Smárásir:

Kristallar og veilur

Kafli 2

Jón Tómas Guðmundsson

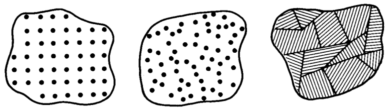
tumi@hi.is

2. vika vor 2010

Kristallafræði

- Í rafeindatækni höfum við einkum áhuga á rafeiginleikum þéttefnis
- Við munum sjá að ferðalag hleðslubera um málm eða hálfleiðara ræðst ekki eingöngu af eiginleikum rafeindarinnar heldur einnig af því hvernig frumeindirnar raðast og mynda þéttefni

Kristallafræði

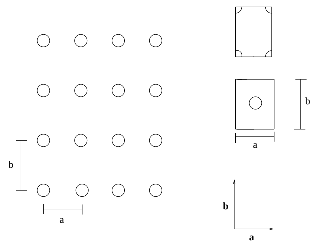


- Þéttefni getur verið, **einkristallað**, **myndlaust** eða **fjölkristallað**
- Finna má dæmi um notkun allra þessara þriggja forma þéttefnis í rafeindatækni:
  - Flatir smárar úr myndlausum kísli eru notaðir sem rofar í flata skjái og skuggastafaglugga (e. liquid crystal display (LCD))
  - Fjölkristallaður kísill er nú gjarnan notaður í gáttir MOSFET
  - Í flestum tólum er virkt svæði tólsins í einkristölluðum hálfleiðara

Kristallafræði

- Þeir hálfleiðarar sem mikilvægastir eru í rafeindatækni eru einkristallar
- Í einkristalli er atómum raðað lotubundið í þremur víddum
- Lotubundin röðun atóma í kristall er kölluð kristallsgrind
- Fyrir gefin hálfleiðara er til grindareining sem lýsir öllum kristallinum; með því að endurtaka grindareininguna má mynda alla kristallsgrindina
- Grindareining er sá hluti kristallsins sem má endurtaka til að mynda allan kristallinn
- Grindareiningar þær sem gjaran eru notaðar eru ekki nauðsynlega minnstu mögulegu grindareiningar

Kristallafræði



- Báðar grindareiningarnar lýsa kristallagrindinni
- Grindareining þarf ekki nauðsynlega að vera einstök
- Grunnvigrar
  - $\mathbf{a}$ vigur af lengd a samsíða a-hlið einingargrindar þar sem a er endurtekin fjarlægð
  - $\mathbf{b}$ vigur af lengd b samsíða b-hlið einingargrindar

Kristallafræði

- Jafngildir punktar eru tengdir saman með færslu grunnvigurs - heiltölumargfeldi grunnvigra

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}$$

- Grindareining er skilgreind með einingarvigrum

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{T}$$

þar sem $\quad \mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \qquad n_i \in I$

- Ef $\mathbf{T}$ nær öllum punktum grindar er $\mathbf{T}$ frumhliðrun og

$$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$$

nefnast **frumvigrar grindar** og $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}$ **frumeining grindar**

Kristall = kristallsgrind + hliðrun

Kristallafræði

- Til að staðsetja atóm í grind er skilgreint hnitakerfi sem miðast við ása kristallsins
- Ásar kristallsins geta haft mismunandi innbyrðis lengdir og hornin á milli þeirra geta verið mismunandi
- Þeir kristallar sem hafa mesta samhverfu hafa ása sem eru hornréttir hver á annan og mynda tening
- Sjö kerfi af ásum, sérhvert með skilgreind innbyrðis tengsl milli lengda og horna kristallaásanna eru notuð

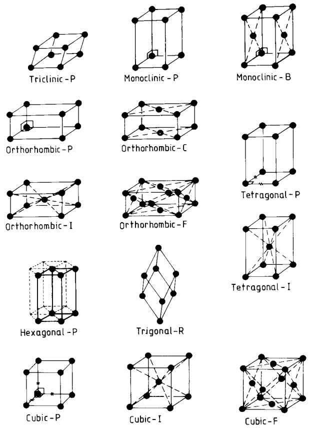
Kristallafræði

- Kristallakerfin sjö

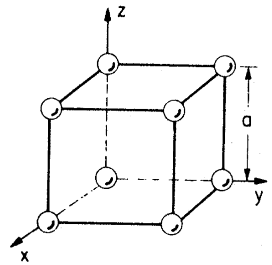
Þríhalla	$a \neq b \neq c$
	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Einhalla	$a \neq b \neq c$
	$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$
Rétthorna	$a \neq b \neq c$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Fernings	$a = b \neq c$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tenings	$a = b = c$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Þríhyrnings	$a = b = c$
	$120° > \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
Sexhyrnings	$a = b \neq c$
	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$

Kristallafræði

- Ef allar samsetningar með mismunandi lengdir og hornum eru taldar gefur það 14 mismunandi grindur, **Bravais grindur**



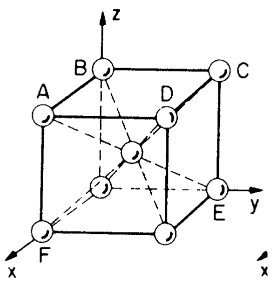
Einfaldur teningur



Frumeining einfalds tenings hefur að geyma einn og aðeins einn grindarpunkt

$$8 \times \frac{1}{8} = 1$$

Miðjusetinn teningur



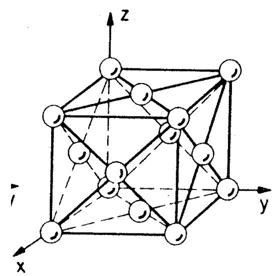
Frumeining miðjusetins tenings hefur að geyma tvo grindarpunkta

$$1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$$

Hvert atóm hefur 8 næstu granna

Dæmi um miðjusetinn tening eru natríum og þungsteinn

Hliðarsetinn teningur



Frumeining hliðarsetins tenings hefur að geyma fjóra grindarpunkta

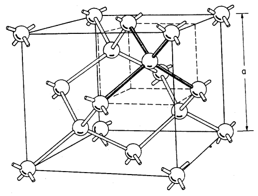
$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Hvert atóm hefur 12 næstu granna

Dæmi um hliðarsetinn tening eru kopar, gull og platína

Teningsgrindur-demant

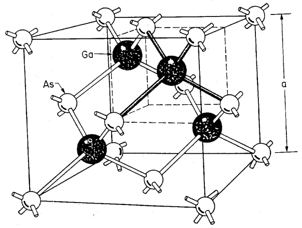
Tvær kristallagrindur, sem hvor um sig er hliðarsetinn teningur, með grunn í (0 0 0) og $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$



Dæmi um demantkristalgerð eru demantur, kísill og german

Teningsgrindur-zinc blende

Tvær kristallagrindur úr mismunadi atómum, sem hvor um sig er hliðarsetinn teningur, með grunn í (0 0 0) og $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$



Dæmi um zinkblende kristallagerð eru ZnSe og GaAs

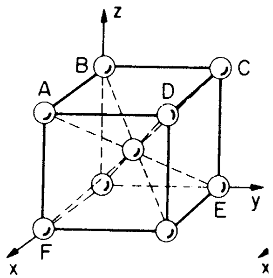
$\Longrightarrow$ Dæmi 2.1.

$\Longrightarrow$ Dæmi 2.2.

Kristallafræði

- Grindareining kísils við stofuhita hefur lengdir $a = 5.43$ Å (1 Å$=$ 10^{-8} cm $= 10^{-10}$ m)
- Það eru 8 kísilatóm á grindareiningu sem hefur rúmmálið a^3
- Þetta þýðir að
$$\frac{8}{a^3} = 5 \times 10^{22} \quad \text{atóm/cm}^3$$
eru í kísilkristalli
- Á svipaðan hátt má reikna radía atóma, fjarlægðir milli plana o. s. frv.
- Athuga bera að atóm í demant og zinckblende grindum hafa fjóra næstu granna

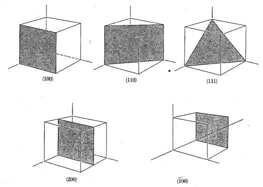
Kristallafræði



- Við sjáum að í planinu ABCD eru fjögur atóm
- Í planinu ACEF eru fimm atóm
- Þá eru fjarlægðir milli atóma mismunandi í þessum tveimur plönum
- Eiginleikar kristalla í mismunadi kristallastefnur eru ólíkir

Kristallafræði

- Til að skilgreina plön í kristöllum eru notaðir Miller vísar
- Þeir eru fundnir samkvæmt eftirfarandi forskrift:
  - Skurðpunktar plansins við rétthyrnt hnitakerfi í grindarföstum eru fundnir
  - Fundin er umhverfa þessara talna. Þá er fundnar smæstu heiltölur sem hafa sömu hlutföll.
  - Niðurstaðan er rituð sem Miller vísir (hkl)



Kristallafræði

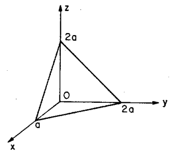
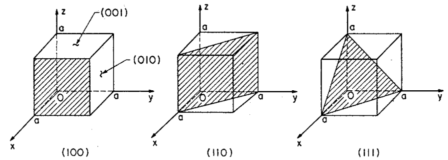


Fig. 4 A (211)-crystal plane.



Dæmi:

- Planið sker í $a, 2a, 2a$. $\longrightarrow$ Umhverfur eru $1\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
- Smæstu heiltölur því 2 1 1 $\longrightarrow$ Þannig að Miller vísir er (211)

Kristallafræði

Ritháttur:

- $(\bar{h}kl)$: Fyrir plan sem sker x-ásinn í neikvæða stefnu t.d. $(\bar{1}11)$
- $\{hkl\}$: Táknar plön af jafngildri samhverfu - t.d. $\{100\}$ fyrir (100), (010), (001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, og $(00\bar{1})$ í teningssamhverfu
- $[hkl]$: Fyrir kristalstefnur, eins og [100] fyrir x-ásinn. Þannig er [100]-stefnan hornrétt á (100)-planið, og [111]-stefnan hornrétt á (111)-planið
- $\langle hkl\rangle$: Fyrir mengi jafngildra stefna - t.d. $\langle 100\rangle$ fyrir [100], [010], [001], $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, og $[00\bar{1}]$

$\Longrightarrow$ Dæmi 2.3.

$\Longrightarrow$ Dæmi 2.4.

Kristallafræði

- Hornið θ milli tveggja plana $(u_1v_1w_1)$ og $(u_2v_2w_2)$ er gefið með

$$\cos\theta = \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{\sqrt{(u_1^2+v_1^2+w_1^2)(u_2^2+v_2^2+w_2^2)}}$$

- Línan sem lýsir skurði þessara plana er $[uvw]$ þar sem

$$u = v_1w_2 - v_2w_1, \quad v = w_1u_2 - w_2u_1, \quad \text{og} \quad w = u_1v_2 - u_2v_1$$

- Aðskilnaður tveggja samsíða plana hkl er

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

- Fyrir $\{100\}$ plönin er fjarlægðin a, fyrir $\{110\}$ plönin $0.707a$ og $0.577a$ fyrir $\{111\}$ plönin

Kristallafræði

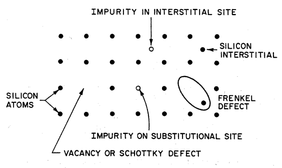
- Sumir efniseiginleikar kísils eru ráðast af kristallsstefnum
- $\{111\}$ plönin hafa mesta pökkun atóma
- Fjarlægð milli plana er minnst í $\langle 111\rangle$ stefnur 3.135 Å
- Aflfræðilegir eiginleikar eins og togþol eru bestir í $\langle 111\rangle$ stefnur
- $\{111\}$ plönin oxast hraðar en $\{100\}$ plönin, þar eð þau hafa fleiri atóm á flatarmálseiningu fyrir hvarfið til að eiga sér stað
- Ræktun er hægust í $\langle 111\rangle$ stefnur þegar atómlögum er raðað lag eftir lag
- Atómþéttleiki hefur hlutföllin
  $\{100\} : \{110\} : \{111\} = 1 : 1.414 : 1.155$

Veilur í kristöllum

- Raunverulegur kristallur er endanlegur, yfirborðsatóm eru ekki að fullu bundin
- Hann hefur veilur, sem hafa áhrif á raf-, ljós- og aflfræðilega eiginleika hálfleiðarans

  Slíkar veilur skiptast í
  - Punktveilur
  - Línuveilur
  - Veilunet
  - Útfellingar

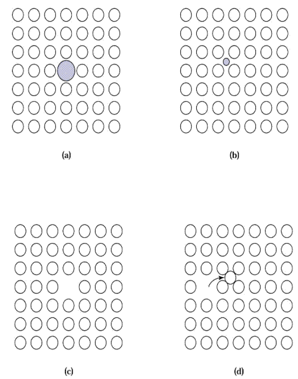
Punktveilur



Myndin sýnir nokkur dæmi um punktveilur

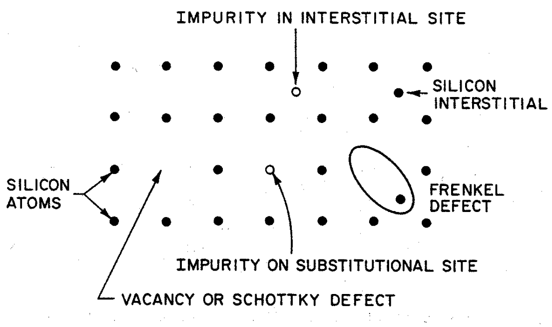
- Sérhvert aðskotaatóm sem er í grindinni hvort heldur sem **staðgengill í grindarsæti** eða **atóm í milligrindarsæti** er punktveila
- Atóm sem vantar í grind myndar **eyðuveilu** sem einnig er punktveila (**Schottky veila**)
- Hýsis atóm sem situr milli reglulegra grindarsæta næst eyðuveilu er **Frenkel veila**

Punktveilur



- Atóm sem viljandi er bætt í kristallagrindina, sem og óhreinindi sem sest í grindina, er punktveila

Punktveilur

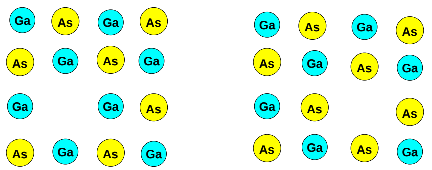


- Margar veilur verða til við framleiðslu tóla
- Sveim og ræktun kristalla ræðst að miklu leyti af hegðun veilna

Punktveilur

- Allar veilur breyta rafeiginleikum þeirra hálfleiðara sem þær gista
- Í kísilgrindinni er einfaldasta punktveilan, eyðuveila, nefnd Schottky veila
- Einföld eyðuveila er mynduð með því að slíta fjögur samgild tengi, en tvöföld eyðuveila fæst með því að slíta sex tengi
- Orkan sem þarf til að mynda tvöfalda eyðuveilu er því minni en þarf til að mynda tvær einfaldar eyðuveilur

Punktveilur



- Í GaAs geta Schottky veilur myndast í bæði Ga og As sætum
- Eins geta bæði Ga og As setið í milligrindarsæti
- Það eru mögulegar tvær gerðir Frenkel veilna
- Þá getur Ga setið í As sæti og öfugt. Þegar svo er komið höfum við **andsætuveilu**

Punktveilur

- Eyðuveilur og atóm í milligrindarsæti hafa í varmajafnvægi tiltekin þéttleika, sem ræðst af hitastigi

$$N_{\mathrm{s}} = N \exp\left(\frac{-E_{\mathrm{s}}}{kT}\right)$$

  þar sem
  - N_{s} er þéttleiki punktveilunnar
  - N er fjöldi atóma á einingarrúmmál í kristallsgrindinni, $N \approx 10^{22}$ cm^{-3} fyrir kísil
  - E_{s} er örvunarorkan
  - örvunarorkan er 2.6 eV fyrir eyðuveilur og 4.5 eV fyrir milligrindarveilur
  - T er hitastigið
  - k er fasti Boltzmann

Punktveilur

- Frenkelveilur hafa í varmajafnvægi tiltekin þéttleika, sem ræðst af hitastigi

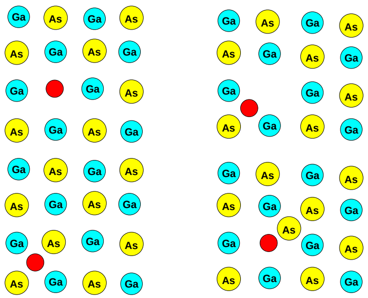
$$N_\mathrm{f} = N \exp\left(\frac{-E_\mathrm{f}}{2kT}\right)$$

  þar sem
  - N_f er þéttleiki Frenkelveilu
  - N er fjöldi atóma á einingarrúmmál í kristallsgrindinni, $N \approx 10^{22}$ cm^{-3} fyrir kísil
  - E_f er örvunarorkan, ~ 1.1 eV fyrir Frenkel veilur
  - T er hitastigið
  - k er fasti Boltzmann

Punktveilur

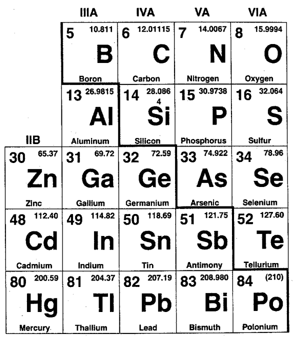
- Punktveilur gegna lykilhlutverki í sveimi og við oxun
- Sveim margra íbótarefna ræðst af þéttleika eyðuveilna og sama á við um oxunarhraða kísils
- Til að mynda rafvirkar veilur verða íbótaratóm yfirleitt að sitja sem staðgengill í grind. Þá mynda þau veilu með orkustig í orkugeilinni
- Veilur vegna staðgengilsatóma, sem eru efnafræðilega líkar hýsi, eru grunnar
- Þær ákvarða hleðsluberaþéttleika efnisins

Punktveilur



- Staðgengilveilur eru venjulega rafvirkar og ákvarða leiðnigerð efnis
- Veilur í milligrindarsæti eru oft ekki rafvirkar
- Mikilvæg undantekning á þessu er litín í kísli, sem situr í milligrindarsæti og er rafgjafi

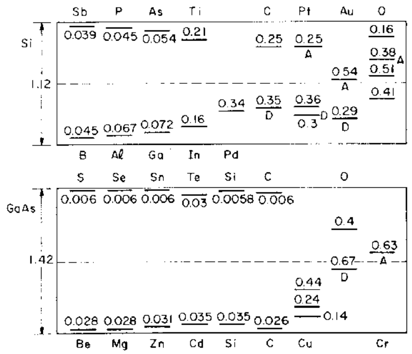
Punktveilur



- Til að mynda n-leiðni í hálfleiðara er gjarnan íbætt með atómum sem hafa einni gildisrafeind umfram hýsi
- Til að mynda p-leiðni í hálfleiðara er gjarnan íbætt með atómum sem hafa einni gildisrafeind minna en hýsir

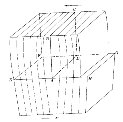
Punktveilur

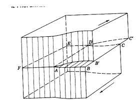
- Ef íbótaratómið er efnafræðilega ólíkt hýsi, ekki úr sama eða nálægum dálki lotukerfisins þá er líklegt að veilan verði djúp



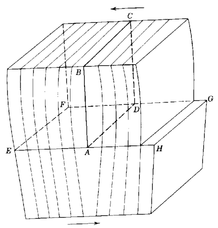
Misgengi

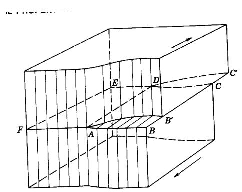
- Misgengi (e. dislocation) er einvíð röð punktveilna í annars fulkomnum kristalli
- Það getur komið fram ef kristallur verður fyrir álagi sem er meira en fjaðurmörk (e. elastic limit), t. d. þegar kristallurinn kólnar eftir ræktun
- Misgengi eru oft mjög flókin en samanstanda oftast af tveimur grunngerðum, **línuveilur** og **skrúfveilur**





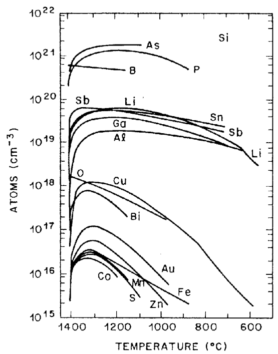
Misgengi





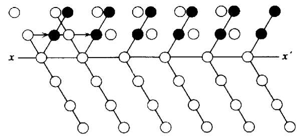
- Línuveila sést á myndinni til vinstri, og er í raun auka atómplan AB sem sett hefur verið inn í grindina
- Skrúfveila er sýnd á myndinni til hægri

Útfellingar

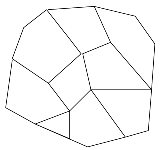


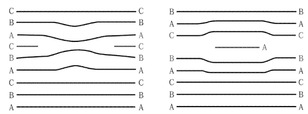
- Útfellingar óhreininda eða íbótar atóma geta myndað veilur
- Óhreinindi hafa öll tiltekna leysni þ.e. þéttleika sem hýsir getur tekið við í storku

Veilunet



- Dæmi um veilunet eru tvíburar (e. twin), kornamörk (e. grain boundaries) og hlaðveilur (e. stacking fault)





Heimildir

[1] S. K. Ghandi, *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1994, kafli 1

[2] Ben G. Streetman og Sanjay Banerjee, *Solid State Electronic Devices* , 5th ed., Prentice Hall, 2000, kaflar 1.1. - 1.2.

[3] S. M. Sze, *Semiconductor devices: Physics and technology*, John Wiley & Sons, 2ed., 2002, kaflar 2.2 og 10.4.2

[4] A. M. Glazer, *The Structure of Crystals*, Adam Hilger, Bristol, 1987

[5] B. D. Cullity, in *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, 1967

[6] C. W. Pearce, Crystal growth and wafer preparation, in *VLSI Technology*, editor S. M. Sze, McGraw-Hill, 1988

[7] C. Barret and T. B. Massalski, Structure of Metals: Crystallograhic Methods, Principles and Data, 3rd ed., Pergamon Press, 1980