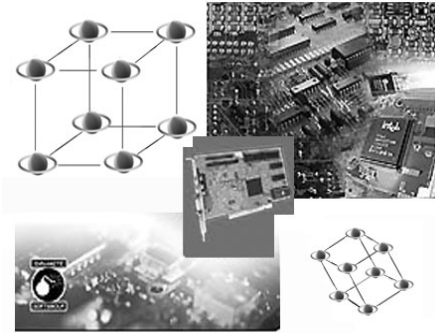


Розділ 2 НАПІВПРОВІДНИКИ



ТЕМА № 3

ГЕРМАНІЙ

- 3.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів
- 3.2. Одержання германію
- 3.3. Фізико-хімічні властивості
- 3.4. Електричні властивості
- 3.5. Очищення германію
- 3.6. Вирощування монокристалів
- 3.7. Застосування германію

3.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів

Напівпровідники являють собою дуже численний клас матеріалів. У нього входять сотні найрізноманітніших речовин – як елементів, так і хімічних сполук. Напівпровідниковими властивостями можуть володіти як неорганічні, так і органічні речовини, кристалічні й аморфні, тверді й рідкі, немагнітні й магнітні. Незважаючи на істотні розходження в будові й хімічному складі, матеріали цього класу ріднить одна чудова якість – здатність сильно змінювати свої електричні властивості при дії невеликих зовнішніх енергетичних впливів.

Одна з можливих схем класифікації напівпровідникових матеріалів наведена на рис. 2.1. Основу сучасної електроніки складають неорганічні кристалічні напівпровідники. Напівпровідникові властивості виявляють 12 хімічних елементів, що знаходяться в середній частині Періодичної системи. Значення ширини забороненої зони елементар-

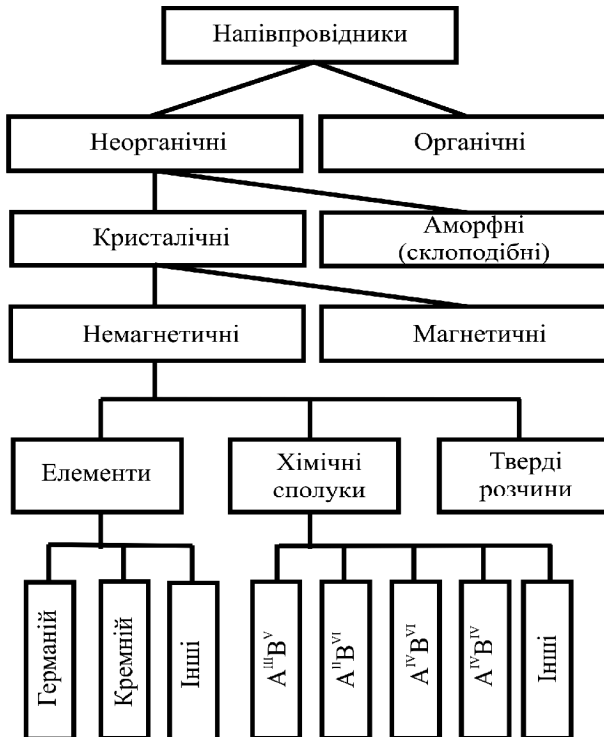


Рис. 2.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів за складом і властивостями

них напівпровідників зазначені в табл. 2.1. Вона зростає в кожному періоді при переході від елемента до елемента зліва праворуч, але зменшується в кожній групі при русі зверху вниз. З табл. 2.1 видно, що напівпровідниковими властивостями володіють деякі модифікації олова й вуглецю. Останній існує у двох алотропних формах – алмаз і графіт. Графіт за своїми електричними властивостями близький до провідників ($\Delta E < 0,1$ eV), а чисті алмази є діелектриками. Однак штучні алмази за рахунок введених домішок набувають властивості напівпровідників.

Олово в нормальних умовах є гарним провідником, але при температурі нижче $13,2^\circ\text{C}$ воно переходить в α -модифікацію (сіре олово). Процес твердофазного перетворення протікає дуже повільно, що утруднює одержання кристалів, які представляють практичний інтерес.

За сукупністю електрофізичних властивостей, відпрацьованості технологічних процесів, кількості й номенклатури приладів, що випускаються кремній і германій займають провідне місце серед напівпровідникових матеріалів.

Таблиця 2.1

Ширина забороненої зони (в eV) елементарних напівпровідників (при 300 K)

Елемент	ΔE	Елемент	ΔE
Бор	1,1	Миш'як	1,2
Вуглець (алмаз)	5,6	Сурма	0,12
Кремній	1,12	Сірка	2,5
Германій	0,665	Селен	1,8
Олово (α -Sn)	0,8	Телур	0,36
Фосфор	1,5	Йод	1,25

Дуже велика група напівпровідникових неорганічних сполук, які можуть складатися з двох, трьох й більшого числа елементів. Як приклади таких сполук можна привести InSb , Bi_2Te_3 , ZnSiAs_2 , CuAlS_2 , CuGe_2P_3 . Кристалічна структура багатьох сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, як це має місце в ґратці алмазу. Такі напівпровідникові сполуки одержали назву алмазоподібних напівпровідників. Серед них найбільший науковий і практичний інтерес представляють бінарні сполуки типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ і $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, які в даний час є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки.

Більшість алмазоподібних напівпровідників із подібними властивостями утворюють між собою ізовалентні тверді розчини.

У твердих розчинах шляхом зміни складу можна плавно і у достатньо широких межах керувати найважливішими властивостями напі-

впровідників, зокрема, шириною забороненої зони й рухливістю носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє домогтися кращого узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронної апаратури.

Для виготовлення напівпровідникових приладів використовують як монокристали, так і полікристалічні матеріали. Монокристали являють собою більш прості системи із більш довершеною будовою, ніж полікристалічні матеріали. Вони найбільш глибоко вивчені, фізичні явища в них краще піддаються розрахункам, і вони забезпечують велику надійність і ідентичність параметрів напівпровідникових приладів.

Властивості аморфних, органічних і магнітних напівпровідників вивчені поки що недостатньо, хоча практична значимість речовин безперервно зростає. У механізмі електропровідності аморфних неорганічних і кристалічних органічних напівпровідників виявлений ряд загальних особливостей. Інтерес до органічних напівпровідників проявляється тому, що в деяких із них напівпровідникові властивості поєднуються з еластичністю, що дозволяє виготовляти елементи у вигляді гнучких стрічок і волокон.

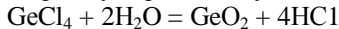
3.2. Одержання германію

Існування й основні властивості германію передбачив у 1870 р. Д.І. Менделєєв, назвавши його екасиліциєм. У 1886 р. німецький хімік К. Вінклер знайшов у мінеральній сировині новий елемент, який назвав германієм. Германій виявився тотожним екасиліцію. Відкриття германію стало торжеством Періодичного закону.

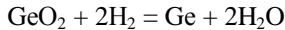
Германій відноситься до числа сильно розсіяних елементів, тобто часто зустрічається в природі, але є присутнім у різних мінералах у дуже невеликих кількостях. Його вміст в земній корі складає близько $7 \cdot 10^{-4}\%$, що приблизно дорівнює природним запасам таких поширених металів, як олово й свинець, та істотно перевищує кількість срібла, кадмію, ртуті, сурми й ряду інших елементів. Проте, одержання германію в елементарному вигляді викликає великі труднощі. Мінерали з великою концентрацією германію зустрічаються дуже рідко й не можуть служити сировиною для виробництва напівпровідників. В даний час основними джерелами промислового одержання германію є побічні продукти цинкового виробництва, коксування вугілля, а також германієві концентрати, що одержуються із мідносвинцевоцинкових руд.

У результаті хімічної переробки вихідної сировини утворюється тетрахлорид германію, який являє собою рідину з невисокою (83°C) температурою кипіння. Рідину піддають глибокому очищенню, вико-

ристовуючи методи екстракції й ректифікації, після чого очищений тетрахлорид шляхом гідролізу переводять у двооксид:



Елементарний германій одержують відновленням двооксиду:



Процес водневого відновлення проводять в електричних печах при температурі 650–700°C з використанням графіту в якості тигельного матеріалу. Заклучна стадія процесу суміщається з плавленням порошку германію, що утворився, і направленою кристалізацією розплаву. Виготовлені таким способом полікристалічні злитки надалі піддають зонній плавці для одержання германію особливої чистоти або використовують у якості вихідного матеріалу при вирощуванні легованих монокристалів методом витягування з розплаву.

3.3. Фізико-хімічні властивості

Чистий германій має металевий блиск, характеризується відносно високими твердістю й крихкістю. Подібно до кремнію він кристалізується в структурі алмазу, елементарна комірка якого містить вісім атомів. Кристалічну ґратку типу ґратки алмазу можна розглядати як накладення двох кубічних гранецентрованих ґраток, зміщених одна щодо іншої у напрямку об'ємної діагоналі на чверть її довжини. Кожен атом ґратки знаходиться в оточенні чотирьох найближчих сусідів, розташованих у вершинах правильного тетраедра.

Кристалічний германій хімічно стійкий на повітрі при кімнатній температурі. При нагріванні на повітрі до температур вище 650°C він окиснюється з утворенням двооксиду GeO_2 . У більшості випадків двооксид германію, що утворюється, являє собою суміш аморфної й гексагональної модифікацій, що мають помітну розчинність у воді. Через нестабільність властивостей власний оксид на поверхні германію, на відміну від власного оксиду кремнію, не може служити надійним захистом матеріалу при проведенні процесів планарної технології (фотолітографії і локальної дифузії).

При кімнатній температурі германій не розчиняється у воді, соляною і розведеною сірчаною кислотами. Активними розчинниками германію в нормальних умовах є суміш азотної і плавикової кислот, розчин перекису водню і травники, що містять у своєму складі реагенти, що окиснюють. При нагріванні германій інтенсивно взаємодіє з галогенами, сіркою і сірчистими сполуками.

Германій володіє відносно невисокою температурою плавлення (936°C) і мізерно малим тиском насиченої пари при цій температурі. Відзначена обставина істотно спрощує техніку кристалізаційного

очищення й вирощування монокристалів. Навіть у розплавленому стані германій практично не взаємодіє з графітом і кварцовим склом, що дозволяє використовувати їх як тиглі й човники при обробці та проведенні металургійних процесів. Рідкий германій має здатність інтенсивно поглинати водень, гранична розчинність якого у твердій фазі не перевищує, однак, $4 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$, причому водень є електрично нейтральною домішкою.

Основні фізичні властивості германію наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Основні властивості германію, кремнію гексагональної модифікації

Властивості	Германій	Кремній	Селен
Період ґратки $\times 10$, нм	5,66	5,42	4,36
Густина при 20°C , $\text{Мг}/\text{м}^3$	5,3	2,3	4,8
Температурний коефіцієнт лінійного розширення ($0-100^\circ\text{C}$), K^{-1}	$6 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Питома теплопровідність $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	55	80	3
Питома теплоємність ($0-100^\circ\text{C}$), $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	333	710	330
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	936	1414	220
Теплота плавлення, $\text{Дж}/\text{кг}$	$4,1 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^4$
Коефіцієнт поверхневого натягу при температурі плавлення, $\text{Н}/\text{м}$	0,6	0,72	0,1
Власний питомий опір при температурі 20°C , $\text{Ом} \cdot \text{м}$	0,47	$2 \cdot 10^3$	–
Власна концентрація носіїв заряду (300 K), м^{-3}	$2,5 \cdot 10^{19}$	10^{16}	–
Ширина забороненої зони, eV :			
при 0 K	0,746	1,165	2,5
при 300 K	0,665	1,12	2,0
Рухливість електронів при 300 K , $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	0,39	0,14	–
Рухливість дірок при 300 K , $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	0,19	0,05	$0,2 \cdot 10^{-4}$
Робота виходу електронів, eV	4,8	4,3	2,85
Перший йонізаційний потенціал, В	8,1	8,14	9,75
Діелектрична проникність	16	12,5	6,3

3.4. Електричні властивості

Ширина забороненої зони германію при температурі вище 200°C змінюється за лінійним законом

$$\Delta E = 0,782 - 3,9 \cdot 10^{-4} T (\text{eV}).$$

Екстрапольоване значення 0,782 eВ не слід ототожнювати із шириною забороненої зони при абсолютному нулі, оскільки при низьких температурах порушується лінійність залежності $\Delta E(T)$. У нормальних умовах чистий германій прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі більшою за 1,8 мкм.

При кімнатній температурі рухливість електронів приблизно в два рази перевищує рухливість дірок. Однак при зміні температури це співвідношення не залишається незмінним.

Для виготовлення напівпровідникових приладів застосовують германій з визначеними добавками електрично активних домішок. Процес уведення домішок в основний матеріал називають легуванням. В якості донорів і акцепторів найбільш часто використовують відповідно елементи V і III груп Періодичної системи. Ці домішки створюють мілкі рівні в забороненій зоні з енергією йонізації порядку 0,01 eВ. Більш складною поведінкою характеризуються домішки елементів I, II, VI, VII і VIII груп. При введенні в ґратку германію атоми більшості з цих елементів виявляють властивості багато зарядових центрів, тобто створюють декілька досить глибоких рівнів у забороненій зоні, що обумовлено сильними розходженнями у валентностях атомів домішки й основи.

Усі перераховані елементи утворюють з германієм тверді розчини з дуже обмеженою розчинністю (частки атомного відсотка).

На рис. 2.2 показані температурні залежності розчинності ряду домішок у германії.



Як видно, усі криві мають однотипний характер з максимумом розчинності в області температур 800–875°C. При цьому розчинність

домішок елементів, що утворюють глибокі рівні, істотно менша розчинності простих (тобто однозарядних) донорів і акцепторів.

Вплив домішок, що створюють глибокі рівні, відносно мало позначається на електричній провідності германію. Разом з тим, незважаючи на низьку розчинність, вони можуть відігравати важливу роль у процесах рекомбінації і фотопровідності.

Мілкі донори й акцептори при температурі вище 90°C цілком іонізовані, тому в нормальних умовах концентрація носіїв заряду в германію визначається концентрацією домішки.

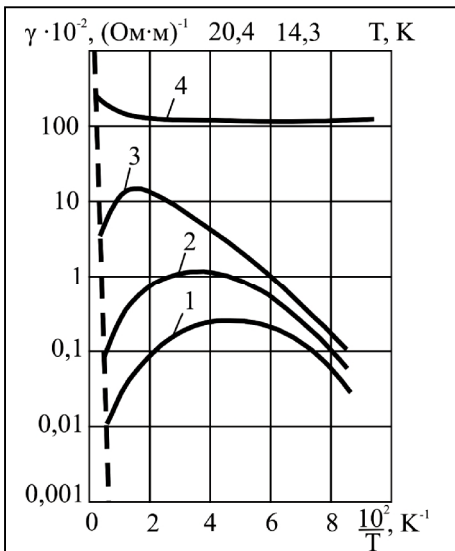


Рис. 2.3 Залежності питомої провідності германію n -типу від температури. Штриховою лінією показана власна провідність. Концентрація домішки миш'яку:

- 1 – $8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$; 2 – $8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$;
3 – $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$; 4 – $8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$

На рис. 2.3 наведені залежності питомої провідності германію n -типу від температури при різному вмісті домішки миш'яку. На рисунку видні області температур, в яких виявляються власна і домішкова електропровідності германію. При великому вмісті домішок (крива 4) виходить вироджений напівпровідник.

У слаболегованому германії у досить широкому діапазоні температур спостерігається позитивний температурний коефіцієнт питомого опору, тобто зменшення провідності при нагріванні, що обумовлено зниженням рухливості носіїв заряду за рахунок їхнього розсіювання, що підсилюється на теплових коливаннях вузлів ґратки.

Температура, при якій починає виявлятися власна електропровідність, залежить від концентрації легуючої домішки. Так, при вмісті мілких донорів $8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ власна електропровідність виникає при 50°C , а якщо концентрація донорів складає $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, то для появи власної електропровідності германій необхідно нагріти вище 200°C .

Щоб електропровідність германію була власною при кімнатній температурі, його варто очистити до вмісту домішок не більше 10^{19} м^{-3} ,

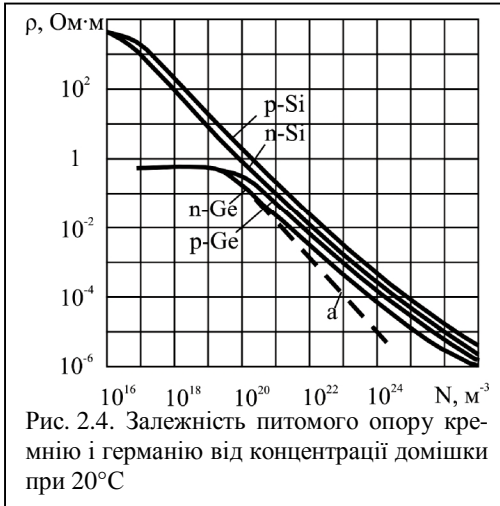


Рис. 2.4. Залежність питомого опору кремнію і германію від концентрації домішки при 20°C

товується при розрахунках кількості легуючої домішки, необхідної для вирощування монокристалів германію з необхідним питомим опором. Через те, що при кімнатній температурі мілкі донори й акцептори цілком йонізовані, для питомого опору в області домішкової електропровідності справедливий вираз $\rho = 1/(eN_d\mu)$, де N_d – концентрація домішкових атомів (донорів чи акцепторів).

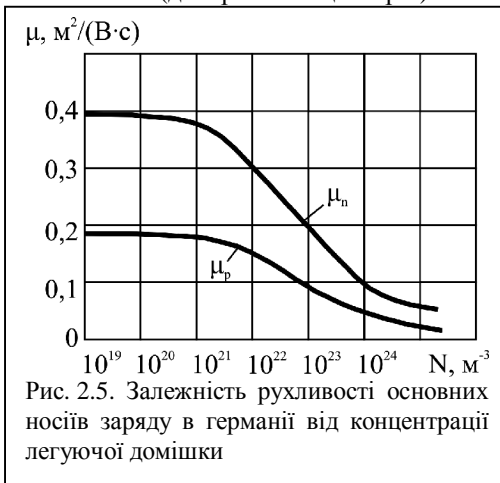
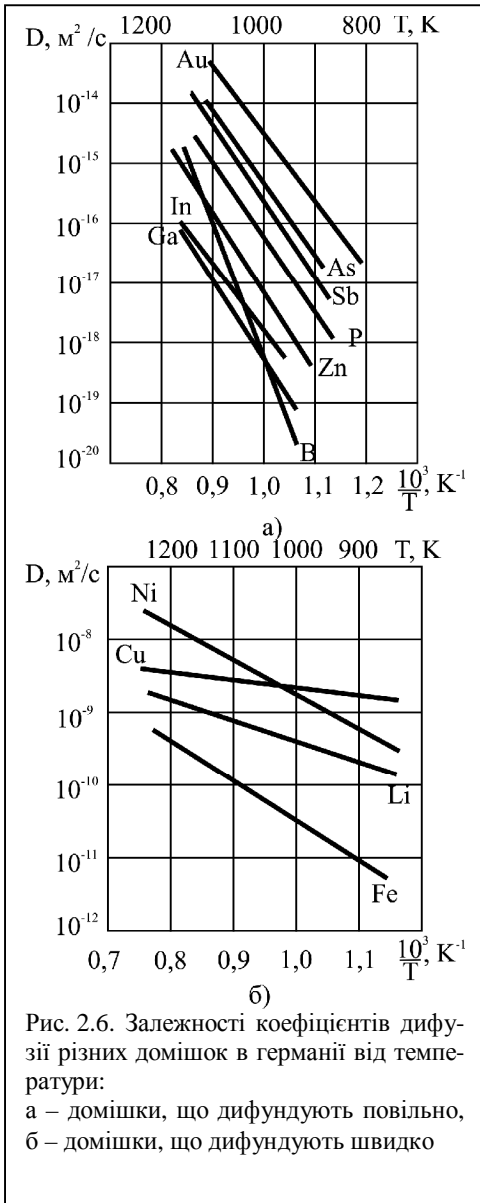


Рис. 2.5. Залежність рухливості основних носіїв заряду в германії від концентрації легуючої домішки

тобто на один мільярд атомів германію повинно бути не більш одного атома домішки, якщо вважати, що в 1 м^3 твердого тіла знаходиться близько 10^{28} атомів.

Практичний інтерес представляє залежність питомого опору германію від концентрації домішкових атомів (донорів чи акцепторів). Ця залежність, встановлена експериментальним шляхом, показана на рис. 2.4. Вона використо-

При невисокій концентрації домішки (менше 10^{21} м^{-3}), коли її вплив ще не позначається на зміні рухливості носіїв заряду, залежність $\lg \rho = -\lg(e\mu) - \lg N_d$ носить лінійний характер. Лінійність порушується в області більш сильного легування, що є наслідком зменшення рухливості носіїв заряду при збільшенні вмісту домішок у напівпровіднику. Концентраційна залеж-



ність рухливості електронів і дірок у германію наведена на рис. 2.5. Якщо концентрація домішкових атомів перевищує 10^{22} м^{-3} , то розсіювання на йонізованих домішках починає відігравати істотну роль навіть при кімнатній температурі. При однаковому ступені легування рухливість дірок у матеріалі р-типу завжди менша рухливості електронів у матеріалі n-типу. Тому залежність питомого опору від концентрації легуючих домішок для германію р-типу йде вище, ніж аналогічна залежність для германію n-типу. При концентраціях домішок менше 10^{19} м^{-3} питомий опір германію визначається власною електропровідністю.

У технології виготовлення мікроелектронних структур дуже розповсюдженим процесом є дифузія електрично активних домішок у напівпровідник. Прискорена дифузія деяких домішок може призводити до необоротних змін характеристик напівпровідникових приладів у процесі їхньої експлуатації. Дифузійні процеси в германію вивчені досить докладно. Відомості про швидкість дифузії різних домішок у германії систематизовані на рис. 2.6. Звертає на себе увагу розходження в

германії систематизовані на рис. 2.6. Звертає на себе увагу розходження в

значеннях коефіцієнтів дифузії елементів III–V груп і елементів I і VIII груп. Останні мають коефіцієнти дифузії на 5–6 порядків вище.

Між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у германію існує певний взаємозв'язок: чим більше розчинність (чим ширша область існування твердого розчину напівпровідник-домішка), тим менший коефіцієнт дифузії, і навпаки (порівн. рис. 2.2 і 2.6). Фізична суть такої кореляції впливає з кінетики теплового руху дефектів у кристалах. Чим менш стійкий стан, тим вища швидкість дифузії. У випадку високої розчинності домішкові атоми проникають у кристалічну ґратку в основному по вакансіях. Якщо ж атоми елемента, що розчиняється, не можуть заміщати вузли ґратки чи не можуть втриматися там внаслідок слабого хімічного зв'язку, то дифузія йде по міжвузлях. Цей механізм характеризується великою швидкістю дифузії. У той же час у міжвузловому просторі може розміститися невелике число атомів, що обумовлює малу розчинність.

Оскільки у германію корисні домішки III і V груп, що спеціально вводяться у напівпровідник для надання йому необхідних властивостей, дифундують дуже повільно, а деякі небажані домішки (особливо мідь) дифундують швидко, треба вживати заходів, що виключають проникнення шкідливих домішок.

Термообробка германію може призводити до істотної зміни його електричних властивостей. Так, якщо зразок n-типу нагріти до температури вище 550°C, витримати деякий час, а потім швидко остудити (загартувати), то можна спостерігати зміну типу електропровідності напівпровідника. Аналогічна термообробка германію р-типу призводить до зниження питомого опору без зміни типу електропровідності. Відпал загартованих зразків при температурі 500–550°C відновлює не тільки тип електропровідності, але і первісне значення питомого опору. Зміну властивостей при загартуванні зразків зв'язують з утворенням у них так званих термоакцепторів, обумовлених дефектами структури.

Плавлення германію супроводжується різкою зміною його електричних властивостей. У розплавленому стані германій має питомий опір ($\rho_p = 6,5 \cdot 10^{-7}$ Ом·м), близький до питомого опору рідких металів, наприклад, ртуті. Завдяки цьому полегшується індукційний розігрів германію струмами високої частоти при проведенні процесів металургійного очищення і вирощування монокристалів.

3.5. Очищення германію

Відтворюваність характеристик напівпровідникових приладів багато в чому залежить від структурної досконалості вихідних криста-

лів і вмісту в них сторонніх домішок. Матеріали, що пройшли хімічне очищення, далеко не завжди задовольняють вимогам напівпровідникового приладобудування. Для одержання кристалів із мінімальною кількістю залишкових домішок використовують різні методи кристалізаційного очищення. Серед них найбільш ефективним є метод зонної плавки.

Кристалізаційне очищення ґрунтується на явищі сегрегації домішок, тобто їх неоднаковій розчинності в рідкій і твердій фазах, що знаходяться в рівновазі. Відношення концентрацій домішки в контактуючих твердій і рідкій фазах називають коефіцієнтом розподілу: $k_0 = N_{m0}/N_p$.

Чисельне значення k_0 визначається діаграмою стану напівпровідник-домішка. При цьому, якщо введення домішкової компоненти знижує температуру плавлення чистої речовини, то коефіцієнт розподілу домішки менше одиниці. На практиці подібний випадок найбільш розповсюджений. Зокрема, у германію і кремнію переважна більшість домішок мають коефіцієнти розподілу набагато менше одиниці. Тому в процесі напрямленої кристалізації вони ефективно відтісняються міжфазною границею в об'єм розплаву.

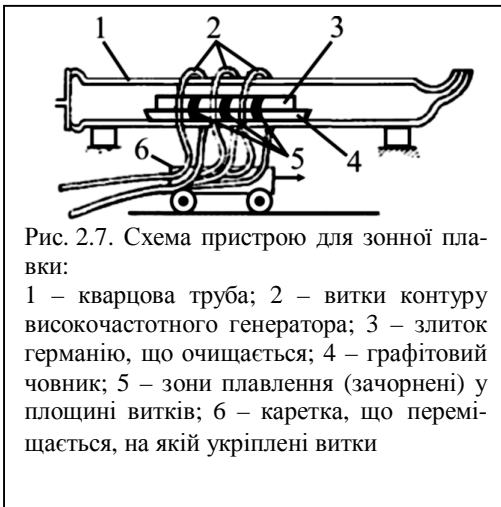


Рис. 2.7. Схема пристрою для зонної плавки:

1 – кварцова труба; 2 – витки контуру високочастотного генератора; 3 – злиток германію, що очищається; 4 – графітовий човник; 5 – зони плавлення (зачорнені) у площині витків; 6 – каретка, що переміщується, на якій укріплені витки

Процес зонного очищення германію проводиться в атмосфері водню, інертних газів або суміші водню й інертних газів. Злиток, що піддається очищенню 3, звичайно, поміщають у графітовий човник 4, який укладений у кварцову трубу 1, по якій неперервно проходить захисний газ (рис. 2.7). За допомогою індуктора 2, що живиться від високочастотного генератора, одержують вузьку розплавлену зону 5 шириною 40–50 мм, яку за допомогою рухливої каретки 6 повільно переміщують уздовж зразка (зі швидкістю 50–100 мкм/с). Довжина злитка доходить до 1000 мм і більше. Необхідний ступінь чистоти досягається після 5–8 послідовних проходів розплавленої зони в одному напрямку.

риною 40–50 мм, яку за допомогою рухливої каретки 6 повільно переміщують уздовж зразка (зі швидкістю 50–100 мкм/с). Довжина злитка доходить до 1000 мм і більше. Необхідний ступінь чистоти досягається після 5–8 послідовних проходів розплавленої зони в одному напрямку.

При більшому числі проходів поліпшення очищення не спостерігається, тому що ефект відтискування домішок перекривається надходженням їх у розплав з човника і навколишньої атмосфери в кількостях, що зростають пропорційно часу контакту. Для прискорення процесу очищення по довжині злитка створюють не одну, а відразу кілька розплавлених зон. У цьому випадку один прохід нагрівача еквівалентний відразу декільком циклам очищення.

Розплавлена зона може бути отримана також при нагріванні злитка за допомогою електронного бомбардування, підведенням теплоти від нагрівальних елементів і ін.

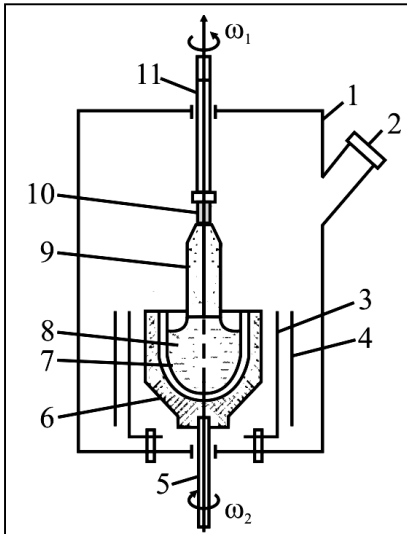


Рис. 2.8. Схема установки для витягування монокристалів з розплаву:

1 – робоча камера; 2 – оглядове вікно; 3 – нагрівач електроопору або високочастотний індуктор; 4 – теплові екрани; 5 – штук для обертання тигля; 6 – графітовий тигель; 7 – кварцовий вкладиш; 8 – розплав; 9 – монокристал; 10 – запал; 11 – штук для кріплення затравки

У ході зонної плавки всієї домішки, що мають коефіцієнт розподілу менше одиниці, переважно захоплюються рідкою зоною і разом з нею переносяться у хвостову частину злитка, що обрізається після закінчення процесу очищення. Контроль якості злитків після зонної плавки здійснюється вимірюванням питомого опору матеріалу (рис. 2.4).

3.6. Вирощування монокристалів

Найбільш досконалі монокристали германію вирощують методом витягування з розплаву. Для цього використовують германій, ретельно очищений від домішок. Схема установки для вирощування кристалів показана на рис. 2.8. Робочим об'ємом служить герметична сталевая камера, що охолоджується водою, усередині якої створюється вакуум порядку 10^{-4} Па чи захисне газове середовище (із водню чи аргону високої чистоти). Нагрівання тигля найчастіше здійснюється графітовим нагрівачем, що має форму кошика. Система гра-

фітових екранів забезпечує заданий розподіл температури в зоні кристалізації. При поступовому опусканні штока в розплав повільно вводиться монокристалічна затравка, що може бути орієнтована в бажаному кристалографічному напрямку. Затравка витримується в розплаві, поки не оплавиться з поверхні. Коли це досягнуто, затравку, обертаючи, починають повільно піднімати. За затравкою тягнеться рідкий стовпчик розплаву, утримуваний поверхневим натягом. Потрапляючи в область низьких температур над поверхнею тигля, розплав твердне, утворюючи одне ціле із затравкою.

Швидкість витягування може змінюватися в межах 10^{-5} – 10^{-4} м/с. Діаметр злитка, що витягується, можна за бажанням змінювати, трохи знижуючи (для збільшення діаметра) чи підвищуючи (для зменшення діаметра) температуру розплаву.

Щоб одержати монокристали сталого діаметра по всій довжині, температура розплаву повинна підтримуватися сталою з точністю до десятих часток градуса. Цим способом одержують монокристали германію діаметром до 100 мм, а іноді і більше.

Процес витягування монокристалів супроводжується їхнім одночасним легуванням. Легуючі домішки у строго контрольованих кількостях вводяться безпосередньо у розплав. Для одержання германію *n*-типу в якості донорної домішки, звичайно, використовують сурму, а для вирощування кристалів германію *p*-типу в розплав вводять галій. З врахуванням цього промислові монокристали електронного й діркового германію маркуються відповідно як ГЕС і ГДГ із числовим індексом, що характеризує значення питомого опору, що виражається в Ом·см. Вибір зазначених легуючих домішок визначається лише технологічними зручностями їх введення.

3.7. Застосування германію

На основі германію випускається широка номенклатура приладів усілякого призначення і, у першу чергу, діодів і транзисторів. Особливо широке поширення одержали випрямні площинні діоди і сплавні біполярні транзистори.

Випрямні площинні діоди розраховані на прямі струми від 0,3 до 1000 А при спаданні напруги не більше 0,5 В. Недоліком германієвих діодів є невисокі допустимі зворотні напруги. Германієві транзистори можуть бути низькочастотними і високочастотними, потужними і малопотужними. Нанесення плівкової ізоляції з SiO_2 дозволяє виготовляти германієві транзистори за планарною технологією.

Германій використовується також для створення тунельних діодів, варикапів, точкових високочастотних імпульсних і НВЧ-діодів. В

імпульсних діодах для досягнення високої швидкості переключення потрібен матеріал із малим часом життя нерівноважних носіїв заряду. Цій вимозі задовольняє германій, легованийий золотом. Домішки золота створюють у германії ефективні центри рекомбінації.

Завдяки відносно високій рухливості носіїв заряду германій застосовують для виготовлення датчиків Холла й інших магніточутливих приладів.

Оптичні властивості германію дозволяють використовувати його для виготовлення фототранзисторів і фотодіодів, оптичних лінз із великою світлосилою (для інфрачервоних променів), оптичних фільтрів, модуляторів світла і коротких радіохвиль, а також лічильників ядерних часток. Робочий діапазон температур германієвих приладів від -60 до $+70^{\circ}\text{C}$. Невисока верхня межа робочої температури є істотним недоліком германію.

Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металлургия. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
6. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
7. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
8. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
9. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

Питання для самоперевірки

1. Назвіть хімічні елементи, що володіють властивостями напівпровідників. Які з них мають найбільше значення для електронної техніки?
2. Що служить сировиною при одержанні германію? Назвіть основні технологічні операції при одержанні германію напівпровідникової чистоти.
3. Яким чином проходить кристалізаційна очистка германію? Який метод одержав найбільше поширення для вирощування масивних монокристалів германію?
4. Як змінюється ширина забороненої зони германію при зниженні температури?
5. Які домішкові елементи створюють у германію мілкі акцепторні і донорні рівні?
6. При якому допустимому вмісті домішок германій буде мати власний опір при кімнатній температурі?
7. Як і чому змінюється рухливість носіїв заряду в германію при збільшенні концентрації легуючих домішок?
8. Який взаємозв'язок існує між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у германію?
9. Якими перевагами володіють епітаксійні методи осадження напівпровідникових шарів?