монокристали з використанням тих же режимів і устаткування, що і для отримання монокристалів антимоніду індію. Монокристали евтектичного сплаву можуть бути вирощені не тільки із сплаву антимоніду індію з антимонідом нікелю, але і із сплавів антимоніду індію з антимонідами заліза, хрому, марганцю. Евтектичні сплави, подібні сплаву антимоніду індію з антимонідом нікелю утворюють і інші напівпровідникові з'єднання, наприклад антимонід галію, арсенід індію і галію і ін. Другими компонентами евтектичного сплаву в них є для антимоніду галію - антимоніди, а для арсенідів індію і галію - арсеніди заліза, нікелю, хрому, марганцю і кобальту.

#### 5.4 Термоелектричні матеріали і тверді розчини напівпровідникових з'єднань, що не розкладаються

Для приладів, що використовують термоелектричний ефект, в даний час застосовують широкий круг різноманітних напівпровідникових матеріалів - головним чином напівпровідникових з'єднань і їх твердих розчинів. Найбільш істотною відмінністю напівпровідникових термоелектричних матеріалів від напівпровідників, вживаних для інших типів приладів, є висока концентрація легуючих домішок (до  $1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> і вище), а також низький рівень вимог до загального змісту неконтрольованих домішок. Це пояснюється тим, що термоелектричні ефекти (Зеебека і Пелтьє) якнайповніші виявляються у вирожденному напівпровідниковому матеріалі.

Технологія виготовлення термоелектричних приладів не вимагає застосування напівпровідникового матеріалу в монокристалічній формі. Великокристалічна структура унаслідок анізотропії термоелектричних властивостей по окремих кристалографічних напрямках, навпаки, погіршує показники термоелектричних приладів. Нарешті, матеріали, вживані в термоелектричних пристроях, що генерують електричну енергію і вимушені працювати тривалий час при підвищених температурах, не повинен мати великий тиск пари компонентів, що становлять, і самого матеріалу. Викладені обставини істотно полегшують технологію виготовлення термоелектричних матеріалів, дозволяючи обходитися без складної апаратури, використовуваної при отриманні високочистих монокристалів інших напівпровідників за допомогою найпростіших методів і устаткування. В більшості випадків синтез напівпровідникових з'єднань, вживаних для термоелектричних приладів, здійснюють сплавом початкових компонентів в кварцових ампулах або графітових тиглях. У останньому випадку для захисту розплаву від окислення плавку проводять в атмосфері інертного газу або під шаром покривного флюсу. Кристалізацію розплаву найчастіше здійснюють нормально (без направленої теплопровідності), шляхом охолодження ампули або тигля на повітрі або разом з піччю.

В окремих випадках операція синтезу напівпровідникового з'єднання може бути взагалі виключена. Оскільки найчастіше деталі термоелектричних приладів (так звані гілки термоелементів) готують пресуванням порошків напівпровідникових з'єднань, то ця операція може бути суміщена з синтезом. Гілки термоелементів пресують з суміші порошків початкових компонентів з'єднання під високим тиском і потім піддають одержані вироби термообробці. Розглянемо характерні приклади технології отримання деяких термоелектричних матеріалів.

Телурид свинцю PbTe. Підготовка початкових матеріалів для синтезу полягає у видаленні оксидів і газів. Для цього їх піддають переплавленню в струмі водню: свинець при 700° С, а телур при 500...600° С. Оксиди з поверхні свинцю можуть бути також видалені таким, що тріють в суміші хлорної і оцтової кислот.

Синтез в кварцових ампулах дозволяє одержувати злитки масою до 500 г. Після завантаження початкових компонентів в ампулу її вакуумують до залишкового тиску  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. і запаюють. Для зменшення змісту оксидів, що викликають прилипання синтезованого злитка до стінок кварцової ампули і її руйнування, всередину вводять водень під тиском 0,25...0,3 атм. Підготовлену ампулу поміщають в заздальгедь нагріту до 500° С тигельну електропіч і нагрівають до температури 1050° С із швидкістю 20...30 град/хв. Після досягнення заданої температури дають витримку протягом 30 хв, необхідну для здійснення процесу синтезу. У цей період розплав в ампулі перемішують струшуванням, похитуванням або вібрацією з частотою 100 Гц. Після проведення процесу синтезу ампулу витягують з печі і охолоджують на повітрі в горизонтальному положенні. Плавка в графітових тиглях забезпечує в порівнянні з плавкою в ампулах велику продуктивність. В цьому випадку за одну операцію може бути синтезований злиток з'єднання масою в декілька кілограмів. Процес проводять в герметичній камері, в якій знаходиться електропіч опору. У графітовий тигель, що встановлюється всередину печі, завантажують початкові компоненти, камеру вакуумують до залишкового тиску  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. і промивають інертним газом (аргон, гелій). Після цього в камері створюють тиск інертного газу близько 0,25 атм і включають нагрівач електропечі. Режим плавки такої ж, як і при синтезі з'єднання в ампулі. Для отримання заданого типу провідності і концентрації носіїв зарядів з'єднання легуєть домішками р-типу [елементарні галій, калій або натрій в кількості до 0,5 % (по масі)] і n-типу [хлор, бір або йод у вигляді солей свинцю в кількості до 0,1 % (по масі)]. Для приведення одержаного з'єднання в гомогенний стан його злитки піддають термообробці при 700° С протягом 10 год. Коефіцієнт термо-е.р.с. в такому матеріалі складає 300 мкВ/град.

Телурид вісмуту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> і тверді розчини телурид-селенід вісмуту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, [80:20 % (мол.)]. Початкові матеріали спеціальній обробці не піддають. Синтез з'єднань найчастіше проводять на повітрі в графітових тиглях під шаром покривного флюсу - суміші солей хлористого калію і натрію [50:50 % (мол.)] або хлористого калію і літію [40:60 % (мол.)]. Процес здійснюють в тигельній печі. Компоненти сплаву поміщають в графітовий тигель і засинають зверху шаром подрібненого флюсу. При синтезі телуриду вісмуту розплав в тиглі нагрівають до 650° С, а при синтезі твердого розчину телурид-селенід вісмуту - до 700° С. Після досягнення заданих температур дають витримку протягом 30 хв, необхідну для протікання процесу синтезу. При цьому періодично ретельно перемішують розплав в тиглі графітовою мішалкою. Потім тигель витягують з печі і охолоджують на повітрі. З метою подрібнення структури злитків телуриду вісмуту, що покращує його термоелектричні властивості, кристалізацію розплаву з'єднання здійснюють із застосуванням високочастотної вібрації з частотою 20...35 кГц. Процес проводять в умовах направленої кристалізації розплаву із швидкістю 5 мм/хв.

Легування з'єднання цинком проводиться введенням у флюс хлористого цинку в кількості 0,10...0,15 % (по масі). Одержані з'єднання мають коефіцієнт термо-е.р.с. близько 200 мкВ/град. Готові гілки термоелементів з телуриду вісмуту можуть бути виготовлені також гарячим пресуванням ретельно змішаних порошків телуру і вісмуту крупною 0,3 мм, узятих в стехіометричних кількостях. Температура пресування 400° С, питомий тиск 4000...7000 кг/см<sup>2</sup> і час витримки під навантаженням 5 хв. Одержані вироби піддаються термообробці у вакуумі  $1 \cdot 10^{-1}$ ... $1 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст при 350° С протягом 8...10 год. Тверді розчини напівпровідникових матеріалів, що не розкладаються, найчастіше одержують кристалізацією розплавів стехіометричного складу. Вживана для цієї мети апаратура принципово не відрізняється від використовуваної при отриманні елементарних напівпровідників і напівпровідникових з'єднань, що не розкладаються.

#### 5.5 Напівпровідники, що розкладаються.

Карбід кремнію SiC - єдине напівпровідникове з'єднання, утворене елементами - напівпровідниками IV групи періодичної системи. Він володіє цікавими для напівпровідникової техніки властивостями. Карбід кремнію існує в двох модифікаціях: кубічної β-SiC, стійкої при температурах до 2100° С, і гексагональної α-SiC, що утворюється при високих температурах (зверху 1750° С). Остання модифікація знайшла найбільше застосування в різних напівпровідникових приладах.

Низькотемпературна кубічна модифікація кристалізується в структурі сфалериту і має параметр решітки  $a = 4,3598 \text{ \AA}$ . Щільність її складає  $3,166 \text{ г/см}^3$ . Високотемпературна гексагональна модифікація при кімнатній температурі має параметри

решітки  $a = 3,0806 \text{ \AA}$  і  $c = 15,1174 \text{ \AA}$ . Її щільність рівна  $3,214 \text{ г/см}^3$ .

Ця модифікація має велике число (декілька десятків) різновидів, так званих политипів, що відрізняються розміщенням в решітках шарів атомів кремнію, і їх чергуванням. З розплаву, що містить 19 % (ат.) С, карбід кремнію утворюється при температурах порядку  $3100^\circ \text{C}$  по перитектичній реакції тільки при тиску, що перевищує 300 атм (рис.5.1, а). При цьому тиск пара кремнію складає близько 30 атм. З парової фази при звичайному тиску карбід кремнію утворюється при набагато нижчих температурах починаючи з  $1750^\circ \text{C}$  (рис.5.1,б).

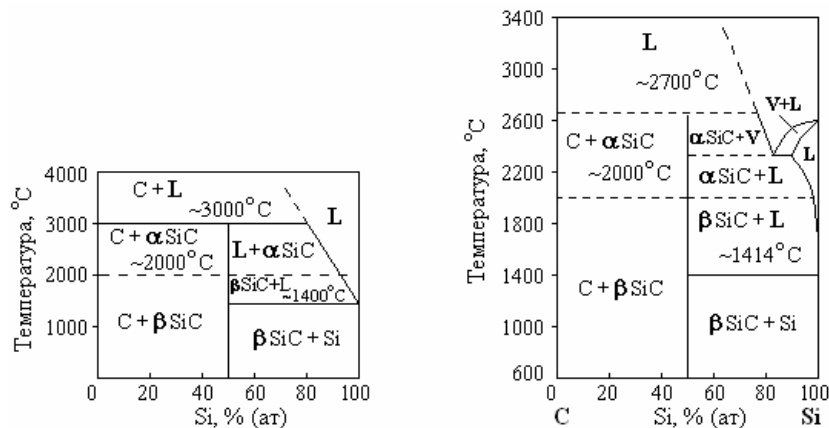
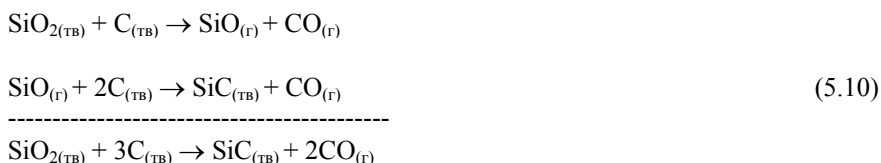


Рисунок 5.1 – Діаграма стану системи вуглець-кремній при підвищеному - більше 300 атм тиску (а) і при нормальному тиску (б)

Тому при звичайному тиску карбід кремнію не плавиться, а переганяється з частковим розкладанням. Склад газової фази над твердим з'єднанням дуже складний. При температурах вище за  $1800^\circ \text{C}$  вона складається в основному з Si,  $\text{Si}_2\text{C}$  і  $\text{SiC}_2$ . Карбід кремнію володіє високою хімічною стійкістю. При нагріві на повітрі починає помітно окислюватися при температурах зверху  $800^\circ \text{C}$ . Стійкий до більшості кислот, за винятком суміші азотної і плавикової і фосфорної кислот. Проте добре розчиняється в розплавах лугів, що використовується для того, що його труть. Кристали карбиду кремнію можуть бути одержані кристалізацією з парової фази і з нестехіометричних розплавів в кремнії або третіх компонентах (залозі, хромі, нікелі і ін.). Проте друга група процесів, що проводяться при відносно низьких температурах, дозволяє одержувати тільки  $\beta$ -модифікацію карбиду кремнію, що не знаходить поки широкого застосування в напівпровідниковій техніці.

На практиці для отримання  $\alpha$ -модифікації карбиду кремнію користуються високотемпературними процесами кристалізації з парової фази, що проводяться при температурах вище  $2100^\circ \text{C}$ . Такі процеси застосовують як для вирощування пластинчастих монокристалів, так і плівок з'єднання. У останньому випадку синтез з'єднання, як правило, об'єднується з процесом осадження плівки і може проводитися при нижчих температурах. При отриманні пластинчастих монокристалів синтез початкового з'єднання у вигляді  $\beta$ -модифікації найчастіше проводять окремо, що дозволяє знизити температуру процесу. Подальша високотемпературна сублімація підвищує чистоту одержуваних монокристалів  $\alpha$ -модифікації, а також однорідність розподілу в них легуючих домішок. Синтез карбиду кремнію  $\beta$ -модифікації може бути здійснений: 1) з елементів; 2) з двоокису кремнію і вуглецю; 3) розкладанням або водневим відновленням паро-газової суміші. При синтезі з елементів початковий кремній напівпровідникового ступеня чистоти піддають тому, що травлять в суміші плавикової і азотної кислот, поміщають в графітовий тигель з високочистого графіту і засинають порошок фреонованого графіту. Співвідношення кремнію і графіту в шихті складає 1,1:1. Тигель встановлюють у високотемпературну вакуумну піч і нагрівають до  $1450^\circ \text{C}$  у вакуумі  $10^{-4}$  мм рт. ст. При цій температурі його витримують протягом 0,5 год. для того, щоб кремній розплавився і просочив стінки графітового тигля, після чого на них утворюється тонкий захисний шар карбиду кремнію. Потім температуру в печі піднімають до  $1700\text{...}1800^\circ \text{C}$  і дають 2-х годинну витримку. Після цього пекти вимикають і тигель охолоджують у вакуумі. Синтез з двоокису кремнію і вуглецю використовується давно для отримання технічного карбиду кремнію і протікає по реакціях:



Початкові матеріали - синтетична, двоокис кремнію, одержаний гідролізом тетрахлориду кремнію напівпровідникового ступеня чистоти, і підданий високотемпературному відпалу в струмі фреону графіт, додатково очищений шляхом відпалу при  $2600^\circ \text{C}$  у вакуумі близько  $10^{-4}$  мм рт. ст. Синтез проводять при  $1750\text{...}1900^\circ \text{C}$  протягом 3...4 год у вакуумі  $10^{-4}$  мм рт. ст., що зрушує рівновагу реакції (5.10) управо.

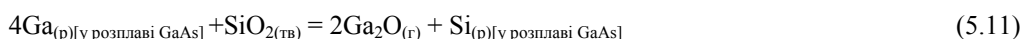
У методах синтезу карбиду кремнію з твердих речовин легування з'єднання здійснюється введенням в шихту  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{V}_4\text{C}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  і інших з'єднань. При розкладанні паро-газової суміші кремнійвмісних газів використовують як пари тетрахлориду кремнію або трихлорсилану напівпровідникового ступеня чистоти, а як вуглецьвмісні - високочисті толуол, метан, чотири-

хлористий вуглець або хлороформ. При водневому відновленні застосовують з'єднання, що містять в своєму складі одночасно і вуглець і кремній, наприклад метилтрихлорсилан  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  або триметилхлорсилан  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ .

Арсенід галію в теперішній час - одне з найважливіших напівпровідникових з'єднань. Він кристалізується в структурі

сфалериту і має параметр решітки  $5,65315 \pm 0,00001 \text{ \AA}$ . Щільність твердого з'єднання  $5,4 \text{ г/см}^3$ , а рідкого - близько  $5,9 \text{ г/см}^3$ . Точка плавлення з'єднання стехіометричного складу біля  $1237^\circ \text{C}$  при тиску пари миш'яку близько 1 атм. Арсенід галію при кімнатних температурах не взаємодіє з водою. Він не окислюється киснем повітря при нагріві до  $300^\circ \text{C}$ . Однак вже при кімнатних температурах арсенід галію активно розкладається кислотами з виділенням сильно токсичного арсину  $\text{AsH}_3$ . Розчинність арсеніду галію істотно зростає в сумішах кислот. Так, при кімнатній температурі розчинність з'єднання в розчинах соляної кислоти в широкому діапазоні концентрацій складає близько  $2 \cdot 10^{-5} \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{год)}$ . У суміші азотної і соляної кислот з водою відносно 1:1:1 вона зростає до  $60 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{год)}$ , а в суміші азотної і плавикової кислот з водою в тому ж відношенні до  $1200 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{год)}$ .

Найбільш поширені методи вирощування монокристалів арсеніду галію засновані на кристалізації розплавів стехіометричного складу витягуванням монокристалів з розплаву методом Чохральського, горизонтальною направленою кристалізацією методом Бріджмена і бестигельної зонною плавкою. Кристалізація розплавів нестехіометричного складу використовується для отримання епітаксціальних плівок з'єднання. Для цієї ж мети широко застосовуються процеси кристалізації з газової фази з використанням газотранспортних реакцій. При кристалізації розплавів арсеніду галію стехіометричного складу одне з найважливіших завдань - підбір контейнерного матеріалу. Найбільш поширений в технології арсеніду галію кварц в результаті протікання реакції:



забруднює розплав домішкою кремнію.

При кристалізації розплаву арсеніду галію стехіометричного складу методом Бріджмена в кристал звичайно переходить кремній в кількості близько  $2 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$  з природного і близько  $2 \cdot 10^{17} \text{ ат/см}^3$  з синтетичного кварцу. Одночасно в кристал поступають що містяться в кварці домішки:

Надходження з кварцу, ат/см <sup>3</sup>	Домішки			
	Na	Cu	Sb	Au
природного	$1 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{11}$
синтетичного	$5 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$	$< 5 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{10}$

Фосфід галію, так само як і арсенід галію, належить до найважливіших напівпровідникових з'єднань типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Він кри-

сталізується в структурі сфалериту і має параметр решітки  $5,447 \pm 0,006 \text{ \AA}$ . Щільність твердого з'єднання  $4,1 \text{ г/см}^3$ , а рідкого  $4,6 \text{ г/см}^3$ . Точка плавлення з'єднання стехіометричного складу - біля  $1500^\circ \text{C}$  при тиску пара фосфору близько 30 атм. Унаслідок великої ширини забороненої зони фосфід галію відрізняється високою хімічною стійкістю. З водяними парами і киснем за звичайних умов не реагує. Стійкий при нагріві до  $700 \dots 800^\circ \text{C}$ . Стійкий до багатьох кислих і лужних розчинів. Швидкість розчинення в концентрованій азотній кислоті при кімнатній температурі  $0,16 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{год)}$ ; у киплячій соляній кислоті  $0,01 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{год)}$  при  $110^\circ \text{C}$  і  $7,8 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{год)}$  в суміші азотної і соляної кислот відносно 1:3. Дещо велику розчинність має фосфід галію в плавиковій кислоті і сумішах кислот з її участю, особливо в царській горілці. При цьому виділяється сильно токсичний фосфін  $\text{PH}_3$ .

Кристали фосфіду галію можуть бути одержані кристалізацією розплавів стехіометричного і нестехіометричного складу, а також кристалізацією з газової фази. Остання найчастіше використовується для вирощування епітаксціальних плівок. Унаслідок високого тиску пара фосфору над розплавами стехіометричного складу для їх кристалізації необхідні апарати високого тиску. Вони використовуються для синтезу, горизонтальної зонної плавки полікристалічних злитків і для вирощування монокристалів по методу Чохральського з під шару флюсу. Процеси кристалізації розплавів нестехіометричного складу можна проводити в апаратурі, звичайно вживаній в технології напівпровідникових з'єднань, що розкладаються. Синтез полікристалічних злитків фосфіду галію - головна операція при отриманні монокристалів фосфіду галію різними методами: бестигельною зонною плавкою, методом Чохральського і нормальною кристалізацією нестехіометричних розплавів. Синтез полікристалічних злитків фосфіду галію проводиться в установці високого тиску. Що містить контейнер з галієм і червоний фосфор вакуумовану і запаяну кварцову ампулу поміщають в пічний блок установки, що знаходиться в автоклаві. Пічний блок складається з двох печей опору і високочастотного індуктора. Останній створює в контейнері зону галію, нагрітого до температури біля  $1500^\circ \text{C}$ , а печі опору підтримують в ампулі тиск пара фосфору до 30 атм. Тиск інертного газу в автоклаві, що перевищує тиск пара фосфору в ампулі, підтримує її стінки, оберігаючи від вибуху.

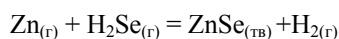
Контейнер, що містить галій, найчастіше виготовляють з графіту. Він може мати форму відкритого човника або тонкостінної трубки, що закривається з торців пробками. Контейнер поміщають в ампулу так, щоб відстань між ним і внутрішньою стінкою кварцової ампули складало не менше 2 мм, що необхідне для запобігання розм'якшенню кварцу теплом, випромінюваним нагрітим контейнером. При використанні контейнера трубчастої форми доступ пари фосфору до розплаву галію здійснюється дифузією їх через графітову стінку. Такі контейнери забезпечують велику продуктивність, оскільки дозволяють одержувати злиток з перетином, близьким до круглого, тобто майже удвічі більшим, ніж в човнику. Недолік їх - підвищений вміст домішки вуглецю і інших домішок в одержаному полікристалічному злитку фосфіду галію унаслідок збільшення площі контакту розплаву з контейнером. Вуглець, що розчиняється у фосфіді галію в концентраціях до  $1 \cdot 10^{19} \text{ ат/см}^3$ , погіршує його якість. Зовні це виявляється в зміні кольору кристалів з ясно-жовтої до темно-коричневої і пониженні їх прозорості. Домішка вуглецю поводить у фосфіді галію як акцептор. Вона робить шкідливий вплив на електричні властивості цього з'єднання і характеристики виготовлених p-n-переходів.

Напівпровідникові з'єднання  $A^{II}B^{VI}$ . Технологія напівпровідникових з'єднань II і VI груп Періодичної системи елементів типу  $A^{II}B^{VI}$  або, як їх іноді називають, халькогенідів розроблена набагато менш повно, чим з'єднань типу  $A^{III}B^V$ . Легкі в технологічному відношенні з'єднання цієї групи, плавлення, що володіють невисокими температурами, і тиском пари при цій температурі, принципово можуть бути одержані методами, вживаними при отриманні з'єднань  $A^{III}B^V$ , що розкладаються. До ним може бути віднесений, наприклад, теллурид кадмію  $CdTe$ , плавкий при  $1092^\circ C$  під тиском власної пари  $0,23$  атм, і інші з'єднання. Великі труднощі виникають при отриманні монокристалів тугоплавких з'єднань типу  $A^{II}B^{VI}$  таких як сульфід цинку і кадмію і деякі інші. Їх технологія складається з операції синтезу початкового з'єднання і вирощування монокристалів з парової фази або з розплаву.

Синтез початкових з'єднань типу  $A^{II}B^{VI}$  найчастіше здійснюється по реакціях обмінного розкладання, що протікають у водному середовищі. Так, сульфід цинку облягають з розчинів сульфату цинку  $ZnSO_4$  [див. реакцію (5.3)] або дихлориду тетраамонія цинку  $Zn(NH_3)_4Cl_2$  сірководнем  $H_2S$ . Сульфід кадмію також облягають сірководнем з водних розчинів хлористого  $CdCl_2$  і бромистого  $CdBr_2$ , нітрату  $Cd(NO_3)_2$  і сульфату  $CdSO_4$  кадмію і їх сумішей в широкому інтервалі рН і температур. З галоїдних розчинів осідають сульфідні з'єднання типу вюрциту, а з нітратних і сульфатних - типу сфалериту. Для підвищення чистоти з'єднань, що синтезуються, розчини їх солей заздалегідь глибоко очищають методами іонного обміну. Одержані осадження з водних розчинів порошки з'єднань піддають вакуумному прожаренню для видалення слідів вологи, галоїдів і інших, а також для перекаду в стабільну кубічну модифікацію. Так, при прожаренні одержаного по реакції (5.3) осаду сульфиду цинку при температурах до  $1020^\circ C$  утворюється кубічна модифікація, а при вищих - гексагональна.

Проте порошки з'єднань типу  $A^{II}B^{VI}$ , одержані по реакціях, що протікають у водному середовищі, містять велику кількість оксидів. Для виробництва продукту з малим змістом оксидів синтез здійснюють шляхом взаємодії порошок металів з сіро- або селеноводнем. Як приклад можна привести методики отримання порошку селеніду цинку. Процес проводиться в реакторі. У кварцовий човник, що знаходиться в зоні реактора з температурою  $700^\circ C$ , поміщають навішування металевого цинку в кількості близько  $10$  г. Над нею із швидкістю  $90$   $cm^3/xv$  пропускають потік чистого водню. Окремо в реактор подають суміш водню з селенистим воднем відносно  $H_2:H_2Se = 40:1$  із швидкістю  $20$   $cm^3/xv$  і водень із швидкістю  $100$   $cm^3/xv$ .

З'єднання, що синтезується по реакції



у вигляді порошку жовтого кольору осідає на внутрішніх стінках кварцової вставки з швидкістю близько  $1$  г/год.

Вихід селеніду цинку на цій операції складає близько  $50\%$ . Одержаний продукт витягують з реактора перегонкою в динамічному вакуумі близько  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. при нагріві зони осадження до  $850^\circ C$ . Порошок високочистого з'єднання конденсується в ділянці кварцової трубки, що примикає до реактора, а речовини, що непрореагували, несуться далі і конденсуються в холодніших її частинах. Приготований таким методом селенід цинку містить менше  $1 \cdot 10^{-5}\%$  (по масі) домішок, зокрема домішки міді. Ще більший ступінь чистоти можна одержати при поєднанні процесів синтезу і вирощування монокристалів з'єднань типу  $A^{II}B^{VI}$  через парову фазу, що проводяться в запаяній кварцовій ампулі.

Розглянемо подібну методику на прикладі сульфиду кадмію. Стехіометричні кількості кадмію і сірки поміщають в кварцову ампулу, що має окрему ділянку, сполучену з основною частиною ампули перешийком. Після вакуумування і запаювання ампулу встановлюють в піч з однією температурною зоною і поволі нагрівають до  $600^\circ C$ . При цій температурі її витримують  $12$  год, потім  $24$  год при  $900^\circ C$  і  $8$  год при  $1200^\circ C$ . Після проведення процесу синтезу ампулу охолоджують і поміщають в піч з двома температурними зонами так, щоб її основна частина знаходилася при  $1050^\circ C$ , а окрема ділянка – при  $800^\circ C$ . После витримки протягом  $3$  год. сірка і кадмій, що не прореагували, перегоняються у відросток, який відпаюють.

Потім ампулу поміщають в піч з однією температурною зоною. Матеріал, що спочатку міститься в ампулі, перегоняють в лівий кінець ампули. Потім повільним переміщенням ампули через піч з швидкістю близько  $0,3$  мм/год з'єднання перекристалізують через парову фазу в правий кінець ампули, де воно осідає у формі монокристала. Вирощені таким методом монокристали сульфиду кадмію мають розміри: діаметр  $25$  і довжина до  $90$  мм, маси до  $150$  г і електричні параметри: питомий опір  $6,01 \dots 0,1$  Ом-см і рухливість  $300 \dots 350$   $cm^2/(B \cdot сек)$  при  $300$  К. Не дивлячись на високий ступінь чистоти одержуваних кристалів, подібний метод тривалий і трудомісткий. Тому на практиці вирощування монокристалів тугоплавких напівпровідникових з'єднань  $A^{II}B^{VI}$  в більшості випадків здійснюється перекристалізацією заздалегідь синтезованого з'єднання через парову фазу. Такого роду процеси найчастіше проводять в запаяних кварцових ампулах, що вертикально розташовуються, що забезпечує кращу симетрію радіальних градієнтів температури по перетину кристала, що росте, легкість його легування і управління стехіометрією.

Тверді розчини напівпровідникових з'єднань, що розкладаються. Утруднення, що виникають при отриманні гомогенних монокристалів твердих розчинів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються, простіше всього подолати при кристалізації їх з парової (газової) фази. Що у зв'язку з цим веде місце в технології таких напівпровідників займають процеси епітаксального синтезу або перекристалізації, що проводяться за допомогою газотранспортних реакцій, або процеси, що використовують випаровування і конденсацію. При кристалізації з газової фази що осідає на підкладці в ході газотранспортної реакції шар твердого розчину, як правило, відрізняється хорошою гомогенністю. Це пояснюється тим, що в даному випадку склад твердої фази в основному визначається не фазовою рівновагою (кристал-пара), а характером протікаючої в зоні підкладки хімічної реакції. Оскільки швидкості утворення складових твердий розчин напівпровідникових з'єднань мають приблизно однакове значення, то це забезпечує їх сумісне осадження на підкладку у вигляді гомогенного твердого розчину. Може спостерігатися негомогенна, викликана відмінністю складів парової і кристалічної фаз при температурі кристалізації. Проте по своїй величині вона набагато менше негомогенної, що виникає при отриманні твердих розчинів напівпровідників кристалізацією розплавів. Склад твердого розчину по товщині або площі вирощуваного шару або півки може змінюватися залежно від умов процесу.

Перша група методів, що використовують газотранспортні реакції, застосовується для отримання об'ємних кристалів або плівок твердих розчинів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються, містять нелеткі елементи, головним чином тверді розчини на основі з'єднань типу  $A^{III}B^V$ . Друга група застосовується для отримання кристалів і плівок твердих розчинів на основі з'єднань типу  $A^{II}B^{VI}$ .

Методи вирощування кристалів і плівок напівпровідникових з'єднань, що розкладаються, в паровій фазі з використанням газотранспортних реакцій дозволяють одержувати весь набір складів твердих розчинів даної системи. Таким чином, вони можуть бути використані і для отримання кристалів і плівок бінарних з'єднань - компонентів квазібінарної системи твердого розчину.

## КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Принцип класифікації напівпровідникових матеріалів.
2. Як проводиться розрахунок легування кремнію?
3. Як проводиться розрахунок легування германію?
4. Поведінка домішок в кристалі напівпровідника.
5. Отримання товарного двоокису германію.
6. Методи отримання чистого полікристалічного германію.
7. Як впливають домішки на кристалізацію розплавів.
8. Антимоніди індію і галію.
9. Кристалізаційні процеси очищення.
10. Суть ефективного коефіцієнт розподілу домішки в напівпровідниках.
11. Особливості кристалізації розплавів напівпровідникових з'єднань.
12. Кристалізаційні процеси для отримання кристалів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються.
13. Використання розплавів нестехіометричного складу для отримання кристалів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються і тугоплавких.
14. Які відомі методи вирощування напівпровідників з розплаву?
15. Класифікація високочистих речовин.
16. Арсенід галію.
17. Суть зонної структури кристалів.
18. Поводження з високочистими речовинами.
19. Фізико-хімічні і хімічні властивості кремнію.
20. Різка, шліфовка і поліровка напівпровідників.
21. Фосфід галію.
22. Основні і допоміжні матеріали.
23. Компоненти напівпровідникових з'єднань і що легують елементи.
24. Термоелектричні матеріали і тверді розчини напівпровідникових з'єднань, що не розкладаються.
25. Контейнерні матеріали.
26. Властивості селену.
27. Витягання селену з відходів кольорової металургії.
28. Напівпровідникові з'єднання  $A^{II}B^{VI}$ .
29. Витягання селену з відходів сернокислотного і целюлозно-паперових виробництв.
30. Карбід кремнію.
31. Витягання селену з вторинної сировини.
32. Отримання високочистого селену.
33. Фізико-хімічні і хімічні властивості германію.
34. Напівпровідникові з'єднання  $A^{III}B^V$ .
35. Методи синтезу напівпровідникових з'єднань.
36. Джерела германієвої сировини.
37. Витягання германію з первинної і вторинної сировини.
38. Вирощування об'ємних монокристалів германію.
39. Отримання чистого полікристалічного кремнію.
40. Вирощування об'ємних монокристалів кремнію.

## ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Технология полупроводникового кремния. Монография // Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоний И.Ф., Шварцман Л.Я., Яркин В.Н., Салли И.В. - М.: Металлургия, 1992. - 408с.
2. Полупроводниковый кремний: теория и практика производства. Монография. Таран Ю.Н., Куцова В.З., Червоний И.Ф., Швец Е.Я., Флькевич Э.С. Запорожье, ЗГИА.- 2004.- 344 с., илл.
3. Технология полупроводниковых материалов. Нашельский А.Я. М.: Металлургия. 1972. - 432 с.
4. Материаловедение полупроводников и металловедение. Горелик С.С., Дашевский, М.Я.: Учебное пособие. М.: Металлургия, 1973. 496 с.
5. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. Крапухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д.: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1982. - 352 с.
6. Введение в технологию полупроводниковых материалов. Медведев С.А.: Учебн. Пособие для специальности «Полупроводники и диэлектрики» вузов. М.: Высшая школа, 1970. - 504 с. - с илл.
7. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. Горелик С.С., Дашевский М.Я.: Учебник для вузов. М.: Металлургия. - 1988. 574 с.

## ХАРАКТЕРИСТИКА НАЙВАЖЛИВІШИХ ЛЕГУЮЧИХ ДОМІШОК В Si, Ge ТА GaAs

Домішка	Електричний тип домішки	Енергія іонізації домішкового рівня, eВ	Ковалентний (тетраедричний) радіус, нм	Коефіцієнт розподілу розпла-вом між кристалом і	Максимальна розчинність, ат/см <sup>3</sup>	Температура °С
<b>КРЕМНІЙ</b>						
B	A	$E_v + 0,045$	0,88	0,8	$6 \cdot 10^{20}$	1400
Al	A	$E_v + 0,057$	0,126	0,02	$2 \cdot 10^{19}$	1250
Ga	A	$E_v + 0,065$	0,126	0,003	$1 \cdot 10^{19}$	1250
In	A	$E_v + 0,16$	0,144	$4 \cdot 10^{-4}$	–	–
Tl	A	$E_v + 0,26$	0,147	$10^{-5}$	–	–
P	Д	$E_c - 0,044$	0,11	0,35	$1,3 \cdot 10^{21}$	1200
As	Д	$E_c - 0,049$	0,119	0,3	$1,8 \cdot 10^{21}$	1200
Sb	Д	$E_c - 0,039$	0,136	0,023	$6 \cdot 10^{19}$	1350
Bi	Д	$E_c - 0,069$	0,146	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{17}$	1320
		$E_c - 0,53$	0,126	$8 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{16}$	1320
Fe	Д	$E_v + 0,40$	–	–	–	–
Mn	Д	$E_c - 0,53$	0,127	$10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{16}$	1320
Au	A	$E_v + 0,39$	0,150	$2,5 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{17}$	1300
	Д	$E_c - 0,30$	–	–	–	–
<b>ГЕРМАНІЙ</b>						
B	A	$E_v + 0,01$	0,88	10	–	–
Al	A	$E_v + 0,01$	0,126	0,073	$4 \cdot 10^{20}$	700
Ga	A	$E_v + 0,01$	0,126	0,037	$5 \cdot 10^{20}$	700
In	A	$E_v + 0,01$	0,144	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{18}$	800
Tl	A	$E_v + 0,01$	0,147	$4 \cdot 10^{-5}$	–	–
P	Д	$E_c - 0,01$	0,110	0,12	–	–
As	Д	$E_c - 0,01$	0,118	0,03	$6 \cdot 10^{19}$	800
Sb	Д	$E_c - 0,01$	0,136	0,003	$5 \cdot 10^{20}$	700
Bi	Д	$E_c - 0,01$	0,146	$4,5 \cdot 10^{-5}$	–	–
		$E_c - 0,27$	0,126	$\sim 1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{15}$	870
Fe	Д	$E_v + 0,34$	–	–	–	–
Cu	A	$E_v + 0,04$	0,135	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{18}$	750
		$E_v + 0,32$	–	–	–	–
		$E_c - 0,26$	–	–	–	–
		$E_v + 0,05$	0,150	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{16}$	900
Au	A	$E_v + 0,15$	–	–	–	–
		$E_c - 0,04$	–	–	–	–
	Д	$E_c - 0,20$	–	–	–	–
<b>АРСЕНИД ГАЛІЮ</b>						
Zn	A	$E_v + 0,024$	0,131	0,42	$2 \cdot 10^{20}$	1238
Cd	A	$E_v + 0,021$	0,148	0,02	–	–
	Д	$E_c - 0,002$	0,117	0,14	$1 \cdot 10^{20}$	1238
Si	A	$E_v + 0,025$	–	–	–	–
	Д	дрібний рівень	0,122	0,015	$6 \cdot 10^{19}$	1238
Ge	A	$E_v + 0,03$	–	–	–	–
Sn	Д	дрібний рівень	0,140	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{18}$	1238
S	Д	$E_c - 0,004$	0,104	0,5	–	–
Se	Д	$E_c - 0,003$	0,114	0,40	–	–
Te	Д	$E_c - 0,003$	0,132	0,046	–	–
		$E_v + 0,37$	0,126	$2,0 \cdot 10^{-3}$	–	–
Fe	A	$E_v + 0,54$	–	–	–	–
Cr	A	$E_v + 0,81$	0,130	$5,8 \cdot 10^{-4}$	–	–
		$E_v + 0,023$	0,135	$2 \cdot 10^{-3}$	–	–
Cu	A	$E_v + 0,15$	–	–	–	–
		$E_v + 0,24$	–	–	–	–
		$E_v + 0,51$	–	–	–	–

Примітки: 1) Для значень максимальної розчинності в дужках вказана температура, якій вона відповідає. 2) А – акцептор, Д – донор. 3)  $E_c$  – положення дна зони провідності,  $E_v$  – положення стелі валентної зони

## ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ НАЙВАЖЛИВІШИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ\*

Речовина	$T_{пл.},$ °C	Тип криста- личн. решітки	Постійна решітки, нм (300 К)	Щільність, г/см <sup>3</sup> (300 К)	Коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^5 K^{-1}$	Ширина забороненої зони, еВ (300 К)	Рухливість електронів, см <sup>2</sup> /(В·с)	Рухливість дірок, см <sup>2</sup> /(В·с)
<b>Елементарні напівпровідники</b>								
Si	1417	Кубичн. типу алмазу	0,543072	2,32830	2,4 (300 К)	1,14	1500 (300 К)	480 (300 К)
Ge	937	То же	0,565754	5,32600	5,75 (300 К)	0,67	4500 (300 К)	1900 (300 К)
<b>З'єднання А<sup>III</sup>В<sup>V</sup></b>								
GaAs	1238	Кубичн. типу сфалериту	0,56535	5,3161	6,0 (300 К)	1,43	8500 (300 К)	450
InAs	943	Те ж	0,605838	5,667	5,19 (300 К)	0,356	35 000 (300 К)	240
GaSb	706	Те ж	0,609686	5,61220	6 (298 – 873 К)	0,79	4000 (300 К)	1400
InSb	525	Те ж	0,64795	5,775	5,04 (300 К)	0,18	80 000 (300 К) 1,2 · 10 <sup>6</sup> (77 К)	9,1 · 10 <sup>3</sup> (77 К)
GaP	1470	Те ж	0,54495	4,1297	5,3 (300 К)	2,26	300 (300 К)	100
InP	1062	Те ж	0,586875	4,787	4,75 (300 К)	1,35	5000 (300 К)	200
<b>З'єднання А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup></b>								
ZnS	1830	Кубичн. типу сфалериту (позначення KI)	5,4093	4,09	6,14 (300К)	3,68	140	-
CdS	1740	Те ж	5,840	4,825	6,5 (300 – 1100 К)	2,42 2,53	300 (300 К)	-
GaSe	1347	Те ж	0,6050	5,81	-	1,85	500 (300 К)	-
CdTe	1092	Кубичн. типу сфалериту	6,482	5,85	4,9 (300 К)	1,505	4 · 10 <sup>4</sup> (77 К)	3,8 · 10 <sup>4</sup> (77 К)
HgTe	670	То же	6,463	8,076	4,0 (300 К)	-0,15	-	-
ZnSe	1427	Кубичн. типу сфалериту (KI)	5,6687	5,264	9,44(300 – 1000 К)	2,8	260	15
ZnTe	1239	Те ж	6,1033	5,633	9,2 (300 К)	2,25	100	100
Речовина	$T_{пл.},$ °C	Тип криста- личн. решітки	Постійні решітки, нм (300 К)	Щільність, г/см <sup>3</sup> (300 К)	Коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^5 K^{-1}$	Ширина забороненої зони, еВ (300 К)	Рухливість електронів, см <sup>2</sup> /(В·с)	Рухливість дірок, см <sup>2</sup> /(В·с)
<b>З'єднання А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup></b>								
PbS	1114	Кубичн. типу NaCl	5,935	7,6068	20,3	0,3	614 (293 К)	800
PbSe	1081	Те ж	6,1265	8,274	19,4	0,28	3 · 10 <sup>4</sup> (77 К)	3 · 10 <sup>4</sup> (77 К)
SnSe	880	Орторомбичн. типу	a = 4,46 b = 4,14 c = 11,47	6,179	-26,6 (ось a) 35,5 (ось b) 26,7 (ось c)	0,9 (непрямоzonний) 1,2 (прямоzonний)	- -	7 · 10 <sup>3</sup> (77 К) -
PbTe	924	Кубичн. типу NaCl	6,4603	8,242	19,8	0,32	4 · 10 <sup>4</sup> (77 К)	3 · 10 <sup>4</sup> (77 К)
SnTe	805	Те ж	6,3272	6,445	20,8	0,18	-	1 · 10 <sup>3</sup> (77 К)

\* Дані по довіднику: Мейлихов Е.З. и Лазарев С.Д. Электрофизические свойства полупроводников, М., 1987.