JERZY KLAMKA
Zakł. Elektroniki IPPT PAN

621.314.7.002

TECHNOLOGIA ZŁĄCZ *p-n*

W artykule omówiono metody wykonywania złącz *p-n* zaczerpnięte z literatury oraz podano technologię wykonywania złącz metodą stopowo-dyfuzyjną na podstawie własnych doświadczeń autora.

1. WSTĘP

Germanowe diody mocy mają obecnie szerokie zastosowanie i znajdują się w stanie ciągłego rozwoju. Zjawisko prostowania powstaje na granicy dwu półprzewodników o różnym typie przewodnictwa w tzw. złączu *p-n*.

Poniżej podane będą fizyczne właściwości złącz *p-n* oraz metody ich wykonywania. Konstrukcja diod warstwowych, ich właściwości oraz zagadnienie chłodzenia będą przedmiotem osobnej pracy.

Należy dodać, że wszelkie doświadczenia mające na celu opanowanie technologii wykonywania germanowych diod mocy opierały się w znacznym stopniu na germanie otrzymanym w Polsce, który w Zakładzie Elektroniki PAN został oczyszczony strefowo oraz z którego wykonano monokryształy.

2. CHARAKTERYSTYKA STATYCZNA ZŁĄCZ *p-n*

Równanie charakterystyki statycznej złącza *p-n* wyraża się wzorami:

$$I = (-I_D) + (+I_D) = I_{nas}\left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1\right] \tag{1}$$

$$I_{nas} = (-I_G) + (+I_G)\exp\left[\frac{D_p n_n}{L_p} + \frac{D_n n_p}{L_n}\right] \tag{2}$$

$$L^2 = \tau D \tag{3}$$

w których: $-I_D$, $+I_D$ — prądy dyfuzyjne elektronów z obszaru n do obszaru p oraz dziur z obszaru p do obszaru n; $-I_G$, $+I_G$ — prądy generacji elektronów z półprzewodnika p do półprzewodnika n oraz dziur z obszaru

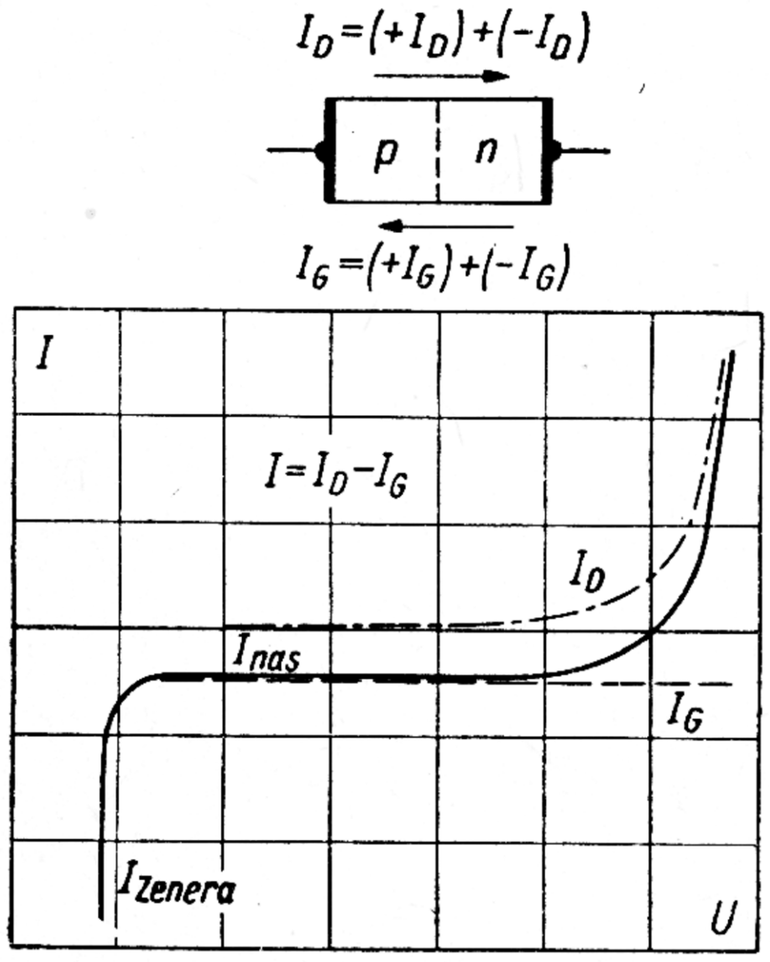
n do obszaru p; L_n, L_p — drogi dyfuzji dziur w obszarze n oraz elektronów w krysztale typu p; τ — efektywny czas życia nośników mniejszościowych w odpowiednim półprzewodniku.

Wyrażenie (1) nie odtwarza tej części charakterystyki statycznej złącza p-n, w którym występuje prąd Zenera (rys. 1).

Z porównania wzorów (2) i (3) wynika, że chcąc uzyskać jak najmniejszy prąd wsteczny należy wykonywać złącza na monokryształe o dużym efektywnym czasie życia nośników mniejszościowych. Zgodnie ze wzorem podanym przez Schockleya, czas ten składa się z czasu życia nośników zależnych od warunków powierzchniowych τ_s oraz z czasu życia nośników wewnątrz kryształu τ_v

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_v} \tag{4}$$

Tak więc wartość czasu τ_v określa jakość monokryształu, który w związku z tym powinien posiadać jak najmniej dyslokacji i zanieczyszczeń. Wartość czasu τ_s jest natomiast uzależniona od obróbki powierzchniowej płytki kryształu oraz od stanu jej powierzchni.



Rys. 1. Charakterystyka statyczna złącza p-n

Prąd w złączu p-n zależy w dużym stopniu od temperatury, z podwyższeniem której maleje oporność złącza. Wpływa to szczególnie niekorzystnie na prąd nasycenia, którego wartość bardzo wzrasta

$$i_{nas} \sim \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{5}$$

gdzie E — szerokość pasma zabronionego (dla germanu $E = 0{,}72$ eV).

Na to zjawisko technologia nie ma wpływu i jedynie zmiana materiału półprzewodnika może złagodzić wpływ temperatury. W tym przypadku zamiast germanu należy stosować krzem, który ma większą szerokość pasma zabronionego ($E = 1{,}1$ eV).

3. METODY OTRZYMYWANIA ZŁĄCZ p-n [1]

Istnieje wiele sposobów wykonywania złącz p-n. Pierwsze złącza zostały wykonane przez bombardowanie germanu typu n cząstkami α. W wyniku naświetlania w części osłoniętej następuje zmiana rodzaju przewod-

nictwa. Odległość od powierzchni germanu, w której powstaje złącze p-n, zależy od zasięgu cząstek bombardujących i jest niewielka (rzędu kilkunastu mikronów). Tego rodzaju złącza nie mają dobrych właściwości prostowniczych, gdyż bombardowanie wywołuje uszkodzenia sieci krystalicznej i zmniejsza drogę dyfuzji nośników.

Bardzo dobre wyniki uzyskano przy otrzymywaniu złącz p-n stosując metodę stopowo-dyfuzyjną, metodę krystalizacyjną, łączenie ciśnieniowe i topienie powierzchniowe.

Metoda pierwsza, metoda stopowo-dyfuzyjna, ma największe zastosowanie przy produkcji diod mocy.

3.1. Metoda krystalizacyjna

Metoda krystalizacyjna polega na wyciąganiu monokryształu germanu ze stopu o charakterze przewodnictwa na przykład typu n. W trakcie tego procesu dodaje się domieszki akceptorowe, które zmieniają charakter przewodnictwa w dalszej części wyciąganego kryształu. Trudność stanowi sposób dodawania domieszek, który powinien zapewniać równomierne rozpłynięcie się ich po germanie.

Problem ten został rozwiązany w metodzie podanej przez R. N. Halla. Polega ona na zmianie szybkości wyciągania kryształu, przy czym stopiony german zawiera domieszki obu typów. Podczas wyciągania występuje zjawisko segregacji domieszek. Ilość zebranej domieszki przez rosnący kryształ jest określona przez tzw. stałą segregacji, wyrażającą stosunek koncentracji atomów domieszki w fazach stałej i ciekłej. Stała ta zależy od szybkości wzrostu kryształu.

Większość domieszek typu p, jak ind i gal, wykazuje znacznie mniejsze zmiany stałej segregacji niż domieszka typu n, na przykład antymon. Wynika z tego, że kryształ wyrastający ze stopu z odpowiednią ilością antymonu i galu będzie typu p przy powolnym wyrastaniu i typu n przy szybkim wyrastaniu.

Cykliczna zmiana szybkości wyciągania kryształu umożliwia otrzymanie dużej liczby złącz p-n w jednym krysztale.

3.2. Metoda ciśnieniowa

Metoda ciśnieniowa polega na połączeniu dwu kryształów o przeciwnym typie przewodnictwa pod ciśnieniem około 1000 kG/cm^2.

Ponieważ german rozszerza się przy zestalaniu, jego temperatura topnienia obniża się przez zastosowanie ciśnienia. Wskutek umiejscowienia największego ciśnienia na łączonych powierzchniach germanu następuje topienie powierzchniowe łączonych kryształów, w wyniku czego powstaje złącze p-n. Przejście od obszaru typu n do obszaru typu p jest łagodne ze względu na dyfuzję atomów w obszarze stapianym.

3.3. Metoda topienia powierzchniowego

Metoda topienia powierzchniowego została opisana przez Lehoveca i Belmonta. Pozwala ona uzyskać złącze p-n w krysztale germanu w wyniku częściowego stopienia próbki.

Górna część płytki stapia się wskutek promieniowania, dolna część płytki jest intensywnie chłodzona. Przez zmianę natężenia promieniowania i chłodzenia można zlokalizować obszar graniczny w określonym miejscu grubości płytki. Następnie do stopionego obszaru wprowadza się odpowiednie domieszki i powoli ochładza. Część stopiona krystalizuje się i jest tak zorientowana jak podstawa.

Metoda topienia powierzchniowego pozwala na uzyskanie złącz p-n o stromej zmianie koncentracji.

4. TECHNOLOGIA WYKONYWANIA ZŁĄCZ p-n METODĄ STOPOWO-DYFUZYJNĄ

W praktyce najbardziej rozpowszechniły się metoda krystalizacyjna i metoda stopowo-dyfuzyjna.

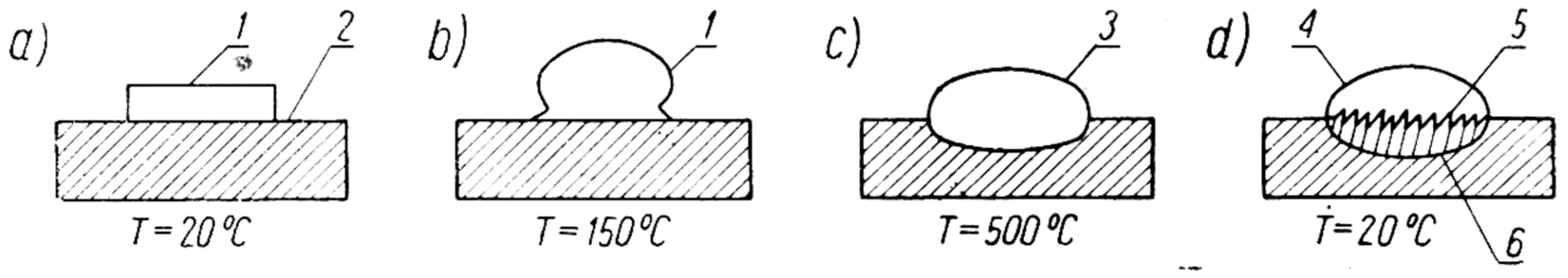
Diody wykonywane metodą krystalizacyjną mają wysokie napięcie wsteczne, prąd przewodzenia jest natomiast mały ze względu na konieczność zastosowania dość grubej płytki germanu, w której jest złącze p-n. Wynika to z dość łagodnego przejścia w monokryształe od przewodnictwa typu p do przewodnictwa typu n.

Najbardziej przydatną metodą do produkcji diod mocy jest metoda stopowo-dyfuzyjna. Pozwala ona na osiągnięcie dużych gęstości prądu wynoszących co najmniej 100 A/cm^2 przy spadku napięcia wynoszącym 0,6 V. Wykonane w ten sposób prostowniki mają jednak niższe napięcie wsteczne niż diody wykonywane metodą krystalizacyjną.

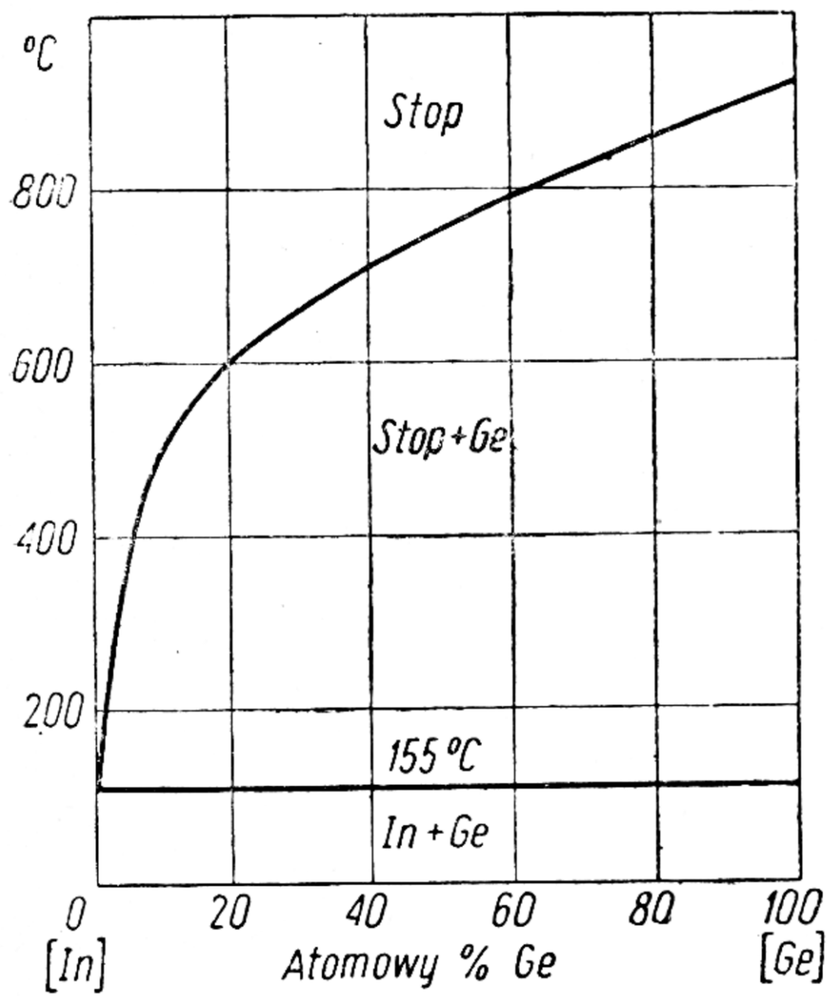
Złącza p-n otrzymane metodą stopowo-dyfuzyjną wykonuje się przez miejscowe wtopienie do płytki monokryształu o określonym typie przewodnictwa domieszki wytwarzającej przewodnictwo typu odmiennego.

Powszechnie stosowanymi materiałami na złącza p-n są monokryształ germanu typu n oraz pierwiastek akceptorowy — ind.

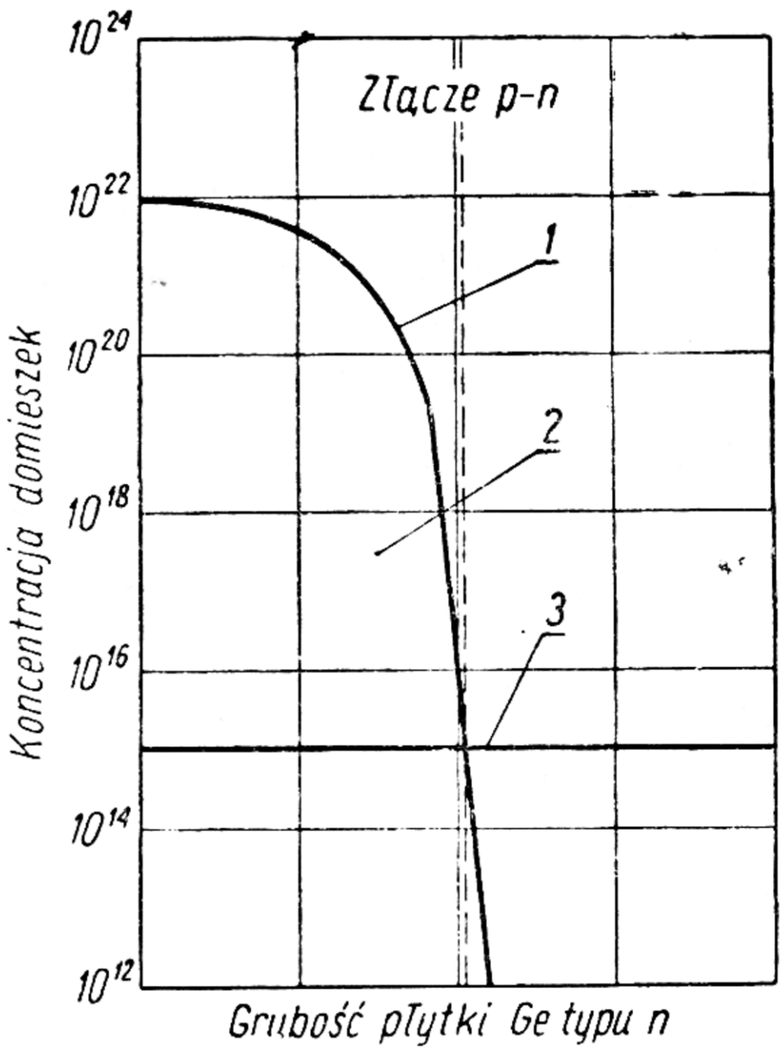
Na rys. 2a przedstawiony jest zestaw płytki germanowej z okrągłą warstwą indu przed nagrzaniem. Na rys. 2b pokazano kształt indu zaraz po jego stopieniu. Ind nie zwilża germanu, a więc dąży do zmniejszenia styku indu z germanem i utworzenia kulki. Przy podwyższeniu temperatury na granicy obu pierwiastków zaczyna powstawać stop, co zilustrowano na wy-



Rys. 2. Poszczególne fazy procesu wykonywania złącza p-n
1 — ind; *2* — german; *3* — stop In-Ge; *4* — stop, głównie In; *5* — wykrystalizowany german typu p; *6* — złącze p-n



Rys. 3. Wykres fazowy układu In-Ge



Rys. 4. Zmiana koncentracji domieszek w złączu p-n wykonanym na płytce germanu typu n
1 — koncentracja domieszek w obszarze typu p; *2* — obszar stopu; *3* — koncentracja domieszek w obszarze typu n

kresie fazowym In-Ge (rys. 3). German stykający się z indem rozpuszcza się w nim, w wyniku czego powstaje wgłębienie. W miarę podwyższania temperatury wgłębienie to zwiększa się.

Na rys. 2c pokazany jest kształt wgłębienia w optymalnej temperaturze wykonywania złącz p-n wynoszącej około 500°C.

Wielkość i kształt wgłębienia zależy nie tylko od temperatury, ale i od pierwotnej powierzchni styku In-Ge oraz od objętości indu. W czasie powolnego chłodzenia german znajdujący się w stopie krystalizuje tworząc warstwę typu *p*. Orientacja kryształu jest taka sama jak orientacja płytki typu *n*.



Rys. 5. Kryształ typu *p* powstały na płytce germanu typu *n* po usunięciu stopu In-Ge

Po ostygnięciu przekrój złącza ma wygląd taki, jak pokazano na rys. 2d.

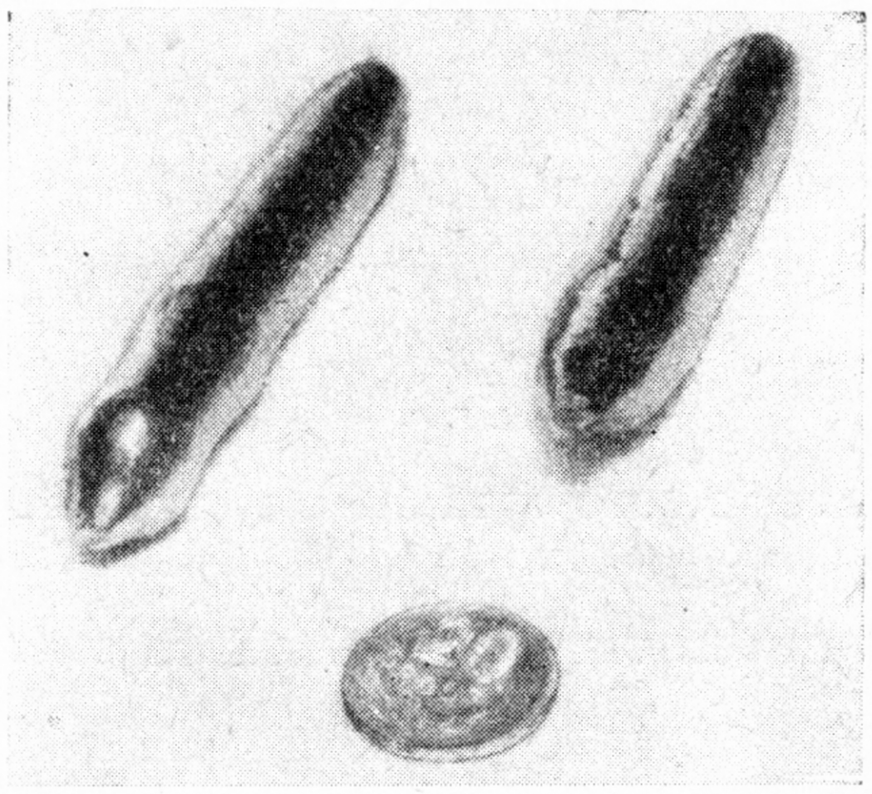
Na rys. 4 pokazano zmianę koncentracji domieszek w zależności od grubości płytki. W obszarze stopu koncentracja indu jest duża i zachowuje się raczej jak przewodnik. W miarę przechodzenia w głąb płytki koncentracja akceptorów In maleje, tak że staje się mniejsza od koncentracji donorów w płytce germanu. W miejscu, w którym koncentracja donorów jest taka sama jak koncentracja akceptorów ($N_a = N_d$) znajduje się złącze *p-n*.

Obszar typu *p*, który wykrystalizował ze stopu In-Ge, jest pokazany na rys. 5. Zdjęcie wykonano pod mikroskopem (powiększenie 60 ×) po zdjęciu warstwy stopu (głównie indu) i rozpuszczeniu go w rtęci.

4.1. Technologia wykonywania płytki germanowej

Płytki germanowe używane do wykonywania złącz *p-n* wycięte są z monokryształu (rys. 6). Kryształ taki jest wykonany z bardzo czystego germanu. W czasie wyciągania kryształu dodaje się domieszki decydujące o charakterze przewodnictwa, a więc na przykład w celu uzyskania przewodnictwa typu *n* dodaje się pewną ilość antymonu [5].

Ponieważ nie cały monokryształ, lecz tylko jego część nadaje się do wykonywania złącz, mierzy się oporność właściwą germanu metodą dwupunktową w zależności od długości. Do pomiaru czasu życia nośników (pomiar wykonuje się metodą foto-magneto-elektryczną) wycina się płytki z różnych miejsc sztabki.



Rys. 6. Monokryształy germanu

Mając wartości tych dwu parametrów oraz dane doświadczalne dotyczące ich wpływu na właściwości złącza p-n można określić, która część monokryształu nadaje się do wykonania diody.

W Zakładzie Elektroniki PAN do produkcji diod warstwowych stosuje się monokryształ o orientacji $1 \times 1 \times 1$, w którym czas życia nośników wynosi $50 \div 400$ μs, a oporność właściwa $7 \div 20$ Ωcm.

German tnie się za pomocą szybkoobrotowej tarczy molibdenowej przy użyciu zawiesiny proszku karborundowego w wodzie. German, którego część jest starta w czasie cięcia, odzyskuje się w wyniku oczyszczania oraz poddawania go reakcjom chemicznym.

W czasie wycinania płytek grubości $0{,}4 \div 0{,}5$ mm odpad germanu wynosi około 40%. Dlatego stosowane tarcze powinny być bardzo cienkie i prosto umocowane. Najlepsze wyniki uzyskuje się stosując tarcze diamentowe.

Płytki germanowe przecina się na mniejsze części w zależności od średnicy złącza, jakie ma być wykonane. Do wykonania diod jednoamperowych używa się na przykład płytek o wymiarach 3×3 mm, do wykonania zaś diod dziesięcicamperowych używa się płytek o średnicy $9 \div 10$ mm.

Przygotowane płytki poddaje się procesowi trawienia w mieszaninie stężonego kwasu azotowego i kwasu fluorowodorowego w stosunku 1 : 1.

Jeżeli proces trawienia przebiega wolno, co zależy od liczby płytek i ilości mieszaniny kwasów w danym naczyniu, to otrzymuje się powierzchnię gładką i błyszczącą.

Wytrawione płytki płucze się kilkakrotnie w wodzie destylowanej, a następnie dobrze suszy.

4.2. Przygotowanie indu

Ind używany do wykonywania złącz p-n otrzymuje się metodą elektrolityczną ze spektralnie czystego czterochlorku indu. Jest on trzykrotnie przetopiony w wysokiej próżni. Po każdym przetopieniu trawi się go w stężonym kwasie azotowym, a następnie płucze w wodzie destylowanej.

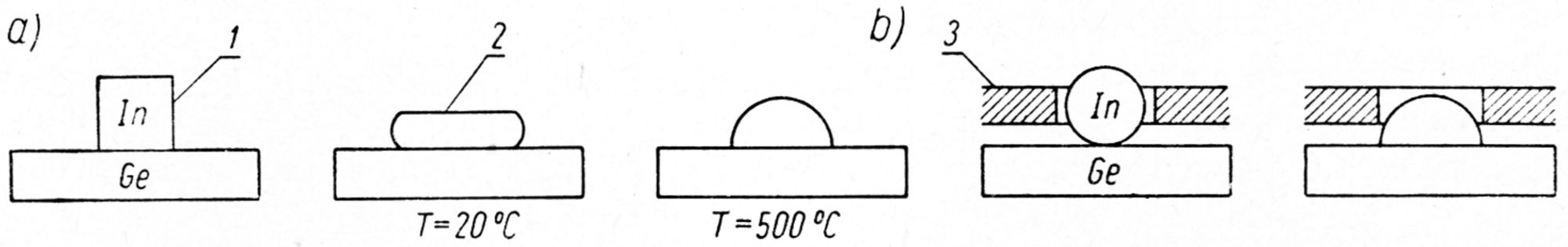
Bryłki indu stosowane na złącza małe (np. 1-amperowe) mają kształt sześcianów o wymiarach $1{,}5 \times 1{,}5 \times 1{,}5$ lub kulek o średnicy 2 mm. Kulki takie można otrzymać przez stopienie bryłek indu w powietrzu, wytrawienie ich powierzchni w kwasie azotowym i dokładne wypłukanie w wodzie destylowanej.

Do złącz dużych, na przykład o średnicy 10 mm, stosuje się krążki indu tej samej wielkości o wysokości $1 \div 1{,}5$ mm.

4.3. Przygotowanie zestawu In-Ge

Przygotowanie zestawu In-Ge polega na umieszczeniu na płytce germanowej bryłki indu o odpowiednim kształcie, tak aby otrzymane złącze *p-n* miało wymaganą średnicę i odpowiedni kształt w przekroju poprzecznym.

Zestawy do złącz o średnicy 2 mm wykonuje się w ten sposób, że na płytce germanowej umieszcza się kostkę indu, a następnie zgniata się ją



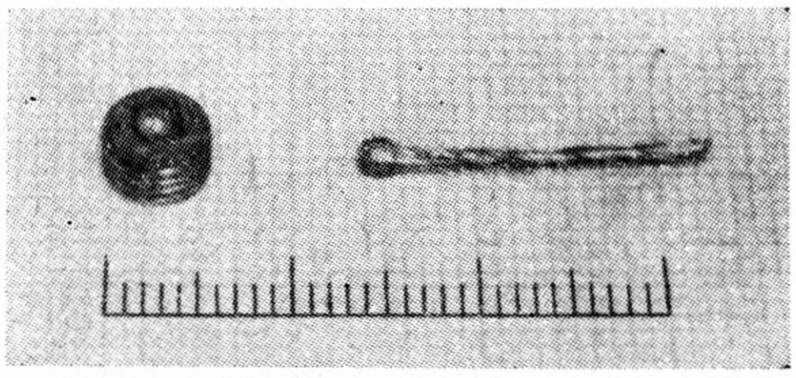
Rys. 7. Poszczególne fazy procesu wykonywania małych złącz *p-n* z zastosowaniem (a) i bez zastosowania (b) formy centrującej
1 — kostka; *2* — krążek po przyciśnięciu; *3* — forma centrująca

do połowy jej wysokości (rys. 7). Ind przykleja się do płytki germanowej i w czasie topienia nie spada z niej tylko kurczy nieznacznie swą powierzchnię styku.

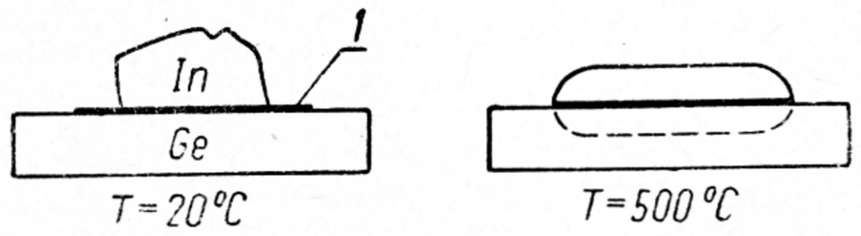
W przypadku stosowania kulek indu należy w celu uniknięcia stoczenia się ich z płytek germanowych użyć formy centrującej z grafitu lub blachy tantalowej.

W produkcji masowej, gdy wykonuje się kilkadziesiąt złącz jednocześnie, stosuje się takie właśnie formy.

Wykonywanie złącz o dużej średnicy jest bardzo kłopotliwe i wymaga stosowania dodatkowych zabiegów. Ważne jest wówczas uzyskanie takie-



Rys. 8. Złącze *p-n* stosowane w jednoamperowej diodzie przylutowane na śrubie (część składowa oprawki)



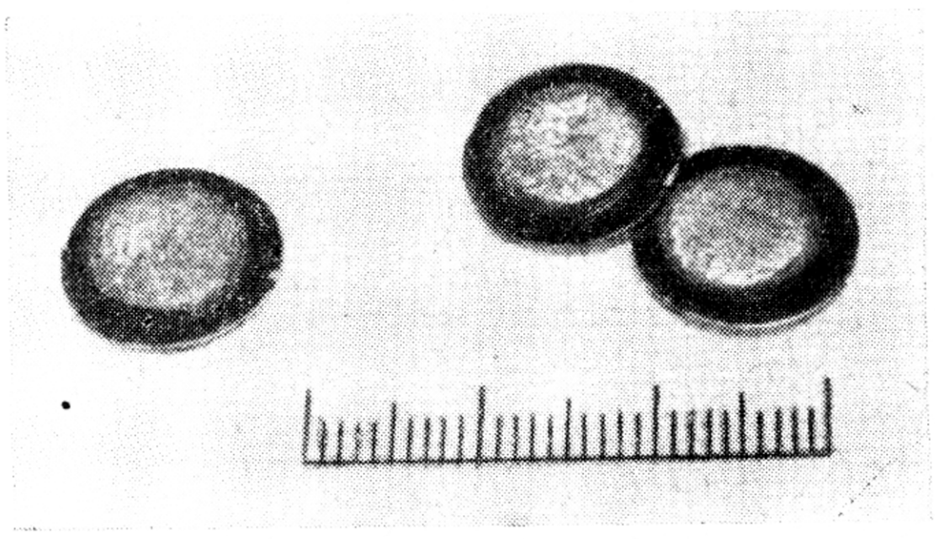
Rys. 9. Proces wykonywania złącz *p-n* o dużej powierzchni przy stosowaniu pośredniej warstwy napylonej *1*

go złącza, które w przekroju poprzecznym jest bardziej płaskie. Nie należy w tym celu stosować metody opisanej wyżej, gdyż z indu w czasie topienia uformowałaby się duża kulka, która przy zastosowaniu cienkiej płytki mogłaby rozpuścić german, w rezultacie czego powstałoby zwarcie.

Tak więc złącza stosowane do diod większej mocy powinny być wykonywane na możliwie jak najcieńszej płytce germanowej, przy czym po-

winny mieć odpowiednią średnicę przy zachowaniu płaskiego kształtu w przekroju poprzecznym, co pozwala na równomierne obciążenie prądowe złącza.

Stosuje się wiele sposobów pozwalających na uzyskanie złącza płaskiego. Jednym z nich jest napylanie tego miejsca na płytce germanowej, w którym ma powstać złącze, metalami zwilżonymi przez ind, na przykład srebrem lub złotem [2]. Na napylonej warstwie metalu grubości rzędu 50 μ umieszcza się ind (rys. 9). W czasie wykonywania złącza *p-n* ind topi się i rozlewa po całej napylonej powierzchni tworząc w temperaturze 500°C płaskie złącze.



Rys. 10. Złącza *p-n* o dużej powierzchni otrzymane przy stosowaniu formy grafitowej

Najlepsze wyniki otrzymano przy stosowaniu na warstwę pośrednią złota.

W Zakładzie Elektroniki PAN do wykonania dużych złącz *p-n* (rys. 10) stosuje się formy grafitowe. Unika się przez to kłopotliwej operacji, jaką jest napylanie, i otrzymuje się wyniki powtarzalne.

4.4. Wykonanie złącza *p-n*

Proces wykonywania złącz *p-n* odbywa się w próżni lub w atmosferze gazów obojętnych. W produkcji masowej stosuje się głównie wodór. Pozwala to na zwiększenie szybkości przebiegania procesu oraz na zastosowanie większej pojemności pieców, w których umieszcza się w odpowiednich formach grafitowych jednocześnie kilkanaście złącz.

We wszystkich przypadkach stosuje się nagrzewanie oporowe, a piece zaopatrzone są w ogniwa termoelektryczne. Czas nagrzewania wynosi $5 \div 10$ min w zależności od bezwładności cieplnej pieca, przy czym temperatura stale podwyższa się.

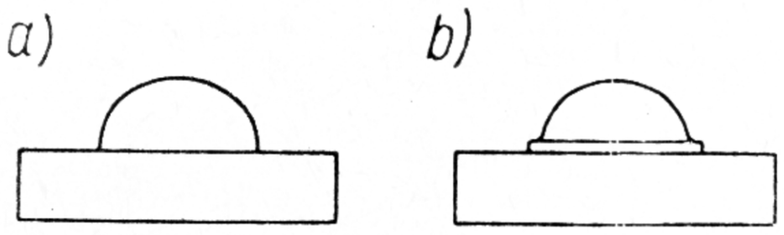
Po osiągnięciu temperatury optymalnej (500°C) wyłącza się grzejnik. Następuje powolne ochładzanie, które trwa $20 \div 40$ min w zależności od wielkości nagrzanej masy. W tym czasie wykrystalizowuje się warstwa typu *p*.

W przypadku pieców wodorowych, w których masa ceramiki jest duża i chłodzenie naturalne mogłoby trwać bardzo długo, umieszcza się na zewnątrz pieca płaszcze wodne, które znacznie przyspieszają chłodzenie.

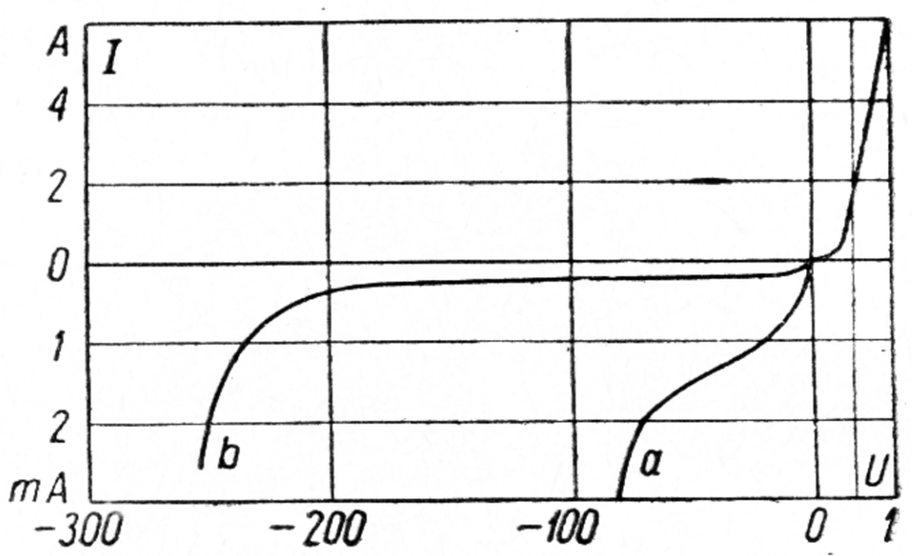
4.5. Trawienie złącz *p-n*

Otrzymane złącza *p-n* mają zwykle złą charakterystkę statyczną lub nawet wykazują zwarcie. Wynika to częściowo z tego, że ind w czasie nagrzewania zmniejsza nieco swą powierzchnię styku In-Ge zostawiając po sobie pewien ślad, który metalizuje ten obszar zwierając warstwę *p-n*. Metalizacja może również powstać w wyniku nieznacznego rozpylenia się indu na granicy złącza. Oprócz tego na obwodzie złącza *p-n* koncentracja indu jest niewystarczająca.

W celu usunięcia tych szkodliwych wpływów brzeg złącza należy wytrawić. Zwykle stosuje się trawienie elektrolityczne. Nalutowane uprzednio na odpowiednich częściach oprawki złącza *p-n* kładzie się na jednej



Rys. 11. Profil małego złącza *p-n* przed i po trawieniu



Rys. 12. Przebieg wstecznej charakterystyki statycznej złącza *p-n* przed (krzywa *a*) i po (krzywa b) trawieniu elektrolitycznym

elektrodzie o potencjale dodatnim. Druga elektroda spolaryzowana ujemnie jest umieszczona w niewielkiej odległości od złącza. Całość jest zanurzona w 18-procentowym roztworze wodorotlenku sodowego. Gęstość przepuszczonego prądu wynosi $10 \div 15$ mA/cm^2. Czas trawienia wynosi około 20 min.

4.6. Lutowanie złącz *p-n*

W celu otrzymania diody warstwowej do złącza należy przylutować elektrodę dolną (tzw. bazę) i elektrodę górną przyłączoną do indu.

Lutowanie germanu odgrywa tu decydującą rolę, ponieważ wartość prądu w kierunku przewodzenia zależy między innymi od wartości oporności przejścia german-metal [4]. Aby doprowadzić wartość oporności do minimum, stosuje się specjalne luty, które muszą mieć odpowiedni składnik ze względu na charakter przewodnictwa germanu. Chodzi tu bowiem o wyeliminowanie wpływu zjawisk stykowych metal-półprzewodnik.

W celu zrealizowania tego dla germanu typu *n* lut powinien zawierać domieszki donorowe. Będzie to więc metal z piątej grupy układu okresowego pierwiastków, na przykład antymon lub bizmut.

Lutowanie bazy odbywa się jednocześnie z wykonywaniem złącza *p-n*. W tym celu płytki z indem umieszcza się na elektrodach pokrytych lutem.

Jeśli złącza wykonuje się w próżni, to lut musi spełniać dodatkowy warunek, a mianowicie ciśnienie jego par w zakresie temperatur, w których wykonuje się złącza, powinno być małe. Z tego względu w próżni nie można stosować antymonu, który rozpylając się „zatrułby" złącze.

Górne elektrody przylutowuje się za pomocą indu w powietrzu.

Na elektrody stosuje się zwykle odcinki linki miedzianej powleczone na końcu indem. Lutowanie odbywa się za pomocą kolby o ostrym końcu lub też przez nagrzanie elektrody prądem. Proces lutowania powinien trwać bardzo krótko, przy czym nie wolno dopuścić do stopienia się dolnej warstwy stopu ind-german graniczącej z płytką germanową. W przeciwnym bowiem przypadku następuje uszkodzenie warstwy *p-n*, w wyniku czego charakterystyka statyczna znacznie pogarsza się, a nawet powstaje zwarcie.

Montaż diod warstwowych jest bardzo prosty i w zależności od konstrukcji diody sprowadza się do kilku operacji.

WYKAZ LITERATURY

1. Chmielewski M.: Przegląd nowszych osiągnięć techniki tranzystorowej. Sesja naukowa elektroniki ciała stałego. 1954.
2. Armstrong L. D.: Złącza p-n wykonane przy udziale pośredniej warstwy metalu. — *Proc. Inst. Radio Engrs.* Vol. 40 1952 Nr 11.
3. Herold E. W.: New Adwences in the Junction Transistor. — British Journal of Apl. Ph. Vol. 5 April 1954.
4. Klamka J.: Germanowe diody mocy. — Elektryka 1957 Nr 15.
5 Brochocki A.: Technologia kryształów germanu. — Elektronika 1957 Nr 10—11.