Najważniejsze wymagania stawiane materiałom półprzewodnikowym:

- mała szerokość pasma zabronionego,
- łatwość wprowadzania domieszek,
- rezystywności po domieszkowaniu w zakresie 10^{-5}...10 Ωm,
- energia wzbudzenia atomów domieszek 0,01...0,05 eV,
- duża ruchliwość i długi czas życia nośników ładunku,
- możliwość uzyskania materiału o odpowiedniej czystości,
- niski koszt uzyskiwania struktury monokrystalicznej,
- trwałość chemiczna i dobre własności mechaniczne.

W półprzewodnikach samoistnych czas życia nośników jest tym krótszy, im mniejsza jest szerokość przerwy energetycznej i im wyższa jest temperatura.

W półprzewodnikach bardzo czystych czas życia jest rzędu 10^{-3} s.

Krzem

- symbol chemiczny: Si (Silicium), pierwiastek półmetaliczny,
- liczba atomowa 14, masa atomowa 28,086,
- Si krystaliczny jest szary, twardy i kruchy,
- topi się w temperaturze 1420 °C,
- 27 % masy skorupy ziemskiej (drugie miejsce po tlenie),
- występuje w postaci związków, głównie glinokrzemianów, krzemianów i krzemionki SiO_2,
- spełnia w znacznym stopniu wymagania stawiane materiałom półprzewodnikowym.

<u>Otrzymywanie krzemu</u>

- redukcja SiO_2 węglem, aluminium lub magnezem,
- redukcja węglem wymaga dostarczenia dużej ilości ciepła,
- reakcja redukcji węglem:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$

- redukcja SiO_2 aluminium jest reakcją egzotermiczną:

$$3SiO_2 + 4Al \rightarrow 3Si + 2Al_2O_3$$

- uzyskuje się krzem o czystości zaledwie 98...99 %.

Oczyszczanie krzemu metalurgicznego

- wymaganie: nie więcej niż 1 atom zanieczyszczenia na 10^9...10^{11} atomów półprzewodnika podstawowego,

- wstępne oczyszczanie metodami fizycznymi i chemicznymi.

Oczyszczanie właściwe - technologia topienia strefowego:

- rozpuszczalność zanieczyszczeń w krzemie jest większa w stanie ciekłym niż w stanie stałym,

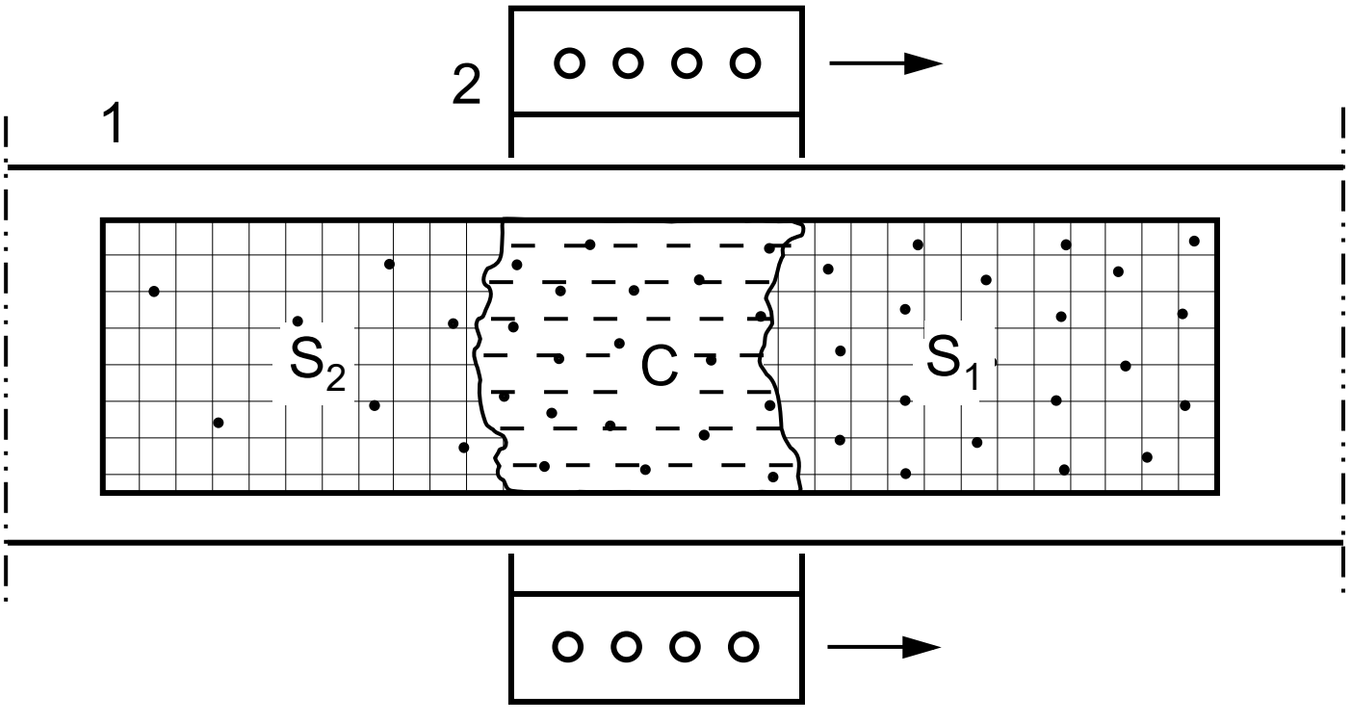
- stosuje się kierunkową krystalizację materiału półprzewodnikowego,

- zanieczyszczenia przemieszczane są w kierunku fazy ciekłej,

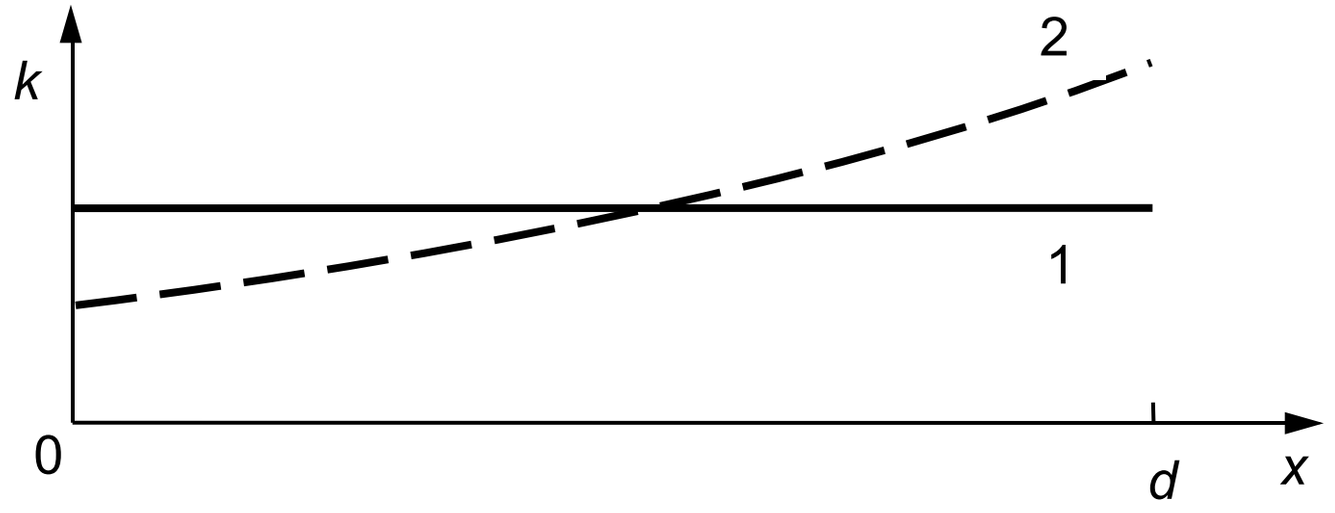
- gęstość zanieczyszczeń jest większa przed a mniejsza za granicą krystalizacji,

- zanieczyszczenia są przesuwane z jednego końca próbki materiału na drugi, zgodnie z kierunkiem krystalizacji,

- kilkakrotne powtórzenie procesu topienia strefowego powoduje przesuniecie większości zanieczyszczeń do końca próbki.



Oczyszczanie materiału półprzewodnikowego metodą topienia strefowego: 1 - rura kwarcowa, 2 - nagrzewnica indukcyjna; strefy materiału: S_1 - przed stopieniem, C - stopionego, S_2 - po krystalizacji kierunkowej; . - cząstka zanieczyszczenia



Rozkład stężenia zanieczyszczeń *k* wzdłuż wałka materiału półprzewodnika o długości *d*: 1 - przed topieniem, 2 - po pierwszym topieniu (krystalizacji kierunkowej)

Otrzymywanie monokryształów

Monokrystaliczny krzem

To dominujący materiał na małogabarytowe elementy i przyrządy półprzewodnikowe (diody, tranzystory, tyrystory, układy scalone).

Polikrystaliczne materiały elementarne i złożone

Ziarna krystaliczne o wymiarach od mikrometrów do milimetrów na elementy półprzewodnikowe:

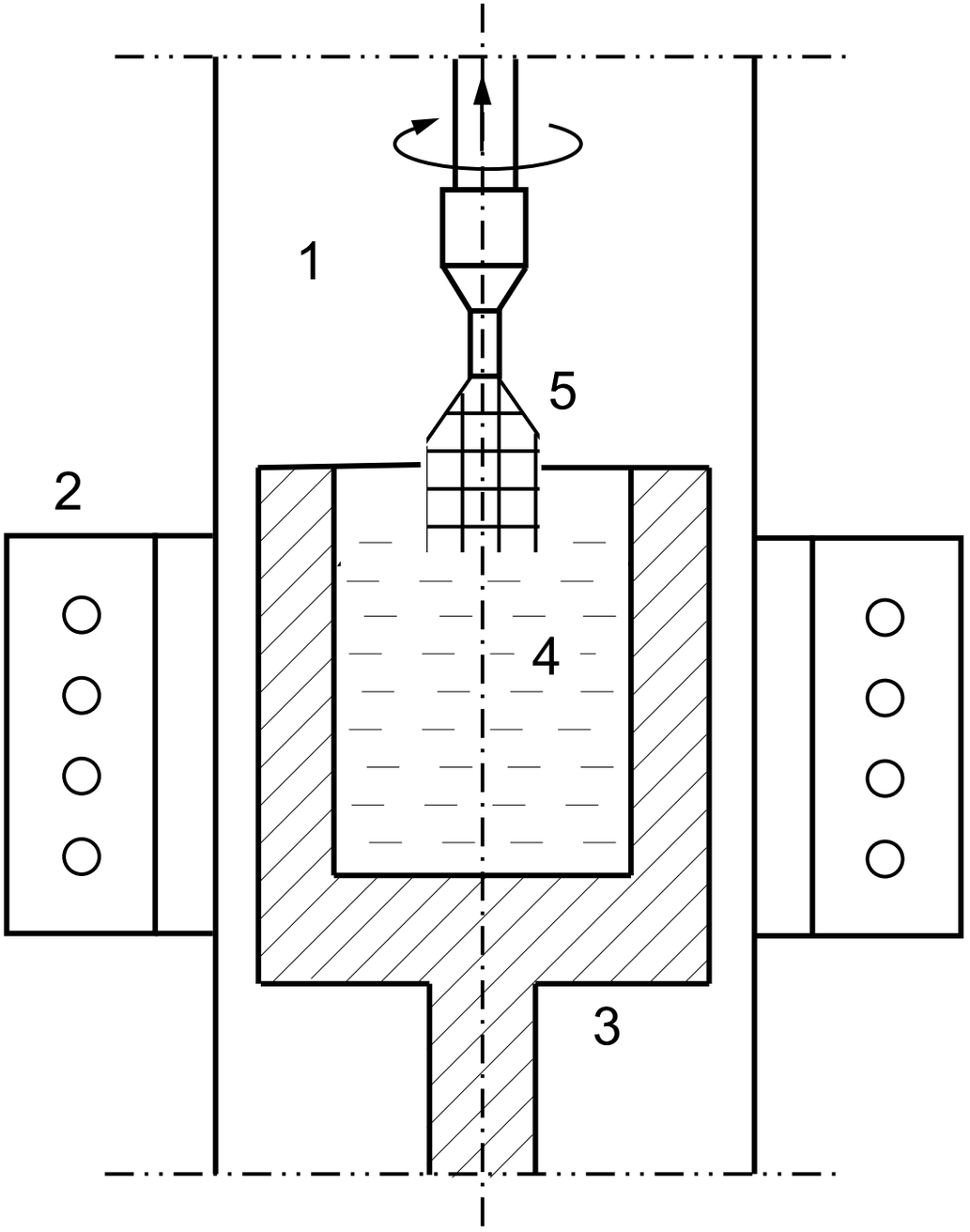
- o dużej objętości (ogniwa termoelektryczne, warystory, termistory),
- o dużej powierzchni (ogniwa fotoelektryczne, fotorezystory).

Monokrystalizacja

- proces wzrostu kryształu począwszy od jednego zarodka,
- monokryształ cechuje się ciągłością i zachowaniem jednej orientacji sieci krystalicznej w całej objętości,
- dopuszczalne są niewielkie ilości zanieczyszczeń oraz defektów punktowych i dyslokacji.

Wzrost kryształu półprzewodnika z jego stanu ciekłego

Metoda Czochralskiego



Gradient temperatury na granicy krystalizacji od 5 do 10 $K \cdot cm^{-1}$.

Prędkość wzrostu kryształu kilka lub kilkanaście centymetrów na godzinę.

Szkic fragmentu urządzenia do monokrystalizacji metodą Czochralskiego:

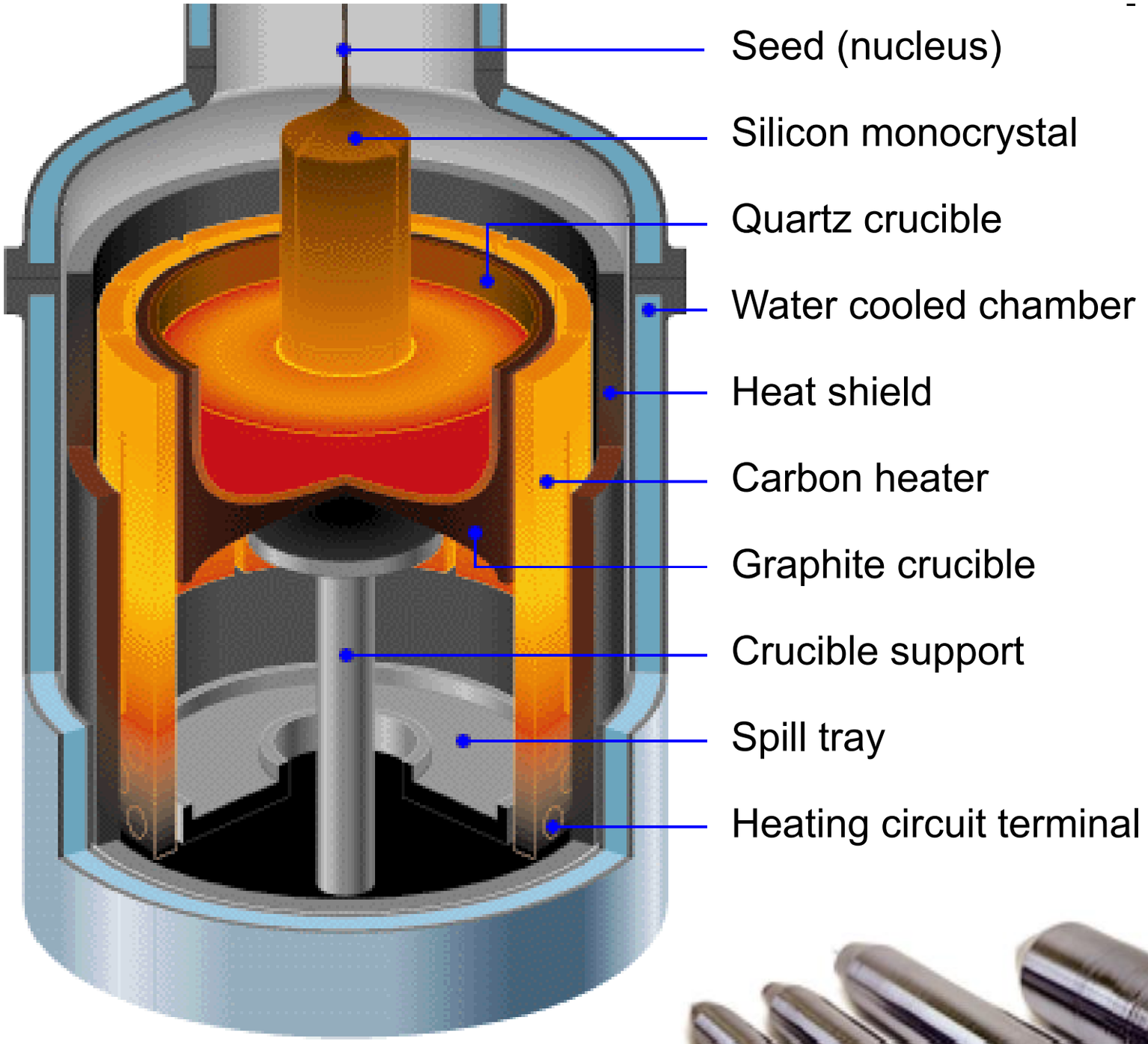
1 - komora próżniowa,

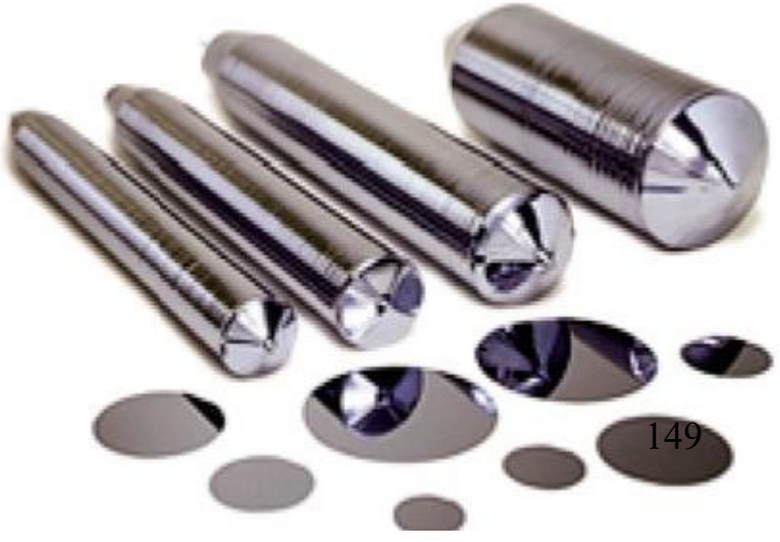
2 - nagrzewnica indukcyjna,

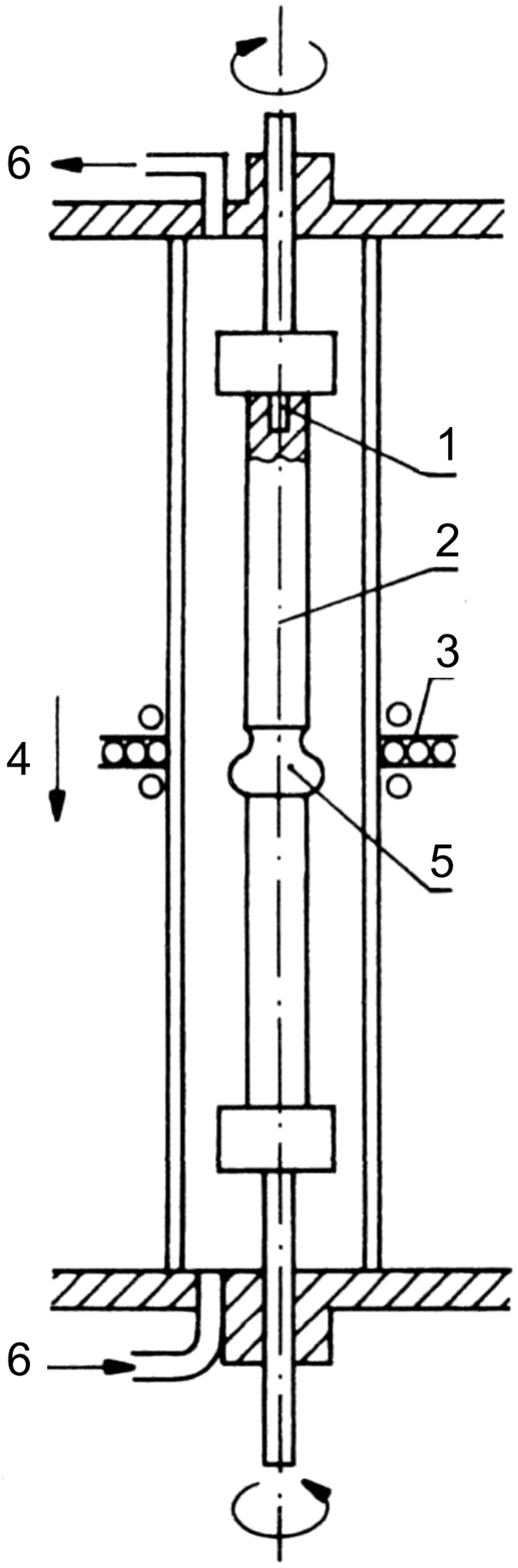
3 - tygiel z grafitu,

4 - półprzewodnik ciekły,

5 - narastający monokryształ.


Seed (nucleus)
Silicon monocrystal
Quartz crucible
Water cooled chamber
Heat shield
Carbon heater
Graphite crucible
Crucible support
Spill tray
Heating circuit terminal





Metoda beztyglowa

- wałek polikrystalicznego materiału jest umocowany na obu końcach,
- w górnym końcu wałka jest zarodek krystalizacji (1),
- wałek znajduje się w osłonie, przez którą przepływa gaz obojętny (6),
- na osłonie znajduje się nagrzewnica indukcyjna (3),
- topi się cienka warstwa materiału, zaczynając od zarodka i przesuwa stopniowo w dół (5),
- nad warstwą stopioną narasta monokryształ (2).

Szkic metody beztyglowej:

1 - zarodek,

2 - krzem monokrystaliczny,

3 - nagrzewnica indukcyjna,

4 - przesuw strefy grzania,

5 - faza ciekła krzemu,

6 - wlot i wylot gazu obojętnego.

Domieszkowanie

Najczęściej stosowane domieszki w półprzewodnikach Si:

- fosfor P - do otrzymywania warstw typu *n*,
- bor B - do otrzymywania warstw typu *p*.

Domieszkowanie całego materiału pierwszą domieszką

Dodawanie domieszki w stanie ciekłym (metoda, prosta, nieprecyzyjna i tania):

- dodaje się domieszkę do fazy ciekłej przed monokrystalizacją,
- nie zapewnia jednorodności rozmieszczenia atomów domieszki.

Metoda transmutacji (domieszkowanie całego wałka Si):

- napromieniowanie strumieniem neutronów w reaktorze jądrowym,
- przemiana jądrowa (transmutacja) atomów izotopu krzemu o liczbie masowej 30 w stabilny fosfor o liczbie masowej 31:

$$^{30}_{14}\mathrm{Si} + (n,\gamma) \rightarrow {}^{31}_{14}\mathrm{Si} - \beta^{-} \rightarrow {}^{31}_{15}\mathrm{P}$$

- zapewnia bardzo dużą jednorodność rozmieszczenia domieszki,
- metoda droga, ale coraz częściej stosowana.

Domieszkowanie cienkiej warstwy materiału drugą domieszką

Domieszkowanie przez dyfuzję z fazy gazowej lub ciekłej (metoda prosta, nieprecyzyjna i tania):

- stosowana w czasie seryjnej produkcji złącz *p-n* na elementy półprzewodnikowe o niewysokich wymaganiach,
- przeprowadza się w temperaturze około 1000 °C,
- atomy domieszki unoszone przez gaz transportujący docierają do powierzchni płytki krzemowej,
- niektóre atomy Si opuszczają węzły w sieci krystalicznej, ich miejsce zajmują atomy domieszki.

Metoda implantacji (skomplikowana, droga ale precyzyjna):

- bombardowanie powierzchni płytek strumieniem jonów domieszki,
- umożliwia kontrolowanie gęstości i głębokości domieszkowania przez dobór koncentracji i energii strumienia jonów.

Ta metoda jest stosowana do wytwarzania półprzewodników o wysokich wymaganiach.

Konduktywność półprzewodników

Gęstość prądu w półprzewodniku:

$$j = nev \qquad v = \frac{e}{m\eta}E$$

e - ładunek elektronu,

n - koncentracja nośników ładunku,

v - średnia prędkość nośników ładunku.

$$j = \frac{ne^2}{m\eta}E$$

m - masa elektronu,

η - średnia częstość zderzeń nośników ładunku,

E - natężenie pola elektrycznego.

$$v = \frac{e}{m\eta}E = uE \qquad u = \frac{v}{E}$$

u - ruchliwość nośników ładunku.

$$j = enuE \qquad enu = \gamma \qquad j = \gamma E$$

γ - konduktywność półprzewodnika dla jednego rodzaju nośników ładunku.

Gęstość prądu elektronowego:

$$j_n = en_n u_n E = \gamma_n E$$

n_n, u_n - koncentracja elektronów i ich ruchliwość,

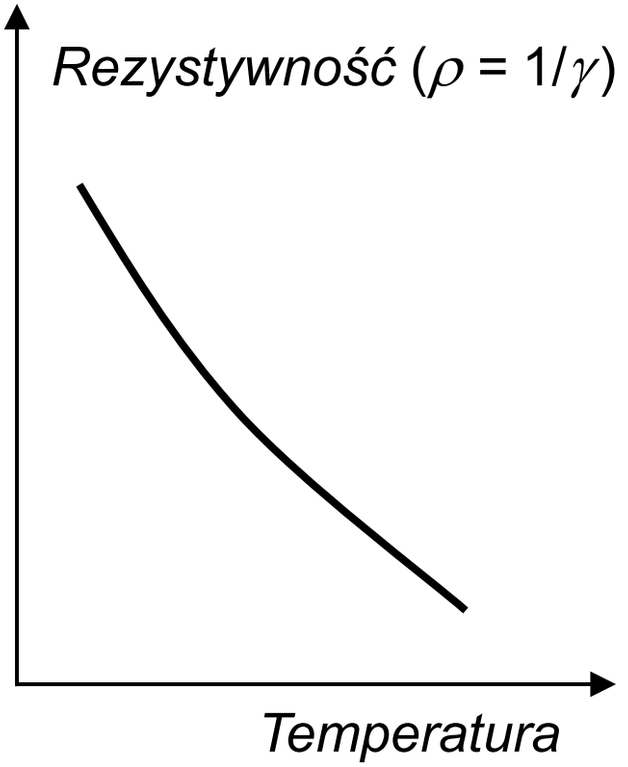
γ_n - konduktywność elektronowa.

Gęstość prądu dziurowego:

$$j_p = en_p u_p E = \gamma_p E$$

n_p, u_p - koncentracja dziur i ich ruchliwość,

γ_p - konduktywność dziur.



W półprzewodniku samoistnym:

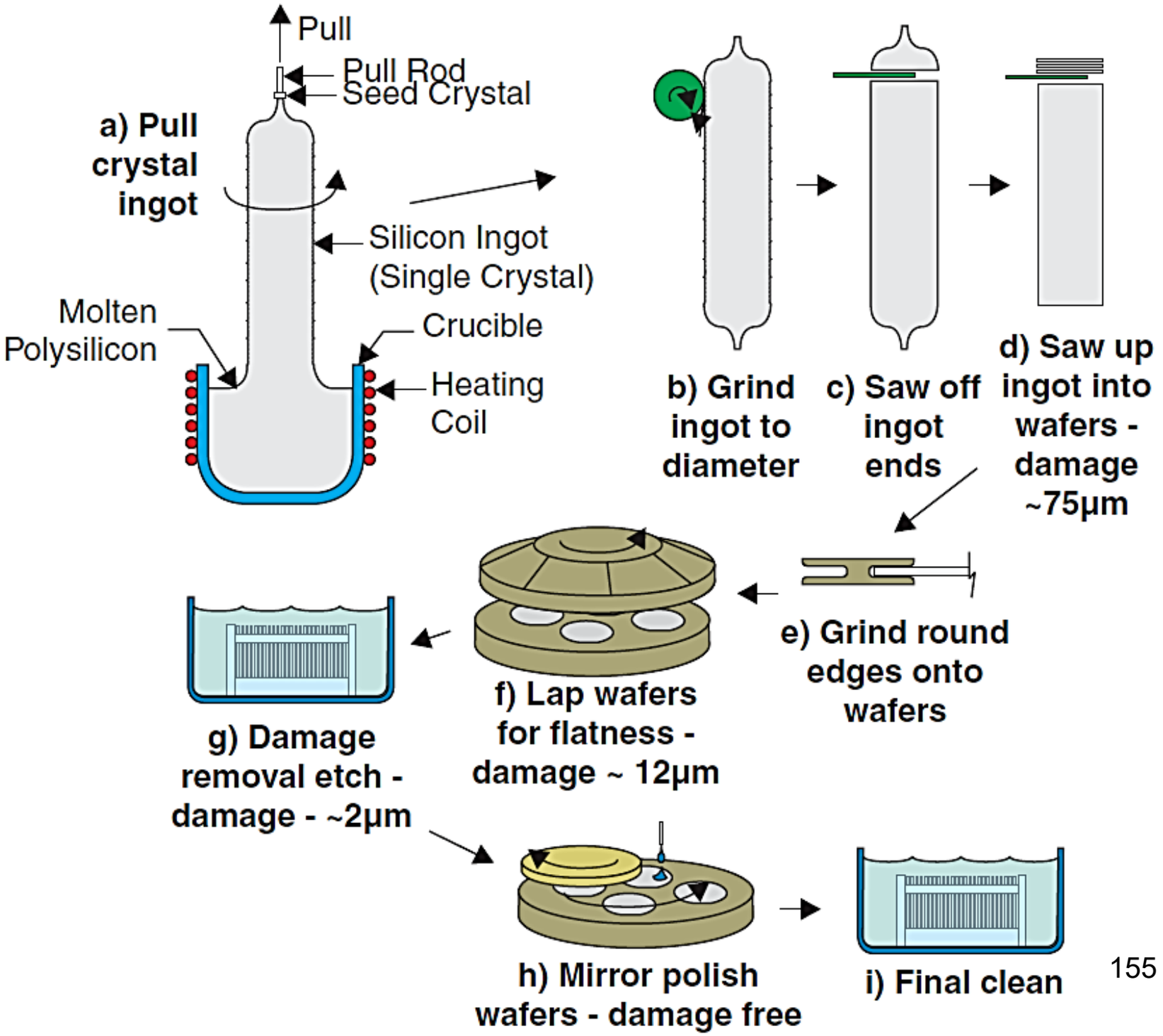
$$n_n = n_p = n$$

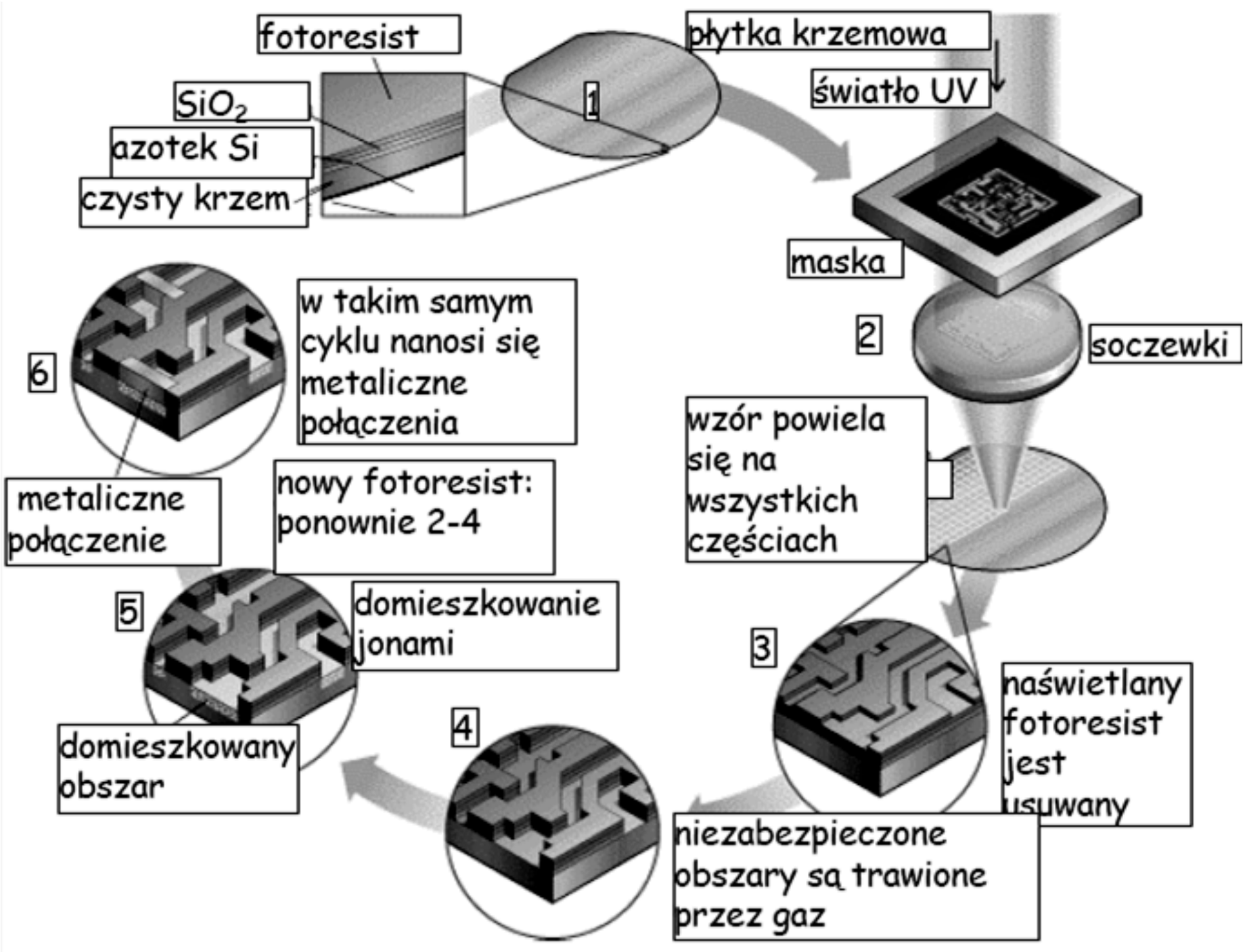
n - zależy silnie od temperatury.

Temperaturowy współczynnik rezystywności **TWR** materiałów półprzewodników samoistnych i domieszkowych **jest ujemny**.

Wytwarzanie elementów półprzewodnikowych i obwodów scalonych

Proces wytwarzania płytek krzemowych





Ilustracja wybranych etapów wytwarzania układów scalonych