

**Framleiðsla smárása:**

# **Kristallar og veilur**

## **Kafli 2**

**Jón Tómas Guðmundsson**

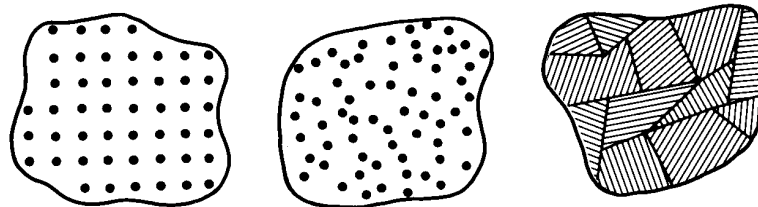
**tumi@hi.is**

**2. vika haust 2016**

## Kristallafræði

- Í rafeindatekni höfum við einkum áhuga á rafeiginleikum þéttfnis
- 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 þéttfni

# Kristallafræði

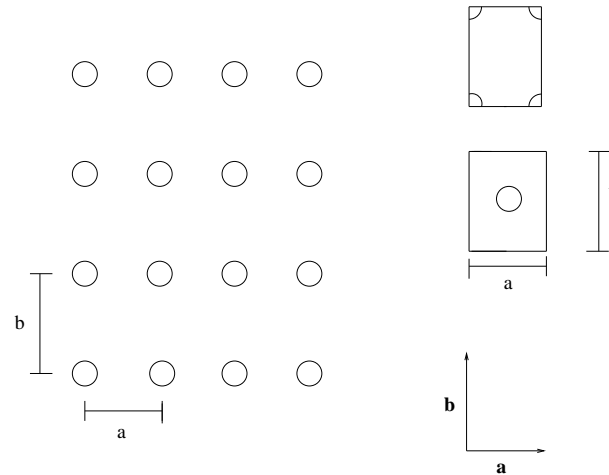


- Þéttefni getur verið, **einkristallað**, **myndlaust** eða **fjölkrystallað**
- Finna má dæmi um notkun allra þessara þriggja forma þéttefnis í rafeindatekni:
  - Flatir smárar úr myndlausum kísli eru notaðir sem rofar í flata skjái og skuggastafaglugga (e. liquid crystal display (LCD))
  - Fjölkrystallaður 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 rafeindatekni 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
  - **a** vigur af lengd  $a$  samsíða  $a$ -hlið einingargrindar þar sem  $a$  er endurtekin fjarlægð
  - **b** vigur af lengd  $b$  samsíða  $b$ -hlið einingargrindar

## Kristallafræði

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

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

- Grindareining er skilgreind með einingarvigurum

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

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

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

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

nefnast **frumvignar 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

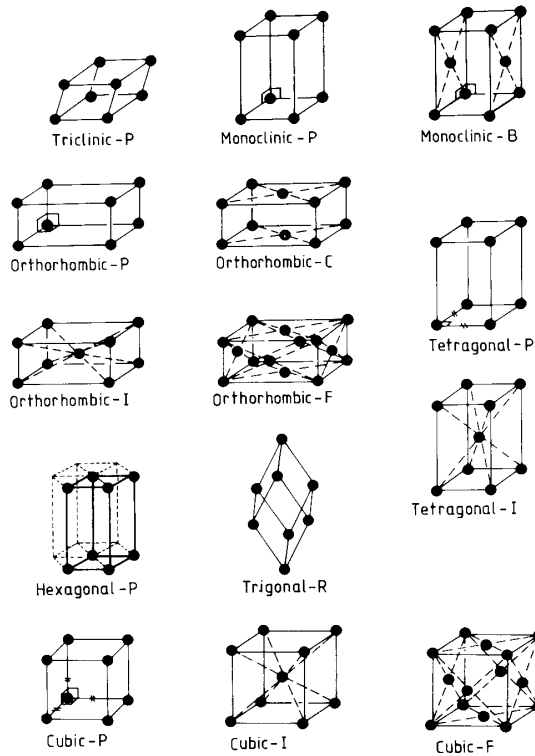
- Kristallakerfin sjö

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

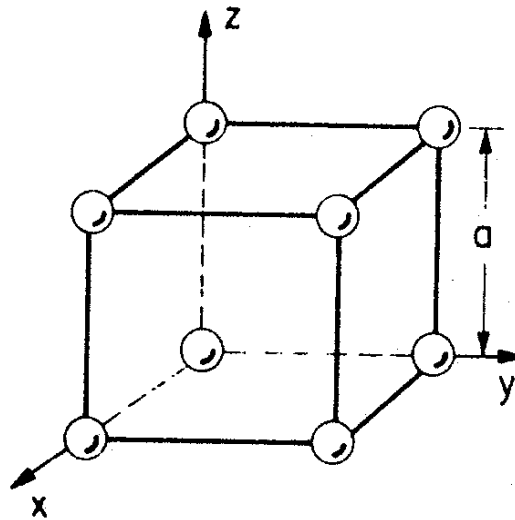


# Kristallafræði

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



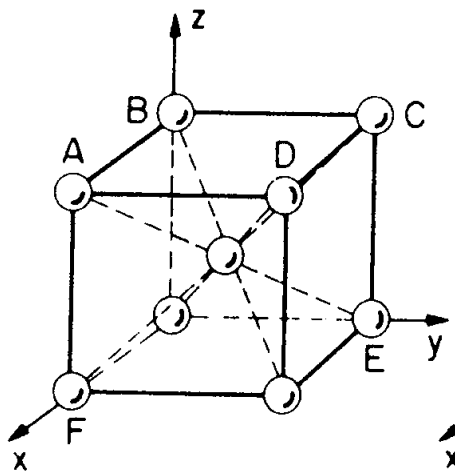
# Einfaldur teningur



Frumeining einfalds tenings hefur að geyma einn og aðeins einn grindarpunkt

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

## Miðjusetinn teningur



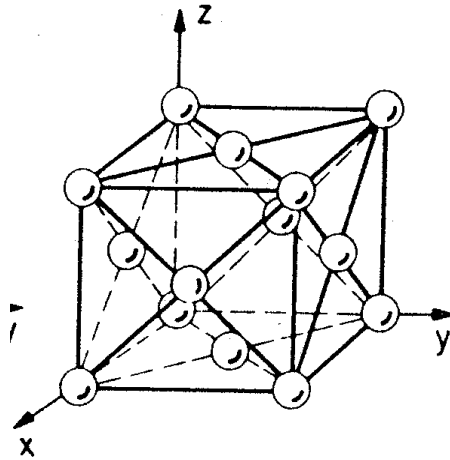
Frumeining miðjusetins tenings hefur að geyma tvo grindarpunkta

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

Hvert atóm hefur 8 næstu granna

Dæmi um miðjusetinn tening eru natríum og þungsteinn

## Hliðarsetinn teningur



Frumeining hliðarsetins tenings hefur að geyma fjóra grindarpunkta

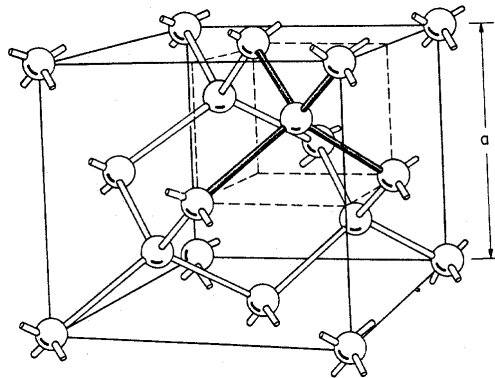
$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Hvert atóm hefur 12 næstu granna

Dæmi um hliðarsetinn tening eru kopar, gull og platína

## Teningsgrindur-demant

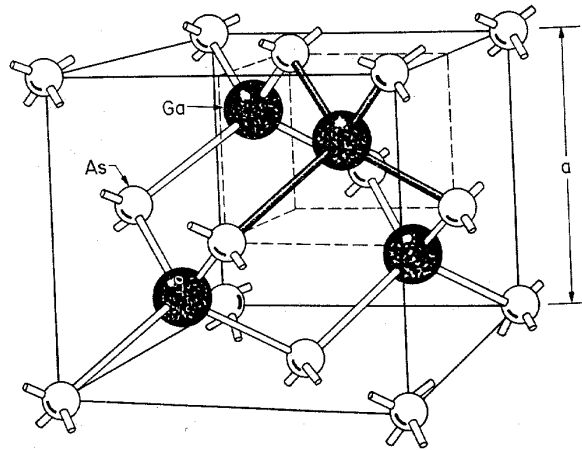
Tvær kristallagrindur, sem hvor um sig er hliðarsetinn teningur, með grunn í  $(0\ 0\ 0)$  og  $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$



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

⇒ Dæmi 2.1.

⇒ Dæmi 2.2.

## Kristallafræði

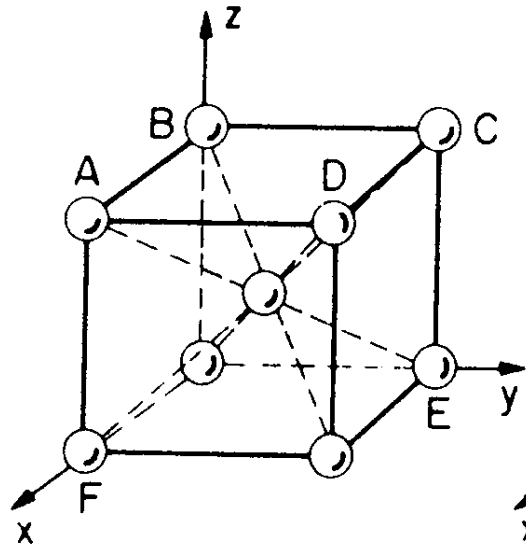
- Grindareining kísils við stofuhita hefur lengdir  $a = 5.43 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$ )
- Það eru 8 kísilatóm á grindareiningu sem hefur rúmmálið  $a^3$
- Þetta þýðir að

$$\frac{8}{a^3} = 5 \times 10^{22} \text{ atóm/cm}^3$$

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

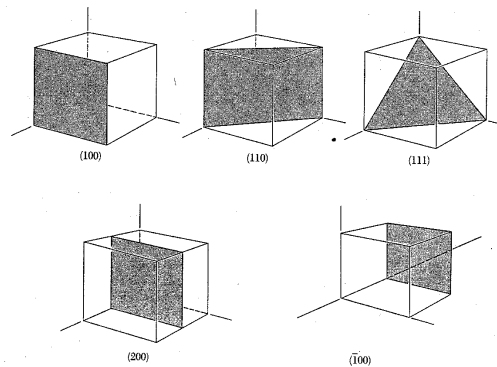


- Við sjáum að í planinu ABCD eru fjögur atóm
- Í planinu ACEF eru fimm atóm
- Þá eru fjarlægðir milli atóma mismunandi í þessum tveimur plönnum
- Eiginleikar kristalla í mismunandi kristallastefnur eru ólíkir



# 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

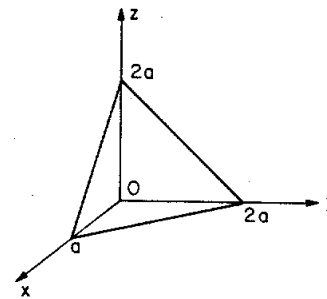
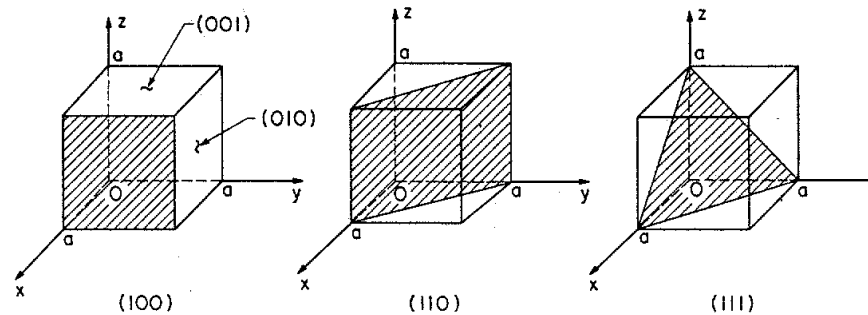


Fig. 4 A (211)-crystal plane.



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.  $(\bar{1}11)$
- $\{hkl\}$ : Tákna 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  $[00\bar{1}]$

⇒ Dæmi 2.3.

⇒ Dæmi 2.4.

## Kristallafræði

- Hornið  $\theta$  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
- Atómpéttleiki hefur hlutföllin  
 $\{100\} : \{110\} : \{111\} = 1 : 1.414 : 1.155$

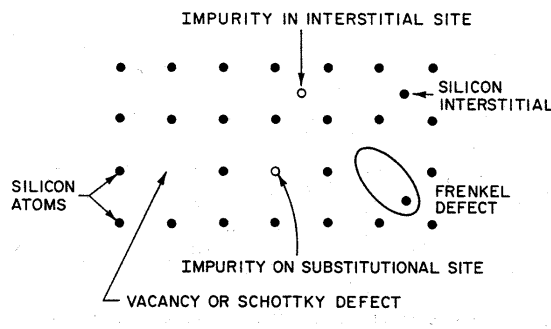
## Veilur í kristöllum

- 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

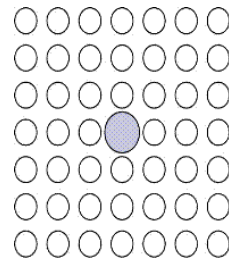
# Punktveilur



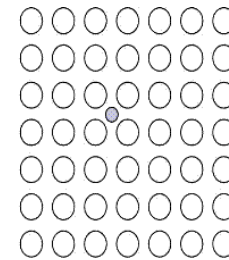
Myndin sýnir nokkur dæmi um punktveilur

- 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**

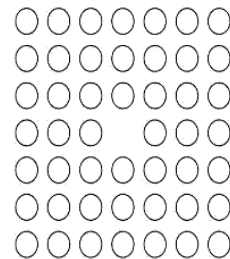
# Punktveilur



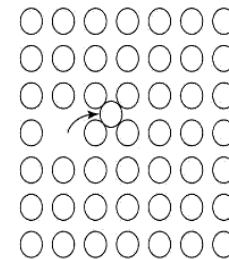
(a)



(b)



(c)



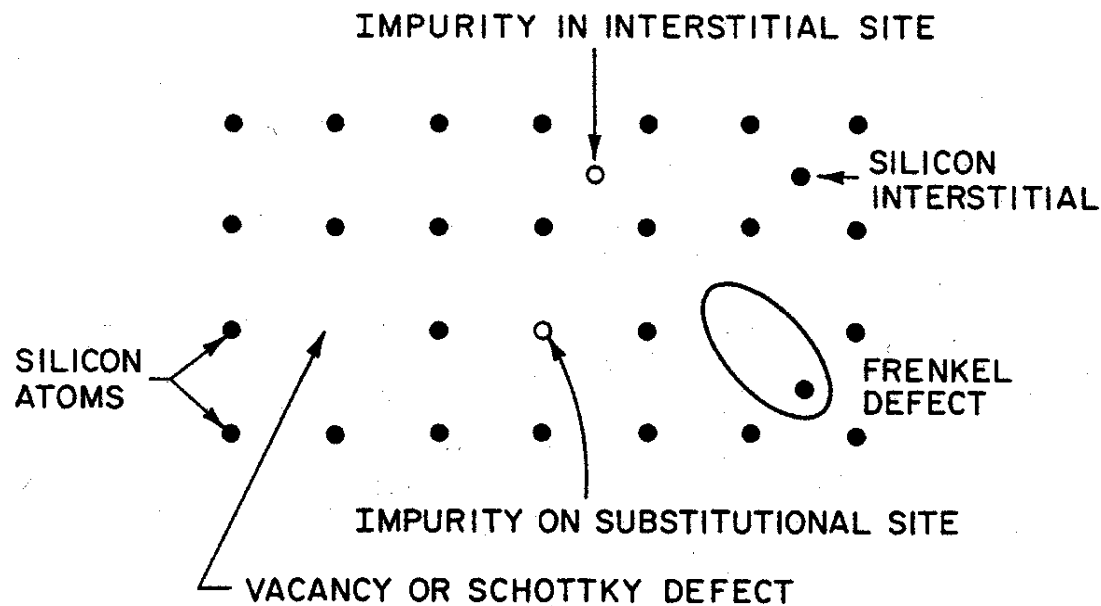
(d)

*Semiconductor Devices, 2/E by S. M. Sze*  
Copyright © 2002 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

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



# Punktveilur

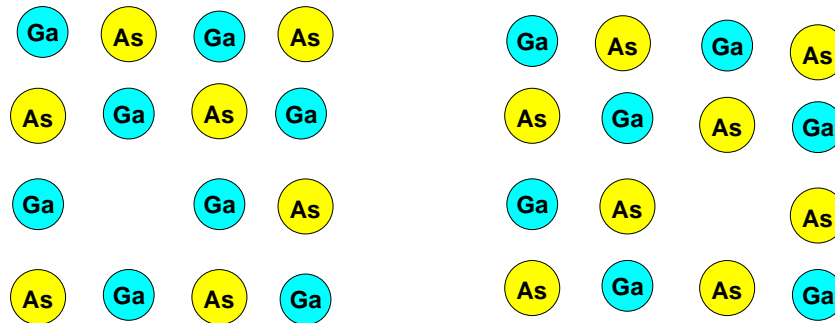


- Margar veilur verða til við framleiðslu tóla
- Sveim og ræktun kristalla ræðst að miklu leyti af hegðun veilna

## 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

$$N_s = N \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right)$$

þar sem

- $N_s$  er þéttleiki punktveilunnar
- $N$  er fjöldi atóma á einingarrúmmál í kristallsgrindinni,  $N \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  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

$$N_f = N \exp\left(\frac{-E_f}{2kT}\right)$$

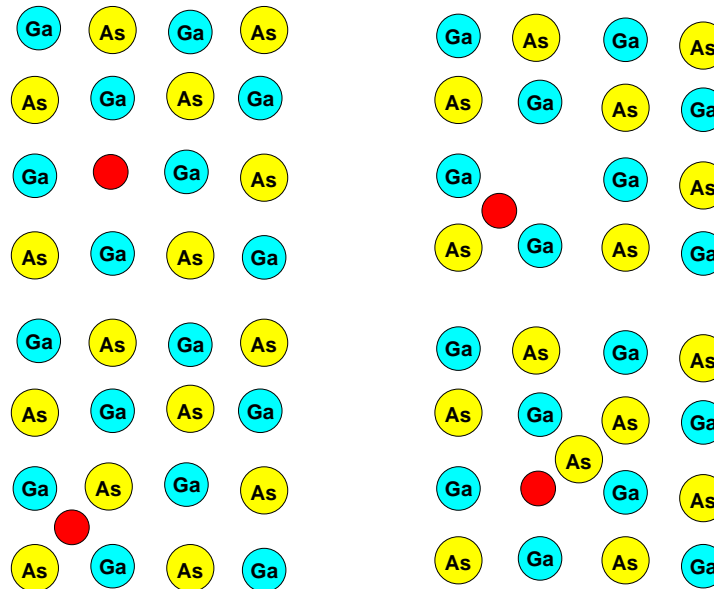
þar sem

- $N_f$  er þéttleiki Frenkelveilu
- $N$  er fjöldi atóma á einingarrúmmál í kristallsgrindinni,  $N \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  fyrir kísil
- $E_f$  er örvunarorkan,  $\sim 1.1 \text{ eV}$  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 hleðsluberapéttleika 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

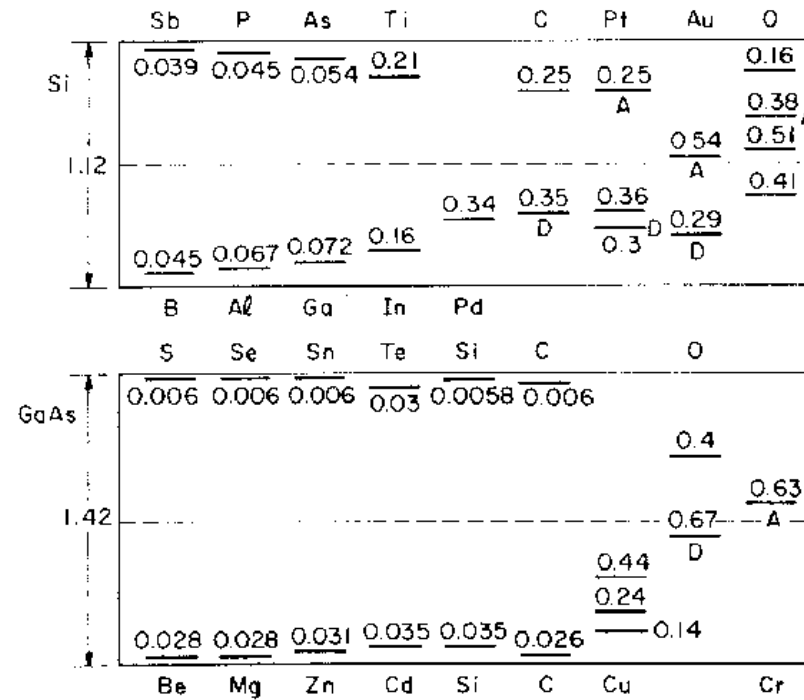
	IIIA	IVA	VA	VIA	
	5 10.811 <b>B</b> Boron	6 12.01115 <b>C</b> Carbon	7 14.0067 <b>N</b> Nitrogen	8 15.9994 <b>O</b> Oxygen	
	13 26.9815 <b>Al</b> Aluminum	14 28.086 4 <b>Si</b> Silicon	15 30.9738 <b>P</b> Phosphorus	16 32.064 <b>S</b> Sulfur	
IIB	30 65.37 <b>Zn</b> Zinc	31 69.72 <b>Ga</b> Gallium	32 72.59 <b>Ge</b> Germanium	33 74.922 <b>As</b> Arsenic	34 78.96 <b>Se</b> Selenium
	48 112.40 <b>Cd</b> Cadmium	49 114.82 <b>In</b> Indium	50 118.69 <b>Sn</b> Tin	51 121.75 <b>Sb</b> Antimony	52 127.60 <b>Te</b> Tellurium
	80 200.59 <b>Hg</b> Mercury	81 204.37 <b>Tl</b> Thallium	82 207.19 <b>Pb</b> Lead	83 208.980 <b>Bi</b> Bismuth	84 (210) <b>Po</b> Polonium

- 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



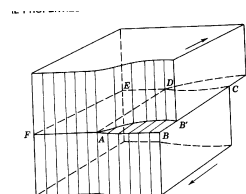
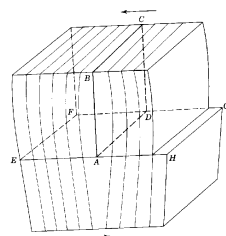
# Punktveilur

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

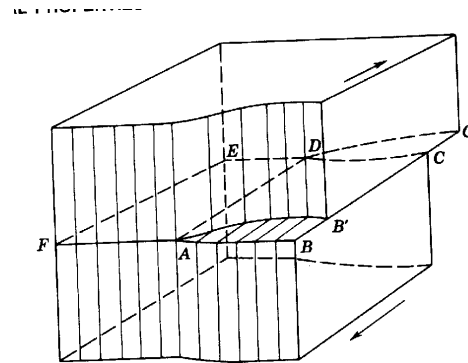
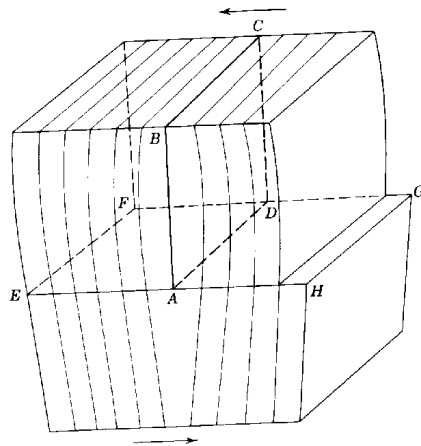


# Misgengi

- Misgengi (e. dislocation) er einvíð röð punktveilna í annars fullkomnum 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**

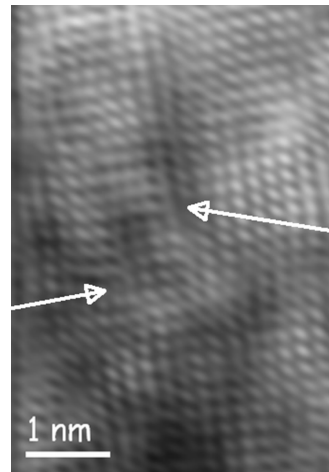


# Misgengi

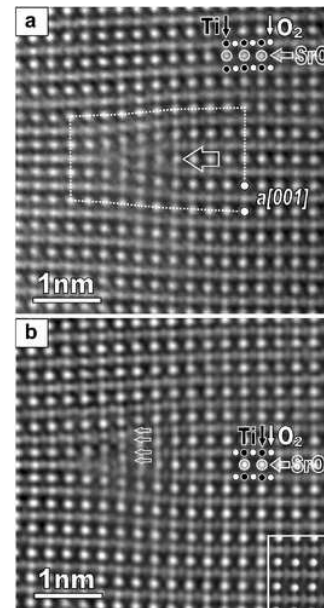


- Línuveila sést á myndinni til vinstri, og er í raun auka atómplan AB sem sett hefur verið inn í grindina, stundum nefnt **hlaðveila**
- Skrúfveila er sýnd á myndinni til hægri

# Misgengi



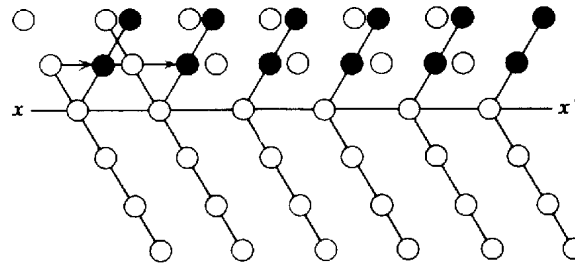
Frá Belger et al. (2012)



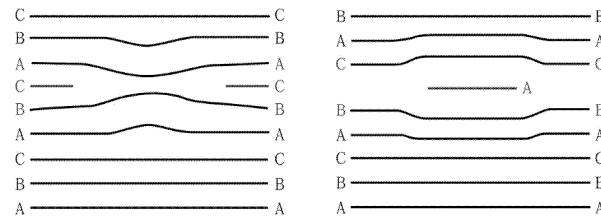
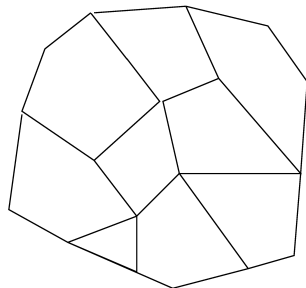
Frá Jia et al. (2005)

- Dæmi um hlaðveilur
  - Í TiC/VC á safír, örvarnar benda á hlaðveilur
  - Í SrTiO<sub>3</sub>, hringirnir tákna atóm súlur úr SrO, Ti, og O

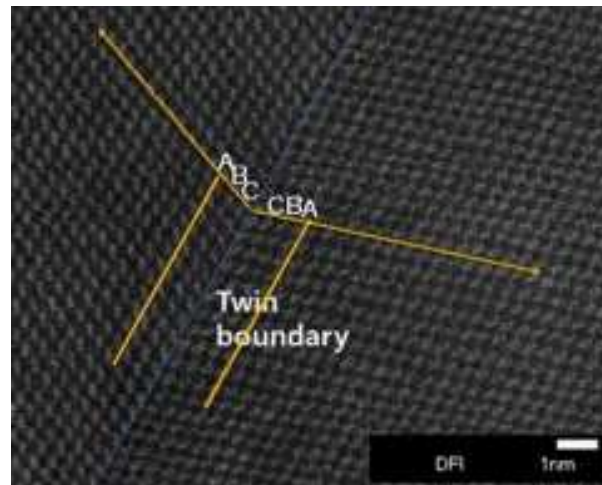
# Veilunet



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



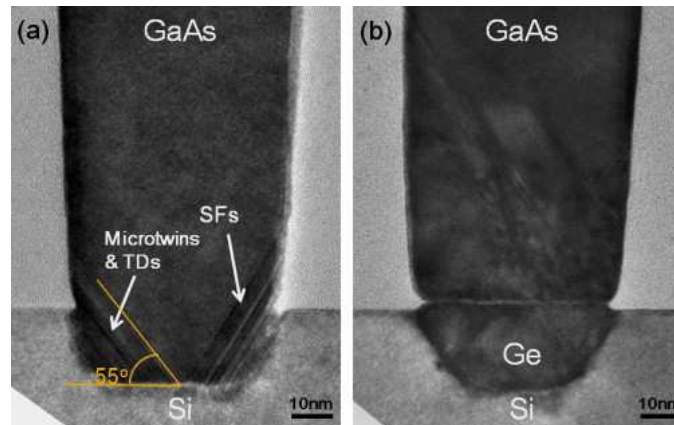
# Veilunet



Frá Kim et al. (2014)

- Tvíburar í GaAs séðir með gegnskíns rafeindasmásjá (e. Transmission electron microscope (TEM))

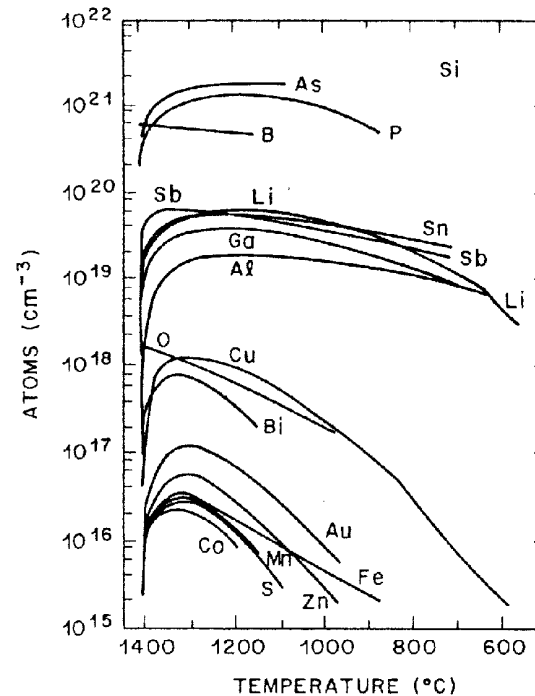
# Veilunet



Frá Kim et al. (2014)

- Myndir úr gegnskyns rafeindasmásjá (e. Transmission electron microscope (TEM)) af GaAs lögum sem eru ræktuð í 65 nm holu (a) án Ge lags og (b) með Ge lagi
- Hér sjást tvíburar, hlaðveilur og threading veilur

# Útfellingar



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



# Heimildir

- [1] S. K. Ghandi, *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1994, kafla 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: Crystallographic Methods, Principles and Data*, 3rd ed., Pergamon Press, 1980
- [8] C. L. Jia, A. Thust and K. Urban, Atomic-Scale Analysis of the Oxygen Configuration at a SrTiO<sub>3</sub> Dislocation Core, *Physical Review Letters* **95**(22) (2005) 225506
- [9] André Belger, Marianne Reibold and Peter Paufler, Modulus and Hardness Change of Silicon and Sapphire Substrates by TiC/VC Multilayer Coatings, *Materials Sciences and Applications* **3**(4) (2012) 185-194
- [10] S. W. Kim, Y.D. Cho, C.S. Shin, W. K. Park, D. H. Kim and D. H. Ko, Defect analyses of selective epitaxial grown GaAs on STI patterned (0 0 1) Si substrates, *Journal of Crystal Growth* **401** (2014) 319 – 322