

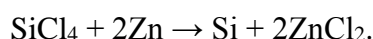
## Прости полупроводници – силиций, германий, селен, телур

Прости се наричат тези полупроводници, чийто състав е образуван от атоми на един химичен елемент. Такива са силиций, германий, телур, селен.

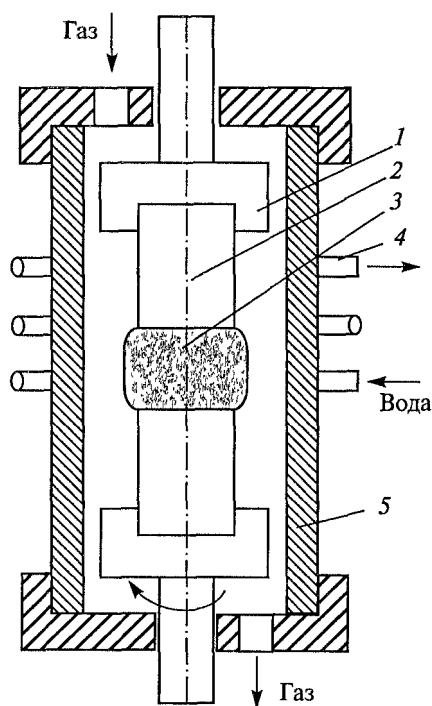
### Силиций

**Получаване.** Силицият е най-разпространеният елемент в земната кора след кислорода, като съставлява  $\frac{1}{4}$  от нея. В свободно състояние обаче не се среща. Негови съединения са разпространените в природата - силикати и силициев диоксид (някои от полиморфните му форми са кварц, опал, халцедон). Пясъкът и глината, които образуват минералната част на почвата, също са съединения на Si.

Силицият се получава от съединенията си по няколко метода. Най-често се използва методът на редукция на тетрахлорния силиций  $\text{SiCl}_4$  в парите на цинк или водород:



Реакцията протича при температура  $950^\circ\text{C}$ . Полученият поликристален силиций съдържа до 5% примеси и не е годен за използване в полупроводниковата техника. Затова Si допълнително се пречиства.



Фиг. 1. Установка за безтигелно зонно топене във вакуум:

- 1 – държател, 2 – слитък (була) от полупроводников материал, 3 – разтопена зона, 4 – високочестотен индуктор, 5 – кварцова тръба.

Неговата температура на топене е много висока  $1414^\circ\text{C}$ . В разтопено състояние той е химически активен и реагира с материала, от който е изготвен тигела. Затова Si допълнително се пречиства чрез безтигелно зонно топене във вакуум – фиг.1.

Същността на метода е, че повечето примеси с изключение на В, по-добре се разтварят в течния Si, отколкото в твърдия. Затова при бавно охлаждане на течния Si, примесите основно остават в стопилката. Ако се топи отделна зона от Si слитък и тя се премества

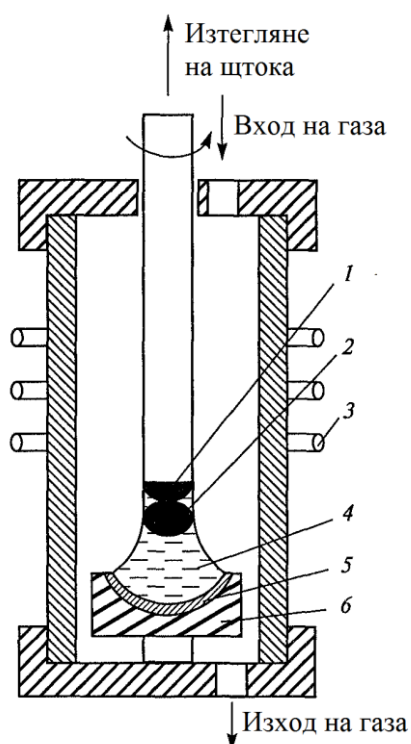
по дължината на слитъка, то примесите заедно с разтопената зона ще се преместват към неговия край. Ако тази операция се повтори няколко пъти, ще се получи поликристален Si с висока чистота и специфична проводимост, близка до тази на собствен полупроводник. Слитъците (булите) обикновено са с диаметър 40 mm, захващат се вертикално за държателя и се поставят в кварцова тръба. Разтопената зона се създава чрез високочестотно индукционно нагряване като индукторът се предвижва отдолу нагоре по дължината на слитъка 15-20 пъти. Така примесите се концентрират в горната част на слитъка, която се отрязва. Тогава съдържанието на примеси в Si е под  $10^{20} \text{ m}^{-3}$  и специфичното електрично съпротивление е  $\sim 20 \text{ Om.m}$ . За пречистване от В, зонното топене се провежда във водородна среда, съдържаща водни пари.

Пречистеният поликристален Si се използва за изходен материал за получаване на монокристален Si, епитаксиални Si слоеве и за изготвяне на слънчеви батерии. Силиций може да се получи също и по метода на термичното разлагане на тетраид силиций  $\text{SiI}_4$ , силан  $\text{SiH}_4$  и други силиций съдържащи материали.

За получаване на обемен монокристален силиций най-често се използват методите на безтигелното зонно топене и метода на Чохралски – изтегляне от стопилка.

**Метод на безтигелното зонно топене.** Пречистеният поликристален слитък с диаметър 40 mm, се закрепва чрез държатели в кварцова тръба вертикално – фиг. 1. Създава се начална разтопена зона, в която се поставя затравка-зародиш във вид на малък кристал монокристален Si. Като се издига индукторът, разтопената зона, която се свързва със затравката, повтаря нейната кристална структура. В резултат на това се получават монокристални слитъци Si с диаметър до 100 mm, ориентирани в направления [111] и [100] със специфично електрическо съпротивление от 0,001 Om.m до 30 Om.m.

**Метод на Чохралски – изтегляне от стопилка.**



Фиг.2. Установка за израстване на кристали по метода на Чохралски: 1 – затравка, 2 – монокристал, 3 – високочестотен индуктор, 4 – стопилка, 5 – тигел, 6 – нагревател.

Пречистеният и обезгазен поликристален силиций се разтопява в тигел от много чист кварц във високовакуумна пещ – фиг. 2. С помощта на щок в стопилката се потопява монокристалната затравка, ориентирана в необходимото кристалографско направление спрямо повърхността на стопилката. След това затравката бавно се издига, като едновременно с това се и върти. Това води до разбъркване на стопилката и изравняване на температурата в нея. Издигайки се, затравката захваща стълб от стопилката, който се задържа от силите на повърхностно напрежение. Издигайки се, стълбчето от стопилката изстива и кристализира с ориентацията на затравката. В резултат на това израстват монокристални слитъци с диаметър 150 mm, ориентирани в направления [111], [110], [100], със специфично електрическо съпротивление от  $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{m}$  до  $0.5 \text{ Ом}\cdot\text{m}$ .

При повечето полупроводникови прибори процесите протичат в тесни повърхностни слоеве на полупроводника, а обемът на монокристала остава паразитен. Затова често се използват монокристални тънки слоеве, отложени на обемни монокристали, наречени подложки. Такива монокристални слоеве, запазващи ориентацията на подложката, се наричат **епитаксиални**. За подложки се използват монокристали от силиций, корунд -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сапфир (разновидност на корунда) и др.

Епитаксиалните слоеве на монокристален Si се получават от реакцията на редукция на тетрахлорсилиций с водород:



Реакцията отляво надясно протича при висока температура около  $1200^\circ\text{C}$ . Отлагането става по планарна технология върху подложка от монокристален Si или при изготвянето на интегрални схеми – върху диелектрична монокристална подложка. Преди отлагането подложката се подлага на ецване, като в газовия поток се добавят пари на HCl. Това води до отделянето на окисите от повърхността на полупроводника. Скоростта на израстване на епитаксиалния слой се регулира от съотношението на реагентите в газовия поток и от температурата. Оптималната скорост е  $10 - 15 \text{ nm/s}$ . Дебелината на слоевете е  $2 - 20 \mu\text{m}$ . Сравнително невисоките температури и ниските скорости на кристализация водят да получаването на епитаксиални слоеве с висока чистота и свършена структура.

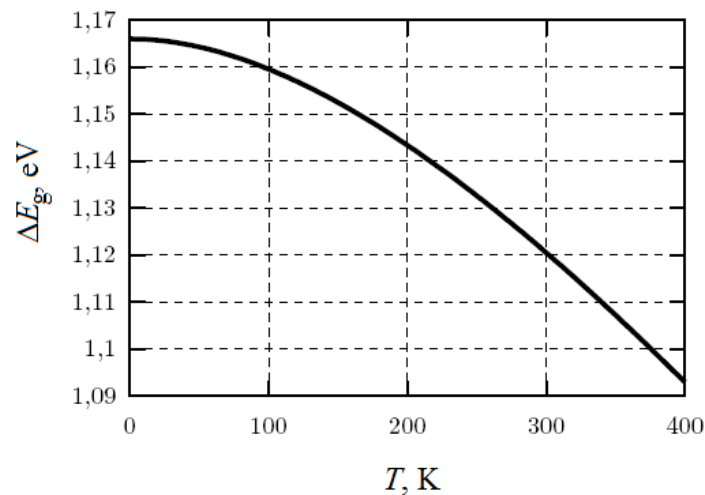
В полупроводниковото производство освен чисти монокристали силиций се използват и такива с примесна проводимост. Те се получават като в силиция се вкарва контролирано количество от необходимия примес. Основни донорни примеси са от 5 група от периодичната таблица на Менделеев фосфор, арсен, антимон, бисмут. Основни акцепторни примеси са от 3 група от периодичната таблица на Менделеев - бор и алуминий. Елементите от 1, 2, 6, 7 групи от периодичната таблица на Менделеев създават в забранената зона на Si дълбоки енергетични нива и могат да бъдат и донори и акцептори. Най- често за такива се използват злато и цинк. При легирането на Si със злато се образуват допълнителни рекомбинационни центрове, които намаляват времето на живот на неравновесните носители на заряд.

Легирането става в процеса на получаване на монокристалите или епитаксиалните слоеве. По време на епитаксията, слоевете могат да се легираат чрез добавяне в газа на пари на съединения, съдържащи примесни елементи ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ , и т. н.). При израстването на монокристали по метода на Чохралски, необходимото количество примеси се вкарва непосредствено в стопилката и в процеса на изтегляне на монокристала става неговото легиране.

## Свойства.

При нормални условия силицият е тъмно-сиво твърдо вещество с метален блясък и химически инертно. Кристализира в кубическа стенноцентрирана кристална решетка от типа на диаманта, в която всички атоми са разположени на едно и също разстояние с основен вектор на решетката  $a = 0.543 \text{ nm}$ . Във външния електронен слой има 4 валентни електрона. Атомната маса е  $m = 28,08$ . Броят атоми в единица обем е  $5.10^{28} \text{ m}^{-3}$ .

Зависимостта на ширината на забранената зона от температурата е показана на фиг. 3. При температури над 250K може да се смята, че зависимостта е линейна. При стайна температура 20°C ширината на забранената зона е 1,12 eV. Концентрацията на собствените им носители при стайна температура е  $n_i = 3.10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Специфичното електрическо съпротивление при собствена проводимост е  $\rho = 2,3.10^3 \text{ Ohm.m}$  и то рязко намалява при увеличаване на концентрацията на примесите. Преминава в свръхпроводящо състояние ( $\rho \rightarrow 0$ ) при ниски температури  $T < 6,7 \text{ K}$  и високи налягания  $p > 12 \text{ GPa}$ .



Фиг. 3. Температурна зависимост на ширината на забранената зона на Si.

Подвижността на носителите на заряд в слабо легиран силиций е сравнително ниска и е  $\mu_n = 0,145 \text{ m}^2/\text{V.s}$  за електроните и  $\mu_p = 0,045 \text{ m}^2/\text{V.s}$  - за дупките.

Температурата на топене е 1414 °C, а на кипене при атмосферно налягане е 2477 °C.

Взаимодействието на силиция с веществата зависи от температурата. Неразтворим е във вода и не встъпва в реакции с много киселини. При загряване от 200 °C до 700 °C лесно взаимодейства с халкогенидите и образува  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiJ}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{SiF}_4$  и др. На въздух при температура над 900 °C започва да се окислява и образува  $\text{SiO}_2$ , а при температури 1100 - 1300 °C се свързва с азота и образува силициев нитрид  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или с въглерода и образува силициев карбид  $\text{SiC}$ . При много високи температури над 2000 °C силицият взаимодейства с водорода и образува силан  $\text{Si}_2\text{H}_{2n+2}$ . Разтваря се в много разтопени метали (Al, Ga, Sn, Au, Ag). С много метали (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg) образува устойчиви съединения - силициди.

Силицият е непрозрачен за видимата светлина, но за инфрачервената светлина с дължина на вълната над 1,2  $\mu\text{m}$  чистият силиций е прозрачен. Наличието на примеси увеличава коефициента на поглъщане на електромагнитното лъчение.

**Приложения.** Силицият е основен материал при изготвянето на транзистори, аналогови и цифрови интегрални микросхеми. Като активни елементи в цифровите интегрални микросхеми се използват полевите МДП-транзистори или биполярните транзистори.

Голяма част от полупроводниковите прибори са силициевите дискретни елементи, като изправящи, импулсни и СВЧ диоди, биполярни транзистори, полеви транзистори, прибори със зарядна връзка. Силициевите транзистори работят на честоти от порядъка на 10 GHz. На базата на силиций се създават най-добрите стабилитрони (имащи напрежения на стабилизиране от 3V до 400V) и тиристори.

Най-голямата област на използване на силициевите дискретни елементи е силовата електроника и силовата преобразователна техника (вентили, тиристори, мощни транзистори). Мощните силициеви прибори могат да работят при напрежение до 10 kV и да пропускат ток в права посока до 7000A. Такива прибори се използват в системите и устройствата за преобразуване на електрическа енергия, в автомобилите, в заваръчните апарати, в електротранспорта, в устройства от битовата техника и др.

Използват се силициеви фоточувствителни елементи, особено фотодиоди. Спектърът на чувствителността им (0,3 – 1,1) μm много добре се съгласува със спектъра на излъчване на много полупроводникови източници на светлина. Слънчевите батерии се изготвят на основата на силициеви фотоелементи. Принципът им на действие е основан на генерация на неравновесни носители на заряд при поглъщане на фотони и последващото им разделяне от вътрешното поле на p-n прехода. КПД на силициевите елементи е 10-12 %.

На основата на силиция се произвеждат детектори на ядрени лъчения, Хол датчици и тензодатчици (поради силната зависимост на специфичното съпротивление от механическата деформация).

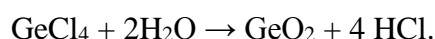
Силициевите полупроводникови прибори работят до максимална температура 200°C, като работната им температура е относително висока до 125°C.

### **Германий**

**Получаване.** Основните източници на промишленото производство на германий са вторичните продукт от производството на цинк, от коксуващите се въглища, както и германиевите концентрати, получени от медно-оловно-цинкови руди.

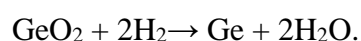
Технологичният процес на получаване на монокристален германий се състои от следните основни етапи:

1. Получаване на тетрахлоргерманий  $\text{GeCl}_4$  (образува се в процеса на хлориране и соленокисела обработка на изходните суровини), който е течност с температура на кипене 83°C;
2. Пречистване по метода на екстракцията и ректификацията;
3. Хидролиза:



Полученият германиев диоксид е във вид на бял прах;

4. Редукция на германиевия диоксид с водород при 650–700° C:

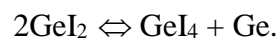


Получава се поликристален германий във вид на сив прах.

5. Поликристалният германий се разтопява и се подлага на пречистване, т.к. съдържанието на примеси е много голямо –  $10^{19} \text{ m}^{-3}$ . Най-често за това се използва методът на зонното топене (фиг.1). Поради по-ниската температура на топене в сравнение с тази за силиция, процесът на пречистване е по-лесен и се осъществява в графитови тигли.

6. Израстването на були монокристален германий става от стопилка по метода на зонното топене или по метода на изтеглянето – фиг. 1 и 2. В процеса на израстване на монокристали се осъществява и легирането, чрез вкарване в стопилката на необходимото количество легиращо вещество. За донори и акцептори се използват съответно елементи от 5 и 3 група на периодичната таблица на Менделеев. Техните енергии на йонизация са много близки и са от порядъка на  $0,01 \text{ eV}$ . При нормални условия примесните атоми изцяло се йонизират и затова концентрацията на примесните носители на заряд се определя от концентрацията на примесите. Елементите от другите групи влияят слабо на електропроводимостта на германия.

Както и при силиция, използването на монокристални слитъци германий е свързано с големи загуби на материал. Затова широко се използват епитаксиални тънки слоеве от монокристален германий, отложени на обемни монокристали, наречени подложки от различни материали – германий, силиций, квац, сапфир. Такива монокристални епитаксиални слоеве, запазващи ориентацията на подложката, се получават в резултат на реакцията самоокисление – саморедукция:

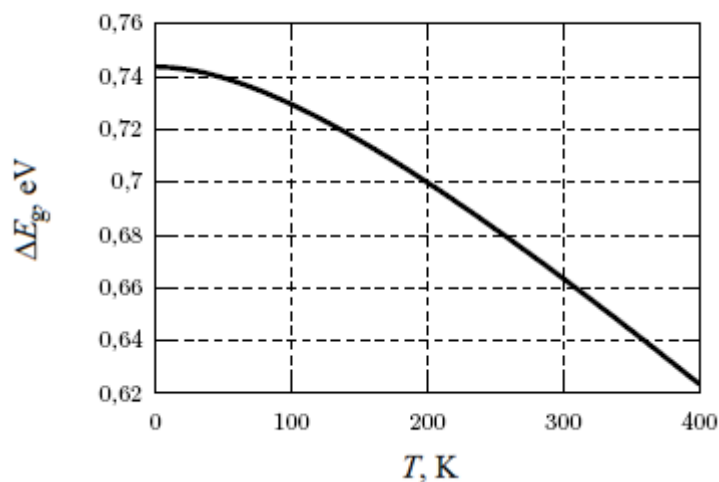


При температури под  $400^\circ\text{C}$  тази реакция протича преимуществено отляво надясно, а при по-високи температури – в обратно направление.

### Свойства.

Чистият германий има метален блясък, висока твърдост и крехкост. Кристалната му решетка има структурата на диаманта, с основен вектор на решетката  $a = 0,566 \text{ nm}$ . Атомната му маса е  $m = 72,59$ . Броят на атомите в единица обем е  $4,45 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ .

Зависимостта на забранената зона от температурата е представена на фиг. 4.



Фиг. 4. Температурна зависимост на ширината на забранената зона на Ge.

При стайна температура 20°C ширината на забранената зона е 0,67 eV. Концентрацията на собствените им носители при стайна температура е  $n_i = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ . Специфичното електрическо съпротивление при собствена проводимост е  $\rho = 0,68 \text{ Ом.м}$  и то рязко намалява при увеличаване на концентрацията на примесите. Преминва в свръхпроводящо състояние ( $\rho \rightarrow 0$ ) при ниски температури  $T < 5,4 \text{ K}$  и високи налягания  $p > 11 \text{ GPa}$ .

Подвижността на носителите на заряд в слабо легиран германий е сравнително висока и е  $\mu_n = 0,39 \text{ m}^2/\text{V.s}$  за електроните и  $\mu_p = 0,13 \text{ m}^2/\text{V.s}$  - за дупките. Това позволява използването му за високочестотни диоди и транзистори.

Температурата на топене на германия е по-ниска от тази на силиция и е 937 °C, а на кипене при атмосферно налягане е по-висока и е 2700 °C.

Кристалният германий е химически устойчив на въздух при стайна температура. При нагриване над 650°C се окислява до германиев диоксид GeO<sub>2</sub>. При стайна температура не се разтваря във вода, солна HCl, азотна HNO<sub>3</sub> или разредена сярна киселина H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Разтворим е при стайна температура в смес от азотна и флуороводородна киселина, в разтвор на водороден пероксид, в царска вода (смес на солна и азотна киселина). При нагриване интензивно взаимодейства с халогениди, сяра и серни съединения. Германийт практически не взаимодейства с графит и кварцово стъкло, което ги прави използвани в металургическите процеси за различни контейнери, тигели. Течният германий силно поглъща водород, при това водородът е електрически неутрален примес.

**Приложения.** Германийт се използва при направата на диоди и транзистори. Широко са разпространени изправящи плоски диоди и сплавни биполярни транзистори. Изправящите плоски диоди са разчетени за прав ток от 0,3 до 1000А при пад на напрежение не повече от 0,5 V. Недостатък на германиевите диоди е невисокото обратно напрежение. Германиевите транзистори могат да бъдат ниско и високо честотни, мощни и маломощни. Германий, легиран със злато, се използва в импулсните диоди. Поради високата подвижност на зарядите, германийт се използва при изготвянето на датчици на Хол. Оптичните свойства на германия позволява той да се използва за изготвяне на фототранзистори и фотодиоди, оптични лещи (за инфрачервената област), оптични филтри, броячи на ядрени частици.

Работните температури на германиевите прибори са в диапазона от -60°C до +70°C. Невисоката горна граница е съществен недостатък на германия.

## Селен

Селенът (Se) е от 6 група на периодичната таблица на Менделеев и е един от първите полупроводникови материали. Широко е разпространен в земната кора, но в малки количества –  $6 \cdot 10^{-5}\%$ . Селенът е съставен елемент на сулфидните руди на тежките метали. Основен източник за получаването му са анодните шлаки от медните и никеловите електролитни производства. Има няколко разновидности на селена с различни цветове в аморфна и кристална форма. При нагриване всички алотропни форми преминават в хексагонална кристална решетка. Атомната му маса е  $m = 78,96$ . Температурата му на топене е 220 °C, а на кипене е 685 °C. По физични свойства е близък до сярата, но е по-малко активен. При стайна температура не взаимодейства с кислорода на въздух, а при нагриване във въздух изгаря с образуване на селенов диоксид.

Съединенията на селена с метали от 2 група - A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, имат полупроводникови свойства.

В зависимост от начина на получаване и условията на получаване – температура,

налягане, скорост на охлаждане на стопилката, селенът съществува в 4 алотропни форми – стъкловидна, аморфна, моноклинна кристална и хексагонална кристална.

**Стъкловидният селен** се получава във вид на тънки пластинки, пелети или филми. Използва се в ксерографията с неговата фотопроводимост.

**Аморфният селен** има различни цветове в зависимост от диспергираните колоидни частици, образувани в разрежения разтвор на селеновите соли при добавяне на редуктора.

**Моноклинният кристален селен** се получава при обработката на ситно натрошен селен със серовъглерод. От наситения разтвор с тъмно-оранжев цвят чрез бавно изпарение се получават кристалите с плътност  $4,5 \text{ g/cm}^3$ .

**Хексагоналният селен** често се нарича  $\gamma$  - селен. Това е най-устойчивата модификация, наречена сив селен и е типичен полупроводников материал с дупчеста проводимост. Структурата има винтови вериги с плътност  $4,81 \text{ g/cm}^3$ . За разлика от другите полупроводникови материали  $\gamma$  - селенът има аномална температурна зависимост на концентрацията на токовите носители: с нарастване на температурата концентрацията на свободните носители на заряд намалява, а тяхната подвижност нараства.

При стайна температура  $20^\circ\text{C}$  ширината на забранената зона е  $1,8 \text{ eV}$ . Подвижността на дупките е много малка и е  $\mu_p = 1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

Чистият селен по специфично електрическо съпротивление е близък до изолаторите -  $\rho = 10^{12} \text{ Ohm.cm}$ . Електрическото съпротивление зависи от начина на получаване, вида и количеството примеси. Рязко намаляване на съпротивлението става при вкарването на акцепторни примеси хлор, бор, йод.

$\gamma$  - селенът се получава при нагряване на всяка друга алотропна форма до температура  $200^\circ\text{C}$ , близка до неговата температура на топене. Кристалохимичните особености водят до значителна анизотропия на неговите механични, електрични и топлинни свойства. Например, проводимостта и подвижността на носителите на заряд при различни кристалографски направления могат да се изменят до 5 пъти.

**Приложения.** Селенът се използва за изготвянето на фоторезистори и фотоелементи, т.к. спектралните характеристики на селеновите фотоелектрични прибори почти напълно съвпадат със спектралните характеристики на човешкото око. Използването на селена като филтри и защитни покрития в прибори, работещи в инфрачервения диапазон, е свързано с това, че той е прозрачен в инфрачервения диапазон.

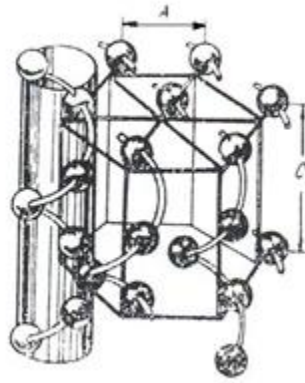
Работните температури на селеновите изправители са в диапазона от  $-60^\circ\text{C}$  до  $+75^\circ\text{C}$ .

## Телур

Телурът е от 6 група на периодичната таблица на Менделеев.

Кристалната решетка на телура, както и на селена е хексагонална и се състои от дълги спирални вериги – фиг. 5. Между атомите на всяка спирала има валентни връзки, а между отделните спирали действат дисперсионни сили.





Фиг. 5. Кристална решетка на телура.

Забранената зона при стайна температура е 0.35 eV. Температурата на топене е 451 °C, а на кипене при атмосферно налягане е 500 °C. Специфичното електрическо съпротивление при собствена проводимост е  $\rho = 29 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Концентрацията на собствените им носители при стайна температура е  $n_i = 9,3 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ . Подвижността на носителите на заряд е  $\mu_n = 0,17 \text{ м}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  за електроните и  $\mu_p = 0,12 \text{ м}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  - за дупките.

Техническият телур се използва във вид на сплави с бисмут, антимон и олово, които се използват за изготвяне на термоелектрични генератори.