

Framleiðsla smárása:

Kristallar og veilur

Kafli 2

Jón Tómas Guðmundsson

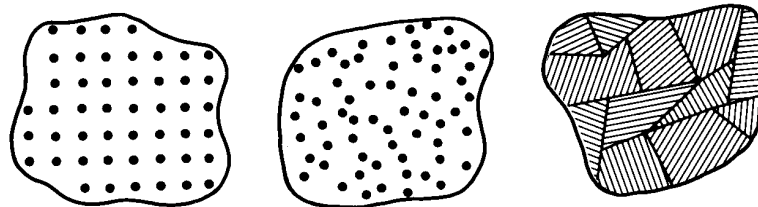
tumi@hi.is

2. vika haust 2018

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

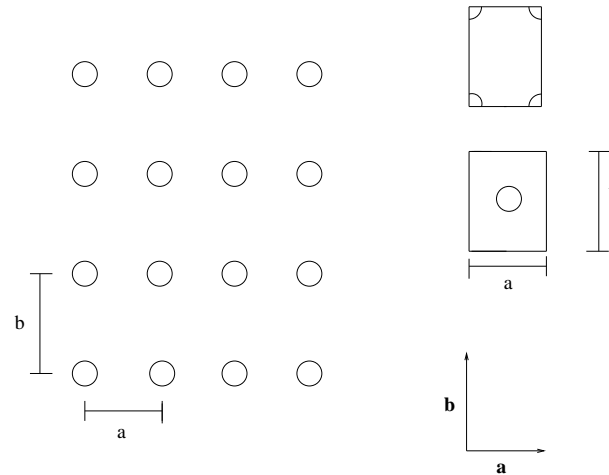


- Þéttefni getur verið, **einkristallað**, **myndlaust** eða **fjölkrystallað**
- Finna má dæmi um notkun allra þessara þriggja forma þéttefnis í rafeindatekni:
 - Flatir smárar úr myndlausum kísli eru notaðir sem rofar í flata skjái og skuggastafaglugga (e. liquid crystal display (LCD))
 - Fjölkrystallaður 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 einingarvigrum

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

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

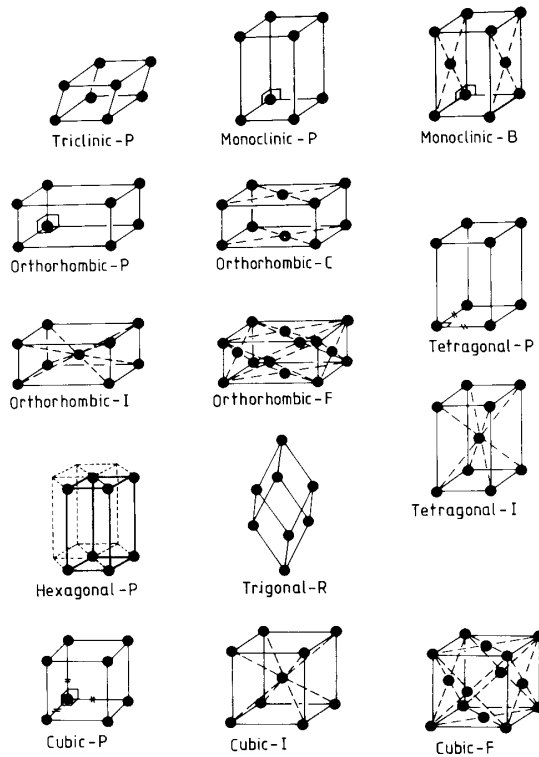
Kristallafræði

- Kristallakerfin sjö

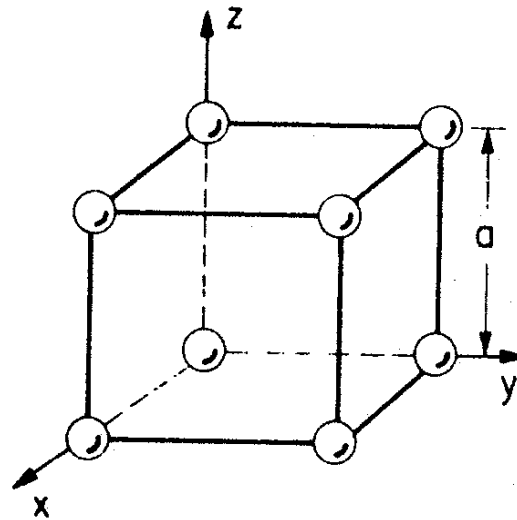
Þríhalla	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Einhalla	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Rétthorna	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Fernings	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tenings	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
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**



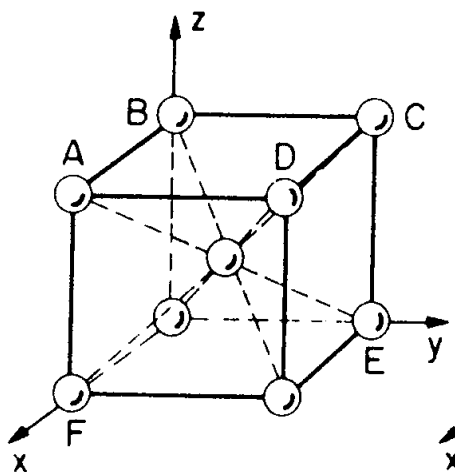
Einfaldur teningur



Frumeining einfalds tenings hefur að geyma einn og aðeins einn grindarpunkt

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

Miðjusetinn teningur



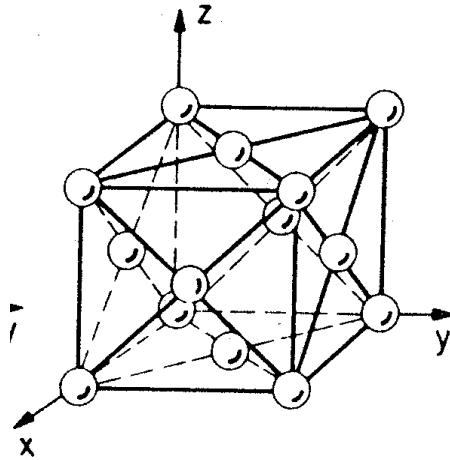
Frumeining miðjusetins tenings hefur að geyma tvo grindarpunkta

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

Hvert atóm hefur 8 næstu granna

Dæmi um miðjusetinn tening eru natríum og þungsteinn

Hliðarsetinn teningur



Frumeining hliðarsetins tenings hefur að geyma fjóra grindarpunkta

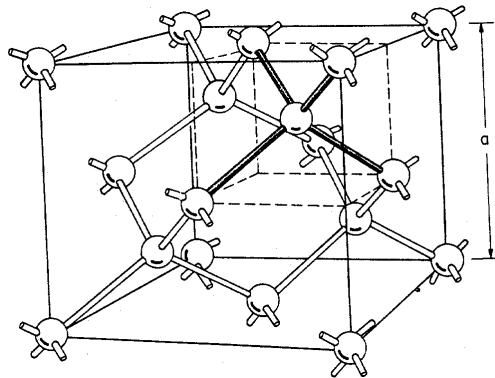
$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Hvert atóm hefur 12 næstu granna

Dæmi um hliðarsetinn tening eru kopar, gull og platína

Teningsgrindur-demant

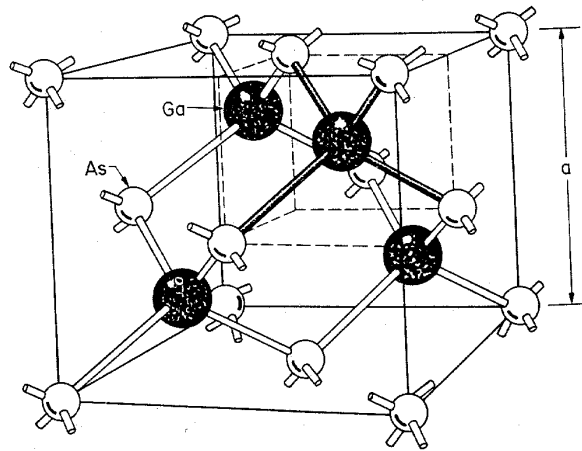
Tvær kristallagrindur, sem hvor um sig er hliðarsetinn teningur, með grunn í $(0\ 0\ 0)$ og $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$



Dæmi um demantkristalgerð eru demantur, kísill og german

Teningsgrindur-zinc blende

Tvær kristallagrindur úr mismunandi 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

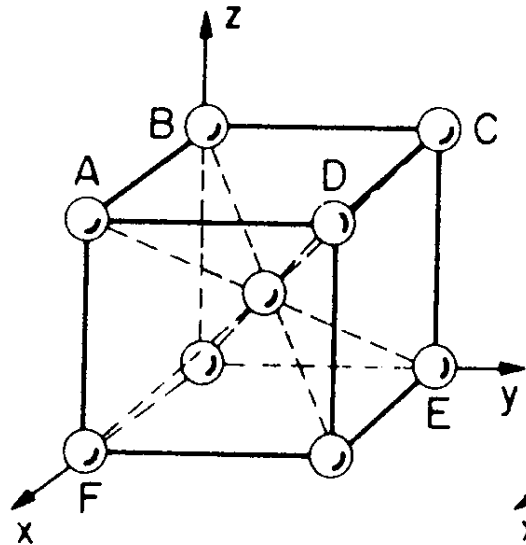
- Grindareining kísils við stofuhita hefur lengdir $a = 5.43 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$)
- Það eru 8 kísilatóm á grindareiningu sem hefur rúmmálið a^3
- Þetta þýðir að

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

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

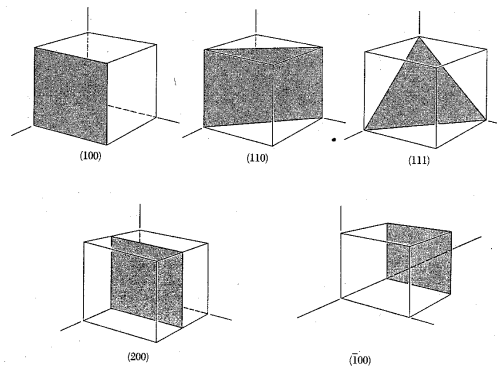
Kristallafræði



- 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

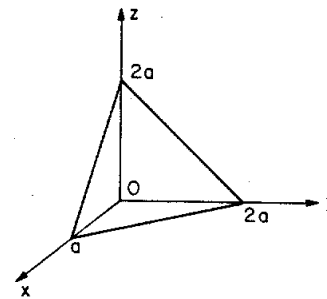
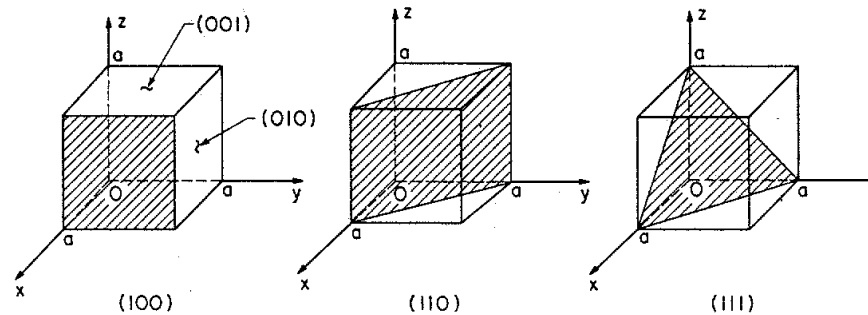


Fig. 4 A (211)-crystal plane.



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

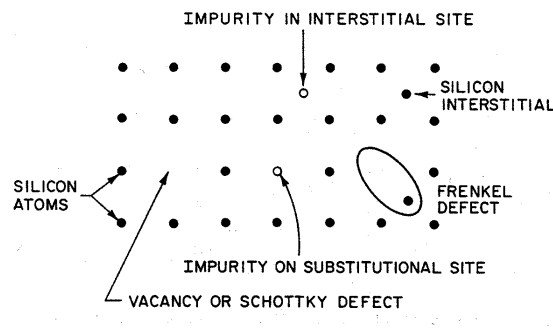
Veilur í kristöllum

- 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

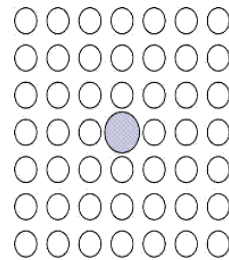
Punktveilur



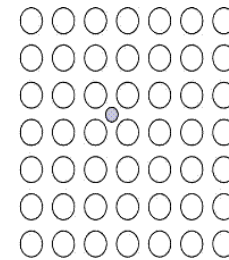
Myndin sýnir nokkur dæmi um punktveilur

- 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**

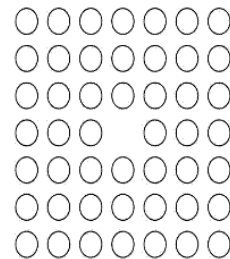
Punktveilur



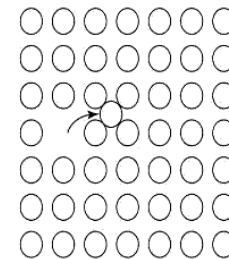
(a)



(b)



(c)

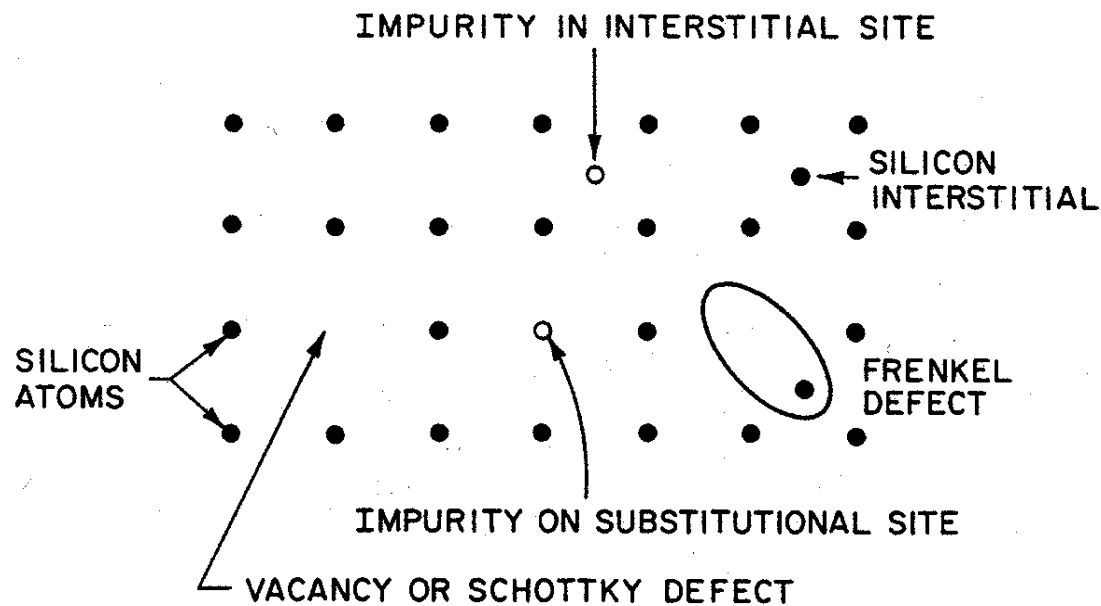


(d)

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

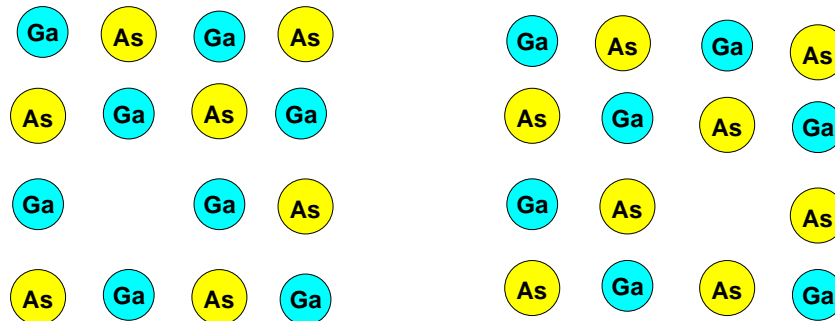


- Margar veilur verða til við framleiðslu tóla
- Sveim og ræktun kristalla ræðst að miklu leyti af hegðun veilna

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

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

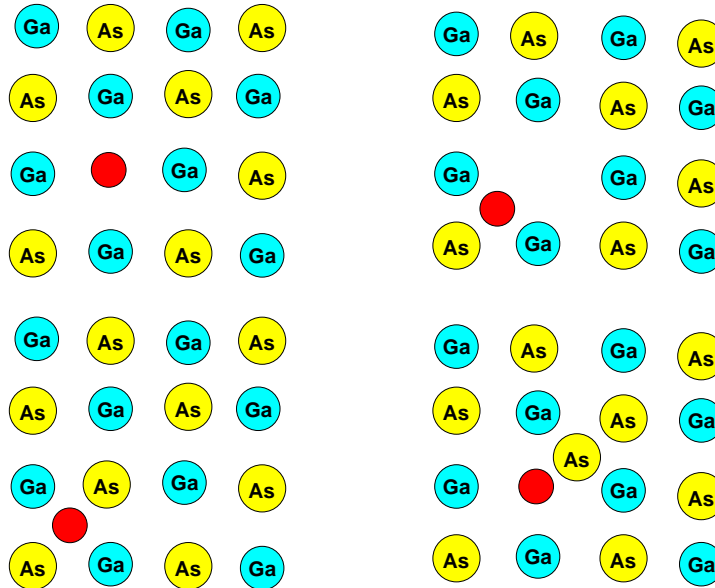
þar sem

- 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

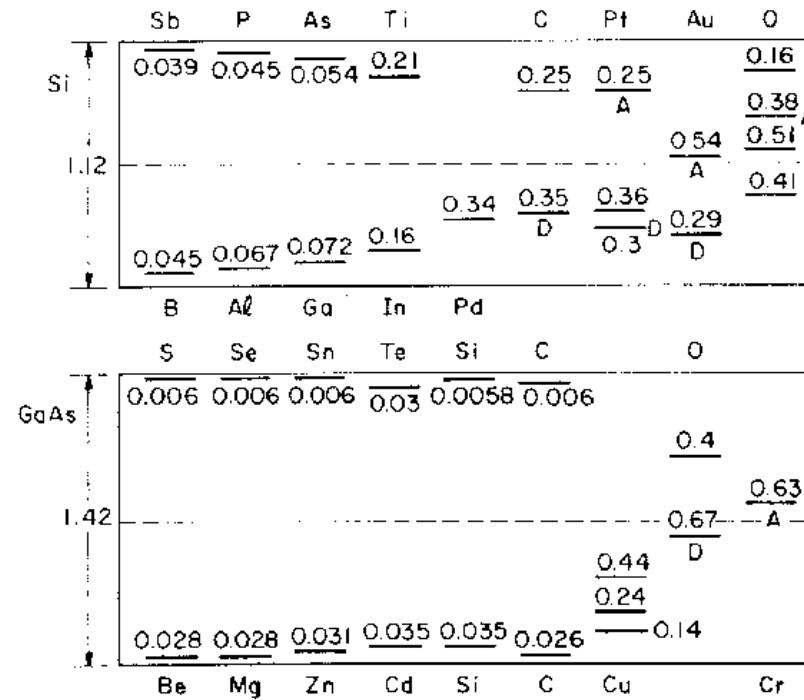
Punktveilur

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

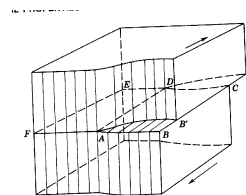
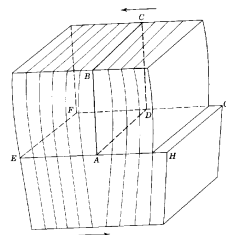
Punktveilur

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

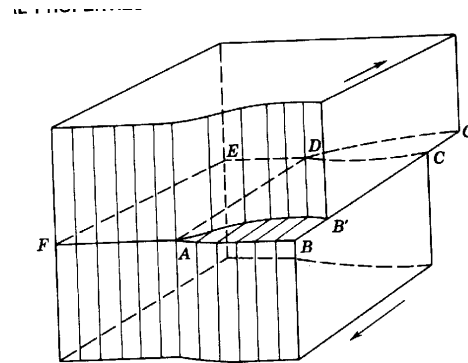
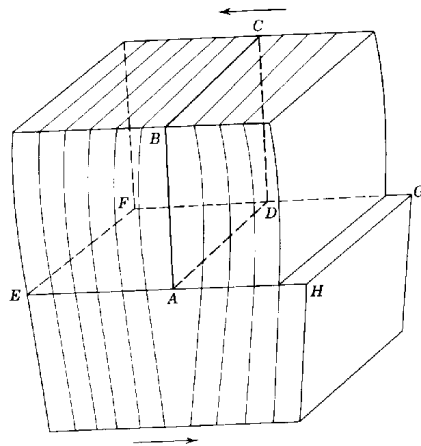


Misgengi

- 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**

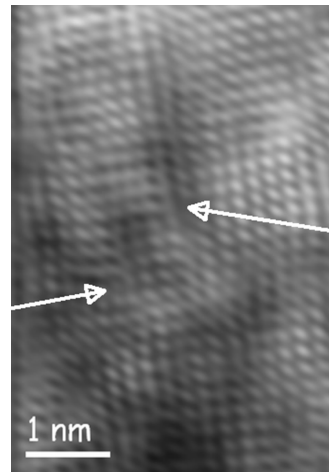


Misgengi

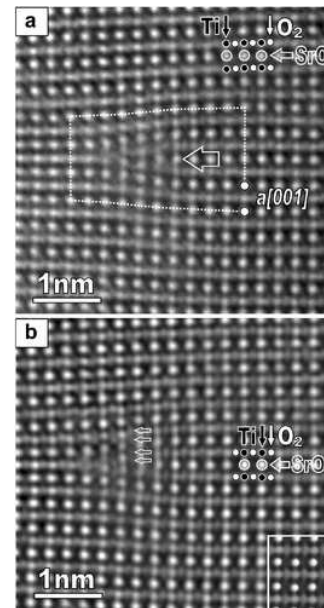


- Línuveila sést á myndinni til vinstri, og er í raun auka atómplan AB sem sett hefur verið inn í grindina, stundum nefnt **hlaðveila**
- Skrúfveila er sýnd á myndinni til hægri

Misgengi



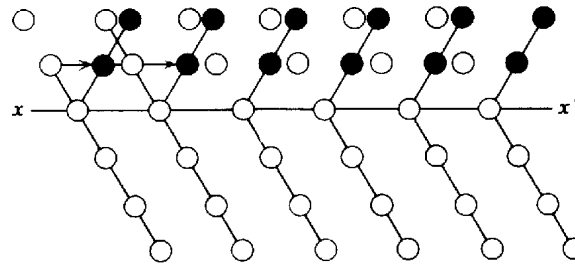
Frá Belger et al. (2012)



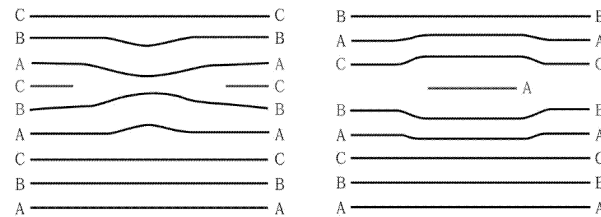
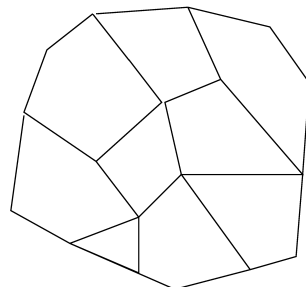
Frá Jia et al. (2005)

- Dæmi um hlaðveilur
 - Í TiC/VC á safír, örvarnar benda á hlaðveilur
 - Í SrTiO₃, hringirnir tákna atóm súlur úr SrO, Ti, og O

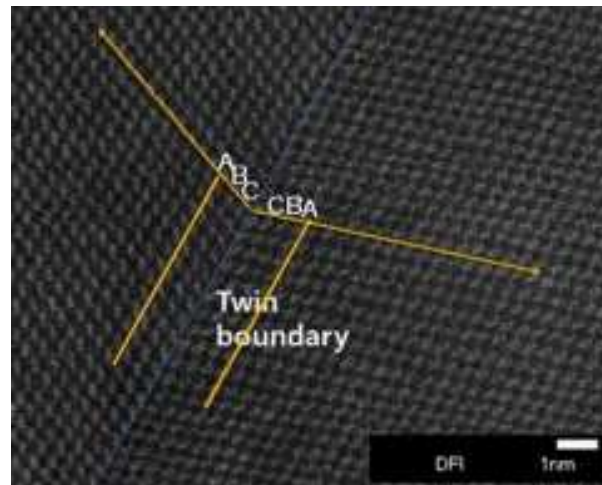
Veilunet



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



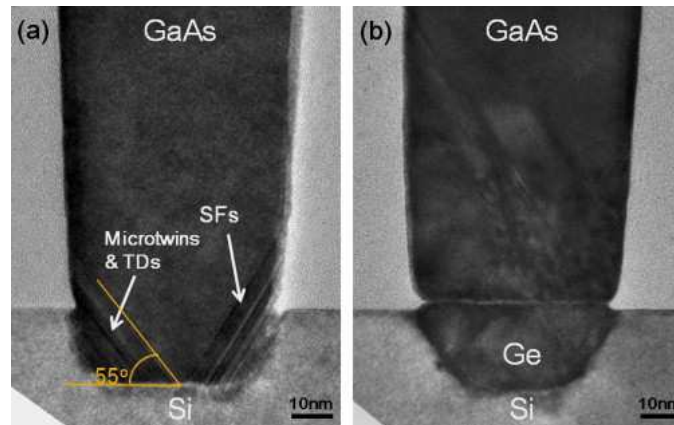
Veilunet



Frá Kim et al. (2014)

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

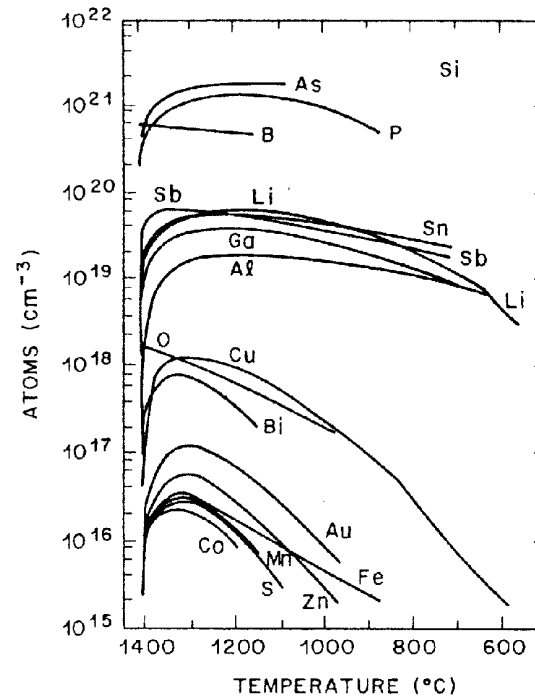
Veilunet



Frá Kim et al. (2014)

- Myndir úr gegnskins 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 SrTiO₃ 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