



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ

Милка Ръсовска, Филип Филипов

МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ В МИКРОЕЛЕКТРОНИКАТА

СОФИЯ

2003

УВОД

Необходимо условие за развитието на микроелектрониката е разработването на прогресивни, икономични, екологично чисти, безотпадъчни технологични процеси, осигуряващи висококачествени материали. Ролята на инженера-технолог в съвременното производство е необичайно повишена, доколкото синтезът на нови материали или значителното усъвършенстване на вече усвоените позволява да се разработват прогресивни технологични схеми и нови прибори с уникални свойства, способни съществено да повишат функционалните възможности на електронната апаратура.

Използуваните в микроелектрониката материали са разнообразни както по състав, така и по структура и свойства. Материалознанието е отворена система, която постоянно се обогатява и разширява. Едва ли е възможно да се опишат всички необходими и използвани в микроелектрониката материали в един учебник. Поради това сметнахме за целесъобразно да включим в лимитирания обем на учебника тези теми от учебната програма, за които студентите нямат подходящо учебно пособие.

Изхождайки от факта, че общият признак, по който си приличат използваните в микроелектрониката материали, е регламентираната степен на чистота, в глава II и III разглеждаме най-често приложимите методи за разделяне и почистване на веществата - сорбция и кристализация.

В глава IV са описани тези материали, които се използват като носители в микроелектрониката, а именно — полупроводникови и диелектрични материали, и по-конкретно стъкло, ситал и различни видове керамика.

Слоеве с различна дебелина и от различен материал са специфични, съществени елементи в конструирането на микроелектронни изделия. За различни приложения те се изготвят от материали с различни свойства и върху съответни носители. В глава V са разгледани най-използуваните диелектрични, резистивни и полупроводникови слоеве, свръхпроводници и електролюминофори. Приведени са конкретни примери за приложението им, за да се получи реална представа за разнообразните възможности на тези слойни материали.

Глава 1

ОБЩИ СВЕДЕНИЯ И КЛАСИФИКАЦИЯ НА МАТЕРИАЛИТЕ В МИКРОЕЛЕКТРОНИКАТА

Както е отбелязано в уводните бележки към това учебно пособие, използваните в микроелектрониката материали са разнообразни както по химически състав, така и по структура и свойства. Някои автори разделят материалите за микроелектрониката на четири групи: основни, технологически, конструкционни и спомагателни. Съдържанието, което се влага в тези понятия, е следното:

Към основните материали се отнасят полупроводниковите, които са база за изготвяне на полупроводникови прибори, интегрални схеми, светоизлъчващи прибори, фотопреобразователи, слънчеви елементи, лазери и други микроелектронни изделия.

Технологически материали - използвани в технологическите процеси на производство на микроелектронни изделия. Това са абразивните материали за механична обработка на полупроводниковите слитъци и пластини, химически материали (разтворители и ецващи състави), химически реагенти за формиране на релеф с определена геометрична форма (фоторезисти, рентгено- и електронорезисти), дифузанти - вещества, необходими за създаване на области с определен тип проводимост и нужна концентрация, легиращи материали (акцепторни и донорни), защитни материали (лакове, компаунди, емайли), използвани за изолация на микроелектронните изделия от въздействието на обкръжаващата среда. Конструкционните материали се използват за изработване на корпуси за полупроводниковите прибори и интегрални схеми. Това са метали, сплави, стъкла, керамики, пластмаси.

Спомагателните материали имат предназначението да осигурят необходимите условия (газова среда) при провеждане на много технологични процеси (дифузия, окисление, херметизация и др.). Тук се отнасят и материалите за изработване на технически приспособления - азбест, тефлон, кварц, масла, вакуумни смазки, материали за оцветяване и маркировка. За много технологични операции съществено значение има особено чистата дейонизирана вода.

В учебника разгледаните материали са класифицирани като носители в микроелектрониката (глава IV) и използвани в конструкцията на микроелектронните елементи (глава V).

По този начин са обхванати различни по химически състав, структура и свойства материали, необходими за изготвяне на микроелектронни елементи в настоящия момент и близкото бъдеще.

Глава 2 МЕТОДИ ЗА РАЗДЕЛЯНЕ И ОЧИСТВАНЕ НА ВЕЩЕСТВАТА

Чисти вещества

Под абсолютно чисто вещество се разбира еднородна химическа система, която се състои от атоми с едни и същи масови числа, респективно еднакви молекули. В природата не съществуват абсолютно чисти системи. Химическите вещества са повече или по-малко замърсени. Практически чистото вещество представлява един безкрайно разреден разтвор, в който разтворител е основната фаза, а дисперизираната в разтворителя фаза са примесите. От термодинамична гледна точка всички компоненти в разтвора са равностойни.

От известните метали само някои се срещат в природата в чист вид - злато (Au), сребро (Ag) и мед (Cu), когато са в самородно състояние. Отсъствието в природата на тенденция към образуване на чисти вещества е отбелязано още от древногръцките философи. Демокрит и Аристотел са смятали, че смесването е процес, който е в основата на съществуването на света. Според тези философи чистото вещество можем да си представим само чрез усилие на разума.

По - късно са открити много естествено протичащи (в природата) процеси на разделяне. Изучаването на законите, по които те протичат, е довело до създаване на методите за дълбоко пречистване на веществата. Чисти вещества са нужни и за науката, и за техниката. В полупроводниковите материали например нищожни следи от примеси изменят типа на проводимост, а могат и да лишат материала от полупроводниковите му свойства.

Понятието химически чисти материали, а също така начините за изразяване на чистотата са различни и зависят от областта на приложение на материалите. Веществата са достатъчно чисти, ако съдържанието на примесите в тях е по-малко от това количество, което пречи на използването им за дадена цел.

В химическата и металургичната практика в зависимост от степента на очистване се използва следната класификация:

- чист, означава се с Ч и съдържанието на примеси е от $2 \cdot 10^{-5}\%$ до $1,0\%$;
- чист за анализ, ЧЗА, съдържание на примеси от $1 \cdot 10^{-5}\%$ до $0,4\%$;

- химически чист, ХЧ, примесите са от $5 \cdot 10^{-6}\%$ до $0,5\%$;
- особено чисти, ОСЧ, съдържат примеси не повече от $0,05\%$.

Към високочистите вещества се отнасят метали и полупроводникови материали, ако съдържанието на всеки от контролираните примеси в тях не превишава $1 \cdot 10^{-4}\%$ (по маса), а също така газове, в които съдържанието на всеки контролиран примес не е над $1 \cdot 10^{-3}\%$ (обемни).

Високочистите вещества в зависимост от количеството и сумарната концентрация на контролираните примеси се означават с марка ВЕЧ (вещество с еталонна чистота) и ОСЧ (особено чисти вещества).

Във веществата с марка ВЕЧ се лимитира както общото съдържание на примеси, така и съдържанието на някои нежелателни примеси на по-ниско ниво. Пред означението ВЕЧ числото означава общото съдържание на примеси, а след него две числа разделени с тире. Първото показва количеството лимитирани нежелателни примеси, а второто - отрицателния показател на степента на сумата на съдържанието на тези примеси.

Например означението 005ВЕЧ6-5 се дефинира така:

Съдържание на основното вещество $99,995\%$. Лимитира се присъствието на 6 примеси, а тяхната сума е $10^{-3}\%$.

В означението на марката ОСЧ се посочват две числа с тире помежду им. Първото показва колко примеси са лимитирани в даденото особено чисто вещество, а второто - отрицателният показател на степента, представляваща сума от съдържанието на тези примеси.

Например за особено чистия SO_2 се нормират десет примеси (Al, В, F, С, Mg, Na, P, Ti, Sn, Pb), при това общото им съдържание не превишава $1 \cdot 10^{-5}\%$ (по маса). Означението ще бъде следното: ОСЧ10-5.

Друга класификация на веществата по чистота е чрез атомите (молекулите), примеси падащи се на посочен брой атоми (молекули) основно вещество.

Когато този брой е 1000, означението е ‰ (promille), когато атомите (молекулите) основно вещество са 10^6 - ppm (parts per million) при 10^9 атоми (молекули) основно вещество - ppb (parts per billion). Например материал с концентрация на примесите 1 ppm съдържа 1 атом примеси на 10^6 атома основен компонент, което представлява концентрация 10^{-6} атомни части или $10^{-4}\%$ at.

Днес най-често се използва означаване на общия брой на деветките (преди и след десетичния знак) с цифра, буква N и

следващата след деветките цифра. Например 5N8 означава чистота $99,998\%$, 2N5 - $99,5\%$; 3N3 - $99,93\%$.

Ако при получаване на особено чистото вещество е използван методът зонно топене, то към означението на степента на чистотата на това вещество се прибавя и буквата Z, например символът 7N(Z) съответствува на чистота на продукта $99,99999\%$.

По-точно и разбираемо е посочване на съдържанието на всеки контролиран примес. Например се казва, че материалът съдържа $1,10^{-5}\%$ (по маса) от един или друг примес. Може да бъде посочено и количеството примесни атоми в един кубически метър (или сантиметър) материал, например 10^{27} at/m³. В микроелектрониката се използват материали с класификация "MOS Selectipur".

Обща характеристика на процесите на разделяне и почистване на веществата

В основата на всички методи за дълбоко почистване се използва разликата в химическите, физическите и физико-химичните свойства на разделяните компоненти. При съществено различие в свойствата разделянето става сравнително лесно, проблемът на почистване става сложен, ако примесът и основният компонент са много близки по физико-химични характеристики. Всички процеси за разделяне и почистване на веществата могат да бъдат класифицирани по следния начин:

1. Процеси, основани на сорбция (адсорбция, йонен обмен и хроматография);
2. Екстракция (основно течна);
3. Кристализационни процеси;
4. Процеси, свързани с преминаване през газова фаза — сублимация, дестилация, ректификация и химичен транспорт;
5. Електролизни процеси;
6. Базиращи се на различие в коефициентите на дифузия;
7. Избирателно утаяване, окисление и редукция.

Изборът на метод се определя от физико-химичните свойства на съответния материал.

В общия случай почистването на полупроводникови и диелектрични материали и техните компоненти става в 2 стадия.

I - Компонентите се превръщат в промежуточни съединения, като се използват практически всичките седем процеса.

II - Редукция на компонентите от междинните съединения и почистването им.

2.1 МЕТОДИ, ИЗПОЛЗУВАЩИ СОРБЦИОННИ ПРОЦЕСИ

Под сорбция в общия случай се разбират процеси на повърхностно (адсорбция) и обемно (абсорбция) поглъщане на вещество на разделящата граница на две фази: твърдо и течно; твърдо и газообразно и течно и газообразно.

Сорбционните процеси са често използвани в съвременната полупроводникова технология за разделяне на вещества с много близки физико-химични свойства. Твърдите сорбенти поглъщат веществата, разтворени в течни фази.

Използват се основно адсорбция, йонен обмен и хроматография.

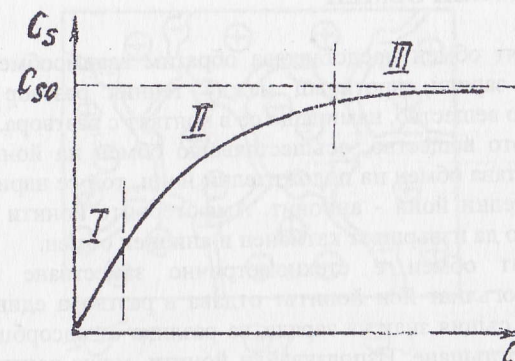
2.1.1 АДСОРБЦИЯ

Адсорбционната система се състои от адсорбент — вещество, на повърхността на което става поглъщането, и адсорбат — вещество, чиито молекули се поглъщат. Според извършваните процеси адсорбцията е физическа и химическа.

При физическата адсорбция молекулите на адсорбата не встъпват в химическа реакция с адсорбента и съхраняват индивидуалността си, адсорбцията е обусловена само от Вандерваалсовите сили.

При химическата адсорбция (хемосорбция) адсорбираните молекули встъпват в химическа реакция с адсорбента с образуване на химически съединения. Обратният процес се нарича десорбция. Физическата адсорбция е обратима.

Адсорбцията е избираща процес. На повърхността на адсорбента се поглъщат само тези вещества, които понижават свободната енергия на повърхностния слой. По този начин, като се използва различната адсорбционна способност на веществата, намиращи се например в разтвор, те могат да се разделят, като едното се поглъща, а другото остава в разтвора.



Фиг. 2.1 Адсорбционна изотерма

Количествената характеристика на адсорбционната система е адсорбционната изотерма. Тя дава връзката между концентрацията на веществото в разтвора (C) и количеството, погълнато от единица повърхност на адсорбента при постоянна температура в равновесни условия (C_s). Както се вижда от тази зависимост, при повишаване на концентрацията на веществото в разтвора се увеличава и количеството му в адсорбирано състояние. За участък I тази връзка е право пропорционална, за участък II наклонът намалява, а при големи концентрации изотермата се стреми към асимптотата C_{so} (участък III).

При разглеждане на адсорбцията на примеси най-голям интерес представлява началният участък на изотермата (областта на малки концентрации на адсорбата), а за основния компонент — целият ход на изотермата. Втора количествена характеристика е топлината на адсорбция. При физическа адсорбция тя е $4 \div 20$ MJ/kmol, а при химическа адсорбция от $40 \div 100$ MJ/kmol. Най-разпространени сорбенти са силикагел, активен въглен, високодисперсни алумосиликати.

Силикагелът представлява изсушен гел на силициевата киселина, образуващ се от сраснали се и контактуващи помежду си сферични частици. Има развита система от пори. Специфичната им повърхност е от $3 \div 7 \cdot 10^5$ m²/kg. Той е хетерополярен сорбент, добре поглъща полярни и по-слабо неполярни вещества.

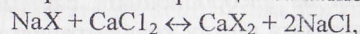
Активираният въглен има кристален строеж, структура на графита със слоиста решетка от шестчлени въглеродни пръстени. Плътните кристални агрегати формират развита система от пори $(4 \div 9) \cdot 10^5$ m²/kg.

2.1.2 ЙОНЕН ОБМЕН

Йонният обмен представлява обратим взаимнообмен на йони с едноименни заряди, протичащ между течния разтвор и твърдото неразтворимо вещество, намиращо се в контакт с разтвора.

Твърдото вещество, осъществяващо обмен на йони, се нарича йонит. Ако става обмен на положителни йони, той се нарича катионит, а на отрицателни йони - анионит. Амфотерните йонити са способни едновременно да извършват катионен и анионен обмен.

Йонният обмен е стехиометрично заместване - на всеки еквивалент погълнат йон йонитът отдава в разтвора един еквивалент друг йон със същия знак на заряда, за разлика от адсорбцията, където става само поглъщане. Използувайки йонити, може почти напълно да се извлекат определен тип йони от разтвора, като последният се пропуска през реакционна йонообменна колонка, запълнена с йонит. Например: Типична реакция за катионен обмен е следната:



X → фиксирана група йонит. При тази реакция от разтвора се поглъщат Ca^{+2} йони, а Na^+ преминават в разтвора.

Анионен обмен $2\text{XCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{X}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl}$ (от разтвора се извличат $(\text{SO}_4)^{2-}$).

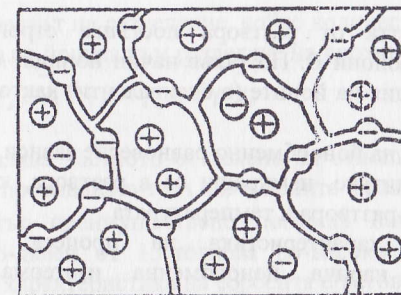
Амфотерен йонит



При получаване на дейонизирана вода йонитът обменя катионите на примесите във водата с водородни йони, а анионите - с хидроксилни йони.

Строеж на йонита

Йонитът се състои от матрица (каркас), която има положителен или отрицателен заряд.



Фиг. 2.2 Схема на структурата на йонита

1 — матрица с фиксирани йони,

2 — противойони,

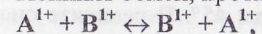
3 — койони.

Този заряд се компенсира от заряда на подвижни йони с противоположен знак, разположени вътре в порите на матрицата — противойони. Йоните са подвижни и могат да бъдат заменени от други йони със същия знак, постъпващи в порите от обкръжаващия йонита разтвор. От разтвора заедно с противоположните по знак постъпват и йони със знака на матрицата, които се наричат койони. Съгласно условието за електронеутралност съдържанието на противойони в йонита се определя не само от плътността на матричния заряд, но и от съдържанието на койони.

Йонният обмен представлява разпределение на противойоните между йонита и разтвора.

Противойоните имат различни размери и силата на електростатично взаимодействие между тях и заредената матрица е различна. Големите противойони въобще не могат да проникнат в тънкопорести йонити. Това определя селективността на различните типове йонити. По този начин е възможно извличането от разтвора на определени типове йони, оставяйки концентрацията на другите йони непроменена.

Йонният обмен, протичащ по уравнението



е строго стехиометричен процес.

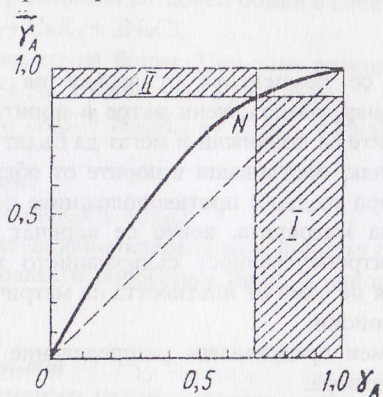
Ако определено количество противойони А напусне йонита, на него остава излишен отрицателен заряд. За съхраняване на

електронеутралността от разтвора постъпва строго еквивалентно количество противойони В. По такъв начин йонният обмен не изменя общата концентрация на йоните (в еквиваленти) както в разтвора, така и в йонита.

Състоянието на йонообменно равновесие зависи от свойствата на йонита и електролитите, намиращи се в разтвора, количеството им, концентрацията на разтвора и температурата.

Графичната характеристика на процеса при постоянна температура се нарича йонообменна изотерма. Тя изразява зависимостта на еквивалентната част А на противойона $\bar{\gamma}_A$ в йонита от неговата еквивалентна част γ_A в разтвора.

Или, изотермата показва в каква степен съотношението на концентрациите на конкуриращите се йони А и В в йонита се отклонява от съотношението им в разтвора.



Фиг. 2.3 Изотерма на йонен обмен, γ_A — еквивалентна част на йона А в разтвора;

$\bar{\gamma}_A$ — еквивалентна част на йона А на йонита

Ако йонитът няма избирателност по отношение на А и В, то отношението на А и В в йонита и разтвора ще бъде еднакво. Изотермата ще бъде права линия, разположена под ъгъл 45° . В реалните системи йонитът винаги преимуществено поглъща едни йони пред други и изотермата има кривина. Колкото кривината е по-голяма, толкова селективността към противойона А е по-голяма. За оценка на ефективността на йонита и за характеризиране на неговата избирателност се

въвежда коефициентът на разделение, който количествено показва каква е способността на йонита към разделяне на противойоните А и В.

$$K_B^A = \bar{\gamma}_a / \gamma_a : \bar{\gamma}_b / \gamma_b = \bar{\gamma}_a \gamma_b / \gamma_a \bar{\gamma}_b$$

K_B^A — представлява частното от делене на отношенията на еквивалентните части на противойоните А и В в йонита и разтвора.

Ако йонитът преимуществено поглъща йони А, то $K_B^A > 1$. Колкото K е по-далеч от 1, толкова по-висока е селективността. Физико-химична характеристика на сорбента е неговият капацитет, т.е. способността да поглъща извлечения компонент от разтвора. От него зависи количеството сорбент, необходимо за почистване на даден обем разтвор.

Свойства на йонити имат много природни и синтетични вещества, алумосиликати, оксиди, йонити на база синтетични смоли. Йонният обмен е обратим процес, йонитите се използват многократно, а след насищане на йонита с йони В, той се регенерира. Промивайки го с разтвор, се отстраняват адсорбираните йони В и се обменят йоните А, които по-рано са преминали от йонита в почиствания разтвор. Наситен с йони А, той отново е готов за използване. При получаване на чисти полупроводникови и диелектрични материали йонният обмен може да се използва в следните случаи:

- за разделяне на 2 елемента, единият от които остава в разтвора, а вторият се адсорбира от йонита (в този случай и основният разтвор, и разтворът след промиване на йонита са ценни);
- за дълбоко почистване разтвора на солта на почиствания елемент;
- за концентриране на ценния елемент в йонита;
- за дълбоко почистване на вода, широко използвана в полупроводниковата технология.

2.1.3 ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографията е получила наименованието си от гръцките думи "хромас" - цвят и "графо" - пиша, т.е. цветописане. За първи път методът е използван от руския ботаник Цвет в 1903 г. за разделяне на растителен екстракт на различни пигменти.

Понастоящем се използва за разделяне и дълбоко почистване на вещества. Разрешаващата способност на метода за разделяне е повод за възникване на нова марка чистота - "хроматографически чист".

Всички хроматографски методи се базират на различната сорбируемост на компонентите в разделяната смес от сорбента. Това води до различна скорост на движение на компонентите през пореста сорбционна среда. Скоростта е обратнопропорционална на степента на сорбция. Като резултат сместа се разделя на ивици и зони, образувайки хроматограма. Разделяните компоненти след това механически се отделят един от друг.

Като се подбере подходяща система сорбент - разтворител, може да се постигне ефективно разделяне и пречистване на веществата. Голямото разнообразие от сорбенти и разтворители определя широкото приложение на хроматографските методи.

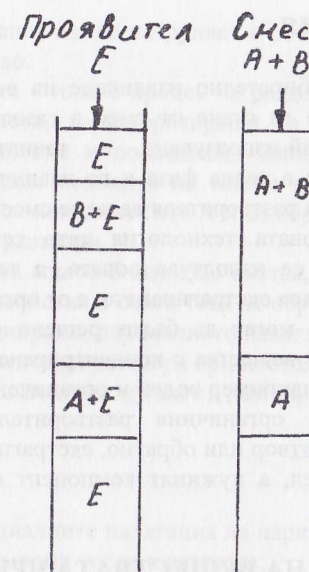
Хроматографията бива:

- адсорбционна,
- разпределителна,
- йонообменна,
- газова и др.

Адсорбционна - стационарна фаза е адсорбентът. За адсорбенти могат да се използват алумогел, силикагел, варовик, активен въглен.

Течната фаза може да бъде различна - органични и неорганични разтворители и смеси от тях. Прилага се за разделяне на неорганични вещества.

Пример: Да се раздели сместа, състояща се от два компонента А и В, при това веществото В се адсорбира по-силно от веществото А. В горната част на колонката с адсорбент се въвежда разделяната смес А+В, която веднага се адсорбира. През колонката се пропуска проявител Е. След известно време се наблюдава разделяне на компонентите А и В в различните зони на адсорбция. В края на процеса веществата А и В се извеждат от колонката на порции, разделени една от друга с чист проявител.



Фиг. 2.4 Хроматографска колона. Е - проявител.

Разделянето става след пропускане на чист разтвор, например H_2O .

Адсорбционната хроматография е бавен процес. Проявяването се извършва най-често с вода.

При разпределителна хроматография и стационарната, и подвижната фаза са течни. Най-често стационарна фаза е вода, а втората течна фаза е органичен разтвор. Ако за сорбент се използва йонообменна смола, тогава хроматографията е йонообменна.

Ново направление е газовата хроматография. В този случай стационарна фаза е течност, която се задържа по височината на колонката чрез адсорбенти. Подвижната фаза са парите на сместа, която трябва да се раздели. Те се пропускат в колонката в ток от носещ газ, в който се адсорбират на различни места. Хроматографският метод намира приложение за разделяне на сложни смеси на компоненти, за извличане на нужни вещества от много разделени разтвори, а също така за разделяне на близки по свойства йони (например редки и разсеяни метали).

2.1.4 ЕКСТРАКЦИЯ

Екстракцията е избирателно извличане на веществото в течна фаза. Извличането може да стане от смес в газообразно, течно или твърдо състояние. Най-използувана е течната екстракция - разтвореното вещество е в течна фаза и го извличаме в друга течна фаза. Необходимо е двата разтворителя да не се смесват един с друг.

В полупроводниковата технология като течност, в която е разтворено веществото, се използва водата, а течността, наречена екстрагент, чрез която става екстрагирането, е от органичен произход.

Чрез екстракцията могат да бъдат решени следните задачи - разделяне на смес от две вещества с концентриране на всяко от тях в различни разтворители (например воден и органичен); екстрагиране на основния компонент в органичния разтворител и оставяне на примесите във водния разтвор или обратно, екстрагиране на примесите в органичния разтворител, а нужният компонент остава във водния разтвор.

2.2 РАЗДЕЛЯНЕ НА ВЕЩЕСТВАТА ЧРЕЗ ИЗПАРИЕНИЕ И КОНДЕНЗАЦИЯ

При нагряване на веществото (твърдо или течно) кинетичната енергия на атомите от повърхността му може да нарасне до толкова, че да се преодолеят межумолекулните или междуатомните връзки, при което молекулите (или атомите) преминават в газова фаза (изпаряват се). С повишаване на температурата броят на изпарените частици се увеличава. Едновременно с изпарението се извършва и обратен процес на кондензация, т.е. връщане на парите в кондензирано състояние.

Процесите изпарение и кондензация са в основата на почистване от примеси на материали като кадмий, цинк, арсен.

2.2.1 СУБЛИМАЦИЯ, ДЕСТИЛАЦИЯ И РЕКТИФИКАЦИЯ

Сублимацията представлява процес на директен преход на веществото от твърдо в газообразно състояние, без да се стапя. Като метод за разделяне и почистване е приложим за тези вещества, които, нагreti при температура, по-малка от температурата на топене, имат високо налягане на парите. При наличие на примеси в основното вещество по-летливи от него те ще сублимират при ниска температура,

а по-малко летливите ще се натрупват в остатъка след сублимация на основното вещество.

Дестилацията - това е процес на разделяне на течен разтвор на съставните му части, характеризиращи се с различно налягане на парите, чрез изпарение и последваща кондензация на образуваните пари. Ще разгледаме основите на такова разделяне чрез пример на двойната система от компонентите А и В, образуващи непрекъснат ред от твърди и течни разтвори.

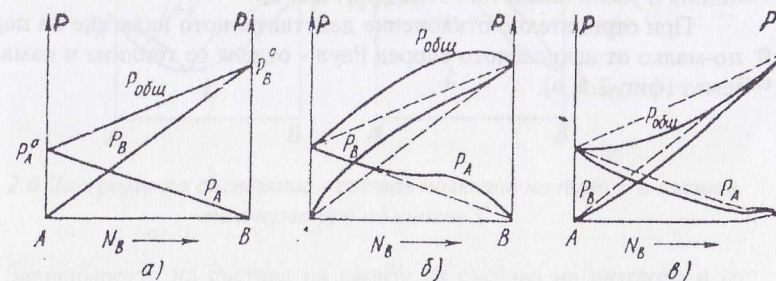
Ако А и В са много близки по състав, строеж на молекулите и физико-химични свойства и освен това не образуват помежду си съединения и не са асоциирани, парциалното налягане на наситените пари на всеки от компонентите на разтвора при постоянна температура ще бъде пропорционално на молната му част в разтвора, т.е.

$$P_A = N_A \cdot P_A^0$$

$$P_B = N_B \cdot P_B^0,$$

където:

P_A, P_B са парциалните налягания на парите на А и В над разтвора;
 N_A, N_B — техните молни части в разтвора;



Фиг. 2.5. Графики на зависимостите на общото и парциалното налягане на парата от състава в двукомпонентни системи

а) идеална система; б) система с положително отклонение от закона на Раул; в) система с отрицателно отклонение от закона на Раул

P_A^0, P_B^0 — налягане на парите на чистите компоненти. Общото налягане на парата P_{AB} , равновесно с разтвора, ще бъде

$$P_{AB} = N_A \cdot P_A^0 + N_B \cdot P_B^0.$$

Тъй като $N_A = 1 - N_B$, то $P_A = P_A^0 \cdot (1 - N_B)$

$$(2.1) \quad P_{AB} = P_A^0 \cdot (1 - N_B) + N_B \cdot P_B^0 = P_B^0 + N_B \cdot (P_A^0 - P_B^0),$$

закон на Раул за идеални системи.

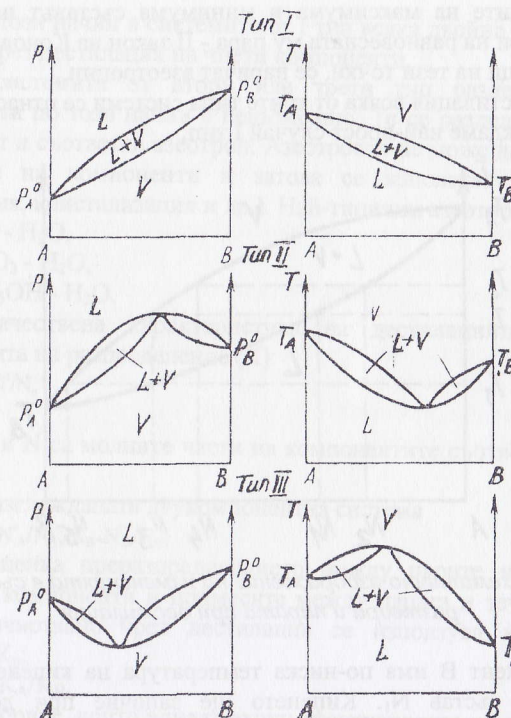
Тези съотношения са линейни функции спрямо молните части и им съответствуват прави линии на диаграмата, която изразява зависимостта на общото и парциалните налягания на парата от състава при постоянна температура (фиг. 2.5, а).

Относителното понижаване на налягането на наситените пари на разтворителя А е числено равно на молната част на разтвореното в него вещество и обратно.

Идеални разтвори в практиката се наблюдават относително рядко и тяхното образуване не е свързано с топлинен ефект или изменение на обема. За реалните разтвори се наблюдава отклонение от линейната зависимост между налягането на парата над разтвора и състава му.

Има разтвори с положително и отрицателно отклонение от закона на Раул. При положителното отклонение налягането на парите на двата компонента над разтвора и сумата им е по-голяма от изчислената според закона на Раул. Такива разтвори се образуват с поглъщане на топлина и увеличаване на обема (фиг. 2.5, б).

При отрицателно отклонение действителното налягане на парите е по-малко от изчисленото според Раул - отделя се топлина и намалява обемът (фиг. 2.5, в).



Фиг. 2.6 Диаграми на състояние - състав налягане на пара P и състав температура на кипене T

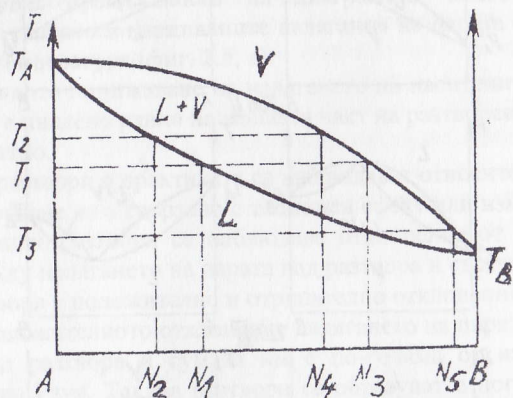
Зависимостта на състава на парите от състава на разтвора и от общото налягане се характеризира от законите, открити от Д.П. Коновалов. Тяхното съдържание се илюстрира от диаграмите на състояние в координати температура на кипене - състав на разтвора и налягане на парата — състав на разтвора.

На диаграмата температура на кипене - състав долната крива се отнася към състава на течността (L), а горната - към състава на парата (F).

При диаграмите налягане - състав разположението на кривите е обратно. Системите, които притежават минимум на кривите температура на кипене, имат максимум на кривите налягане на парата и обратно.

В точките на максимума и минимума съставът на разтвора е еднакъв с този на равновесната му пара - II закон на Коновалов. Разтвори, отговарящи на тези точки, се наричат азеотропни.

Към дестилация всяка от трите типа системи се отнася различно. Разгледаме най-прост случай I тип.



Фиг. 2.7 Схематично изображение на измененията в състава на разтвора и парата при дестилация

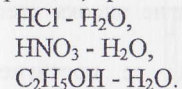
Компонент В има по-ниска температура на кипене. Нагриваме разтвор със състав N_1 . Кипенето ще започне при достигане на температурата T_1 . Парата, която е равновесна с този разтвор, има състав N_3 , който е по-богат на компонент В, отколкото разтвора (I закон на Коновалов).

След изпарение на някакво количество от разтвора останалата му част е по-богата на А и има състав например N_2 . Разтвор с този състав ще закипи, когато температурата му достигне T_2 . Парата, намираща се в равновесие с него, ще има състав също по-богат на В от разтвора. С продължаване на изпарението остатъкът от разтвора е обогатен на А, температурата на кипене постепенно се повишава и в края на изпарението ще има в остатъка само чист компонент А и температурата на кипене ще достигне T_A .

Ако парата, отделяща се от разтвора при температура T_1 със състав N_3 , се кондензира и кондензатът се подложи на дестилация, той ще кипи при температура T_3 , а парата ще има състав N_5 , т.е. ще бъде още по-богата на В. Повтаряйки такъв процес на кондензация и дестилация, в крайния стадий парата ще бъде чист компонент В.

По този начин в системите от I тип всяка двойна смес може да се раздели чрез дестилация на чисти компоненти.

В системите от втори или трети тип разделяне на чисти компоненти по този начин е невъзможно. Те се разделят на един чист компонент и съответен азеотроп. Азеотропът не може да се раздели при изпарение на компоненти и затова се използват други методи (екстракция, кристализация и др.). Най-типични азеотропни смеси са:



Количествена характеристика на дестилацията се дава от коефициента на разпределение (K):

$$k = N'/N,$$

където N' и N са молните части на компонентите съответно в парата и в разтвора.

За разглежданата двукомпонентна система

$$K_A = N'_A/N_A; K_B = N'_B/N_B.$$

За оценка преразпределението между парите и течността на основните компоненти и примесите между парата и течната фаза при дълбоко очистване чрез дестилация се използва коефициент на разделяне K_p :

$$K_p = K_A/K_B.$$

Факторите, които влияят върху ефективността на сублимацията и дестилацията са:

1. Примесният състав на почистваните вещества.
2. Налягането и съставът в апарата за дестилация или сублимация. Разделянето на компоненти със силно отличаващи се налягания на парите не представлява трудност и позволява сравнително просто да се получи чист основен компонент. Ако наляганията са близки, почистването е възможно само при определена температура на повърхността на кондензатора, при която скоростите на изпарение и кондензация за дадения примес са равни. При наличие на спектър от примеси това условие трудно се изпълнява за всички примеси.

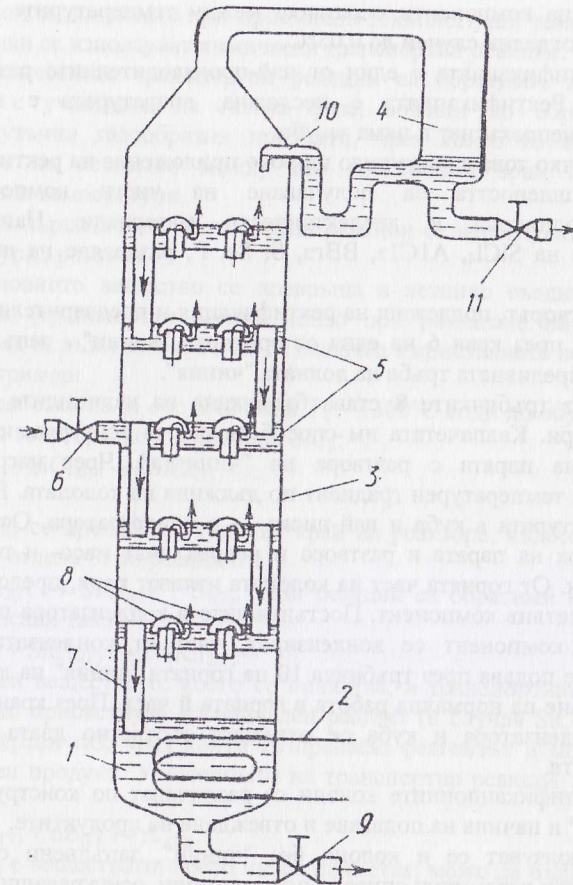
Остатъчните газове имат двойко влияние на разделянето и почистването. Неутралните газове забавят изпарението, намалявайки скоростта на дифузия на парите към кондензатора. Поради това дестилацията (сублимацията) се провежда във вакуум. Химически активните газове могат да влияят на коефициента на активност на компонентите в разтвора, например комплексобразуване. Обикновено

за повишаване на ефективността се използва водород. Той редуцира много оксиди, сулфиди, селениди, халогениди. Редуцираните примеси се изпаряват от разтвора, а O_2 , S, Se се отстраняват като съединения с водорода.

Пример: Влажен H_2 за отстраняване на бор от стопилка силиций чрез образуване на летливо съединение борен хидрид.

Повторно провеждане на процеса дестилация или сублимация дава възможност чрез тези методи да се достигне висока степен на разделяне и почистване.

Повишаване на ефективността може да се постигне чрез непрекъснати процеси. Такъв процес на разделяне и почистване, провеждане непрекъснато и противоточно, в който операциите дестилация и кондензация на отделните фракции многократно се повтарят, се нарича ректификация, а апаратът, в който се провежда той, е ректификационна колона.



Фиг. 2.8 Схема на ректификационна апаратура:
 1 - котел; 2 - нагревател; 3 - ректификационна колона; 4 - кондензатор; 5 - хоризонтални "чинии"; 6,9,11 - кранове; 7,10 - тръби; 8 - тръбички

Чрез дестилация могат успешно да се разделят два компонента на течна смес (необразуващи азеотропни смеси). Ако температурата на кипене се отличава повече от $50^{\circ}C$, ректификацията разрешава

отделяне на компоненти с разлика между температурите на кипене $0,5^{\circ}\text{C}$, а в отделни случаи до $0,05^{\circ}\text{C}$.

Ректификацията е един от най-производителните разделителни процеси. Ректификацията е несложна, апаратурата е компактна, процесът непрекъснат и няма загуби.

Всичко това е осигурило широко приложение на ректификацията в промишлеността за получаване на чисти компоненти от полупроводникови и диелектрически материали. Например за почистване на SiCl_4 , AlCl_3 , BBr_3 , S, Se, P, разделяне на цирконий и хафний.

Разтворът, подлежащ на ректификация и предварително подгрят, се подава през кран 6 на една от средните "чинии" - запълва я и се стича по преливната тръба на долната "чиния".

През тръбичките 8 става бълбукане на издигащите се отдолу нагоре пари. Капачетата им способствуват за осигуряване на добър контакт на парата с разтвора на "чинията". Чрез нагревател се осигурява температурен градиент по дължина на колоната. Най-висока е температурата в куба и най-ниска — в кондензатора. Осигурява се противоток на парата и разтвора и непрекъснат масо- и топлообмен между тях. От горната част на колоната излизат пари, представляващи чист, по-леглив компонент. Постъпващите в кондензатора пари на по-летливия компонент се кондензират, част от кондензата, наречен флегма, се подава през тръбичка 10 на горната "чиния" на колоната за осигуряване на нормална работа в горната ѝ част. През крановете 11 и 9 от кондензатора и куба се отвеждат съответно двата разделени компонента.

Ректификационните колони се различават по конструкцията на "чинииите" и начина на подаване и отвеждане на продуктите.

Използват се и колони без "чинии", запълнени с различни метални или керамични спирали или пръстени, осигуряващи ефективен масо- и топлообмен на срещашите се потоци.

Колкото по-дълга е колоната и по-интензивен масо- и топлообменът, толкова по-голям е ефектът на разделяне и почистване.

2.2.2 ОЧИСТВАНЕ НА ВЕЩЕСТВА ЧРЕЗ ХИМИЧЕСКИ ТРАНСПОРТНИ РЕАКЦИИ

В редица случаи дестилацията и сублимацията са неприложими за почистване на веществата вследствие на невисокото налягане на

парите на компонентите при приемливи технологични температури. В тези случаи се използват химически транспортни реакции.

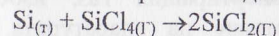
Химическите транспортни реакции са обратими, хетерогенни реакции с участието на газова фаза, водещи до образуване на промежуточни газообразни продукти, чрез които се осъществява транспорт на вещество между две реакционни зони с различни налягания и температури.

За извършване на транспортни реакции се използват системи с температурна разлика.

Основното вещество се превръща в летливо съединение чрез посредник (транспортен агент), който при разлагане на летливите съединения се възстановява и не се включва в кристалното вещество.

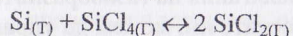
Например:

Обработка на Si със SiCl_4 при $T_1 = 1300^{\circ}\text{C}$ води до образуване на междинно газообразно съединение SiCl_2 :

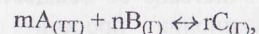


SiCl_2 се пренася в студения край на реактора, където при $T_2 = 1100^{\circ}\text{C}$ се отделя Si по реакцията

$\text{SiCl}_{2(g)} \rightarrow \text{SiCl}_{4(g)} + \text{Si}_{(s)}$. Тези реакции са обратими и могат да бъдат записани така:



Освен веществото, което се почиства, в транспортната реакция непременно присъствува и специален реагент (в случая SiCl_4), а понякога и инертен газ, чрез който се пренасят реагентът и междинният газообразен продукт. Уравнението на транспортна реакция в общ вид ще бъде



$A_{(TT)}$ е веществото, което ще се почиства; може да бъде в твърдо или течно състояние;

B - газообразен реагент, който образува с A междинното съединение C.

Посоката на протичане на реакцията се задава чрез температурна разлика между зоните в реакционния обем.

Ефективността и посоката на преноса се определят от изменението на свободната енергия в хода на реакцията

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

където:

ΔH е изменение на енталпията;

ΔS - изменение на ентропията.
 Ако ΔS е положително, то направлението се определя само от знака на ΔG . При екзотермичните реакции преносът става от ниската към високата температура, а при ендотермичните — от високата към ниската.

Реакторите, в които се извършват химическите транспортни реакции, се изработват от чисто кварцово стъкло, топен корунд или силициев карбид. Особени изисквания се предявяват и към чистотата на транспортирания газ. Съдържащите се в него примеси лесно се внедряват в образуващата се твърда фаза и намаляват ефективността на процеса.

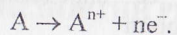
Химическите транспортни реакции са приложими при почистване от примеси, които значително се отличават по своите физико-химични свойства от основния компонент. Като недостатък на метода се счита необходимостта от използване на високи температури, предварителното почистване на транспортирания газ, избор на конструкционни материали за изработване на апаратурата. Чрез химически транспортни реакции освен почистване може да се извършва и синтез на полупроводници и диелектрици, а също така чистите вещества да се получат като монокристали или тънки монокристални слоеве.

ΔG зависи също от парциалните налягания на газообразните компоненти в реакцията - изменяйки стойностите им, можем да управляваме направлението на пренос.

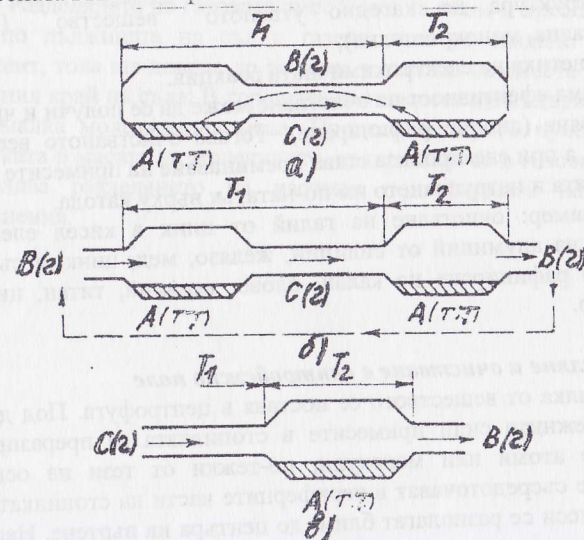
2.3 ДРУГИ МЕТОДИ ЗА РАЗДЕЛЯНЕ И ОЧИСТВАНЕ

Всички електрохимични методи за почистване се осъществяват чрез провеждане на окислително-редукционни процеси върху потенциалите в електролита електроди при протичане на електрически ток.

При почистване чрез електролиза изходният материал се потопява в електролита като анод, който при процеса електролиза се разтваря и очистеният материал се събира върху катода. На повърхността на анода протича реакция окисление:



Ионът на веществото преминава в разтвора, а електроните — по затворената външна верига към катода.



Фиг. 2.9 Схема за почистване с химически транспортни реакции: а) процесът е затворен, пренасянето става чрез дифузия без принудителен поток;

б) процесът е затворен, но пренасянето е чрез газ-носител; в) процесът е отворен, синтезът и почистването на летливото съединение на почистваното вещество се извършват извън реактора, а транспортът е чрез газ-носител.

На катода се извършва редукция $A^{n+} + ne^{-} \rightarrow A$ и се отделя веществото А. Чрез този процес може да се получи висока степен на почистване, но за успешно протичане на процеса всички странични процеси, свързани с участието на примеси, трябва да се сведат до минимум. Примесите или се натрупват в електролита, или непрекъснато се отделят от него. Чистотата на отделения върху катода материал зависи от много фактори:

- равновесните електродни потенциали на основния компонент и примесите;
- химическия състав на електролита;
- плътността на протичащия пред електролита ток;

- формата, под която примесите влизат в очищаното вещество (твърд разтвор, образуване на химически съединения с основен компонент);

- структура на катодно утаеното вещество (аморфна, поликристална, монокристална);

- кинетика на електрохимичната реакция.

Голяма ефективност на почистване може да се получи и чрез анодно разтваряне (анодно рафиниране). Тогава очищаното вещество е също анод, а при електролиза става преминаване на примесите от анода в електролита и натрупването им по-нататък върху катода.

Например: почистване на галий от цинк в кисел електролит. Очистване на алуминий от силиций, желязо, мед, цинк, а също така електрично рафиниране на калай, олово, верилий, титан, цирконий, необий и др.

Разделяне и почистване в центробежно поле

Стопилка от веществото се поставя в центрофуга. Под действие на центробежните сили примесите в стопилката се преразпределят. Примесните атоми или молекули, по-тежки от тези на основното вещество, се съсредоточават в периферните части на стопилката, а по-леките примеси се разполагат близо до центъра на въртене. Например, провеждайки кристализация на литий в центрофуга при 50 оборота в секунда, може да се постигне почистване на основната част от слитъка от примеси на два порядъка.

Разделяне в магнитно и електрическо поле

Съвременните масепаратори имат достатъчно висока разрешаваща способност по отношение на масата на йона към заряда му, което позволява разделяне на изотопи - максимална степен на чистота.

Масепаратори се използват за контролирано получаване на чисти тънки слоеве от полупроводници и диелектрици.

Разделяне чрез дифузия и термодифузия

За разделяне и почистване на газообразни вещества може да се използва различието в скоростите им на дифузия през пориста диафрагма, вследствие на което от едната страна на диафрагмата се концентрират газове с голяма скорост на дифузия, а от другата - с малка. С многократното повтаряне на този процес в камера, разделена с

голямо количество такива прегради, може да се достигне висока степен на разделяне на газове.

Разделянето на газовата смес може да стане и чрез термодифузия. Ако по дължината на съд с газова смес се създаде температурен градиент, това ще доведе до разлика в състава на сместа в горещия и в студения край на съда. В горещата част сместа ще съдържа компонента с по-малка молекулярна маса. Процесът е много чувствителен към разликата в масата на молекулите, съдържащи се в газовата смес. Това позволява разделянето на изотопи под формата на газообразни съединения.

Глава 3
КРИСТАЛИЗАЦИОННИ МЕТОДИ ЗА
ОЧИСТВАНЕ

3.1 СЪЩНОСТ НА КРИСТАЛИЗАЦИЯТА

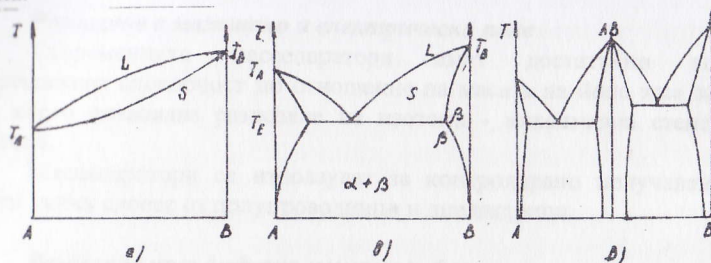
Кристализация се нарича преходът на веществото от течно в твърдо кристално състояние.

Кристализационните методи за очистване се базират на различната разтворимост на примесите в течна и твърда фаза.

Кристализацията от стопилка широко се използва за очистване на полупроводниковите и диелектричните материали. Този метод се прилага в последния стадий на технологичния процес на очистване на веществата. Заедно с високата степен на очистване на материала от примеси се постига и необходимото съвършенство на кристалната структура (физическа чистота), т.е. материалът се получава като високочист монокристал.

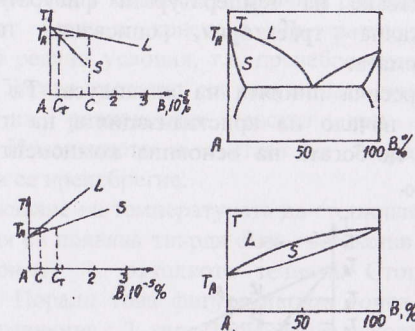
За провеждане на кристализационно очистване е необходимо да се знае фазовата диаграма на веществото с присъстващите в него примеси.

Диаграмите топене — втвърдяване са много разнообразни. В най-общ план разнообразните диаграми могат да бъдат разделени на три типа.



Фиг. 3.1

- а) Непрекъснати твърди и течни разтвори:
L — линия на ликвидус, S — линия на солидус б) Евтектическа диаграма с области на твърди разтвори α и β .
в) Дистектическа диаграма на състояние с области от твърди разтвори (състои се от две евтектически диаграми с една дистектическа точка)



Фиг. 3.2 Участъци от фазови диаграми два типа около температурата на топене на основния компонент: а) примесът понижава температурата на топене; б) примесът повишава температурата на топене

При малки концентрации на примесите от цялата фазова диаграма е интересен само ъгълът около температурата на топене на чистия компонент. Тогава изчезва разликата между отделните фазови диаграми. Цялото им многообразие може да се сведе до два отрязъка, допирателни към линиите на солидуса и ликвидуса в точката на топене на основния компонент. Тези отрязъци са насочени надолу, ако примесът понижава температурата на топене на разтвора, и нагоре, ако температурата на топене се повишава.

* солидус - линията, разделяща областите на твърд разтвор и течност плюс твърд разтвор;

* ликвидус - линията, разделяща областите - течност и областта течност плюс твърд разтвор.

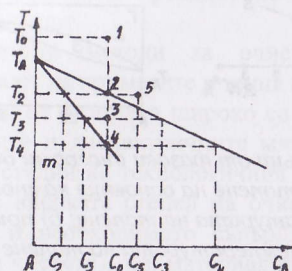
Принцип на очистване чрез кристализация

Разглеждаме процесите, протичащи при кристализация на разреден разтвор в бинарна система, когато примесът понижава температурата на топене (T_{TOP}) на разтвора. При малки концентрации на примес разглеждаме солидуса и ликвидуса като прави линии.

Изходни условия - т.1 - стопилка на компонента А + В с концентрация C_0 при температура T_0 . Координатите на точка 1 са (C_0 , T_0).

При понижаване на температурата фигуративната точка 1 описва реалната траектория, описваща последователните порции на системата.

В т.2 се пресича линията на ликвидуса. Тя се определя от температурата за начало на кристализацията на твърдия разтвор. Твърдата фаза е по-богата на основния компонент в сравнение с изходния състав C_0 .



Фиг. 3.3. Разпределение на примесите между течната и твърдата фаза при кристализация на разреден разтвор на В в А

При достигане на температура T_4 течната фаза изчезва, системата става еднофазна, съставът на твърдата фаза съвпада с изходния състав на течността C_0 . При това не трябва да възникват никакви закономерни нееднородности в състава на кристализирания материал, но в действителност такива нееднородности винаги има. Това несъответствие се обяснява чрез използване на термодинамичен подход при анализа на кристализационния процес. Всички направени изводи се основават на предположението, че във всеки даден момент системата се намира в равновесно състояние (т.е. при неизменни външни условия, оставена сама за себе си, тя няма да се променя). В същото време при разглеждания процес на кристализация става непрекъснато изменение на температурата. За да може системата в тези условия да дойде в равновесно състояние, е необходимо промяната на температурата да става безкрайно бавно, т.е. да осъществяваме квазистатичен процес.

В реална система равновесието, отговарящо на новите външни условия (температура), се установява чрез процеси, свързани с дифузия на компонентите в течната и твърдата фаза. Коефициентите на дифузия (D) в течна фаза са няколко порядъка по-високи, отколкото в твърда. Например D_{in} в твърд Ge при $800\text{ }^\circ\text{C}$ е $2 \cdot 10^{-17}\text{ m}^2/\text{s}$, а D_{in} в течен Ge е 10^{-9}

m^2/s . Затова скоростта, с която се установява равновесие в стопилката, се определя от тази в кристала. Да разгледаме процеса на кристализация в реални условия, т.е. пренебрежимо малка дифузия в твърдото тяло. Тогава съставът на вътрешната част на кристала не съответствува на равновесния състав при температура на кристализация. Изменението в състава на твърдата фаза поради дифузия може да се пренебрегне.

При понижаване на температурата на стопилката до температура на кристализация се появява твърда фаза със състав C_{m2} , по-богата на основния компонент А, отколкото течната. Стопилката ще бъде обогатена на В. Поради това фигуративната точка 2 ще се измести надясно (т.5) в сравнение с 2, характеризираща изходната стопилка.

T_2 е по-голяма от температурата на кристализация на стопилката в точка 5. При T_2' се отделя твърда фаза със състав, по-богат на В от първите. При тяхната кристализация фигуративната точка пак се измества надясно и следващите порции стопилка ще кристализират при по-ниска температура. Скоростта на дифузия в твърдата фаза е пренебрежимо малка и в процеса на израстване на кристала нарастващите слоеве ще бъдат все по-богати на компонента В. Такова обогатяване има и в идеалния случай, но там не се обогатяват само приграничните слоеве, а и целият обем твърда фаза. Поради това в края на кристализацията съставът на кристала е равен на изходната стопилка.

В реални условия кристализацията показва, че твърдата фаза кристализира нееднородно по състав. Полученият кристал е гама от твърди разтвори с непрекъснато изменящи се концентрации. Това явление се нарича сегрегация, а нарушенията в постоянството на състава - сегрегационни. Те са предизвикани от две обстоятелства:

- разлика в състава на твърдата и течната фаза, намиращи се в равновесие;
- забавяне на процеса дифузия в твърдата фаза.

В реални условия на израстване на кристали разделителната граница между фазите се придвижва със скорост от стотни части до десетки милиметри в минута. В сравнение с тях дифузията е пренебрежимо малка.

Един от важните фактори за ефективно почистване чрез кристализация е създаване на условия, осигуряващи монокристалност на получения материал. При получаване на поликристален материал фронтът на кристализация се състои от много издатини, растящи в различни

направления с различна скорост, което води до концентриране на примеси по междузърнестите граници или захващане на капчици силно замърсена стопилка.

За оценка на ефективността от очистка чрез кристализация служи коефициент на разпределение, който представлява отношение на концентрацията на разтвореното вещество в твърда фаза към концентрацията му в течна (стопилката). В зависимост от системата основен компонент - примес той може да бъде по-голям или по-малък от 1 и да се променя в широки предели от 10^{-5} - 10.

Коефициентът на разпределение зависи от редица фактори:

- типа на фазовата диаграма на основния компонент и примесите;
- условията на кристализация;
- скоростта на придвижване на фронта на кристализация;
- интензивност на разбъркване на течната фаза (стопилката).

Различават се равновесен и ефективен коефициент на разпределение. С равновесния коефициент на разпределение се характеризира ефектът на разделяне на компонентите във всеки момент на равновесие. Това състояние се описва от фазовите диаграми и от тях е възможно определянето на равновесния коефициент (в случай на разредени твърди и течни разтвори).

Равновесният коефициент при дадена температура (Т) се определя от отношение на хоризонталните отсечки при пресичане на изотермата с S и L.

$$K_0 = C_T / C_{\text{течно}}$$

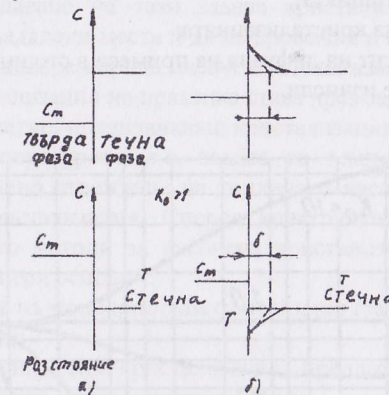
Ако примесът понижава температурата на топене ($T_{\text{топ}}$) на основното вещество, K_0 (равновесният коефициент на разпределение) ще бъде по-малък от 1, а ако примесът повишава $T_{\text{топ}}$, K_0 е по-голям от 1.

Ако солидусът и ликвидусът са прави линии, от подобие на правоъгълните триъгълници, построени върху отсечките C_T и $C_{\text{течно}}$, при различни температури на кристализация се вижда, че K_0 не зависи от концентрацията и температурата. При по-високи концентрации на примес обаче, когато солидусът и ликвидусът не са прави линии, K_0 зависи от C_B (фиг.3.3).

Точното определяне на K_0 от диаграмата на състоянието е затруднено. Те се използват за примерна оценка на коефициента на разпределение, т.е. ще бъде ли той по-голям или по-малък от 1, за да се

оцени принципиално поведението на примесите по време на кристализация.

K_0 от фазовите диаграми се отнася за равновесни условия, които се изпълняват при достатъчно малки скорости на кристализация. В този случай концентрацията на примесите в целия обем на стопилката е еднакъв, а $C_T = K_0 \cdot C_{\text{течно}}$.



а) равновесни условия; б) реални условия

Фиг.3.4. Схема на разпределение на примесите на границата твърда - течна фаза при различни условия на кристализация

В реални условия фронтът на кристализация се движи със скорост по-голяма от скоростта на дифузия на примесите в стопилката, в резултат на което пред фронта на кристализация се образува слой стопилка с ефективна дебелина (β), обогатен на примеси, ако $K_0 < 1$, и обеднен на примес, ако $K_0 > 1$.

Като правило $C_{\text{течно}}(0)$ е неизвестно. В тези неравновесни условия връзката между концентрацията на примеси в твърдата фаза C_T и $C_{\text{течно}}$ става чрез ефективния коефициент на разпределение ($K_{\text{еф}}$):

$$K_{\text{еф}} = C_T / C_{\text{течно}}$$

При дифузионен характер на масопеноса на примеси в слоя β връзката между $K_{\text{еф}}$ и K_0 е

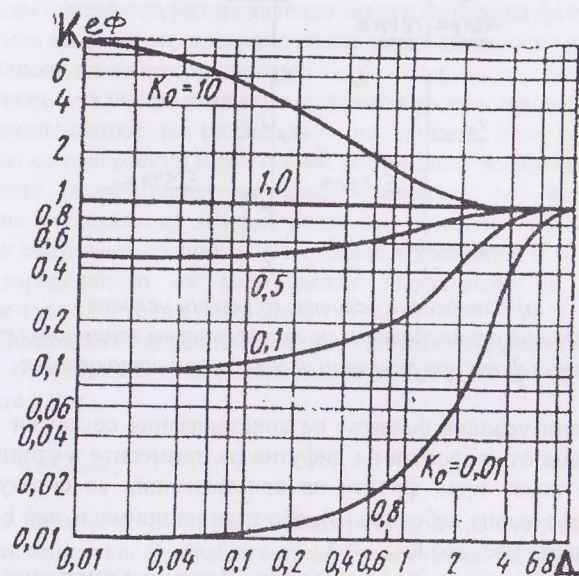
$$K_{\text{эф}} = \frac{K_{0 \text{ рашл}}}{K_{0 \text{ рашл}} + (1 - K_{0 \text{ рашл}}) \cdot e^{-\Delta \delta / D}} \text{ където,}$$

$\Delta = V \cdot \delta / D$ е безразмерна величина, наречена приведена скорост на кристализацията;

V — скорост на кристализацията;

D — коефициент на дифузия на примесите в стопилката.

$K_{\text{эф}}$ може да се изчисли.



Фиг. 3.5. Зависимост на ефективния коефициент на разпределение на примесите $K_{\text{эф}}$ от приведената скорост на кристализация

С увеличаване на Δ $K_{\text{эф}}$ се стреми към единица независимо от K_0 . За повишаване на ефективността на кристализация е необходимо $K_{\text{эф}}$ да се приближи до K_0 , което може да стане с намаляване на Δ . Такъв ефект може да се получи при интензивно разбъркване на течната фаза. Тогава отвеждането на примеси от фронта на кристализация ($K_0 < 1$) става не за сметка само на дифузия в течна фаза, но и на конвекция, което намалява количеството примеси на фронта на кристализация в

сравнение със случая без разбъркване. $K_{\text{эф}}$ е по-малко и се доближава до K_0 .

Методите за почистване чрез кристализация се използват в крайния стадий на технологичния процес на почистване и водят до получаване на пределна физическа и химическа чистота на получения материал. За решаване на тази задача кристализацията трябва да започва в строго зададени места и да се провежда в определена посока. Такава кристализация се нарича насочена. Локализацията на мястото и посоката на кристализация на практика става чрез задаване на градиент във външен параметър, предизвикващ кристализацията. Най-често този параметър е температурата, т.е. задава се температурен градиент, осигуряващ насочено отвеждане на топлина и насочено предвижване на фронта на кристализация. Според конструктивното оформление съществуват много методи за насочена кристализация. Те могат да бъдат сведени към три основни:

- 1 - изтегляне на монокристали от стопилки (за първи път предложено от Чохралски);
- 2 - нормална насочена кристализация - предложена от Бриджмен;
- 3 - зонно топене - предложено от Пфан.

I метод - в стопилката се пуска зародиш във вид на малък монокристал, който при повечето разновидности на метода след това се придвижва непрекъснато нагоре. Зародишът увелича след себе си течен стълб от стопилката и тя, попадайки в по-нискотемпературна зона, непрекъснато кристализира;

II метод - веществото се разтопява в тигел с определена форма, след това единият край на този тигел бавно се охлажда, осъществявайки насочена кристализация;

III метод - в слитъка на веществото се потопява само неголяма зона, която се премества по дължината на образца. При това насочено движение пред зоната става топене, а след нея - кристализация.

Степента на почистване на веществото и разпределението на примесите за всеки от разглежданите варианти се отличава и е характеристика за метода.

3.2 НАСОЧЕНА КРИСТАЛИЗАЦИЯ

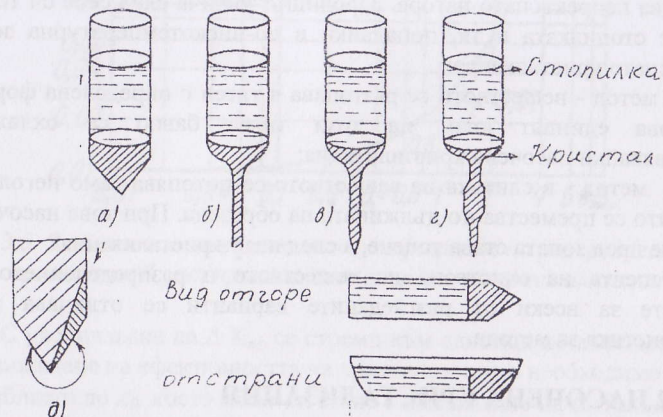
Методът е разработен в различни технологични варианти, но при всичките веществото се довежда до стопено състояние и е поместено в тигел или ладия. Създаването на охлаждане пред фронта на кристализация и съответно кристализацията става или чрез

преместване на тигела със стопилката спрямо нагревателя, създаващ топлинно поле с градиент, или чрез преместване на нагревателя спрямо тигела. Възможно е провеждането на кристализацията и без механично преместване на тигела или нагревателя, а именно чрез охлаждане на тигела със стопилката в топлинно поле с температурен градиент. Процесът на нормално насочена кристализация може да се проведе без използване на специални зародиши. Целият материал в началото на процеса е в разтопено състояние. При охлаждане в областта на тигела, намираща се при температура, по-ниска от температурата на топене, се образуват няколко центъра на кристализация.

За да се увеличи вероятността от нарастването само на един център на кристализация, се използват различни конструкции на тигли, разположени в топлинното поле както вертикално (метод на Бриджмен), така и хоризонтално.

За намаляване обема на първоначално кристализиралото вещество единият край на тигела има форма на конус.

В този участък се увеличава вероятността за образуване само на един център на кристализация (малък обем). В случая, когато се образуват няколко центъра, един от тях, имащ най-благоприятна ориентация за растеж, подтиска нарастването на останалите. Аналогичен е резултатът, ако краят на тигела има форма на капиляра (фиг. 3.6 в и г).



Фиг. 3.6 Форма на тигли, използвани за израстване на кристали по метода на насочената кристализация

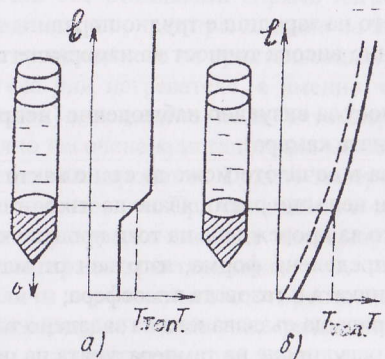
Използването на зародиш е трудно поради:

- недостатъчно висока точност на измерване топлинното поле на пещта;
 - невъзможност за визуално наблюдение (непрозрачни са тигелът и стените на работната камера);
 - поради това в началото може да стане както пълно разтопяване на зародиша, така и непълно разтопяване на изходния материал.
- Оборудването за провеждане на този процес включва:
- тигел с определена форма, изготвен от материал, химически устойчив към стопилката и газовата атмосфера;
 - пещ, осигуряваща създаването на зададено топлинно поле;
 - система за регулиране на температурата на пещта;
 - система за механично придвижване на тигела или нагревателя.

Материалът на тигела не трябва да се омокря от стопилката. Тогава е възможно отделянето на израслия кристал без разрушаване на тигела. Тигелът трябва да има термична издръжливост и механична здравина. Използват се кварцово стъкло, Al_2O_3 , графит, Pt, BeO, MgO, ZrO_2 и др.

За намаляване на механичните напрежения се изготвят тънкостенни контейнери, например от Pt. При охлаждане те лесно се деформират и не създават големи механични напрежения в израстващите кристали. За по-голяма механична здравина тънкостенният тигел се поставя в друг, по-дебелостенен.

Израстването на кристалите става в пещи при различни температурни градиенти. Когато има механично движение на тигела спрямо нагревателя на пещта или обратно, се създават изотермични области с преход на температурата между тях - едната област е над, а другата под температурата на топене на веществото. По този начин става отгряване на израсналия кристал. Пещта е двузонна, с добра топлоизолация между зоните. Материалът на тигела трябва да има малка топлопроводност, за да се намали топлообменът между зоните.



Фиг. 3.7 Разпределение на температурата при механично движение на тигела спрямо нагревателя

Когато израстването на кристалите става без механично движение, само за сметка на общото понижаване на температурата на печта, разпределението на температурата е друго (фиг. 3.7, б).

За намаляване на асиметрията в топлинното поле тигелът се върти при пускането в печта.

Нормалната насочена кристализация има важно значение за получаване на големи монокристали от различни полупроводници и диелектрични материали.

Например кристали от корунд (AlO_3) израстват в молибденови тигли със скорост 10mm/h и $T=2037^\circ\text{C}$ във вакуум 10^{-1}Pa . При метода с вертикално насочена кристализация (метод на Бриджмен) кристалите са с диаметър 200mm и дължина 300mm . Плътноста на дислокациите е 10^2cm^2 . Хоризонталната кристализация (развита от Багдасаров) дава възможност за получаване на монокристални пластини от корунд с дебелина 300mm . Основен недостатък на насочената кристализация е трудността при получаване на свършени монокристали поради различия в температурния коефициент на линейно разширение на материала и тигела. Получават се и механични напрежения и дислокации. На таблица 3.1 са дадени примери на материали, чиито кристали са получени по този метод.

Таблица 3.1

| Материал на кристала | Температура на топене $^\circ\text{C}$ | Скорост на израстване mm/h | Материал за тигел |
|----------------------|--|-------------------------------------|-------------------|
| Al_2O_3 | 2037 | 10 | Молибден |
| $V_3Al_5O_{12}$ | 1975 | 2 | Молибден |
| $Gd_3Ga_5O_{12}$ | 1825 | 2 | Иридий |
| CaF_2 | 1392 | 1 | Графит |
| LiF | 870 | 3 | Платина |

3.3 ИЗРАСТВАНЕ НА МОНОКРИСТАЛИ ОТ СТОПИЛКА

Това са най-разпространените методи за промишлено производство на големи монокристали с възпроизводими свойства. Принципът е предложен през 1916 г. от Чохралски.

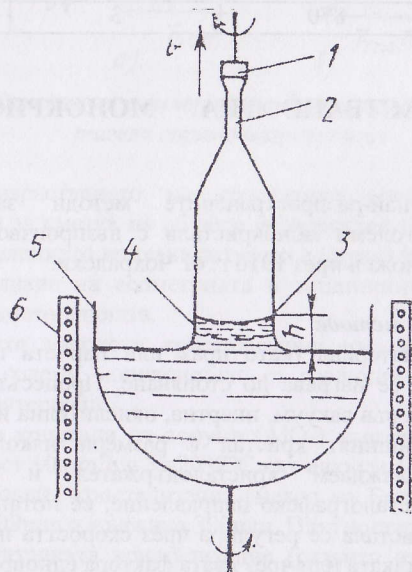
Същност на метода

Исходният материал (като прах или парчета поликристал) се поставя в тигел и се нагрява до стопяване. Процесът се провежда в херметична камера във вакуум, инертна, окислителна или редукираща атмосфера. Зародищният кристал с размери няколко милиметра, монтиран в охлаждаем кристалодържател и ориентиран в необходимото кристалографско направление, се потапя в стопилката. Диаметърът на кристала се регулира чрез скоростта на изтегляне или нагряване на стопилката или чрез двата фактора едновременно.

Непосредствено преди изтеглянето стопилката се държи при температура, по-висока от температурата на топене. Това е необходимо за почистване от летливи примеси, които, изпарявайки се от стопилката, се отлагат върху студения части на камерата. Зародищът се доближава до стопилката така, че да бъде при по-висока температура. Това е необходимо, за да се избегне термострес при контакт на студения зародиш с повърхността на стопилката. Термостресът на зародиша води до увеличаване плътността на дислокациите, които се наследяват в растящия монокристал и влошават структурното му свършенство. Зародищът трябва да бъде изрязан от монокристал с минимална плътност на дислокациите. Повърхностните нарушения, които се

появяват при рязане, се отстраняват чрез химическо ецване и полировка. Сечението на зародиша трябва да бъде минимално (квадрат или триъгълник), тъй като плътността на дислокациите, наследена от монокристалата, е пропорционална на отношението [площ на зародиша] към [площ на израсналия върху него монокристал].

След прегряване на зародиша краят му се потапя в прегрялата стопилка и частично се затопява за отстраняване на повърхностните дефекти и замърсявания. При това границата зародиш - стопилка е над повърхността на стопилката.



Фиг. 3.8 Схема на израстване на кристали по метода на изтегляне от стопилка.

1-зародиш; 2-шийка на кристала; 3-фронт на кристализация; 4- преохладена област; 5-тигел; 6-нагревател

Височината на този цилиндричен стълб стопилка може да се оцени, приравнявайки теглото му на силата на повърхностно напрежение:

$$2\pi\gamma = h \cdot \rho \cdot \pi \cdot r^2 \cdot g$$

r е радиус на стълба стопилка;

γ - повърхностно напрежение на стопилката;

h - височина на стълба стопилка (обикновено 2 - 5 mm);

ρ - плътност на стопилката;

g - ускорение от силата на тежестта.

В началния стадий на изтегляне, след затопяване на зародиша, се формира шийката на монокристалата, която представлява тънък и дълъг монокристал. Диаметърът на шийката не трябва да превишава линейния размер на напречното сечение на зародиша, а дължината е няколко пъти диаметъра. Формирането на шийката става с едновременно понижаване температурата на стопилката с голяма линейна скорост и съответно при големи осеви температурни градиенти. Това довежда до създаване на пресищане по отношение на дислокациите и ваканциите в областта на кристала в близост до фронта на кристализация, като тези дефекти излизат на повърхността и се заличават. След формиране на шийката монокристалът се разраства от размера на шийката до номиналния диаметър на слитъка. За избягване на термични напрежения ъгълът на разрастване трябва да бъде малък. След достигане на диаметъра условията се стабилизират, за да може слитъкът да има постоянен диаметър и високо структурно съвършенство. Основна роля за това имат топлинните условия на процеса, тъй като те определят температурните градиенти в стопилката и кристала. Топлинният баланс се определя от:

- прихода от топлина от нагревателя към тигела;

- разход - отведените топлинни потоци от стопилката и кристала.

Съотношението им определя формата на изотермите и температурния градиент.

Влияние оказва и атмосферата в камерата за растеж.

Ако израстването е във вакуум, топлоотдаването нараства с увеличаване налягането и топаемостта на газа.

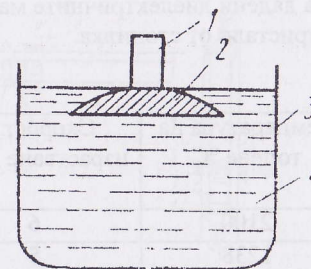
Нарастването на топлинните загуби от повърхността на изтегления кристал води до увеличаване на температурния градиент в кристала. За намаляването им растящият кристал или се екранира, или се подгръва. Съотношението на радиалния и осевия температурен градиент обуславя формата на фронта на кристализация, която може да бъде изпъкнала, вдлъбната или плоска. Най-благоприятен е плосък фронт (на практика леко изпъкнал). Върху процеса на изтегляне влияние оказва и конвекцията. При големи температурни градиенти в стопилката възникват конвекционни потоци, насочени от горещите стени на тигела към студената централна част. От това се появяват хаотични колебания в температурата и преохладяване при фронта на кристализация, а те водят до структурни дефекти и образуване на ивични нееднородности в разпределението на примесите в кристала.

Топлинната конвекция може да се намали, ако тигелът се приведе във въртливо движение при едновременно завъртане на кристала в обратна посока. Намалването на температурния градиент в стопилката води до увеличаване скоростта на израстване на кристала. Всякакви изменения на топлинния баланс нарушават условията на кристализация и водят до изменение диаметъра на слитъка и възникване на структурни дефекти. За стабилизиране условията на растеж съвременните апаратури са снабдени с автоматизирани системи за поддържане температурата на нагревателя, непрекъснат контрол на диаметъра на растящия слитък, повдигането и въртенето на кристала и тигела. Ролята на оператора е сведена до минимум. Процесът на израстване завършва с отделянето на кристала от стопилката. Преди това диаметърът на кристала плавно намалява. Създава се обратен конус, за да се предотврати термоудар на кристала от стопилката. Независимо от това плътността на дислокациите в крайната част на слитъка може да се увеличи 100 пъти. Охлаждането на кристала става бавно, за да се предотврати образуването в него на термични напрежения и дислокации. Затова след отделяне на монокристал той се издига над стопилката и бавно се намалява температурата на нагревателя.

При изтегляне на монокристали от разлагащи се полупроводникови и диелектрични съединения стопилката се покрива със слой херметизираща течност (дебелина 10 — 15 mm), която препятствува изпаряването на летливия компонент. Херметизиращата течност трябва да има плътност, по-малка от тази на стопилката, и да не реагира с материала на тигела и израстващия материал. Желателно е тя да бъде прозрачна, за да се следи фронтът на кристализация. Например при израстване на GaAs и GaP като херметизираща течност се използва V_2O_5 .

Близък до този метод е методът на Киропулос (фиг.3.9).

Спецификата на този метод се състои в това, че зародишът се вкарва в стопилката, среща с нея и поради това изотермата, съответстваща на температурата на топене на веществото, се премества в дълбочината на стопилката. Използува се за израстване на кристали с голямо отношение на диаметъра към височината.



Фиг. 3.9 Схема за израстване на кристали по метода на Киропулос: 1-зародиш; 2-кристал; 3-тигел; 4-стопилка

Предимствата на метода на Чохралски:

1. Кристалът расте в свободно пространство неизпитвайки никакви механични въздействия от страна на тигела и размерите могат да се променят в зависимост от конструкцията на апаратурата.

2. Визуално се наблюдава процесът на растеж на кристала. Това дава възможност за оптимизиране на технологичния процес. Скоростта на изтегляне влияе на разпространението на примесите и образуването на дефекти в кристала. При малки температурни градиенти скоростта на изтегляне е обратно пропорционална на диаметъра на кристала.

В световната практика технологичната апаратура непрекъснато се усъвършенствува. Ако в края на 60-те години обемът на тигелите за израстване на Si е бил 1 kg, то сега е над 60 kg. За този период и максималните габарити на кристалите са достигнали 150 - 300 mm диаметър и дължина 1,5 - 2 m. Усъвършенствувана е и структурата на кристалите. Те израстват почти бездислокационни. При нагряване до $1500^{\circ}C$ точността на поддържане на температурата е $\pm 0,1^{\circ}$. За контрол на диаметъра се използват автоматични системи, измерващи:

- диаметъра на мениска близо до фронта на кристализация;
- увеличаването на теглото на израстващия кристал;
- намаляване масата на стопилката в тигела с точност до 0,01 g и точност на диаметъра. Проблемът на метода на Чохралски е тигелният материал. Обикновено се използват кварцови тигли. Разтопеният материал е силно реакционен и разрушава стените на тигела.

По този метод понастоящем се израстват монокристали от полупроводникови материали, които имат не много високо налягане на парите на летливия компонент.

На таблица 3.2 са дадени диелектричните материали, от които също се получават монокристали от стопилка.

Таблица 3.2

| Материал | Температура на топене °C | Скорост на израстване mm/h | Материал на тигела |
|--------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------|
| MgAbO ₄ | 2100 | 6 | Иридий |
| LiNbO ₃ | 1238 | 5 | Платина |
| CaWO ₄ | 1550 | 10 | Родий |
| ZnWO ₄ | 1200 | 10 | Платина |
| BaCIF | 1008 | 8 | Платина |

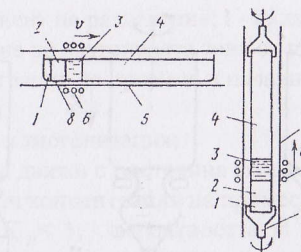
3.4 ЗОННО ТОПЕНЕ

Този метод се използва за дълбоко почистване на веществата и изтегляне на монокристали. Предимствата на метода са, че едновременно с израстването на кристала има възможност за еднородното му легиране. Използват се хоризонтален и вертикален вариант.

Хоризонтално зонно топене - кристализиращият материал се поставя в тигел (фиг. 3.10, а). В единия край на тигела има монокристален зародиш. В началния момент разтопената зона (PЗ) е на границата зародиш - изходен материал. Частично се разтопява зародишът. Преместването на разтопената зона от зародиша към другия край на тигела осигурява нарастването на монокристалата.

Голямо предимство на този метод е възможността за израстване на монокристали без тигел - метод на плаващата зона.

Вертикално безтигелно зонно топене (фиг. 3.10, б):



а) хоризонтално; б) вертикално безтигелно

Фиг. 3.10 Израстване на кристали чрез зонно топене
1-зародиш, 2-кристал, 3-разтопена зона, 4-изходен материал, 5-стени на камерата, 6-нагревател, 7-кристалодържател, 8-тигел.

Достойнствата на метода могат да бъдат формулирани така:

1. Няма замърсявания от тигела;
2. Няма дефекти поради различните температурни коефициенти на линейно разширение;
3. Използува се при получаване на особено чисти монокристали:

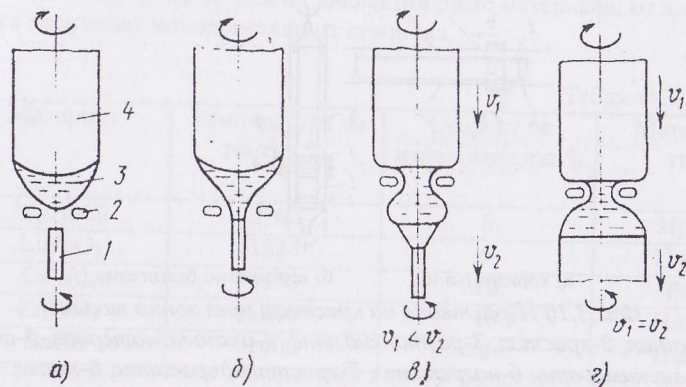
- материали с висока температура на топене, притежаващи висока реакционна способност в разтопено състояние.

Формирането на разтопената зона може да стане чрез:

- високочестотно нагряване;
- електронно-лъчево нагряване;
- фокусирано излъчване от източник на лъчиста енергия.

Високочестотното нагряване е за предпочитане, тъй като се осигурява ефективно размесване на стопилката и изравняване на състава. Движението на зоната по дължината на образеца става или чрез движение на слитъка спрямо нагревателя, или обратно.

При безтигелното зонно топене разтопената зона се удържа в образеца без изливане чрез силите на повърхностното напрежение. Формата на разтопената зона се определя от съотношението на силите на хидростатично налягане и повърхностното напрежение на стопилката. Максималната височина на разтопената зона, при която тя остава стабилна, е толкова по-голяма, колкото по-голямо е отношението повърхностно напрежение към плътност на стопилката;



Фиг. 3.11 Етапи на процеса на израстване чрез безтигелно зонно топене

а) създаване на капка стопилка, б) омекряне на зародиша, в) достигане до диаметъра, г) срастване на кристал с постоянен диаметър
1-зародиш; 2-индуктор; 3-капка стопилка; 4-слитък, който се подлага на почистване

Диаметърът на монокристала може да се увеличи чрез използване на индуктор (фиг. 3.11). Слитъкът, който ще се претопява, се закрепва на горния държател. Със него отдолу е поставен монокристален зародиш. В долния край на слитъка чрез индуктора на слитъка се създава капка стопилка, която се задържа със силите на повърхностното напрежение. Зародишът се премества до съприкосновение със стопилката. След това индукторът се измества нагоре, под него стопилката кристализира върху зародиша, образувайки монокристал, а над него слитъкът се разтопява. Двата държателя, горният и долният, се въртят в обратни посоки с цел добро разбъркване на стопилката и израстване на кристал с цилиндрична форма.

Теоретични основи на зонното пречистване

Разпределянето на примесите по дължината на слитъка при 1,2 и т.н. преминавания на разтопената зона се дава с израза

$$C_m(x) = C_0 [1 - (1 - K_p)] e^{-\frac{K_p x}{l}}$$

където:

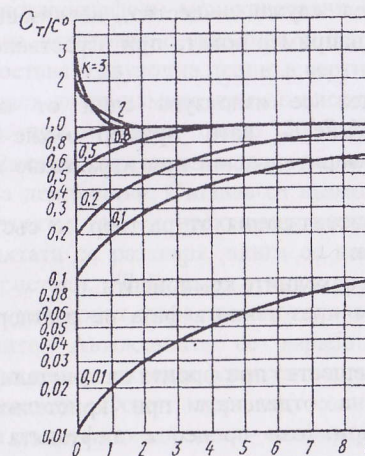
$C_m(x)$ е концентрация на примеса в т.х;

K_p - коефициент на разделение; l - дължина на разтопената зона;
 x - разстояние на разтопената зона от началото на слитъка;
 C_0 - концентрация на примеса в началната зона.

Допускания:

- 1 - идеална хомогенизация;
- 2 - зоната се движи с постоянна скорост;
- 3 - началната концентрация на примеса в слитъка е постоянна.

Колкото $K_p < 1$, вероятността за почистване е по-голяма. С увеличаване на разстоянието примесът ще се натрупва в края на слитъка. Ако $K_p > 1$, примесът ще се концентрира в началото на слитъка. Частта, в която се концентрира примесът, се отстранява. Зонното почистване е толкова по-добро, колкото по-голям е броят на преходите. Над определен брой обаче ефективността намалява, тъй като се създават нови примеси. На практика се движат няколко зони, което е еквивалентно на няколко цикъла. Оптималната дължина на разтопената зона е 1/5 от дължината на слитъка. Важен фактор е скоростта на движение — при много малка скорост има голям ефект, тъй като условията се доближават до равновесните.



Фиг. 3.12 Теоретичното разпределение на относителната концентрация на примеси с различни значения на коефициента на разпределение (K_p) по дължината на кристала

3.5 ПОЛУЧАВАНЕ НА КРИСТАЛИ ОТ РАЗТВОР

Този процес се извършва при значително по-ниска температура, отколкото кристализацията от стопилка. Това разрешава израстване на кристали от:

- вещества с висока температура на топене (диамант);
 - съединения, които при температурата на топене имат много високо налягане на парите или се разлагат при топене;
 - когато е голям вискозитетът на стопилката, например SiO_2 .
- Използуваните за разтворители вещества трябва да отговарят на следните изисквания:
- съществено да понижават температурата, при която израстват кристалите;
 - да имат малко налягане на собствените пари;
 - атомите на разтворителя да са неутрални примеси в кристала.

На практика е трудно да се осигури разтворител, отговарящ на всички тези изисквания. Срещат се следните случаи:

- За разтворител служи вещество, невлизащо в състава на израствания кристал, например водата при израстване на кристали от натриев хлорид;
- За разтворител се използва един от компонентите на израстваното съединение - като пример може да се посочи използването на разтворител галий при израстване на монокристали от галиев фосфид.

Процесът на кристализация от разтвор се състои от следните последователни стадии:

1. Разтваряне на изходните компоненти.
2. Дифузията им през течната фаза на разтвора до фронта на кристализация.
3. Отлагане на вещество при фронта на кристализация
4. Разсейване на отделената при кристализиране топлина.

Лимитиращ стадий при този процес е дифузията и поради това линейната скорост на израстване на кристали от разтвор е 2 - 3 порядъка по-малка от тази при израстване от стопилка. Примерни стойности за тази скорост са 10^{-3} - 10^{-2} cm/h.

За повишаване разтворимостта на кристализиращото вещество в разтвора се добавят компоненти, които реагират с него. Те се наричат минерализатори, а функцията им е комплексобразуваща. Разтвори-

мостта се повишава благодарение на новообразуваните асоциати на разтвореното вещество.

За да има кристализация от разтвор, е необходимо създаване на пресищане на разтвора по отношение на кристализиращото вещество.

Пресищане може да бъде създадено по различни способы, а именно:

- чрез изпаряване на разтворителя;
- създаване на температурен градиент между източника на кристализиращо вещество и зародиша;
- кристализация в електрично поле;
- бавно охлаждане на наситен разтвор.

Типичен пример за този процес е израстването на кварцови кристали по хидротермален метод. В този процес за разтворител се използва вода, а като минерализатор - разтвор на NaOH. За увеличаване на разтворимостта и ефективността на процеса кристалите се израстват при повишена температура и налягане.

Дребнозърнест прах от изходната шихта α -кварц (кварцит) се поставя на дъното на автоклава, а в горната част се намират ориентирани кристалографски монокристални зародиши от α -кварц. 0,8% от обема на автоклава е запълнен с 0,5 M разтвор на NaOH. Автоклавът се поставя в двузонна пещ във вертикално положение, така че долната му част да се намира при по-висока температура - около 400°C , а горната - при по-ниска - около 350°C . При тези температури и налягане 200 MPa скоростта на израстване на монокристали от α -кварц е около 2 mm за денонощие. Създава се възможност за движение на течността в резултат на конвективни потоци. При по-високата температура шихтата се разтваря, вдига се нагоре в съда и достига зародишните кристали. Тъй като те се намират при по-ниска температура, там разтворът става преситен и част от него кристализира върху зародишите. Автоклавите се изработват от некородиращ материал - неръждаема стомана, специални марки в зависимост от израстваните кристали. Освен кварц по този метод се израстват и големи кристали от други съединения - сапфир, рубин, Y Fe-гранат.

3.6 ПОЛУЧАВАНЕ НА КРИСТАЛИ ОТ ГАЗОВА ФАЗА

Методите за израстване на кристали от газова фаза могат да бъдат обединени в две групи:

1. Използуващи чисто физическа кондензация.

2. Извършване на химическа реакция, продукт от която е кристализираното вещество.

В газова фаза се получават монокристали от съединенията $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$, SiC . Израстването става при сравнително ниски температури (съществено по-ниски от температурата на топене на материала).

От първата група най-важен е методът, използващ процеса сублимация - кондензация. Той се прилага при израстване на кристали от вещества, които имат високо налягане на парите при температури, по-ниски от температурата на топене, а също така, когато е трудно използването на други газофазови методи (например поради висока реакционна активност на химическите съединения). Процесът може да се провежда в затворени и в отворени системи. Запоените кварцови ампули са най-често използваните затворени системи. В зависимост от газовата среда пренасянето на вещество става или чрез молекулни потоци (във вакуум), или чрез конвекционна дифузия.

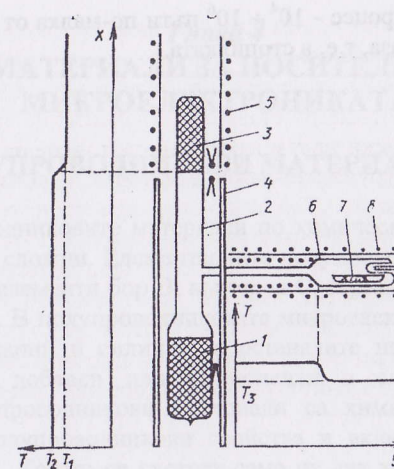
При израстване в отворени системи парите на изходното вещество се пренасят в зоната на кристализация чрез поток инертен газ.

Методите с участие на химическа реакция се прилагат за вещества с малко налягане на собствените пари при температури, по-ниски от температурата на топене или вещества, при които се нарушава стехиометрията при сублимация.

И при двете групи методи кристалообразуването може да става както при спонтанно създаване на центрове за кристализация, така и при използване на кристални зародиши. При спонтанна кристализация размерите на кристалите са малки за промишлено използване. Това е свързано с малките скорости на растеж от газова фаза, трудности при зародишообразуването и стабилизиране на условията за дълъг период от време.

При израстване със зародиши могат да се получат големи (до 100 mm диаметър) кристали с контролиран химически състав и стехиометрия.

Например на фиг. 3.13 е дадена схема на апаратура за получаване на монокристали от $HgSe$.



Фиг. 3.13 Апаратура за израстване на монокристали от газова фаза (а) и температурни профили на пещите (б, в)

1 - кварцов тигел, 2 - кварцова ампула,
3 - зародиш, 4, 5 - пещи, 6 - кварцова тръба, 7 - ладия с летлив компонент, 8 - нагревател за регулиране налягането на пари на летливия компонент.

Изходният поликристален материал се поставя в тигел 1, намиращ се в кварцовата ампула 2. В горната част на ампулата е монокристалният зародиш 3. Нагряването на ампулата до температурата на сублимация на съединението става в пещ 4. Температурният режим на повърхността на зародиша се задава от температурната разлика в пещите 4 и 5. Регулирайки температурата на пещ 8, се създава необходимият състав на газовата фаза вътре в ампулата 2. Скоростта на израстване и качеството на получените по този начин кристали зависи от разликата в температурите на зародиша (T_1) и източника на парова фаза (T_2). Чрез регулиране може да се влияе върху състава и стехиометрията на получените монокристали.

Монокристали от $HgSe$ с концентрация на носителите на заряд 10^{17} се получават при следните условия: $T_1 = 230 \div 260^\circ C$; $T_2 = 300 \div 330^\circ C$; $T_3 = 250 \div 350^\circ C$. Скоростта на израстване $e10^{-2} \div 1$ mm/h, което е няколко порядъка по-малко от скоростта при получаване на монокристали от стопилка (например по метода на Чохралски). Това се определя от малката концентрация на преносимото вещество в потока

при газофазовия процес - $10^4 \div 10^6$ пъти по-малка от концентрацията в кондензираната фаза, т.е. в стопилката.

Глава 4 МАТЕРИАЛИ ЗА НОСИТЕЛИ В МИКРОЕЛЕКТРОНИКАТА

4.1 ПОЛУПРОВОДНИКОВИ МАТЕРИАЛИ

Полупроводниковите материали по химически състав са прости (елементарни) и сложни. Елементарните полупроводникови материали са химическите елементи бор В, въглерод С, германий Ge, силиций Si, селен Se, сяра S. В полупроводниковата микроелектроника основно се използват германий и силиций, а останалите намират приложение като легиращи добавки или компоненти в сложни съединения. Сложните полупроводникови материали са химически съединения, притежаващи полупроводникови свойства и включващи два, три и повече елемента. Когато се състоят само от два химически елемента, съединенията се наричат бинарни. Сложните полупроводникови материали се обозначават според номера на групите в периодичната система на елементите на съединението и буквите от латинската азбука А - първи компонент, В - втори, С - трети и т.н.

Твърдите разтвори на полупроводниковите материали се означават със символите на химическите елементи и индекси, посочващи атомната част на тези елементи в разтвора. Например твърдият разтвор германий-силиций (Ge-Si) се означава така: $Si_{1-x}Ge_x$, а разтвор на индиевия арсенид и индиевия фосфит - $InAs_{1-x}P_x$, където x е атомната част на компонента в твърдия разтвор $0 \leq x \leq 1$.

Специфичното съпротивление на полупроводниците при стайна температура е от 10^{-2} до $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

Ако температурата е ОК, то всички полупроводници са подобни на диелектрици.

Когато материалът не съдържа примеси, влияещи на електропроводимостта, се нарича собствен полупроводник.

За собствените полупроводници

$$n = p = n_i = p_i,$$

където n_i и p_i са собствените концентрации на носители (от английската дума intrinsic).

За всяка температура се установява такова равновесно състояние, че произведението $n \cdot p$ е постоянно.

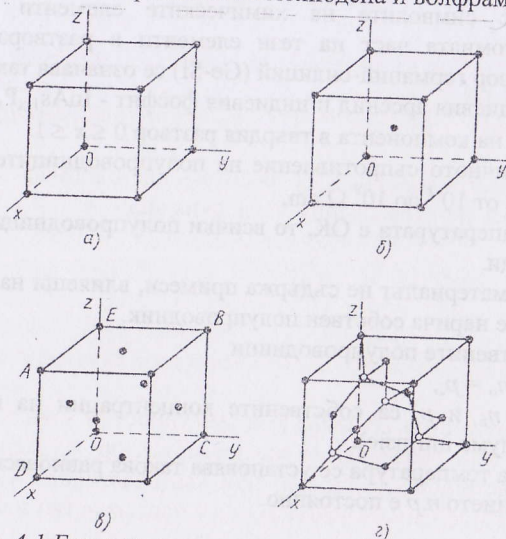
За да се превърне собственият полупроводник в примесен, в неговата кристална решетка трябва да се въведат специално подбрани химически добавки, т.е. да се осъществи легиране на полупроводника.

Кристална решетка

Много от свойствата на твърдите вещества се обясняват с периодичността на разполагане на структурните им елементи в пространството. В кристалната решетка може да се отдели елементарна клетка, която се повтаря периодично по целия кристал и чрез нея да се опишат положенията на атомите или йоните. Тези положения съответствуват на възлите на решетката. Сред различните видове решетки може да се отдели кубическата с нейните разновидности, които имат отношение към структурата на полупроводниковите материали.

Проста кубична решетка. Във всеки връх на такава решетка има един атом, принадлежащ едновременно на 8 съседни елементарни клетки (фиг. 4.1, а). В такава форма кристализира само полоният (Po).

Кубична обемноцентрирана решетка. Тук освен атоми във върховете на куба има и един атом в центъра (фиг. 4.1, б). Към този тип се отнасят кристалните решетки на молибдена и волфрама.



Фиг. 4.1 Елементарни клетки на кубичните решетки

Кубическа стешно-центрирана решетка. В нея има 6 атома в центровете на стените и 8 атома по върховете на куба (фиг. 4.1, в). В такава форма кристализират алуминият и редица други химически елементи.

Решетка тип галиев арсенид. Тя се получава от решетката тип диамант в този случай, когато атомите на галия съвпадат с възлите на едната стешноцентрирана решетка, а атомите на арсена - с възлите на другата (фиг. 4.1, г). Атомите галий са означени със светли кръгчета, атомите арсен - с тъмни.

Клетка тип диамант. Тези решетки може да се разглеждат като вложени една в друга кубически стешно-центрирани решетки на разстояние 1/4 от диагонала на куба. В такава форма кристализират силицият, германият, сивата модификация на калая.

Решетки на Браве

Видовете симетрия, които се наблюдават в кристалните решетки, поражат 32 точкови групи на симетрия, образуващи 17 типа решетки, наречени кристалографски системи. На точковите групи съответствуват 14 вида различни пространствени конструкции, които се наричат решетки на Браве. Тези решетки се различават една от друга по вида на елементарните клетки.

Всяка елементарна клетка може да се зададе чрез 3 вектора, които невинаги са ортогонални един спрямо друг и не е задължително да имат еднаква дължина. Трите вектора α_1 , α_2 и α_3 , определящи една или друга решетка на Браве, се наричат примитивни вектори на трансляция.

Вектор, съответстващ на някоя конкретна точка в решетката (R), се представя като трансляция от следния вид:

$$(4.1) \quad R = n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + n_3 \alpha_3,$$

където n_1 , n_2 и n_3 са произволни цели числа.

Обратна решетка

Това понятие е удобно за описване на електронните свойства в кристалите.

Обратната решетка е подредена съвкупност от точки, представляващи безразмерни значения на вълновия вектор K , нормирани към импулса на частицата (електрона) или квазичастицата. Понякога обратната решетка се нарича решетка в K -пространство или решетка в пространството на импулсите. Параметрите на обратната решетка се определят чрез електронна дифракция.

Всяка точка от решетката на Браве в обикновеното пространство може да се получи чрез последователни трансляции, определени от израза (4.1).

Векторите на трансляция K в обратната решетка се дават от израза

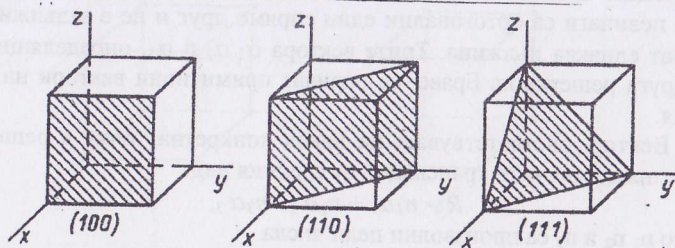
$$(4.2) \quad K = hb_1 + kb_2 + lb_3,$$

където: $b_1, b_2,$ и $b_3,$ са вектори за примитивни трансляции в обратната решетка; h, k, l - цели числа.

Коефициентите h, k и l се наричат индекси на Мюлер и по определение са обратнопропорционални на дължината на отсечките, получени при пресичане на равнините в кристала с осите на декартовата координатна система. Значенията на тези индекси обикновено се нормализират и се представят с най-близките цели числа. На практика се постъпва така:

- намират се пресечните точки на равнината с координатните оси;
- измерва се дължината на получените отсечки, използвайки като единица дължина константата на решетката;
- намират се обратните величини и резултатът се закръгля до най-близките цели числа.

На фиг. 4.2 са показани няколко равнини в кубическата решетка заедно със съответните индекси на Мюлер.



Фиг. 4.2. Основни индекси на Мюлер за кубическата решетка

4.1.1 ЕЛЕМЕНТАРНИ ПОЛУПРОВОДНИЦИ

4.1.1.1 Германий

Обща характеристика

Германият е открит през 1886 г. от Винклер, а 15 години по-рано е предсказан от Менделеев. В Периодичната система се намира в IV група между силиция и калая. Това е един от най-изучените химични елементи. Кристалната решетка на германия е кубична, диамантоподобна. Елементарната клетка на пространствената решетка е изобразена на фиг. 4.1. Реброто на куба на елементарната клетка е $5,6576 \text{ \AA}^0$ (при 20°C). При топене на Ge ковалентните връзки се разрушават и обемът на разтопения Ge намалява с 5,5%.

Физико-химични свойства

Германият е светлосиво вещество с метален блясък. Притежава висока твърдост, крехкост и високо собствено съпротивление. Температурата му на топене е 937°C . Ge е устойчив на стайна температура на въздух. При нагряване до $600 - 700^\circ\text{C}$ се окислява до получаване на висшия оксид GeO_2 , който е слабо разтворим във вода. Поради това обстоятелство Ge не може да се използва за изготвяне на планарни прибори. Ge е устойчив към HCl и разредена HNO_3 . Разтваря се в основи, като към тях се прибави H_2O_2 .

Източници за получаване на германий

Германият е силно разсеян елемент, затова и получаването му става от отпадъчни продукти.

1. Остатъчните продукти на цинковото производство.
2. При преработка на медно-оловно-цинкови руди.
3. От коксуващи се въглища.
4. Вторични суровини - отпадъци при производството на германиеви пластини и прибори.

Водещи страни при производството на германий са САЩ и Белгия.

Обикновено се извлича течност GeCl_4 , кипяща при 83°C , която се подлага на дълбоко очистване чрез ректификация. GeCl_4 се хидролизира от GeO_2 чрез редукция с H_2 при температура $650 - 700^\circ\text{C}$ в пещи и тигли от графит.

Електрически характеристики

При стайна температура ширината на забранената зона E_g е 0,72 eV.

Подвижността на електроните е $3900 \text{ cm}^2/\text{V.S.}$

Подвижността на дупките е $1800 \text{ cm}^2/\text{V.S.}$

Специфично съпротивление - $60 \Omega \cdot \text{cm}$.

За изготвяне на полупроводникови прибори се използва Ge с определени свойства - концентрация на въведените примеси и степен на свършенство на кристалната структура. Легирани германиеви монокристали се получават чрез зонно топене. Примесите се внасят в стопилката под формата на лигатура. Тя представлява разреден с точно определена концентрация разтвор на легиращото вещество в германий. За получаване на германий с n - тип проводимост се използват арсен и антимон, а за p - тип проводимост - индий и галий. Изборът на легиращия примес се определя от технологичните удобства за въвеждане - ниско налягане на парите при температурата на топене, а също така отсъствие на взаимодействие на германия с примесите. Елементите от III и V група заемат винаги възлите в кристалната решетка; влиянието им зависи единствено от валентните електрони. Прост донор е и литият. Той благодарение на малкия си атомен радиус се разполага винаги в междувъзловото пространство. Нежелателен примес е медта, тъй като много бързо дифундира в материала и влияе върху времето на живот на неосновните носители. От германий се изработват диоди, транзистори, варикапи, магниточувствителни прибори, фотоприемници.

Например при легиране на германий със злато се получават 3 акцепторни и 1 донорно ниво. Праговата чувствителност е при 9 микрометъра. Приемникът, изработен от този материал, обаче трябва да работи при 78 K. Ако се израстват германиеви монокристали в среда на живачни пари, се получават материали, от които се изготвят прибори, работещи при 8 - 14 микрометъра. В тези случаи за охладители се използват течен хелий, неон и водород.

В редица случаи приборите на германиева основа показват недостатъци — високи обратни утечни токове, ниски стойности на собственото съпротивление, и не позволяват изготвянето на прибори с високо входно съпротивление.

4.1.1.2 Силиций

По разпространение силицийт заема второ място след кислорода в природата под формата на силициев диоксид. Той е основна суровина за получаването на технически силиций чрез редукция на шихта, съдържаща SiO_2 и желязна руда (в присъствие на редуктор въглерод (кокс в дъгови пещи). Техническият силиций се пречиства чрез обработка с киселини: сярна, солна, флуороводородна. Тези киселини разтварят примесите, които замърсяват силиция - желязо, алуминий, мед, калций. По-нататъшното почистване се извършва по следните методи:

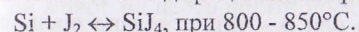
А. Хлориране на технически силиций - крайната цел е получаване на течност, пречистваща се лесно чрез ректификация. За тази цел се използват кварцови ректификационни колони:



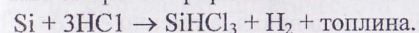
Като редуктор се използва цинк и се получава силиций със специфично съпротивление $\rho = 140 \Omega \cdot \text{cm}$.

Б. Йодиден метод

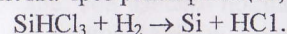
Реакцията е обратима и при температура 850°C чрез термично разлагане се отделя чист силиций. Недостатък на този метод е използването на скъпия и дефицитен материал йод:



В. Трихлорсиланов метод. Изходната суровина е SiHCl_3 . Получава се чрез хлориране на Si с HCl:



Примесите преминават в газообразни смоли. SiCl_3 дълбоко се пречиства чрез ректификация, а пречистен се редуцира с H_2 :



Монокристали от силиций се изтеглят по метода на Чохралски чрез безтигелно вертикално зонно топене.

Физико-химични свойства на силиция

Силицийт е тъмносиво вещество със синкав оттенък. Подобно на германия кристализира в диамантеноподобна кубична решетка с решетъчна константа $a = 5,5498 \text{ \AA}$. Ковалентно свързаните силициеви атоми, намиращи се по върховете на кубичната елементарна клетка, имат координационно число 4. Твърдостта на силиция е 7 по Моос. Той е крехък и трудно се поддава на механична обработка дори в горещо състояние. Топи се при 1423°C , кипи при около 2600°C . Относителната му плътност е $2,32 \div 2,49 \text{ g/cm}^3$ при 25°C . Аномално изменя обема си

при преминаване от твърдо в течно агрегатно състояние. Разликата в обемите на двете фази е $9 \div 10\%$.

Силицият не се атакува от киселините. Разтваря се обаче във флуороводородна киселина, в смес от азотна и флуороводородна киселина. Атакува се и от основи, като реакцията се ускорява в присъствието на водороден перекис. Характерен за силиция е афинитетът му към кислорода.

Прясно почистена повърхност, оставена на въздух за няколко минути, се покрива със SiO_2 . С кислорода образува 2 оксида — SiO и SiO_2 , последният от които е материал с много добри диелектрични свойства и се използва в технологията на силициевите прибори като защитен слой при провеждане на селективна дифузия, изолиращ — между отделните компоненти в интегралните схеми, а също така като активно участващ в MOS—приборите.

Електрически характеристики

Силицият е типичен полупроводник. С повишаване на температурата специфичното му съпротивление намалява.

Теоретично изчислената ширина на забранената зона е $1,09 \div 1,12$ eV, концентрацията на токовите носители — $1,27 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, подвижността на електроните $\mu_e = 1330 \text{ cm}^2/\text{V.S}$, а на дупките $\mu_p = 480 \text{ cm}^2/\text{V.S}$, собствената специфична проводимост при 500 K е $230 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$. За получаване на монокристали *n* или *p* - тип с желано специфично съпротивление се извършва легиране на изходния поликристален силиций или стопилката с елементи от V или III група от периодичната система на Менделеев, или техни съединения, а именно - P, As, Sb или В. Производството на силициеви монокристали основно се извършва по метода на Чохралски $80 \div 90\%$ и около $10 \div 20\%$ чрез безтигелно зонно топене.

По метода на Чохралски е разработено и широко се използва високопроизводително оборудване, осигуряващо възпроизводимо получаване на бездислокационни монокристали с диаметър $200 \div 300$ mm. Основната част от тези монокристали се използва за производство на интегрални схеми и около 2% за слънчеви елементи. Методът е оптимален за изготвяне на прибори, неизискващи високи стойности на специфичното съпротивление - до $25 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ - поради замърсяване с кислород и други примеси от тигелния материал. Монокристалите, получени чрез безтигелно зонно топене, се използват основно за дискретни прибори.

4.1.2 СЛОЖНИ ПОЛУПРОВОДНИЦИ

Настоящото и бъдещо развитие на полупроводниковата техника показва, че все по-голяма част от полупроводниковите прибори ще се изготвят на базата на сложните полупроводници.

Най-важните полупроводникови съединения, добре изследвани и намиращи практическо приложение, са тези, обозначени като $A^{III}B^V$, и твърдите разтвори на тяхна основа.

4.1.2.1 Съединения $A^{III}B^V$

Това са съединенията на Ga, In и Al с As, Sb и P.

Последните две, три десетилетия тези материали интензивно се изследват, изучават и все повече използват в микроелектрониката. От всичките $A^{III}B^V$ съединения най-интересен като материал е галиевият арсенид. Той привлича вниманието на изследователите благодарение на своите свойства. Най-важното от тях е високата подвижност на електроните (6 пъти повече от тази на силиция). Този факт позволява изготвяне на СВЧ-прибори с подобрени характеристики. Друго предимство е голямата ширина на забранената зона, което дава възможност за работа на структурите при повишени температури. Малкото време на живот на неосновните носители, съчетано с посочените вече достойнства определят GaAs като перспективен материал за радиационноустойчиви прибори и интегрални схеми. Съществуват обаче причини, които затрудняват практическото приложение на всички преимущества на GaAs.

Основният недостатък е фактът, че GaAs е двукомпонентно съединение. Той изисква понижаване на максималните температури по време на технологичните процеси, за да се избегне повърхностната дисоциация. Легирането чрез дифузия е неприемливо за GaAs. При него не съществува и стабилен, лесно формиращ се естествен оксид, което е едно съществено различие от силиция. Галиево-арсенидната повърхност е по-чувствителна към въздействието на различни химични вещества, използвани в технологичните процеси, което изисква нов подход при реализацията им. GaAs е твърде крехък материал и има опасност от разрушаване при различните технологични обработки. Въпреки необходимостта от решаване на много трудни технологични проблеми, преимуществата, които дава използването на GaAs при изготвяне на някои типове прибори, са стимулирали изследванията и разширяването на практическото му приложение във:

- фотодетектори за видима светлина, рентгенови лъчи;
- интегрални схеми с висока степен на интеграция;
- полеви транзистори;
- светоизлъчващи, лазерни диоди;
- СВЧ-диоди.

Физико-химични свойства

Галиевият арсенид е тъмносиво вещество с виолетов оттенък. Относителната му плътност е $5,4 \text{ g/cm}^3$. Топи се при 1238°C , при тази температура налягането на парите на арсена достига $0,09 \text{ MPa}$. Промяната в обема при преминаване от твърдо в течно агрегатно състояние достига 10% . Галиевият арсенид е устойчив при обикновени условия, не се атакува от влагата и кислорода на въздуха. При висока температура има повишена активност, а в стопено състояние реагира с много вещества, например двуалуминиев триоксид, борен нитрид и високотопими метали. Най-подходящ материал за работа с GaAs е кварцът, макар че и с него реагира в стопено състояние. В таблица 4.1 са дадени някои свойства на GaAs при 300 K .

Таблица 4.1

| Параметър | Величина |
|--|--|
| Параметър на решетката | $0,565 \text{ nm}$ |
| Плътност | $5,317 \text{ g/cm}^3$ |
| Топлопроводимост | $0,55 \text{ W/cm.K}$ |
| Диелектрична проникваемост: статична | $12,85 \cdot \epsilon_0$ |
| оптична | $10,88 \cdot \epsilon_0$ |
| Ширина на забранената зона | $1,423 \text{ eV}$ |
| Параметри на проводимата зона: ефективна маса, ефективна плътност на състояния | $0,065m_0, 4,21 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |
| Параметри на валентната зона - ефективна плътност на състояния | $9,51 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ |

Достоинствата на GaAs като базов материал за полупроводникови прибори се определят от особеностите на зонната му структура. На фиг. 4.3 са показани зонните диаграми на GaAs (фиг. 4.3 а) и Si (фиг. 4.3 б). На абсцисата са значенията на вълновия вектор k , а на ординатата - енергията на електронните състояния.

Зависимостта на енергията от вълновия вектор около екстремума е следната:

$$E(k) = E_0 + \frac{h^2}{2m^*} \cdot (k - k_0)^2, \text{ т.е.} \quad (4.3)$$

електроните се държат като свободни частици с ефективна маса m^* . На диаграмите са изобразени зависимостите на енергетичните нива на електроните от вълновия вектор за различни направления в кристала.

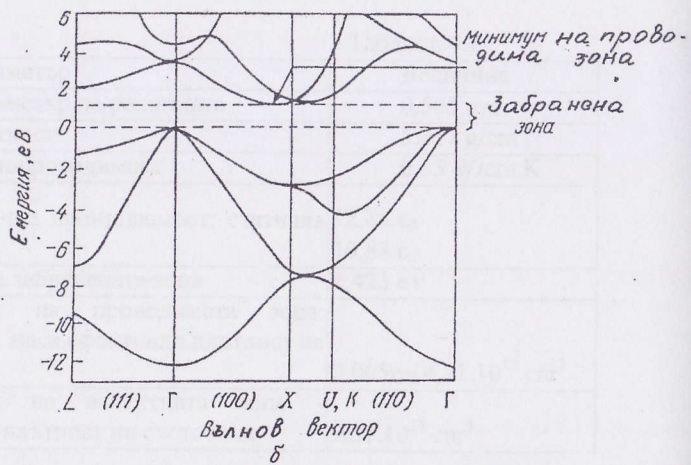
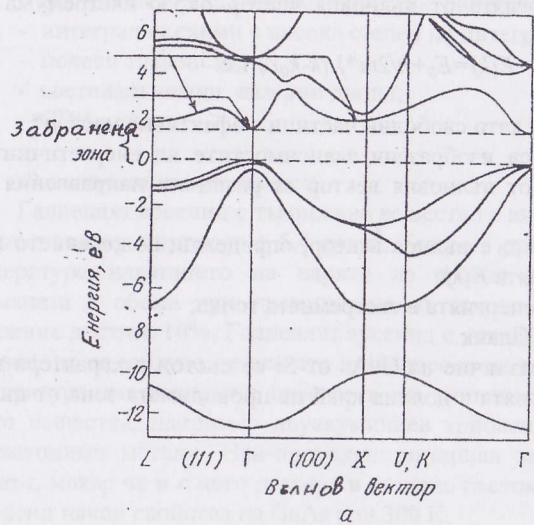
В уравнение 4.3 k_0 е вълнов вектор, определящ положението на екстремума на функцията $E(k)$:

E_0 - стойност на енергията в екстремната точка;

h - константа на Планк.

Същественото различие на GaAs от Si се състои в характера на зависимостта на енергията в долния край на проводимата зона от вълновия вектор.





Фиг. 4.3. а, б. Зонни диаграми на GaAs (а) и Si (б)

Състоянието в проводимата зона в GaAs с минимално значение на енергията съответствува на нулев вълнов вектор и обикновено на диаграмата се означава със символа Γ. Фактът, че минимумът на проводимата зона и максимумът на енергията на електроните във

валентната зона съответствуват на едно значение на вълновия вектор, определя GaAs към полупроводниците с пряк преход между енергетичните зони. Такава структура на енергетичните зони осигурява възможност за излъчвателна рекомбинация на електроните и дупките и позволява на базата на GaAs да се изготвят оптоелектронни прибори.

В силиция обаче електронните нива, намиращи се на дъното на проводимата зона, съответствуват на точка x, чийто вълнов вектор е равен на $2\pi/a$ (0,85; 0; 0), където a е параметър на решетката.

Акцелтор Донор Акцелтор Донор

| | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 4 Be | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O |
| 12 Mg | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S |
| 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se |
| 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te |
| II | III | IV | V | VI |

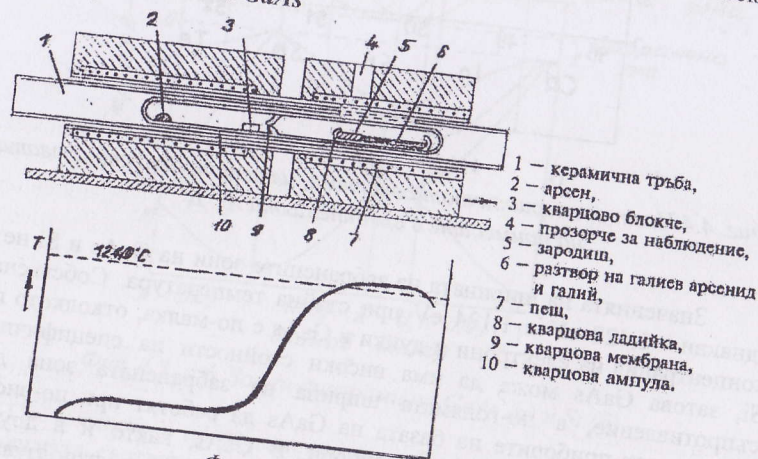
Фиг. 4.4 Част от периодичната система, илюстрираща свойствата на примесите в съединенията $A^{III}B^V$

Значенията на ширината на забранените зони на GaAs и Si не са еднакви - 1,428 eV и 1,124 eV при стайна температура. Собствената концентрация на електрони и дупки в GaAs е по-малка, отколкото при Si, затова GaAs може да има високи стойности на специфичното съпротивление, а по-голямата ширина на забранената зона дава възможност приборите на базата на GaAs да работят при по-високи температури от силициевите прибори. В GaAs, както и в другите полупроводници, легирането с примесни атоми се използва за създаване на подвижни носители. На фиг. 4.4 е показана част от периодичната таблица на Менделеев, илюстрираща проявяването на

донорни или акцепторни свойства на атомите на елементите от II, IV, VI група в различните съединения $A^{III}B^V$. Елементите от II група заемат положения във възлите на подрешетката на Ga в GaAs и имат акцепторни свойства, т.е. присъствието им води до получаване на материали p -тип. Елементите от VI група се разполагат във възлите на решетката на As и проявяват донорни свойства, т.е. създават n -тип проводимост. Елементите от IV група могат да бъдат и донори, и акцептори в GaAs в зависимост от това, дали са разположени в подрешетката съответно на Ga или на As.

Въвеждането на примеси в GaAs може да бъде извършено по различни начини. Един от първите разработени методи за легирането му е в процеса на епитаксиалното израстване. Развитието на по-съвършени епитаксиални методи, например молекулярно-лъчева епитаксия, дава възможност за създаване на много сложни структури с легирани слоеве. Най-разпространеният метод за въвеждане на примеси в отделни области на структурите на интегралните схеми е йонната имплантация. Прилагането на дифузионните методи за легиране на GaAs не е намерило широко разпространение. При изготвяне на оптоелектронни прибори се използва дифузия на цинк, обаче поради съществуващите технологични проблеми практически не се прилага.

Получаване на GaAs



Фиг. 4.5. Синтез на GaAs

GaAs се получава чрез директен синтез между парите на арсена и течния галий. За тази цел се използва двузонна пещ, в която наред със синтеза се извършва и насочена кристализация-фиг. 4.5.

Температурата на студената зона е 605°C . При нея налягането на арсеновите пари е $0,09 \text{ MPa}$ и отговаря на равновесното налягане на GaAs при температурата на кристализация. Реакцията се извършва в горещата зона, температурата е $1240 - 1250^{\circ}\text{C}$. Използува се запоена кварцова ампула, в която са поставени предварително очистените изходни вещества. Ако насочената кристализация се извършва при оптимални условия, в поликристалния слитък се наблюдават монокристални области. Монокристали от GaAs се изтеглят основно по метода на Чохралски. Особеността тук е тази, че при провеждане на процеса трябва да се осигури стехиометричен състав на растящия кристал. Над стопилката е необходимо да се поддържа налягане на арсена $0,09 \text{ MPa}$. За да се предотврати термичната дисоциация на GaAs, при изтеглянето на монокристалите стопилката се покрива с флюс. При избора на флюс се съблюдават следните изисквания:

- да бъде неутрален спрямо стопилката;
- да има ниска температура на топене;
- да бъде прозрачен в стопено състояние.

При изтегляне на монокристали от GaAs двуборният триоксид е особено подходящ. GaAs може да се пречисти и чрез безтигелно зонно топене. Тогава се получават монокристали с много висока чистота и голяма подвижност на токовете носители.

Друго направление в технологията за създаване на материал от GaAs е разработката на начин за израстване на подложки от полуизолиращ GaAs с възпроизводими свойства. Като примес, създаващ дълбоки нива, се използва хром. Разработката на технология за израстване на подложки от GaAs с високо специфично съпротивление $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ има съществена роля в създаването на полевни транзистори и ИС за СВЧ-диапазона.

Галиев фосфид — GaP

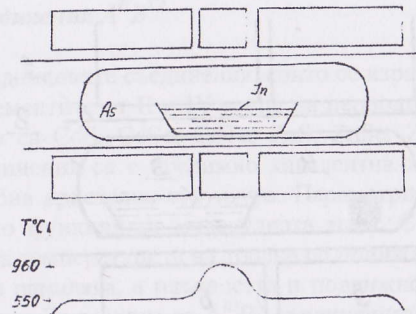
Галиевият фосфид представлява прозрачни оранжеви кристали с относителна плътност 4,15. Топи се при 1500°C . При тази температура равновесното налягане на фосфора достига над $2,5 \text{ MPa}$. Има твърдост 5 по Моос. Ширината на забранената зона е $2,4 \text{ eV}$ при ОК, подвижността на токовете носители за електроните е $\approx 150 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ и $75 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ за дупките. Характерни за него са електролуминесцентните му свойства. Галиевият фосфид се синтезира при много тежки условия.

Високата температура на топене $\approx 1500^\circ\text{C}$ и много високото налягане на фосфорните пари при тази температура, $2,5 \div 3,0$ МПа създават сериозни трудности главно при намиране на подходящ материал, който да издържи на тези условия. Относително най-подходящ материал за ладийки и тигли е корундът. GaP се получава както директно, така и чрез индиректен синтез. При директния синтез от стехиометричен състав се работи с апаратура за високи налягания, тъй като налягането върху външните стени на ампулата трябва да компенсира вътрешното налягане. Необходимото налягане, което противодействува на вътрешното налягане на ампулата, се поддържа с инертен газ. Изтеглянето на монокристали става по метода на Чохралски. За да се осигури стехиометричен състав, е необходимо налягане $2,5 \div 3,0$ МПа, а като флюс - V_2O_5 - Галиевият фосфид се използва за изготвяне на високотемпературни изправители, които могат да работят при температура над 500°C . Той е и изходен материал за луминесцентни диоди, които могат да излъчват от жълта до тъмночервена светлина в зависимост от вида и концентрацията на легиращите примеси.

Индиев арсенид — InAs

Индиевият арсенид е тъмносиво вещество с метален блясък. Топи се при 942°C . При тази температура налягането на парите на арсена достига $0,033$ МПа. Устойчив е на действието на влагата и кислорода при обикновени условия. На въздуха се окислява при нагряване над 450°C . Термично устойчив е при доста високи температури. Дисоциацията му започва при около 720°C в условията на понижено налягане, InAs има малка ширина на забранената зона - $0,45$ eV, а подвижността на токовите носители съответно е $23\ 000$ $\text{cm}^2/\text{V.S}$ за електроните и 240 $\text{cm}^2/\text{V.S}$ за дупките. Индиевият арсенид може да се получи при директен синтез от стехиометричен състав в запоена кварцова ампула, в която са поставени предварително изходните вещества с висока чистота. При нагряване на ампулата до 600°C налягането на парите на арсена в нея достига $0,09$ МПа. При взаимодействието на газообразния арсен и стопения индий на повърхността се образува корица от съединението. През нея арсенът трябва да дифундира, за да се доведе реакцията докрай. На фиг. 4.6 схематично е изобразена пещ за синтез на индиев арсенид.

InAs намира приложение за изработване на инфрачервени детектори, галваноманитни прибори.



Фиг. 4.6 Синтез на индиев арсенид

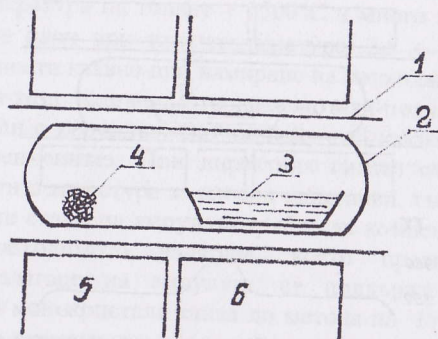
Индиев фосфид - InP

Индиевият фосфид е тъмносиво вещество със смолист блясък. Топи се при 1070°C . При тази температура налягането на фосфорните пари е високо. Различните автори посочват различни стойности - от $3,0$ до $6,0$ МПа. На въздуха е устойчив. Термично започва да се дисоциира при нагряване над 750°C . Ширината на забранената зона е $1,27$ eV при 300 К. Подвижността на токовите носители е съответно 5300 $\text{cm}^2/\text{V.S}$ за електроните и 100 $\text{cm}^2/\text{V.S}$ за дупките. Тези стойности са също при 300 К.

Директният синтез на InP се основава на взаимодействието на фосфорни пари и разтопен индий. Използува се двузонна пещ, в която е поставена запоена кварцова ампула. В единия край на ампулата е кварцовата ладийка с индий, а в другия - фосфор - фиг. 4.7.

Реакционната зона се нагрява до 1060°C . Синтезът се извършва при бавно повишаване температурата на по-студената зона, за да могат фосфорните пари да дифундират в разтопения индий. Реакцията протича бавно и изисква по-продължително време. Монокристали могат да се изтеглят по метода на Чохралски и чрез безтигелно зонно топене.

InP се използва за изработване на детектори за инфрачервената област, лазерни диоди.



Фиг. 4.7 Схема на апаратура за синтез на индиев фосфид
1 - кварцова тръба; 2 - кварцова ампула; 3- ладийка с In; 4 -фосфор; 5 -
нискотемпературна пещ; 6- високочестотно нагриване

Индиев антимонид - InSb

Индиевият антимонид е светлосиво вещество с метален блясък. Има относителна плътност 5,78. Температурата на топене е 525°C, а налягането на парите на антимона при тази температура е много ниско - 10^{-4} mm Hg. Аномалното изменение в обема достига $\approx 14\%$. На въздуха InSb е устойчив при обикновена температура - не се атакува от влагата и кислорода. Не е активен и в стопено състояние. Отличава се с много малка ширина на забранената зона 0,18 eV при 300 K и 0,25 eV при ОК. Характеризира се с най-голяма подвижност на токовите носители - 80000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$. за електроните и 7000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ за дупките. Получени са монокристални образци, в които подвижността на електроните достига 1 000 000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$. Малката ширина на забранената зона и високата подвижност на токоносителите са аргумент за използването на InSb при изработване на фотодиоди, фоторезистори, прибори на базата на ефекта на Хол. Ниската температура на топене и слабата активност улесняват значително синтеза. Той се извършва чрез сплавяне на изходните вещества във водородна атмосфера. Използват се кварцови съдове. Полученият индиев антимонид се пречиства по познатите методи - изтегляне на монокристали на Чохралски, зонно топене. Като търговски продукт се предлагат *p* и *n* - тип пластини, а легирането се извършва обикновено с Zn, Bi и Te.

4.1.2.2 Съединения $A^{II}B^{VI}$

Полупроводниковите съединения, които се изразяват като $A^{II}B^{VI}$, се състоят от елементите от II и IV група на периодичната система на Менделеев. Това са CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe. Тези съединения са с предимно ковалентна химична връзка и диамантеноподобна кристална структура. Параметрите им се изменят закономерно като функция от молекулната маса. С нарастването на молекулната маса температурите на топене се понижават, ширината на забранената зона намалява, а плътността и подвижността на токовите носители нарастват. За разлика от $A^{III}B^V$ съединенията при термичната дисоциация на $A^{II}B^{VI}$ се изпаряват и двата компонента. Температурата на топене на съединенията $A^{II}B^{VI}$ е висока и за повечето от тях е до 2000°C. Свойствата на тези съединения са доста разнообразни, някои от тях са дадени в таблица 4.2.

Таблица 4.2

| Свойство | Съединения | | | | | |
|--|------------|------|------|------|------|------|
| | CdS | CdSe | CdTe | ZnS | ZnSe | ZnTe |
| Параметър на решетката, Å | 0,58 | 0,60 | 0,64 | 0,54 | 0,56 | 0,61 |
| Плътност, g/cm ³ | 4,8 | 5,8 | 5,8 | 4Д | 5,4 | 6,1 |
| Температура на топене, °C | 1750 | 1264 | 1041 | 1780 | 1520 | 1239 |
| Ширина на забранената зона, eV | 2,5 | 1,85 | 1,51 | 3,74 | 2,73 | 2,23 |
| Подвижност, $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$: | | | | | | |
| за електроните | 300 | 750 | 1200 | 140 | 260 | 500 |
| за дупките | 70 | 20 | 60 | 5 | 15 | 30 |
| Коефициент на термично разширение, $1/^\circ\text{C}\cdot 10^{-6}$ | 4,8 | 4,5 | 5,6 | 6,8 | 7,2 | 9,8 |

Характерно за съединенията $A^{II}B^{VI}$ е това, че максимумът на спектралната им чувствителност може да се измества в зависимост от легирането и технологичните фактори при изготвяне на тези материали. Те се използват основно като индикатори за различни излъчвания в тънкослоен вид и като пресовани таблетки. Едно от тези съединения — ZnS, като електролюминофор се използва в конструирането на микроелектронни елементи и е разгледан отделно в раздел 5.4. Като материали за носители в микроелектрониката особено внимание през последните години се отделя и на твърдите разтвори на тези съединения. Защо са интересни твърдите разтвори?

1. Чрез тях е възможно непрекъснато изменение на основните параметри на веществата в широки предели.

2. Твърдите разтвори от съединенията $A^{IV}B^{VI}$ позволяват да се разшири кръгът от материали, за които е възможно инверсия в типа на проводимост. Изследването на тези разтвори има голямо значение освен за физиката на полупроводниците и изучаването на нови ефекти, така и за практическото приложение във военната и космическата техника. Например: един от най-изучаваните и практически използвани твърди разтвори е кадмиево-живачният телурид $Cd_xHg_{1-x}Te$. Първите кристали от този материал са синтезирани на борда на космическата лаборатория "Салют 6".

В химическата формула на това съединение x може да заема стойности от 0 до 1. В зависимост от тази стойност ширината на забранената зона, а оттам и свойствата на материала се променят. Ширината на забранената зона може да варира от 0,23 до 0,61 eV, а подвижността на електроните 1,7 до $2,3 \cdot 10^5$ cm/V.S. $Cd_xHg_{1-x}Te$ се използва за изработване на фотодиоди, фоторезистори, които покриват диапазона на инфрачервения светлинен спектър от 1 до 20 микрометра. Такива прибори се произвеждат серийно и широко се използват във военната техника — инфрачервени видикони, прибори на Хол, детектори на ядрено лъчение. Изходните елементи за синтез на $Cd_xHg_{1-x}Te$ трябва да бъдат с чистота по-голяма от 99,9999. За тази цел Cd и Te допълнително се очистват чрез зонно топене, а Hg - чрез дестилация. За получаване на монокристали се използва методът на Бриджмен и неговите варианти, но след това е необходимо допълнително отгряване, за да се получат приблизително еднакви електрофизични параметри. При температури на отгряване по-големи от 473 K и по-малки от 623 K образците имат минимална концентрация на примеси.

Зависимостта на ширината на забранената зона от състава има линеен характер. Основните усилия на технолозите са насочени към повишаване процента на годен за прибори материал с еднородни параметри на голяма площ, за да се изготвят многоелементни 200 ÷ 500 матрици от фотоприемници. За получаване на по-еднородни кристали израстването на монокристали се извършва с използване на ултразвуково поле с определена интензивност. Друга система от непрекъснати твърди разтвори, която е сравнително добре изучена и намира практическо приложение, е $ZnSe_xS_{1-x}$. Диаграмата на състояние ZnS-ZnSe не е напълно построена. Този материал е перспективен за изработване на електролуминесцентни диоди в жълтозелената

спектрална област. В тези кристали е наблюдаван лазерен ефект при възбуждане с електронен сноп. Зависимостта на параметрите на решетката, ширината на забранената зона и микротвърдостите от състава е типична за системи, образуващи непрекъснат ред твърди разтвори. Така ширината на забранената зона има стойности от 3,15 до 3,41 eV за стойности на x от 0,40 до 0,20. От $ZnSe_xS_{1-x}$ под налягане в аргонова среда при температура $\approx 2170^\circ C$ са получени монокристали.

4.2 ДИЕЛЕКТРИЧНИ МАТЕРИАЛИ

Диелектричните материали като носители в микроелектрониката са основата, която обединява елементите на всеки прибор и устройство в конструктивно цяло и осигурява защитата от външни въздействия.

4.2.1 ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА СТЪКЛАТА

Силикатното стъкло е един от най-старите материали, известни на човечеството, и производството му отдавна е в широки мащаби.

Стъклата са термодинамични неравновесни системи. Те представляват неподредени структури. Няма определена химически състав и определена температура на топене с изключение на кварцовото стъкло.

Основата в строежа на силикатните стъкла е комплексът SiO_4^{4-} - тетраедър с много здрави връзки $Si-O$. Отделните тетраедри могат да бъдат съединени във верига с "мостов" кислород.

В стъклото има "близък" порядък. Правилната ориентация на атомите е на значително по-малко разстояние, отколкото в кристала.

Преимствата на стъклата по сравнение с други материали са следните:

1. Съвършена изотропия и обемна еднородност, обусловени от метода на получаване-затвърдяване на добре хомогенизирана стопилка.
2. Малка газопроницаемост, вакуумна плътност.
3. Ниска адсорбционна способност, стабилност и абразивна устойчивост на повърхността, позволяващи лесно да се дегазира и отмива стъклената апаратура.
4. Широка гама на състава на стъклата и възможност за удовлетворение на предявени изисквания към електричните, механичните, оптичните и топлофизичните свойства.

5. Висока технологичност — стъклата могат да се запояват едно с друго с метали, полупроводници, керамика, т.е. с всеки материал, който притежава достатъчна топлоустойчивост.

Стъкла могат да се получават и като тънки слоеве чрез вакуумнотермични методи.

Недостатъци и ограничения на стъклата:

- ниска топлопроводност,
- крехкост,
- ниска механическа здравина.

Химически състав и свойства

Стъклообразувачи, т.е. способни да създават пространствена структурна мрежа (основа), са освен силициевият диоксид също така и V_2O_3 , P_2O_5 , Y_2O_3 . Свойствата на стъклото зависят не само от основния оксид, но и от примесите, наречени модификатори, чрез които се променят свойствата им. Например Na_2O , K_2O

- понижават температурата на заварка и обработка;
- понижават вискозитета и подтискат склонността към кристализация.

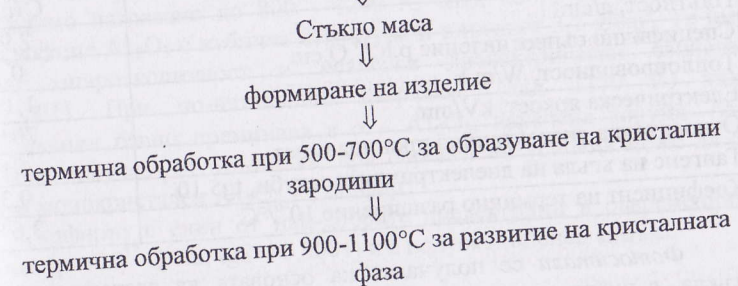
За намаляване вредното влияние на бързофундиращите алкални метали в състава се внасят CaO и BaO . Al_2O_3 - влизат в пространствената структура на стъклото. Най-широко приложение в технологията на интегралните схеми намира кварцовото стъкло, което се състои от 99.99% SiO_2 .

Ценно негово свойство е нагревоустойчивостта. При продължително нагряване до 1500 K, а за неколкочасово до - 1700 K. Също така притежава и нисък температурен коефициент на линейно разширение — $5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, добре се обработва чрез стъклодувни операции.

4.2.2 СИТАЛИ

Стремехът към отстраняване на основните недостатъци на стъклото, а именно повишаване на устойчивостта му към механични и термични въздействия, е довел до създаване на стъклокристалически материал ситал. Той представлява продукт на кристализацията на стъкло с много малки от 0,01 до 1 μm и равномерно разпределени по обема кристалчета, сраснали или разделени с тънка прослойка остатъчно стъкло. Ситалите заемат междинно положение между стъклото и керамиката.

Технологична схема за изготвяне на ситал



Кристалната фаза достига до 95%.

Ситалите са плътен материал с бял до кафяв цвят и повишена механична здравина и химична устойчивост. Имат също така добри диелектрични и температурни свойства.

Основен химичен състав:

SiO_2 - 30 - 90%,

TiO_2 - 10 - 20%,

B_2O_3 - 15 - 20%,

Al_2O_3 - 12 - 28%,

до 100 % се допълват с други оксиди, например MgO , K_2O , Li_2O .

Недостатък на ситала е малката химична устойчивост вследствие нееднородната структура и наличие на оксиди на алкални метали.

Подложките за тънкослойни хибридни интегрални схеми, изготвени от ситал, са с размери 60x48, 48x30, 30x24 милиметра и дебелина 0,5 mm. За различни приложения се използват различни марки ситал. В таблица 4.3 са дадени стойности за най-важните параметри на ситала.

Таблица 4.3

| Параметър | Стойност |
|--|----------|
| Плътност, g/cm^3 | 2,9+3,1 |
| Специфично съпротивление $\rho \cdot 10^{14} \cdot \text{Q.cm}$ | 0,1+1 |
| Топлопроводност, W/m.k | 1,1+1,3 |
| Електрическа яркост, kV/mm | 70+110 |
| Относителна диелектрична проникваемост | 6+10 |
| Тангенс на ъгъла на диелектричните загуби, $\text{tg}\delta \cdot 10^{-3}$ | 0,3+2 |
| Коефициент на термично разширение $10^{-6}/^\circ\text{C}$ | 3,6+5,7 |

Фотоситали се получават на основата на светочувствителни стъкла, в чийто състав влизат малки добавки от светочувствителни метали и активатори. Примерна система за получаване на фотоситали е $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Съставът на изходното стъкло е следният:

SiO_2 - 65 ÷ 85 (% тегловни),

Li_2O - 6 ÷ 15 (% тегловни),

Al_2O_3 - 4 ÷ 10 (% тегловни).

Съдържанието на K_2O и други компоненти може да достигне до 4%. Като фоточувствителни метали се въвеждат $\text{Au} \approx 0,001 \div 0,03\%$, $\text{Ag} \approx 0,001 \div 0,3\%$; $\text{Cu} \approx 0,001$ до 1,0%, а в качеството на активатори $\text{CeO}_2 \approx 0,01 \div 0,08$, $\text{SnO}_2 \approx 0,15\%$. След изготвяне и изпичане на изделия се извършва електромагнитно облъчване, в резултат на което протича фотохимически процес на редукция на йоните от сребро, мед и злато, способстващ образуването на зародиши. След това температурата се повишава и се извършва кристализация.

Свойствата на ситалите зависят не само от състава на изходното стъкло, но и от кристалната структура. Тя е обусловена от интензивността на облъчване и режима на термична обработка.

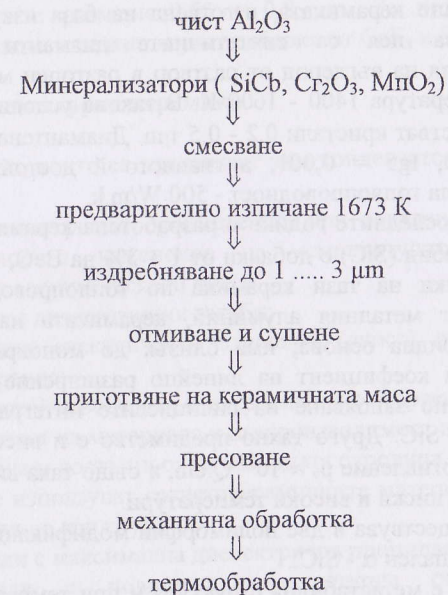
4.2.3 КЕРАМИКА

Подложките за мощните схеми са на керамична основа. Керамиката е материал, който се получава чрез спичане на зърнести или прахообразни неорганични вещества. Движещата сила за спичането е намаляване вътрешната енергия на дисперсната система при увеличаване размерите на частиците. Спичането се извършва при температури 1700 - 2200 К. В електрониката, особено в СВЧ техниката, голямо разпространение е получила керамиката, съдържаща 94% Al_2O_3

Изходна суровина за получаването ѝ е химически чист Al_2O_3 като фино диспергиран прах, получен чрез утаяване от алкални разтвори или разлагане на соли. За пълното му дехидратиране е необходимо нагряване до 800 - 1200 К, след което се образува у-модификация Al_2O_3 с кубична структура и плътност $3,7 \text{ g/cm}^3$. Тя има голяма хиг-роскопичност и невисоки диелектрически свойства ($\text{tg}\delta \approx 0,001$). При по-нататъшно нагряване (над 1170 К) тази модификация бавно преминава в α - Al_2O_3 , наречена корунд. Ако Al_2O_3 се получава от сто-пилка, при определени условия може да се получи монокристален Al_2O_3 — сапфир.

Сапфирът е един от най-добрите диелектрици в съвременната техника ($\rho = 10^{13} \text{ Q.cm}$; $\text{tg}\delta = 0,0001$) и е полускъпоценен камък.

Технологична схема за производство на алумоокисна керамика



В алумоокисната керамика 94% е Al_2O_3 и добавки минерализатори от SiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 . Тази керамика се отличава с висока механична здравина, нагревоустойчивост, химична стабилност.

Тя е основен материал за изготвяне на корпуси за интегрални схеми и подложки за дебелослойни хибридни интегрални схеми.

Още по-добри диелектрични свойства има керамиката, съдържаща 99,5% Al_2O_3 , наречена поликор (поликристален корунд). Изпича се при температура 2170 К. Той е скъп и дефицитен, поради едрокристалния си строеж е прозрачен. Забележителни свойства притежава керамиката на основа BeO - 95 - 97%, наречена брокерит. Тя има много висока топлопроводност и е почти идеален диелектрик. Издържа локален нееднороден нагрев. BeO е дефицитен и скъп материал, тъй като Be е рядък елемент. Fino диспергираният прах от BeO притежава токсични свойства, поради това механичната и термичната обработка трябва да се извършва при съблодаване на строги санитарни норми. Пределно допустимата концентрация на BeO в атмосферата е $0,01 \text{ mg/m}^3$. Очаква се, че конкурент на брокерита може да стане керамиката, изготвена на база изкуствени диаманти. Суровина за нея са синтетичните диаманти, получени чрез кристализация на въглерод от разтвор в разтопен метал под налягане МРа и температура 1400 - 1600 К. В такива условия само за няколко минути израстват кристали 0,2 - 0,5 μm . Диамантената керамика има $\rho = 10^{12} \text{ Q.cm}$, $\text{tg}\delta = 0,001$, а главното ѝ достойнство е високият коефициент на топлопроводност - 500 W/m.k.

През последните години е разработена керамика на основата на силициев карбид (SiC) с добавки от 1 ÷ 3% на BeO , C и др. Основните характеристики на тази керамика по топлопроводност (293W/m.k) превъзхождат металния алуминий, керамиката на алумооксидна и берилиевооксидна основа; има близък до монокристалния силиций температурен коефициент на линейно разширение, което разрешава непосредствено запояване на силициевите интегрални схеми върху подложки от SiC . Друго тяхно предимство е и високото специфично обемно съпротивление $\rho_v \approx 10^{13} \text{ Q.cm}$, а също така високата механична здравина при ниски и високи температури.

SiC съществува в две полиморфни модификации: кубически (β - SiC) и хексагонална α - SiC .

β - SiC е метастабилна структура и при температура над 1400°C твърдофазно преминава в α - SiC . Последният се получава чрез реакция на кокс и кварцов пясък. Заедно с този традиционен метод голямо приложение намира технологията за получаване на прах от α - SiC чрез плазменохимично разлагане във водород на силиций и въглеродосъдържащи органични съединения. Спичането на керамиката става при температура 1700 - 2300 К. Като добавки се използват хром, бор,

берилий, титан, алуминий. Подложки за интегрални схеми с най-добри електрофизически параметри се получават чрез горещо пресоване при налягане над $5 \cdot 10^7 \text{ Pa}$, температура 2100 К и добавяне до 2% на берилиев оксид.

Друга безкислородна керамика е алуминиевият нитрид. Подложките за мощни хибридни модули, изготвени от AlN , притежават топлопроводност по-голяма от 100 W/m и други преимущества, като:

- малко линейно разширение,
- високо електрическо съпротивление,
- отлични механични качества,
- химическа инертност.

За получаване на подложки от AlN се използва горещо пресоване при температури 1700 - 2000 К и налягане 20 ÷ 50 МРа. Изходният прах е с размери 0,55 ÷ 0,8 μm . За подобряване на механизма на спичането се използват добавки от CaF_2 и SrF_2 .

4.2.3.1 Кондензаторна керамика

Изискванията, които се предявяват към кондензаторната керамика, са следните:

- голяма диелектрична проницаемост при зададени значения на нейната стабилност с изменение на температурата, честотата, напрегнатостта на електрическото поле;
- минимални диелектрични загуби;
- максимална електрическа здравина (якост) и специфично обемно съпротивление;
- висока устойчивост към електрохимично стареене;
- еднородност на материала и възпроизводимост на свойствата;
- ниска цена и достъпност на изходната суровина.

Основно се използват сегнетокерамичните материали. Те могат да бъдат разделени на три групи:

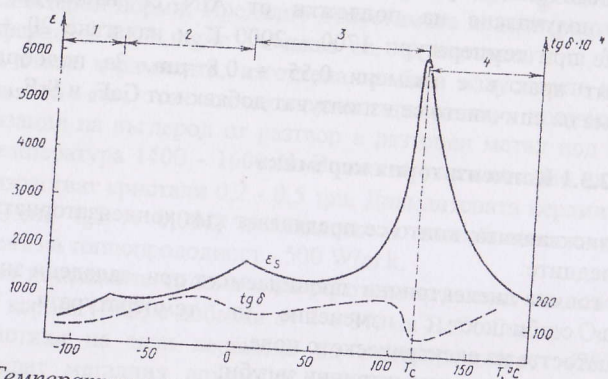
- материали с максимална диелектрична проницаемост;
- материали с повишена температурна стабилност на диелектричната проницаемост;
- материали с понижени диелектрични загуби.

Основата на сегнетоелектричната кондензаторна керамика от всичките три групи е главно $BaTiO_3$ и твърдите разтвори на негова основа, а също така $SrTiO_3$ и PbN_2O_6 . Керамиката на база чист $BaTiO_3$ се характеризира с три точки на фазови преходи: -80, 0, 120°C.

От -80 до 0°C структурата е ромбодрична. В диапазона на температури 0 ÷ 40 ÷ 120°C структурата е тетрагонална, а при температура 120°C - точка на Кюри - структурата е кубична и спонтанната поляризация изчезва.

Кристалите от сегнетоелектрик се превръщат в параелектрик. Тези фазови преходи се съпровождат от изменения в процесите на поляризация, което се отразява на зависимостите на диелектрична проницаемост и тангенсът на ъгъла на диелектричните загуби от температурата.

- 1 - ромбодрична фаза,
- 2 - ромбична,
- 3 - тетрагонална,
- 4 - кубична.



Фиг. 4.8 Температурна зависимост на диелектричната проницаемост ϵ и тангенса на ъгъла на диелектричните загуби $tg\delta$ за керамика на основата на $BaTiO_3$.

Диелектричната проницаемост (ϵ) при стайна температура е приблизително 1500, а около точката на Кюри има остър максимум, достигайки 6000 - 10 000. Тази промяна на (ϵ) като функция от температурата дава възможност за използване на $BaTiO_3$ от 55 до 85°C със значение на $s \approx 1500$. За повишаване на работното значение на s и нейната стабилност при изменение на температурата се използват следните принципи:

- в керамика на $BaTiO_3$ се въвеждат добавки, които понижават температурата на Кюри и предизвикват размиване на максимума на s при фазовия преход;

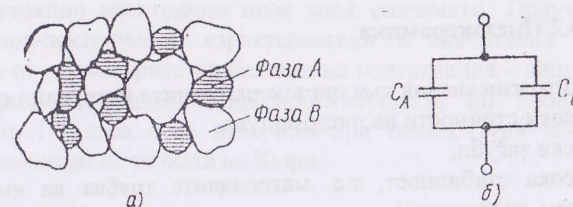
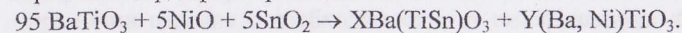
- в керамиката се създават две или повече отличаващи се по свойства фази, което води до заглаждане на температурната зависимост.

По-често и с успех се използва вторият принцип - създават се две или повече отличаващи се по свойства фази.

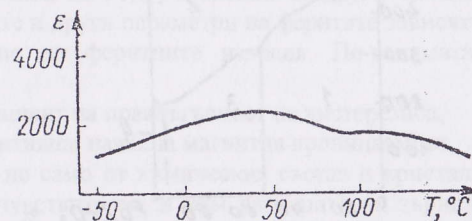
Ако две сегнетоелектрични фази с висока диелектрична проницаемост, отличаващи се по точката на Кюри, могат стабилно да съществуват в единна керамика, то на температурната зависимост на s възникват 2 максимума. Със специален подбор на фазите А и В, така че максимумите им да са близко един до друг, може да се получи керамичен материал със слабо изменящо се от температурата ϵ .

Например керамика $BaTiO_3$ (95%mol) - $NiSnO_3$ (5mol.%) Получаването ѝ става чрез нагриване на прах от $BaTiO_3$, NiO и SnO_2 при температура $T = 1300 - 1400^\circ C$.

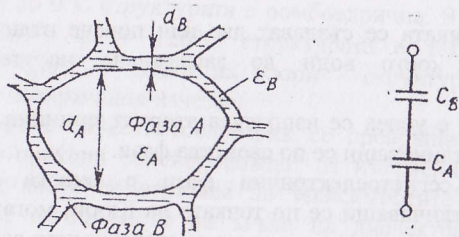
Протича твърдофазна реакция



Фиг. 4.9 Керамична композиция на базата на две сегнетоелектрични фази А и В с висока диелектрична проницаемост и еквивалентната ѝ схема (б)



Фиг. 4.10 Температурна зависимост на s за керамика със състав $BaTiO_3$ (95%mol)- $NiSnO_3$ (5mol.%)



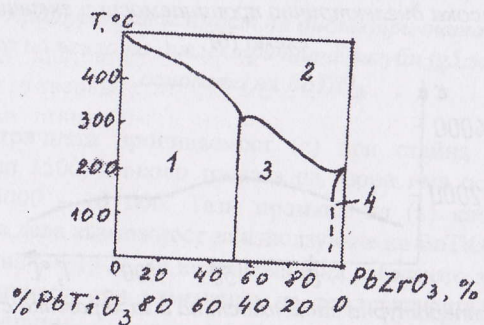
а) модел на структурата на фазите б) еквивалентна схема
 Фиг. 4.11 Керамична композиция от две сегнетоелектрични фази А и В с висока (фаза А) и ниска (фаза В) диелектрична проникваемост.

Получената керамика има достатъчно високо ϵ , слабо променящо се с температурата. Слабо се виждат двата максимума при 40°C и 110°C .

4.2.3.2 Пиезокерамика

Общите изисквания към пиезокерамичните материали са:

- високи стойности на пиезомодула,
- ниски загуби,
- висока стабилност, т.е. материалите трябва да имат малък температурен коефициент на честотната постоянна и добри характеристики на стареене.



Фиг. 4.12 Диаграма на състоянието на системата $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$
 1 - област на сегнетоелектрична фаза, 2 - параелектрична кубична фаза; 3 - сегнетоелектрична ромбодрична фаза, 4 - антисегнетоелектрична фаза

Например: твърдият разтвор на $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ е един от основните за изготвяне на пиезокерамични елементи. Диаграмата на фазовото състояние на твърдите разтвори на сегнетоелектрика BaTiO_3 и антисегнетоелектрика PbZrO_3 е дадена на фиг. 4.12.

Керамиката около тази граница има много високи пиезоелектрични характеристики. Предимство на тази керамика е освен големия пиезоэффект и отсъствието на фазови преходи в температурния интервал от -55 до $+300^\circ\text{C}$.

За модифициране свойствата на тази керамика в нея се въвеждат добавки. Например Ba^{2+} , заместващи Pb^{2+} , понижават точката на Кюри и повишават s при стайна температура. Ако се въведат от 1 до 3% оксиди La_2O_3 , Nd_2O_3 , Ta_2O_5 , V , Pb_2O_3 , PbO_3 , се понижава коерцитивната сила и се облекчава поляризацията. При добавяне на FeO_3 коерцитивната сила се увеличава, а поляризацията става по-затруднена.

Отличителна черта на технологията за изготвяне на пиезокерамични изделия с необходимостта от поляризацията им чрез силно постоянно електрично поле след спичането. Получените при това пиезоелектрически характеристики в значителна степен се определят от параметрите на режима на поляризация - напрегнатостта на електричното поле и продължителността на процеса. Тя е обикновено 1-2 часа и се извършва при температури по-високи от стайна и по-ниски от точката на Кюри.

4.2.3.3 Феритна керамика

Основната кристална фаза във феритната керамика са сложни по състав съединения ка Fe_2O_3 с оксиди на други метали. Изискванията към магнитните и други параметри на феритите зависят от конкретното предназначение на феритните изделия. По-голямата част от тези параметри -

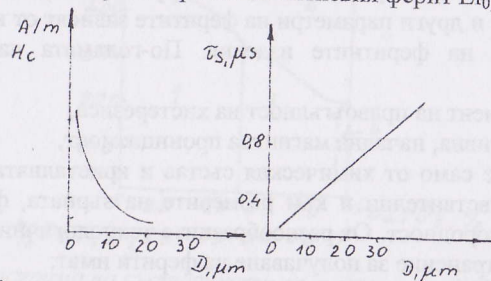
- коефициент на правоъгълност на хистерезиса,
- коерцитивна, начална магнитна проникваемост,
- зависят не само от химическия състав и кристалната структура, но са много чувствителни и към размерите на зърната, формата им, степента на еднородност. От разнообразните технологични схеми най-голямо разпространение за получаване на ферити имат:
- технологична схема на базата на механично смесване на оксидни прахове и соли;
- термично разлагане на соли;
- съвместно утаяване на соли и хидроксида.

В първата технологична схема изходните вещества за изготвяне на ферити са оксиди на метали в съотношение, отговарящо на химическата формула на получавания материал. По-нататък се извършва смилане, смесване, гранулиране, изпичане, т.е. операциите отговарят на общата схема на керамичната технология.

Във втората схема като изходни вещества за производството се използват разтворимите сулфатни, нитратни, хлоридни соли на металите, взети в пропорции, съответстващи на химическия състав на феритите.

Свойствата на получените ферити зависят от микроструктурата, формираща се в процеса на високотемпературната обработка. Микроструктурата включва следните параметри, определящи свойствата на феритите: среден размер на зърната \bar{D} , характер и степен на разнорънност - σ^2/D , където σ^2 е средноквадратичното отклонение на размерите на зърната, наличие на текстури, състояние на граничните области между зърната, разпределение на включвания, пористост и други.

Поради разнообразното приложение на феритите изискванията към техните експлоатационни характеристики са различни. За ферити с правоъгълен хистерезис параметрите на микроструктурата определят нивото на следните най-важни експлоатационни характеристики: коерцитивна сила, коефициентите на правоъгълност и квадратност, време за пренамагнитване и др. Голямо значение има размерът на зърната: колкото са по-големи, толкова по-ниска е коерцитивната сила и по-голямо времето за пренамагнитване. На фиг. 4.13 а и б са показани зависимостите на коерцитивната сила (H_c) и времето за пренамагнитване τ_s от средния размер на зърната за литиевия ферит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$

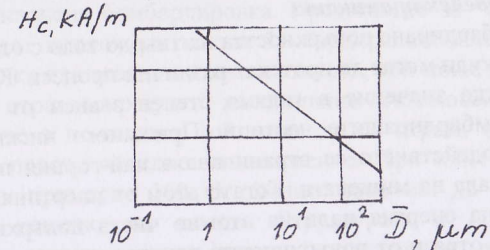


Фиг. 4.13 Зависимост на коерцитивната сила H_c (а) и времето на пренамагнитване τ_s (б) от осреднения размер \bar{D} на зърната литиев ферит

Тези зависимости са много важни за практиката, тъй като показват, че дребнозърнестите ферити са по-бързодействащи, т.е. пренамагнитването става с по-висока скорост, отколкото при едрозърнестите.

За магнетомеките ферити със закръглен хистерезис предявяваните изисквания (определени от областите на приложение) са за голяма начална магнитна проницаемост (μ_n), малка коерцитивна сила H_c , нисък относителен температурен коефициент на начална магнитна проницаемост $TK_{\mu n}$.

Параметрите на магнитотвърдите ферити (коерцитивна сила, остатъчна индукция) на базата на хексаферитите (обща формула $MeO.6Fe_2O_3$, където Me - Ba, Pb, Sr) се формират преди всичко в процеса на изпичане на керамиката.



Фиг. 4.14 Зависимост на коерцитивната сила за бариеви ферити от средния размер на зърната

Коерцитивната сила H_c при магнитотвърдите ферити расте с намаляване на размера на зърната (фиг. 4.14).

От разгледаните зависимости следва, че за да се получи ферит със зададени характеристики, едно от необходимите условия е формирането в материала на микроструктура с определени параметри. Затова на различните стадии от технологичния процес е необходимо използването на методи за целенасочено управление на условия за формиране на дадена микроструктура.

Глава 5 МАТЕРИАЛИ, ИЗПОЛЗУВАНИ В КОНСТРУИРАНЕТО НА МИКРОЕЛЕКТРОННИ ЕЛЕМЕНТИ

В конструирането на микроелектронните елементи тънките слоеве са специфичният и винаги присъстващ материал. Изготвят се от метали, диелектрици, полупроводници, свръхпроводници. Имат различни свойства, които могат целенасочено да се променят в зависимост от конкретното им приложение. Един от най-използуваните методи за получаване на слоеве за микроелектрониката е катодното разпрашване.

Катодно разпрашване - основен метод за получаване на тънки слоеве за микроелектрониката

При бомбардиране повърхността на твърдо тяло с отделни атоми, йони или молекули могат да протекат различни процеси. Кой от тях ще има доминиращо значение в голяма степен зависи от кинетичната енергия на бомбардиращите частици. При много ниски кинетични енергии взаимодействието се ограничава в най-горния повърхностен слой на материала на мишената. Когато атом от инертния газ с такава ниска кинетична енергия пада на атомно чиста повърхност, то той може или да се отрази от повърхността, или да влезе с нея в термично равновесие и след това да десорбира.

При кинетични енергии, превишаващи енергията на връзката на атомите (определяща топлината на сублимация на материала), възниква ново явление. Атомите на решетката се преместват в нови положения. При енергии, превишаващи $4H$, където H е топлината на сублимация на материала на мишената, решаваща роля играе избиването на атоми от повърхността.

За бомбардировка се използват не неутрални атоми, а йони на инертните газове, тъй като с помощта на електрически полета може да се увеличи тяхната кинетична енергия.

Разпрашването винаги е свързано с повърхностна миграция на йоните и обратими или необратими нарушения в решетката. Изследването на процеса на физическото разпрашване се усложнява от обстоятелството, че праговете енергии на разпрашване не зависят от масите на сблъскващите се частици или от коефициента на предаване на енергията. Това означава, че при ниски кинетични енергии стълкновението на частиците не може да се разглежда като независими

двойни сблъсквания. В процеса могат да се въвлечат и другите съседни атоми.

Когато кинетичните енергии значително превишават праговата, разпрашването се явява резултат от поредица независими двойни стълкновения. Тук решаваща роля играят отделните маси на всяка от сблъскващите се частици. В тази област на енергиите разпрашването прилича на атомен "билярд" в тримерно пространство.

Ако бомбардировката на повърхността се осъществява при нормално падане на йоните, то за да се отделят разпрашени атоми, е необходимо повече от едно стълкновение, тъй като направлението на вектора на импулса трябва да бъде изменено повече от 90° . Разпрашване на атоми или йони, явяващи се резултат от единично стълкновение между йона и повърхностния атом, може да се реализира само при наклонена бомбардировка. Представите за "билярдна игра" могат да бъдат приложени и към бомбардиращия йон. Ако неговата маса е по-малка от масата на атома на катода, той може да бъде разсеян или обратно отразен в резултат на единично стълкновение. Ако масата на йона обаче е по-голяма, той може да се отрази обратно само в резултат на повече от едно стълкновение. При кинетични енергии, превишаващи примерно 100 eV , йоните започват да се внедряват в кристалната решетка на катода. Структурата и ориентацията на кристала се явяват важни фактори, определящи дълбочината на проникване. Областта на енергии на йоните, представляваща най-голям интерес за получаване на тънки слоеве чрез разпрашване, се простира от праговете енергии до към 5 KeV .

За да се оценят преимуществата на метода на получаване на слоеве чрез разпрашване, трябва да се разгледат следните въпроси:

1. Коефициентите на разпрашване или съответстващите им скорости на отлагане на различните метали, сплави и даже диелектрици се различават слабо. Възможността за използването на този метод за разпрашване на най-различни материали го прави приложим в случаите на получаване на многослойни структури.

2. Чрез метода на катодното разпрашване могат да бъдат получени слоеве от сложни материали, такива като неръждаема стомана, пермалой. Без промяна в състава им, ако температурата на мишената се поддържа достатъчно ниска, йонната бомбардировка на подложката ще отсъства. За всички компоненти на разпрашването вещество коефициентите на прилепване към подложката и ъгловото разпределение ще бъдат почти еднакви.

3. Контролът на дебелината на слоя е относително прост. Отначало се определя скоростта на отлагане на слоя, нанасяйки слой с дебелина, която лесно може да се измери. След това за получаване на слой с необходимата дебелина се установява съответно време за разпрашване, съхранявайки геометрията на електродите и условията на отлагане (налягане на газа, ток и напрежение, време на процеса).

4. Възможно е разпрашването от катоди с голяма площ. Това често опростява проблема за получаване на слоеве еднородни по дебелина, свежда до минимум вероятността за образуване в слоя на отворстия, доколкото влиянието на сянката от частици на подложката в този случай е слабо изразено. Може да се получи еднороден слой върху вътрешните стени на тръби или цилиндри, като разпрашването става от закрепени в центъра цилиндрични мишени.

5. При катодното разпрашване отсъствуват трудности, свързани с "изпръскване" на материал (отделяне на големи агломерати), което често се среща при вакуумното изпарение, а също така няма ограничения, свързани с гравитационните сили при разполагане на електродите и подложките.

6. Почистването на подложките значително се опростява, доколкото преди отлагането на слоя повърхността може да се почисти чрез йонна бомбардировка. Когато се използва предварително разпрашване на мишената, за да се установят в системата стационарни условия - температура и налягане - необходимо е наличието на ценник между мишената и подложката.

7. Материалът на мишената като правило е достатъчен за много технологични цифри за нанасяне на слоеве.

8. За получаване на по-еднородни по дебелина слоеве може чрез магнитно поле да се управлява плазмата, а за намаляване нагриването на подложките може да се изключи попадането върху нея на бързи електрони.

9. Катодното разпрашване благодарение използването на плазма има и други особености, позволяващи получаването на слоеве със зададени свойства. При получаване на метални слоеве върху метални или полупроводникови подложки отрицателното преднапрежение на подложката преди отлагане на слоя може да се използва за отстраняване на окисни слоеве и подобряване на адхезията на слоя с подложката. Отрицателното напрежение на подложката може да способствува и за намаляване концентрацията на кислорода в слоя и получаване на метални слоеве с висока чистота.

10. Катодното разпрашване е процес, при който се сблъскват отделни атоми и йони. Вследствие на това могат да се получат непрекъснати слоеве без пори, чиято повърхност доста точно възпроизвежда релефа на повърхността на подложката, ако се съблюдават следните условия: чрез охлаждане на подложката се изключва повърхностната миграция на атомите, а за да се предотврати агломерацията на атомите в газовата фаза, разпрашването трябва да се провежда при достатъчно ниско налягане на газа.

11. Ако разрядът се поддържа при налягане на газа по-малко от $5 \cdot 10^{-3}$ Торг, разпратените атоми достигат подложката, имайки високи енергии. Това способствува подобряване на структурата и адхезията на слоевете.

12. Чрез катодното разпрашване на метали или полупроводници постоянно токово или високочестотно в атмосфера на реактивни газове (кислород или азот) може да се получат съединения - окиси или нитриди - с отлични за електрониката или оптиката свойства.

Основният недостатък на метода са относително ниските скорости на отлагане на слоевете. Типичните скорости са в интервала $50-3000 \text{ \AA min}$.

Разпрашването за първи път е открито при изследване на тлеещ разряд със студен катод и оттогава тлеещият разряд се използва за получаване на слоеве чрез разпрашване.

Макар че постоянно токовият тлеещ разряд е лесно да бъде получен, детайлното изясняване в природата на съставлящите го зони на светене и тъмни пространства, а също така взаимната връзка на напрежението на разряда, разрядния ток и налягането на газа продължава да остава трудна задача.

Известно е, че ако между два електрода на разстояние d в газ при ниско налягане p е приложено постоянно напрежение V_a , по-ниско от така нареченото напрежение на разряда, електрическият ток I в газа има пренебрежимо малка стойност. При външно облъчване на катода (например с ултравиолетова светлина) той имитира малък брой електрони, образуващи първичен електронен ток от катода I_0 . Имитираните електрони се ускоряват от полето към анода и при достигане на енергия, превишаваща йонизационния потенциал на газовите атоми, са способни при сблъскванията си с тях да ги йонизират, като пораждат двойки електрон - йон. Новосъздадените електрони също се ускоряват към анода и създават нови такива двойки, а йоните се ускоряват от приложеното поле в посока към катода. При

подходяща стойност на полето енергията на част от йоните е достатъчна за освобождаване на вторични електрони от катодната повърхност. Тези два процеса - йонизация в обема и вторична емисия от катода - определят общия ток във веригата в съответствие с уравнението

$$(1) \quad \frac{I_0 \exp(\alpha d)}{1 - \gamma [\exp(\alpha d) - 1]}$$

където: I_0 е първичният електронен ток, генериран на катода от външно въздействие; α — количеството йони, създадени от електроните на единица дължина при техния дрейф; d — разстояние между електродите; γ — количество вторични електрони, падащи се на един йон. Това уравнение, предложено от Таунсенд, добре описва тока през газ при напрежения, значително по-малки от пробивното, ако са известни α и γ .

Ако напрежението между електродите нарасне, α и γ се увеличават и знаменателят в (1) се приближава до 0. Тогава токът I става безкрайност, уравнение (1) е непроменимо и се казва, че е станал пробив. При това количеството вторични електрони, имитирани от катода, е достатъчно за създаване на разряд и тогава той се нарича самостоятелен.

Самостоятелният тлеещ разряд има добре изразена структура. Най-голям интерес представлява областта, наричана катодно тъмно пространство. Върху тази област се разпределя почти целият пад на приложеното към електроделителя напрежение и затова в нея се създава основният брой йони, необходими за поддържане на разряда.

Теоретичното условие за възникване на разряда е

$$(2) \quad \gamma [\exp(\eta U_a) - 1] = 1,$$

където γ е коефициент на обемна йонизация, изразяващ средния брой двойки електрон-йон, създадени от един електрон при изминаване в полето на потенциална разлика U_a .

Непосредствено след запалване на самостоятелен тлеещ разряд напречното сечение на разряда е по-малко от площта на катода, защото е необходима определена минимална плътност на тока за създаване в една локална област на пространствен заряд и съответно на поле с интензитет, достатъчен за изпълнение на условие (2) на самоподдържане на разряда в тази област. При повишаване на U_a се увеличава напречното сечение на разряда и с това се увеличава общият разряден ток I , но плътността на тока и падът на потенциала върху

тъмното катодно пространство запазват минималната си стойност, докато разрядът не покрие цялата площ на катода. След като цялата площ на катода е покрита с разряд, по-нататъшното увеличаване на напрежението трябва да води до увеличаване на плътността на разрядния ток над стойността j_n . Такъв режим на горене при аномална плътност на тока $j > j_n$ аномален катоден пад $V_k > V_{kn}$ се нарича съответно аномален тлеещ разряд. Това е единственият режим, представляващ интерес за нанасяне на слоеве в самостоятелен тлеещ разряд, тъй като само в аномален разряд плътността на йонния поток и енергиите на йоните са достатъчни да предизвикат не само вторична емисия на електрони, но и забележимо разпръскване на материала на катода.

Коефициентът на разпръскване, определен като отношение на количеството избити атоми към количеството йони, падащи на катода, е най-важният параметър, характеризиращ процеса на разпръскване.

Съществуват редица методи за неговото експериментално определяне: към тях се отнасят методът на радиоактивните индикатори; спектроскопически методи; методи, базиращи се на изменение на резонансната честота на кварцов кристал, използван или като мишена, или като подложка. За енергия на разпръскване над праговата коефициентът на разпръскване расте отначало експоненциално, след това линейно и има максимум. Коефициентът на разпръскване силно зависи от ориентацията на кристала спрямо снопа йони. При идентични условия за различните вещества има периодичност, обуславяща се от тяхното положение в периодичната система на елементите и следствие периодичността в топлината на сублимация, строежа на атомните обвивки и кристалната структура. Атомната маса на катода m влиза в израза за коефициента на разпръскване чрез косфициента на предаване на енергията $\frac{4mM}{(m+M)^2}$,

където M е масата на йона. Коефициентите на разпръскване слабо зависят от температурата на катода. Коефициентите на разпръскване са максимални за йоните на инертните газове. Твърде интересен и необяснен остава фактът, че коефициентите на разпръскване се изменят от природата на атомите на мишената.

Важен параметър, определящ коефициента на разпръскване, е ъгълът на падане на йоните. Както следва от билиардния модел, този коефициент се увеличава с увеличаване ъгъла на падане на йоните относно нормалата към повърхността на мишената. В своите

теоретични разработки Зигмунд (7) е получил следния израз за коефициента на разпрашване на плоска мишена:

$$S = \frac{\alpha \cdot S_n(E)}{16\pi^3 a^2 V_0},$$

където: α е функция на $\frac{m}{M}$; (E) - сечението на пресичане на йона от

ядрото, $\alpha = 0,219 A^{-1}$ - радиус на екраниране, предложен от Андерсен и Зигмунд за взаимодействието между два атома, V_0 - топлина на сублимацията. Видът на $S_n(E)$ зависи от енергията на йоните. За ниски енергии Зигмунд е получил

$$S_n(E) = 12\pi \cdot a^3 \cdot \lambda \cdot E, \text{ където } \lambda = \frac{4mM}{(m+M)^2} \text{ и } S = \frac{3\alpha\lambda E}{4\pi^2 V_0}.$$

За високи енергии на перпендикулярно падане на йоните

$$S(E) = \frac{0,042\alpha S_n(E)}{V_0}.$$

Скоростта на разпрашване W или количеството разпратено вещество за единица време от единица повърхност на веществото при разпрашването му с определен вид йони ще се определя от плътността на йонния поток I , енергията E на йоните в него и ъгъла на падането им ϕ , или $W = I \cdot S(E, \phi)$.

Реактивно разпрашване

Промишленото използване на разпрашването на нанасяне на тънки слоеве се е задържало десетилетия наред поради повишеното в сравнение с изпарението във вакуум замърсяване на слоевете с газове и с продукти на различни химични съединения.

Първоначално се е смятало, че причина за незадоволително качество на слоевете е внедряването на аргонови атоми в тях поради високото налягане на работния газ при разпрашването. Съвременните методи за анализ (SIMS - вторична йонна масспектрометрия, AES - Оже анализ) показват, че замърсяването се определя главно от активни остатъчни газове - кислород, азот, водни пари, въглеродороди - докато съдържанието на аргонови атоми в слоевете е незначително.

Наличието на активни газове в камерата за разпрашване се дължи на много причини: натичане на атмосферен въздух, десорбция от стените и детайлите в камерата, примеси в работния газ и др. Йонизацията

в разряда допълнително увеличава активността на примесните газови атоми, които бомбардират мишената и подложката и създават на повърхностите им различни химични съединения - най-често окиси на материала на мишената. Когато е необходимо с разпрашване да се получи чист метален слой, съдържанието на примеси в разпрашващата газова среда е определящо за качествата на слоя.

Относителното количество примеси от типа i , f_i , захванато от слоя, се определя от израза

$$(5) \quad f_i = \frac{\alpha_i N_i}{\alpha_i N_i + R},$$

където: α_i е ефективен коефициент на прилепване на атомите от тип i по време на нанасянето; N_i - количество атоми от вида i , падащи по време на отлагането на единична площ от слоя за единица време; R - скорост на нанасяне на слоя.

Както α_i , така и N_i ще имат по-големи стойности при катодното разпрашване, отколкото при други методи за нанасяне. При разпрашването много от примесните газове присъствуват не във вид на молекули, а като атоми или йони, оттук и α_i е по-голямо. Известни са методи за подобряване чистотата на слоевете чрез намаляване на N_i (използува се така нареченото "хетерно" разпрашване или α_i — разпрашване с преднапрежение или на променлив ток).

При "хетерното" разпрашване се използва свойството на нанасяния слой активно да поглъща примесни газове. Според редица изследователи чистотата на тънките слоеве се подобрява с увеличаване на дебелината им. В устройствата с "хетерно" разпрашване разпрашващият газ, преди да попадне в зоната, където се намира подложката, минава над повърхност с прясно отложен слой материал. По такъв начин в най-прост вид системата с "хетерно" разпрашване представлява катод с голяма площ и такава голяма площ на подложко-държател, а относително малката подложка се разполага в центъра на тази система. Примесните атоми в разпрашващия газ, преди да попаднат в централната област, влизат в стълкновение с материала на катода, отложен върху различните части на системата, в резултат на което вероятността да бъдат абсорбирани е голяма. В такава конструкция разпрашващият газ се очиства от примесите, независимо от това присъствуват ли те в изходния газ, или са се появили в резултат на обезгазяване на стените.

За разпрашване с преднапрежение подложката се изолира електрически от анода, като ѝ се подава отрицателен спрямо анода

потенциал със стойност 100 - 200 V. В резултат на това подложката се бомбардира от положителни йони, изтеглени от разряда. Понеже енергията им е недостатъчна за разпръскване на нанесения слой, те осъществяват само преразпръскване и почистване на слоя от адсорбираните газови атоми. Ако електрически изолираните от анода подложки не са включени във външна схема за създаване на преднапрежение, те придобиват отрицателен потенциал спрямо анода вследствие натрупването на заряд от електрони върху тях. Поради компенсиращото действие на предизвиканата от това бомбардировка на подложката с положителни йони стойността на автоматически полученото отрицателно преднапрежение не превишава няколко десетки волта, но ефектът на почистване на слоя от внедрени газови атоми е значителен. Когато с помощта на описаните способности се намали до минимум възможността за протичане на неконтролируеми реакции върху мишената и подложките и към чистия инертен газ се прибавят дозирани количества подходящ активен газ, сериозният недостатък на разпръскването в тлеещ разряд се превръща в отбелязаната вече полезна възможност за синтез на химични съединения и за нанасяне на тънки слоеве от тях. При това в много случаи химическият състав на нанесения слой може да се управлява така, че при разпръскване на една и съща метална мишена последователно да се получи слой от метал, полупроводник и накрая диелектрик само с изменение на съотношенията на концентрациите на инертния и активния газ в разряда.

Развитието на микроелектрониката и оптиката поставя пред технолозите задачата за получаване на все нови и нови съединения в тънкослоен вид. Налага се получаването на различни съединения от разпръскания материал и газа, в който става разпръскването. Затова химически активният газ се въвежда в разпръскващата система за получаване на съединение във вид на слой с интересни за практиката свойства. Такъв начин за получаване на слоеве се нарича реактивно разпръскване. По-голямата част от работите по реактивното разпръскване е посветена на оксиди. Това е обусловено както от интересните свойства на оксидите на много метали, така и от лекотата, с която може да се провежда реактивното разпръскване в кислорода. Въвеждането в разпръскващата камера на кислород оказва забележимо влияние на вида на тлеещия разряд в аргон. Добавянето даже на неголеми количества кислород влияе на разряда така, както значителното повишаване на налягането в камерата, съкращава се тъмното пространство и се намалява импедансът на разряд. Това

явление се обяснява с факта, че дрейфовата скорост на електроните, движещи се в тъмното пространство, намалява в присъствието на кислородни атоми, които временно свързват електроните и се превръщат в отрицателни йони. В резултат на това ефективността на образуване на положителни йони при съударението на електроните с газовите атоми нараства. Освен това поради присъствието на отрицателни йони в зоната на разряда около анода може да се образува област на натрупване на отрицателни йони, както обвивката на положителни йони на катода.

Един от основните въпроси, интересуващ изследователите на реактивното разпръскване, е този за мястото и механизма на образуване на химическото съединение, тъй като принципно съществуват три възможности, а именно:

а) Образуване на съединението върху мишената в резултат на бомбардировката ѝ с йони на активния газ и последващо пренасяне на цели молекули или молекулни групи (кластери) на съединението до подложката при разпръскването с йони на инертния газ;

б) Образуване на съединенията по време на прелитане на разпръскените частици от мишената към подложката при сблъскването им с молекулите (атомите) на активния газ. Този процес се счита за малко вероятен поради затруднените условия за спазване на енергетичния баланс на химическата реакция в обема на разрядната междина;

в) Образуване на съединението на подложката посредством хемисорбция на активния газ от кондензиращите върху подложката разпръскани атоми на мишената. Засега този въпрос не може да се счита за изяснен докрай. Вероятно от специфичните свойства (например от химическата активност) на материала на мишената и на активния газ зависи кой от трите разгледани механизма играе определяща роля във всеки конкретен случай.

Ако между материала на катода и химически активния газ съществува само едно съединение, процесът на реактивното разпръскване би бил достатъчно прост, при условие че количеството газ е достатъчно за образуване на съединението. В много случаи обаче, в зависимост от условията на разпръскване, могат да се получат различни съединения. Конкретният тип на съединението, което се образува, зависи както от процентното съдържание на активния газ в разпръскващата атмосфера, така и от величината E^+ , наречена приведено поле, която се определя по следния начин:

$$E^* = \frac{V}{p \cdot d},$$

където: V е напрежение на катода, d - разстоянието катод - анод и p е налягането.

5.1 ТЪНКОСЛОЙНИ ДИЕЛЕКТРИЧНИ МАТЕРИАЛИ

В конструкцията на микроелектронните елементи диелектричните слоеве са с различно предназначение:

- Да защитават повърхността на полупроводниците и *p-n* - преходите от влага и други вредни атмосферни въздействия.
- Да осигуряват термоустойчиво маскиране при селективна дифузия и епитаксиално нарастване.
- Да участвуват като диелектрик в тънкослойните кондензатори и MOS-приборите (Metal-Oxide-Semiconductor).
- Да създават диелектрична изолация между отделните елементи на схемите и между елементите и подложката.

От предназначението се определят и изискванията, които се предявяват към диелектричните слоеве, а именно:

- Висока механична якост.
- Химическа стабилност.
- Висока диелектрична якост и диелектрична проникваемост.
- Минимален тангенс на ъгъла на диелектричните загуби ($\text{tg}\delta$).
- Слаба чувствителност към влага.
- Отсъствие на дефекти, примеси и пори.
- Аморфна структура.

Няма универсален диелектричен слой, който да удовлетворява всички изисквания. На практика за различни приложения се избира от оптималния слой, а често се създават и многослойни структури.

Един от най-добре изучените, използвани и интересни за микроелектрониката диелектрични слоеве е силициевият оксид SiO_2 .

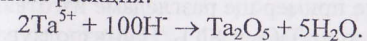
Използува се за защитно покритие, изолация в многослойни структури, тънкослойни кондензатори. SiO_2 се изпарява при значително по-ниски температури, отколкото Si и SiO . Материал за изпаряване на SiO_2 се произвежда като прах и таблетки. За да се предотврати попадането на дискретни частици за изпарение се използват затворени, оптически непрозрачни изпарители. Слоевете от SiO_2 са аморфни, на рентгеноструктурните снимки присъства само един дифузен пръстен. Голям брой изследвания са показали, че температурата на изпарителя,

скоростта на отлагане, налягането и съставът на остатъчните газове оказват съществено влияние на механичните напрежения в слоевете. Параметрите на отлагане влияят и на диелектричните свойства.

Изключително интересни като дифузионни маски и за пасивация на силициеви прибори са слоевете от SiO_2 . Увеличава се тяхното значение и като изолиращи слоеве при пресичания и тънкослойни кондензатори. В технологията на силициевото производство слоевете от SiO_2 се получават чрез термично окисление. За слойни RC - схеми интерес представляват само нискотемпературните методи, тъй като температури над 500°C водят до разрушаване на изготвените върху подложките компоненти. За тази цел се използва отлагането във вакуум от тигли чрез електронен лъч или високочестотно разпръскване. Изучаването на слоевете, получени чрез реактивно разпръскване, показва, че свойствата им (определяни по скоростта на ецване и спектрите на поглъщане) зависят от налягането на кислорода, температурата на подложката и скоростта на отлагане. През последните години се повиши интересът и към слоеве от Si_3N_4 , които намират приложение за дифузионни маски, пасивация на силициеви прибори, в тънкослойните кондензатори и като изолиращи слоеве (диелектричната константа $\epsilon = 9$, за разлика от $\text{SiO}_2 = 5$ и $\text{SiO} \approx 3,8 \div 4$).

Оксидни покрития могат да се получават по различни методи върху голямо количество метали. Такива покрития са полезни не само за защита на металите от атмосферни въздействия и химическа корозия, но са интересни и електрофизичните им свойства. Например високите диелектрични константи и електрична якост на оксидите, получени чрез анодиране на алуминий и тантал, вече десетилетия се използват за изготвяне на електролитни кондензатори.

Прилагането на потенциал между два електрода в електролит за някои метали води до израстване на оксид върху анодния метал. Танталът е пример за такъв метал, образуващ еднородни оксидни слоеве във воден разтвор на различни електролити. Полученият слой е продукт на следната реакция:



Процесът, който управлява скоростта на анодизация, е миграцията на йони вътре в оксидния слой. Анодирането се извършва при постоянна плътност на тока до достигане на изискваното напрежение. През това време слойът расте с постоянна скорост, съответстваща на нарастване на напрежението, необходимо за поддържане на тока. Втората част от процеса е при постоянно напрежение и продължава, докато йонният ток не достигне стойност

ини P_0 от изходното си значение. Например по време на първия слой при постоянна плътност на тока 10^{-3} A/cm^2 скоростта на нарастване е $\approx 340 \text{ \AA/min}$, а след достигане на напрежението за формиране скоростта намалява до 2 \AA/min .

Таблица 5.1 дава информация за диелектричните константи на някои анодни оксиди.

Таблица 5.1

| Метал | Аноден оксид | Диелектрична константа на анодния оксид |
|----------|-------------------------|---|
| Алуминий | Al_2O_3 | 10 |
| Бисмут | Bi_2O_3 | 18 |
| Хафний | HfO_2 | 40 |
| Ниобий | Nb_2O_5 | 41 |
| Тантал | Ta_2O_5 | 27 |
| Волфрам | WO_3 | 12 |
| Итрий | Y_2O_3 | 12 |
| Цирконий | ZrO_2 | 24,7 |

5.1.1 ПРИМЕРИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ НА ДИЕЛЕКТРИЧНИ СЛОЕВЕ В ОПТИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ

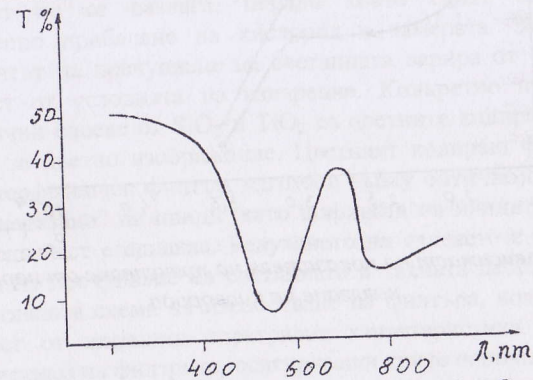
Диелектрични слоеве за оптични филтри и топлинни огледала

Оптично прозрачните диелектрици се използват при получаване на интерференчни слоеве — основа на просветляващи и отразяващи покрития, лазерни огледала, светоделители и редица други елементи на съвременната оптика. За получаването на тези слоеве се използват материали с висок и нисък показател на пречупване на светлината в определена последователност и фиксирана дебелина. Желателни са слоеве с известно пропускане или отражение, минимални общи загуби и високи механични качества. Като пример ще разгледаме изготвяне на оптични филтри на базата на слоеве от TiO_2 и SiO_2 . Най-използуваният метод за получаване на слоеве от тези материали е електроннолъчевото изпарение — обикновено и реактивно. Получаването на слоеве от титанов диоксид е свързано с трудности, тъй като при изпарението във вакуум TiO_2 се дисоциира, намалява кислородното си съдържание и може да се получи дори чист титан. При изпарението на прахообразен TiO_2 по електроннолъчев метод съставът на източника се изменя до

$\text{TiO}_{2,87}$, а газовата фаза съдържа TiO_2 , TiO и Ti . Преодоляването на тези трудности става възможно чрез използването на реактивно изпарение в кислородна среда. Количеството кислород трябва да бъде в определени граници, защото в противен случай се получават нежелани ефекти. При недостатъчно количество — непълно окисление, а при по-голямо — показателят на пречупване и плътността намаляват поради енергийни загуби, дължащи се на многократните стълкновения между частиците в газовата фаза. Тази оптимална област е $2-3,5 \cdot 10^{-4}$ Torr. За идентифициране на слоевете се използват методите инфрачервена спектроскопия и лазерна елипсометрия. Една примерна спектрограма е показана на фиг. 5.1. Ясно са изразени абсорбционните максимуми при 440 и 250 cm^{-1} . Показателят на пречупване зависи от температурата на подложката и допълнително проведената термична обработка (таблица 5.2).

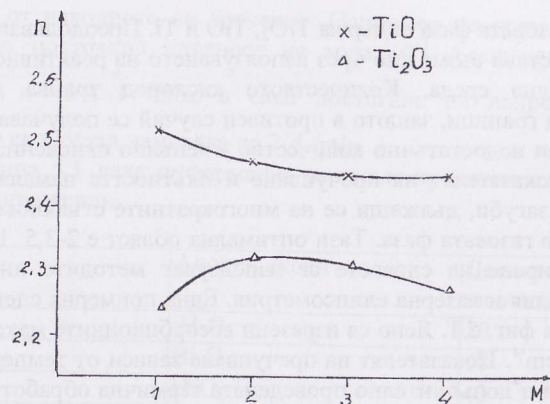
Таблица 5.2

| Температура на подложката $^{\circ}\text{C}$ | 25 | 330 | 350 | 400 | 450 |
|--|------|-----|------|------|------|
| Показател на пречупване на слоеве от TiO_2 при 550 nm | 1,93 | 2,3 | 2,52 | 2,60 | 2,70 |

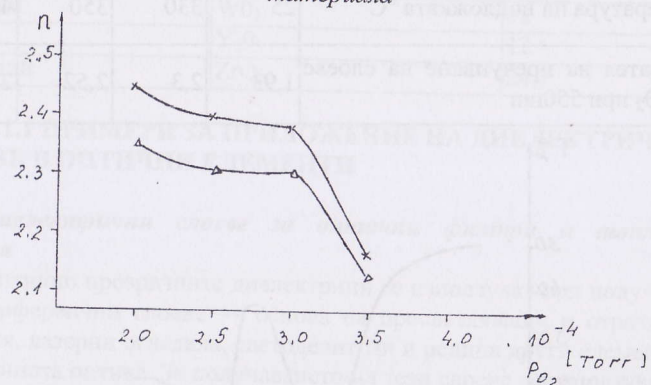


Фиг. 5.1 Спектрограма на тънък слой TiO_2

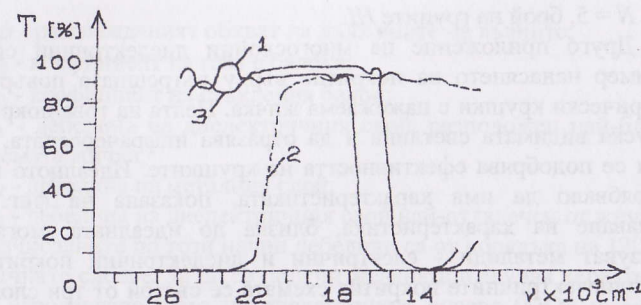
Върху него също оказва влияние изходният материал и кислородното съдържание във вакуумната камера по време на изпарението. На фиг. 5.2 и фиг. 5.3 са показани обобщени опитни резултати, където M е номерът на изпарението, а n — показателят на пречупване.



Фиг. 5.2 Зависимост на показателя на пречупване от вида на материала



Фиг. 5.3 Зависимост на показателя на пречупване от парциалното налягане на кислорода.



Фиг. 5.4 Изчислени спектрални характеристики на филтър

Необходимо е да се има предвид и кристалната структура на TiO_2 . Рутилът е стабилен, твърд, с висок показател на пречупване на светлината; анатазът е метастабилен, а брукитът е алкално стабилизирана модификация. Когато слоевете са получени в присъствие на необходимото количество O_2 и температурата на подложката е около 250°C , чрез електронна дифракция се доказва присъствието само на рутилова фаза. При изпарение на SiO_2 последният не се разлага, поради което слойът се отлага без допълнително прибавяне на кислород в камерата. За тези слоеве коефициентът на пречупване на светлината варира от 1,42 до 1,46 в зависимост от условията на изпарение. Конкретно приложение на диелектрични слоеве от SiO_2 и TiO_2 са цветните кодиращи филтри за видикони за цветно изображение. Цветният кодиращ филтър е отразяващ интерференчен филтър, изготвен върху оптично стъкло. Покритието е "нарязано" на ивици, като ширината на ивиците филтър и на непокритата част е еднаква. Редуването на слоевете с висок и нисък показател на пречупване на светлината и тяхната дебелина зависи от конструктивната схема на изработване на филтъра, която се избира в зависимост от желаната спектрална характеристика. Спектралните характеристики на филтрите, осигуряващи трите основни цвята в цветната телевизия, изглеждат примерно така:

$$D \frac{H}{3,3} \cdot \frac{L}{3,8} (HL) H \frac{L}{3,6} \cdot \frac{H}{4,2} \cdot \frac{L}{6,9} \rightarrow D \left(\frac{H}{2} \cdot \frac{L}{2} \right)$$

където:

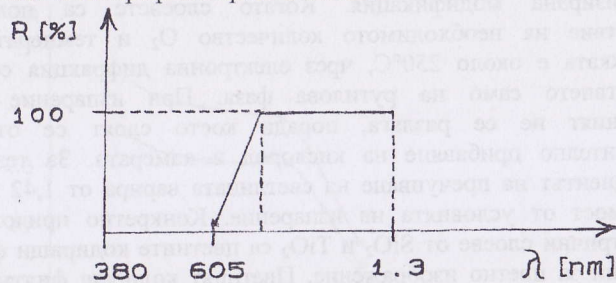
D е подложка;

H - четвърт вълнов слой с висок показател на пречупване;

L - четвърт вълнов слой с нисък показател на пречупване;

$N = 5$, брой на групите HL .

Друго приложение на многослойни диелектрични системи е например нанасянето на покритие върху вътрешната повърхност на електрически крушки с нажежаема жичка. Целта на това покритие е да пропуска видимата светлина и да отразява инфрачервената. По този начин се подобрява ефективността на крушките. Идеалното покритие би трябвало да има характеристиката, показана на фиг. 5.5. За получаване на характеристика, близка до идеалната, могат да се използват металооди - електрични и диелектрични покрития. При металоодиелектричните покрития схемата се състои от три слоя - MeO - Me - MeO . Междинният метален слой трябва да бъде силно проводим метал, а дебелината му да се подбере така, че да се осигури пропускането на светлината от видимата област и отражението на инфрачервената. Като такъв материал в описания пример е използвано сребро, а диелектричните слоеве в случая TiO_2 осигуряват фазовото съгласуване и антирефлекторни свойства.



Фиг. 5.5 Характеристика на идеално покритие

Приблизителните дебелини могат да бъдат изчислени от следните зависимости:

$$d_1 = \frac{\lambda\rho}{8\eta} \text{ - за диелектрика,}$$

$$d_2 = \frac{\lambda\rho}{2} \cdot \frac{1}{k} \cdot \arctg\left(\frac{\eta_3 - \eta_0}{\eta_3 + \eta_0}\right) \text{ - за метал,}$$

$$d_3 = \frac{3\lambda\rho}{8\lambda} \text{ - за диелектрика,}$$

където:

η е коефициент на поглъщане на диелектричния слой;

k - коефициент на поглъщане на метала;

$\lambda\rho$ - разглежданият обхват на дължините на вълните;

η_0 - коефициент на газа в балона;

η_3 - коефициент на стъкления балон;

d_1 - дебелина на диелектричния слой, разположен най-близо до нажежаемата жичка;

d_2 - дебелина на металния слой;

d_3 - дебелина на диелектричния слой най-отдалечен от жичката.

Изчислените по този начин дебелини са от порядъка на 120-160 Å за различните слоеве. За да се получи желаната в случая характеристика при използване само на диелектрични слоеве (SiO_2 и TiO_2), те трябва да се нанесат по следната схема:

$$\left(\frac{\lambda'}{4}TiO_2, \frac{\lambda'}{4}SiO_2\right)^n \cdot \frac{\lambda}{4}TiO_2 \left(\frac{\lambda''}{4}SiO_2, \frac{\lambda''}{4}TiO_2\right),$$

където $\lambda' = 800$ nm,

$\lambda'' = 1000$ nm, $n = 3-5$.

Чрез тази конструкция може да се получи пропускане във видимата област до 80-85%, а при $\lambda = 900 - 1000$ nm — под 15%. Това покритие, отложено върху колба със специална конструкция, увеличава светлинния добив до 10-13%.

5.2 ТЪНКИ РЕЗИСТИВНИ СЛОЕВЕ

Резисторите са едни от най-разпространените компоненти. Те изпълняват функции на регулиране и разпределение на електрическата енергия. Освен това зависимостта на специфичното съпротивление от външни въздействия се използва за преобразуване на неелектрическите величини в електрически, т.е. за прибори за измерване на температура - терморезистори; за налягане - тензорезистори, за осветеност - фоторезистори и др.

Дискретните резистори на база тънки слоеве по сравнение с обемните резистори в полупроводниковите микросхеми имат по-добри параметри и повишена надеждност, а при съпоставяне с прецизните жични резистори при сравними стойности на параметрите са по-евтини.

При резистори с размери по-малки от 130 μm използването на тънкослойни резистори е задължително.

4.2.1 ИЗИСКВАНИЯ КЪМ ТЪНКОСЛОЙНИТЕ РЕЗИСТОРИ

1. Изискванията към повърхностното съпротивление обикновено са в границите 10 - 1000 Ω/\square .

2. Освен съответно повърхностното съпротивление слоя трябва да има нисък температурен коефициент на съпротивлението обикновено по-малък от $1 \cdot 10^{-4} 1/^\circ\text{C}$ (ТКР).

3. Трябва да бъдат достатъчно стабилни; всяко очаквано изменение на съпротивлението с времето не трябва да превишава допустимата стойност.

4. Изготвянето трябва да бъде технологично.

5. Да се използва такава технология, че цената да бъде приемлива.

Използуваните материали трябва да имат специфично съпротивление (ρ) в диапазона 100 — 2000 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Специфичното съпротивление на масивен метален образец не може да превиши тази долна граница. Полупроводниковите масивни материали по специфично съпротивление удовлетворяват, но имат голям отрицателен температурен коефициент на съпротивление. При отлагане на много материали във вид на тънък слой специфичното им съпротивление значително се увеличава, но не произтича рязко увеличаване на температурния коефициент на съпротивление.

Увеличаването на специфичното съпротивление може да бъде резултат от следните явления:

1. Голямо разсейване на електроните на повърхността на слоя. Обуславя се едновременно високо специфично съпротивление и нисък ТКР. За да се прояви този ефект на Фукс-Зондхаймер, слой трябва да бъде много тънък ($\rho = R(d)$). Подобни слоеве лесно агломерират и имат ограничена механична якост. Практически за изготвяне на тънкослойни резистори рядко се използва само този ефект.

2. Материалът може да съдържа примеси и дефекти в по-голямо количество от това, необходимо за термодинамичното равновесие. Това съгласно правилото на Матисен също води до нисък ТКР.

Правило на Матисен: специфичното съпротивление представлява аритметична сума от всички фактори, които са източници на съпротивление

$$\rho = \rho_{\text{темп}} + \rho_{\text{ост}}$$

$$\text{TKR}(\alpha) = \frac{d\rho}{\rho dT}$$

$$\alpha\rho = \frac{d\rho}{dT} = \text{const}$$

Когато ρ се увеличава, α се стреми към нула. В случая на правилото на Матисен $\alpha \neq 0$. Това правило е полезно да се използва, когато е по-лесно да се измери α , отколкото ρ , например при невъзможност за измерване на d .

$$\rho + d.R_s,$$

$$R = \frac{\rho.l}{d.b}, \text{ когато } l = b, R = \frac{\rho}{d} = R_s.$$

3. Двухфазни системи - слоеве тип метал-диелектрик. Проводящият слой от метала като че е "разтворен" в диелектрика. Физическата дебелина е много по-голяма от тази на проводящия слой. Трудности произтичат от контрола на състава и лошата стабилност на слоевете.

4. Порести слоеве (например α - Та с малка плътност). Отрицателно свойство е бързата окисляемост поради голямата повърхност. Необходима е надеждна защита.

5. Полунепрекъснати слоеве. Намират се на островков стадий на растеж. Пространството между островчетата осигурява неутрализиране на положителния ТКР в металния остров с отрицателния ТКР, свързан с прехода на електроните между островчетата. Те лесно се окисляват, има опасност от агломерация. По време на отлагане е нужен контрол. Това са слоевете на основата на рений.

6. Слоинни системи. Тънък слой с положителен ТКР и ниско специфично съпротивление се покрива с по-дебел слой с отрицателен ТКР и високо специфично съпротивление (ρ). В резултат на това съчетание се получава слой с високо (ρ) и нисък ТКР. Към този тип принадлежат слоеве на база Cr и NiCr. Необходим е контрол на примесите в слоя.

7. Нови кристални структури. Високо специфично съпротивление (ρ) и нисък ТКР в резултат на ниска концентрация на проводящи електрони. Пример за такива слоеве е β - Та.

Една от най-добрите сплави за изготвяне на тънкослойни резистори е нихромът, състоящ се от 80% Ni и 20%Cr или с незначителни добавки на Al, Cu, Fe. Например:

| | | | |
|--------|--------|-------|-------|
| 75% Ni | 20% Cr | 3% Al | 2% Cu |
| 76% Ni | 20% Cr | 2% Al | 2% Fe |

Най-използуваният метод за получаването му е отлагането във вакуум.

Основна трудност е разликата в налягането на парите и високата химическа активност на нихрома към тигелния материал. Така например при 1000°C - Сг се изпарява 300 пъти повече, а при 1300°C - Сг се изпарява само 8 пъти повече.

Втори проблем е частичното окисление на Сг. Степента на това окисление зависи от скоростта на отлагане, температурата на подложката и концентрацията на остатъчния газ. Съществува критична дебелина на слоя (около 100 Å), над която за по-дебели слоеве може предварително да се предскажат характеристиките, но по-тънките се отличават с голяма нестабилност. Критичната дебелина зависи от температурата и материала на подложката, а също така и от скоростта на отлагане. Изследванията са показали, че критичната дебелина зависи и от дълбочината на дифузия на кислорода по време на термообработка. Явлението е свързано с окисляване по границите на зърната.

Проблемът за контрол на състава на слоевете от нихром може да се реши чрез използване на метода взривно изпарение. Същността на метода е следната:

Дозирани количества от изходния прах нихром се подават върху нагрят изпарител. При това безостатъчно, почти мигновено изпарение съставът на получения слой с точност до 1% съответствува на изходния. Друг използван метод за получаване на слоеве от нихром с регулиран състав е катодното разпрашване. Установено е, че ТКР на тези слоеве се променя в много по-малък диапазон, отколкото ТКР за слоеве, получени чрез разпрашване. Например ТКР за нихромни слоеве, отложени чрез взривно изпарение, се променя от $+3,5 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ при $R_s \approx 3 \Omega/$ до $-3 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ за $R_s \approx 3000 \Omega/$, докато при катодното разпрашване ТКР е от порядъка на $+1,5 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ при колебания в стойностите на R_s от 5 ÷ 1200 $\Omega/$.

Обобщавайки резултатите на многобройните изследователи, технологическите изисквания при получаване на слоеве от нихром могат да бъдат формулирани така:

1. Температурата на подложката в процеса на отлагане да бъде 250 ÷ 300°C, за да се премахнат вътрешните напрежения в слоя.
2. Окисляването по време на отлагане може да се регулира чрез скоростта и остатъчното налягане на газа.
3. Получените слоеве трябва да бъдат термично обработвани. Тази обработка може да се провежда в обикновена атмосфера при тем-

пература 250 ÷ 300°C, но слойт трябва да бъде защитен, за да се подобри стабилността към промени в атмосферните условия.

5.2.2 ПОЛУЧАВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТАНТАЛОВИ СЛОЕВЕ

Танталът е един от най-широко използваните резистивни материали в тънкослойните хибридни интегрални схеми.

Той е труднотопим метал (точка на топене 2996°C) с точка на кипене 5425°C. Кристализира в обемноцентрирана решетка с константа 3.3058 Å. Принадлежи към така наречените вентилни метали, които при нагряване в атмосфера на кислород или при анодно окисление образуват здрав, защитен окис с отлични диелектрични свойства. По този начин на негова основа може да бъде изготвена цялата пасивна част на ХИС. Танталовите слоеве са много подходящи за РС - схеми, където една прецизно настроена резонансна честота трябва да остане точна продължително време и в широк температурен диапазон.

Танталът във вид на тънки слоеве има различни кристални модификации, а оттам и различни електрофизични свойства. В таблица 5.2 са дадени някои от основните свойства на различните кристални модификации.

Таблица 5.2

| Свойства | Масивен метал | Тънък слой α структура | Тънък слой β структура | Тънък слой Ta с ниска плътност α^* | TaN |
|---|---------------|-------------------------------|------------------------------|---|--------------|
| Кристална структура | оцк | Оцк | тетрагонална | Тетрагонална ОЦК | хексагонална |
| Плътност g/cm^3 | 16,6 | 16 | 16 | 12 | 15 |
| Специфично съпротивление $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ | 13 | 25-50 | 180-220 | 1000-5000 | 200-300 |
| ТКР $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ | +3800 | + 1000 | ± 100 | ± 100 | -100 |

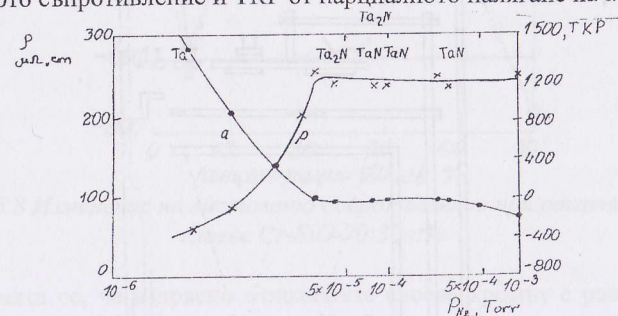
α — фазата с обикновената обемно-центрирана структура, аналогична с тази на масивния материал. Има ниско специфично съпротивление и висок ТКР.

Получава се при понижено напрежение на катода и повишено налягане на работния газ. Такива слоеве имат значително по-ниска плътност от масивния метал и пореста структура с множество неголеми

области, в които може да тече само малък ток. Тези области имат специфично съпротивление, значително по-високо от нормалното поради разсейване на проводящите електрони. Такива слоеве са нестабилни. При термична обработка 1-2 часа и температура 200°C повърхностното съпротивление се изменя незначително, но ТКР пада много бързо - до $-3 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$. От анализа с електронен микроскоп е определено, че слоевете имат пространствена структура. Образуването на слой с малка плътност може да се обясни по следния начин: при малка скорост на отлагане слойът "затваря" в обема си голямо количество атоми от разпрашващия газ.

Най-интересна за практически цели е β -фазата, която има специфично съпротивление 180 - 200 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ и $\text{TKR} \pm 100 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Причината за образуването на β -фазата е предмет на много изследвания. Първото съобщение за съществуването на танталов слой с високо специфично съпротивление и почти нулев температурен коефициент на съпротивлението е подкрепено от много автори. Те наблюдават, че ТКР намалява почти линейно от $2000 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ до 0 с увеличаване съдържанието на β -фазата от 0 до 100%, като измества обемноцентрирана кристална фаза. Предполага се, че $\beta\text{-Ta}$ е примесено стабилизирана фаза и примесите идват от остатъчния газ. Използуването на тънките танталови слоеве в микроелектрониката се дължи на възможността и лекотата, с която могат да се изменят електрофизичните им свойства чрез легиране по време на процеса разпрашване. Легирането може да става, като се прибавя дозирано количество газ по време на разпрашването или като катодът се легира с друг метал или оксид. Вторият начин предполага наличието на съответни катода, условия за тяхното изготвяне, оптимизиране на състава, докато при разпрашването в реактивна среда може да се използва един изходен катод от тантал. При разпрашване на тантал в атмосфера от аргон и кислород може да се получи Ta_2O_5 - диелектричен слой с отлични свойства за защита, електрическа изолация за тънкослойни кондензатори. Количеството кислород, прибавяно към аргона, при различните автори варира в широки граници от 1 до 26 at%. Върху свойствата на слоевете оказват влияние още температурата на подложката и скоростта. Изискванията към технологичния процес значително се облекчават при легиране на танталовите слоеве с азот. Танталовият нитрид и оксинитрид, получени чрез реактивно разпрашване, имат отлични характеристики за слойни резистори. Температурният им коефициент е $0 \div 100 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ и

промяната на съпротивлението при стареене е малка. В условията на отлагане на тези азотни съединения съществува т.нар. "плато", където съпротивлението на слоя и неговият ТКР не зависят от плътността на азота в разпрашващия газ, което е голямо технологично преимущество. Връзката между платото и ТКР се определя от редица фактори: налягане на разрядния газ, температура на подложката, напрежение на разпрашване. Извън платото се образуват метални слоеве при по-ниското налягане на азота и слоеве с характеристики, близки до диелектричните при по-високо налягане. На фиг. 5.6 е дадена зависимостта на специфичното съпротивление и ТКР от парциалното налягане на азота.



Фиг. 5.6 Влияние на парциалното налягане на азота в процеса на разпрашване върху специфичното съпротивление и ТКР на танталови слоеве

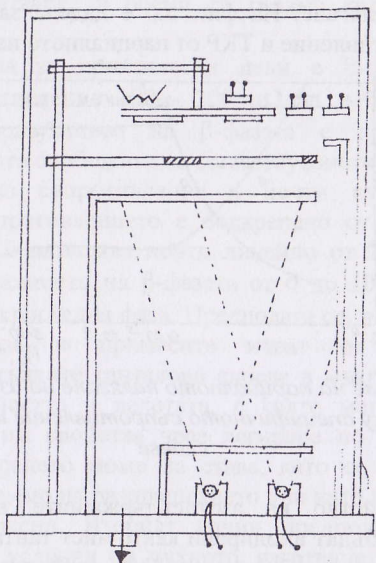
Важно свойство на азотсъдържащите танталови слоеве е възможността да бъдат анодирани както чист тантал. Съставът на слоя се избира максимално близък до Ta_2N , тъй като е установено, че резисторите с такъв състав са най-стабилни във времето.

5.2.3 ВИСОКООМНИ КЕРМЕТНИ СЛОЕВЕ

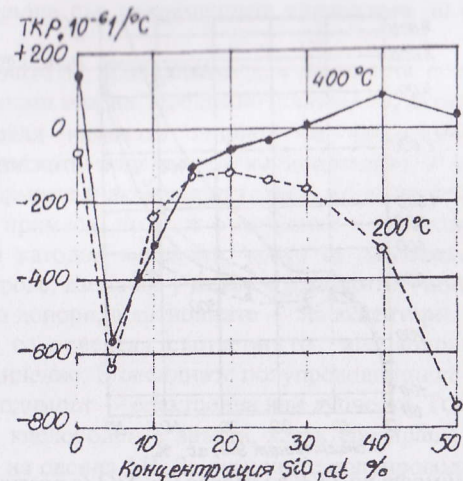
Реализирането на резистивни слоеве с високо листово съпротивление (R_s) е един от начините за намаляване размерите на резисторите. Газообразните примеси, които могат да се внедрят в слоевете, са ограничени - азот, кислород, въглерод, а в твърдо състояние се използват разнообразни добавки. От голямото количество комбинации метал - диелектрик най-изучена е системата хром-силициев монооксид. Интересът към нея се дължи на факта, че тези керметни слоеве притежават високо листово съпротивление. $1 \div$

4kΩ, ТКР близък до 0 и добра стабилност. Основна особеност при получаване на тези слоеве чрез изпарение във вакуум е голямата разлика между налягането на парите на двата компонента.

Слоеве обикновено са аморфни. Задължителна е стабилизиращата термообработка (най-често при 400°C в продължение на един час). От фиг. 5.9 се вижда, че отгряването води до намаляване на Rs с повече от 40%, като след време (≈60min) измененията се прекратяват.



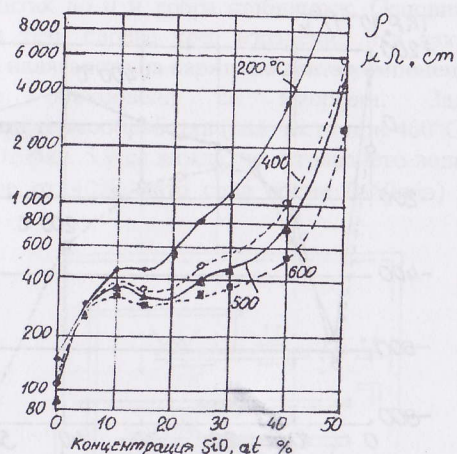
Фиг. 5.7 Разположение на тиглите във вакуумната камера за изпарение на кермет Cr-SiO при съотношение 70:30at%



Фиг. 5.8 Изменение на листовото съпротивление при отгряване на слоеве Cr-SiO-70:30at%

Смята се, че в прясно отложените слоеве хромът е равномерно разпределен в SiO, а след термообработката се появяват неголеми (около 20Å) частици хром, образуващи къси вериги. Това е съпроводено с увеличаване на проводимостта.

Изследвани са и намират приложение кермети с различен състав, например: Au-SiO₂, Pt-WO₃, Pt-Ta₂O₅, Au-WO₃, Au-Ta₂O₅, Ge-Cr и др.



Фиг. 5.9 Зависимост на ТКР за слоеве Cr-SiO₂ (с различен състав) до и след термообработка при 400°C

5.3 ИНДИЕВО-КАЛАЕН ОКСИД

Тези слоеве притежават две особено важни свойства, а именно висока прозрачност във видимата и близката инфрачервена област и висока електрическа проводимост. На базата на тези свойства са и техните най-разнообразни приложения както в науката, така и в промишлеността - като антистатични слоеве, прозрачни електроди и антирефлекторни покрития при технологията на слънчевите елементи, топлинни огледала и инфрачервени отражателни покрития. Тези слоеве притежават и ценни за резистори свойства като механична якост, стабилност на електрическите параметри. Последната силно зависи от дебелината и проводимостта. Знакът и величината на ТКР се определят от проводимостта на слоевете, т.е. в крайна сметка от това, има ли особени примесни нива, или те се сливат със зоната на проводимост. Така например при $R_s < 40 \Omega$ / ТКР е положителен, а при $R_s > 40 \Omega$ / отрицателен. За намаляване на ТКР се използва комбинирано донорно-акцепторно легиране, а също така многослойни композиции от слоеве с противоположен по знак ТКР.

Производството на прозрачни, проводими индиево-калаени оксидни слоеве чрез разпръскване е разработено през последните

години във връзка със съвременните технологии за производство на дисплеи.

Представите за проводимостта в оксидните полупроводници се базират на зонната теория. Предимно йонният характер на химическите връзки определя голямата ширина на забранената зона ΔE и сравнително ниската подвижност на носителите в тези съединения. При това донорните и акцепторните нива могат да се създават не само от странични примеси, но и от отклонения в стехиометричния състав — анионни и катодни ваканции, които се разглеждат като особени химични центрове, вземащи участие в реакциите. Анионните ваканции играят роля на донори, а катионните — на акцептори. Тяхната енергия на йонизация се определя съответно от типа аниони и катиони на даденото съединение. В оксидните полупроводници се наблюдава само един тип проводимост — електронна или дупчеста. Това се определя от здравината на кислородните връзки, характеризираща се с енталпията на образуване на оксида ΔH . За оксидните полупроводници p -тип ΔH е значително повече, отколкото за n -тип. В In_2O_3 се наблюдава само електронна проводимост. Донорите образуват най-различни нива. За In_2O_3 енергията на активация E_D не надминава 0,13 eV.

$$E_D = 0,093 - 8,15 \cdot 10^{-8}$$

По този начин

$$E_D = 0 \text{ при } N_D = 1,48 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

За проводимостта на оксидите n -тип е валидна зависимостта

$$\sigma \approx P_{O_2} \exp\left(\frac{-E_D + w}{3KT}\right) x,$$

където: P_{O_2} е парциалното налягане на кислорода;

E_D - енергията на йонизация на дефектите или ваканциите;

w - енергия на образуване на дефектите.

Величината x се определя от типа на анионните ваканции. За In_2O_3 изчисленията показват, че в случай на неутрални ваканции тяхната концентрация V_A и концентрацията на свободните електрони се намират в следната зависимост:

$$V_A = 2n \approx P_{O_2}^{-1/6}$$

За анионните ваканции с един захванат електрон V_A

$$V_A^- = N \approx P_{O_2}^{-1/4}$$

За анионни ваканции с два захванати електрона

$$V_A^{2-} : N = 0.$$

Експериментално наблюдаваната зависимост има следния вид:

$$N \approx P_{O_2}^{-0,19}$$

Влияние на легиращите примеси

Донорните и акцепторните примеси могат да бъдат внедрени както в анионната, така и в катионната подрешетка на оксида. При това заместващият донорен приносен атом трябва да се намира в по-висока група на периодичната система, отколкото замествания. При In_2O_3 донорните примеси способствуват за повишаване на проводимостта. Като се има предвид предимно йонният характер на връзките, необходимо е да има близост в йонните радиуси на замествания и заместващия атом. Специално в In_2O_3 внасянето на примеси - акцептори, снижава проводимостта, но не изменя нейния тип. Примесите, които могат да бъдат внесени в катионната решетка, са следните:

Таблица 5.3

| Оксиди | Донори | | Акцептори | |
|---|-----------|-----------------|-----------|------------------|
| | Йон | $r_i, \text{Å}$ | Йон | $\eta, \text{Å}$ |
| In_2O_3 за In^{+3} $r_i - 0,81 \text{ Å}$ | Zr^{4+} | 0,80 | Cd^{2+} | 0,97 |
| | Sn^{4+} | 0,71 | | |
| | Ti^{4+} | 0,68 | | |
| | Sb^{5+} | 0,62 | | |
| | Cr^{6+} | 0,62 | | |

Най-голямата подвижност ($170 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$) е постигната в слоевете In_2O_3 при внасяне на Zr, който има радиус най-близък до радиуса на индиевия йон.

Това значение за подвижността е при слабо легиране. При силно легиране максимална проводимост на оксидите се постига не при внасяне на примеси, имащи най-близки йонни радиуси, а при легиране с елементи, които са непосредствени съседи отъясно в периодичната система за елементите, какъвто е случаят за Sn. Това обстоятелство може да се обясни с особеностите във взаимодействието на легиращите атоми при голяма концентрация. Концентрацията на електроните е $0,4 \div 0,5 N_D$ или при високи концентрации не целят примес влиза в твърдия разтвор на заместване и частично се намира в състояние, в което не създава донорни нива. Това явление е съпътствано от повишаване концентрацията на структурните дефекти и забележимо намаляване на подвижността.

Параметрите на кристалната структура на In_2O_3 са следните: тип на решетката - обемноцентрирана кубическа с параметър $a=10,12 \text{ Å}$.

Концентрацията на структурните дефекти може да се колебае в широки предели. Параметър, съществено зависещ от съвършенството на структурата в такива материал и, е подвижността на носителите, която може да служи за характеристика на това съвършенство. Значенията на максимално достигнатите подвижности за In_2O_3 са: за монокристал $\mu_{\text{max}} = 211 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, а за слой $170 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$.

Съвършенството на структурата обаче съществено зависи от метода и режима на изготвяне.

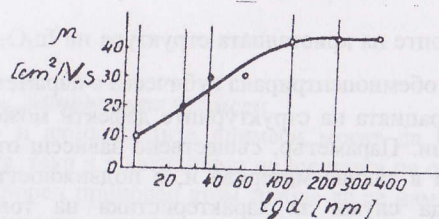
Изследването на електрофизичните свойства на оксидните полупроводници е свързано с различни специфични трудности. Една от тях е влиянието на обкръжаващата газова среда върху свойствата им. Оксидните полупроводници имат силно развита повърхност, при взаимодействието на която със средата е възможно образуване на обеднени и обогатени слоеве, повърхностни заряди. Повърхностните явления оказват влияние най-вече на електропроводимостта.

Друг фактор е разсейването на границите на микрокристалите, което се определя от техните средни размери. За определяне влиянието на този фактор в тънкослойните структури са предложени редица методи. Според някои автори определящо за такива структури се явява разсейването на промеждутъчния слой, образуващ се на границата слой-подложка и притежаващ повишена концентрация на структурни дефекти. По този начин при малки дебелини, сравними с дебелината на промеждутъчния слой, подвижността трябва да бъде ниска, а при увеличаване дебелината на слоя ще нараства и ще достигне постоянна стойност. Според други автори обаче се предполага, че основна роля в повърхностното разсейване играе съотношението между дължината на свободния пробег на носителите на заряда l и дебелината на слоя d .

$$\text{Ако } d > l, \text{ то } \mu \approx \left(1 - \frac{l}{4d}\right)$$

$$\text{Ако обаче } d < l, \text{ то } \mu \approx \frac{d}{2l} \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{l}{d}\right).$$

Резултати от изследването на $\mu(d)$ са показани на фиг. 5.10. Както се вижда при $d > 120$, размерите на зърната вече не влияят на μ и подвижността се определя от обемните процеси на разсейване.



Фиг. 5.10 Зависимост на подвижността от дебелината на слоя In_2O_3

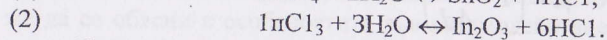
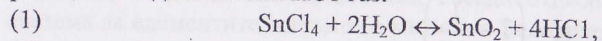
Оптическите свойства на оксидните полупроводници в ултравиолетовата и видимата област се определят от това, че в тази област на спектъра се намира краят на ивицата на собственото им поглъщане.

Зад пределите на тази ивица те са оптически прозрачни и имат ниски загуби на поглъщане и разсейване на светлината. Показателят на пречупване на In_2O_3 е 1,97. Разположението на формата на оптическата характеристика около края на собственото поглъщане дава възможност да се направят заключения за ширината на забранената зона.

Оптическите свойства в инфрачервената област се определят от влиянието на свободните носители. При ниски концентрации на носителите тези материали са прозрачни.

Получаването на легирани с калай индиевооксидни слоеве е изследвано от редица автори. Методите и условията на получаване са различни в зависимост от свойствата, които трябва да бъдат получени, и приложението на слоевете.

Един от най-използуваните прости и евтини методи за получаването на електропроводящи, прозрачни, тънки оксидни слоеве е хидролизата на разтвори на SnCl_4 или InCl_3 при пръскането им върху нагрети подложки. Този метод се базира на обратими ендотермични реакции с отделянето на HCl газ:



Тъй като реакцията протича много бързо, SnCl_4 или InCl_3 се смесва с алкохол, някои органични киселини или и двете и се добавя H_2O , която служи за окисляващ агент. При пръскане на така приготвен разтвор върху гореща подложка реакциите (1) и (2) протичат надясно, в резултат на което се образува SnO_2 (или In_2O_3), равномерен, с добра адхезия към подложката прозрачен слой. Реакцията протича по-бавно

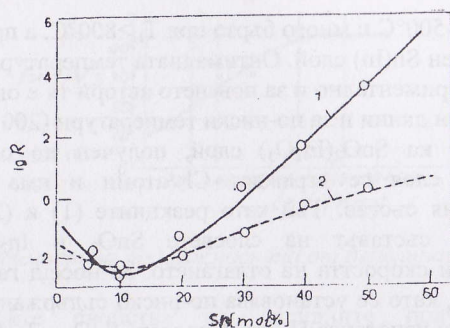
при подложка $\approx 500^\circ\text{C}$ и много бързо при $T_{\text{II}} > 800^\circ\text{C}$, а при $T_{\text{II}} > 1000^\circ\text{C}$ се образува метален $\text{Sn}(\text{In})$ слой. Оптималната температура на подложката се избира експериментално и за повечето автори тя е около 500°C , като има литературни данни и за по-ниски температури ($200 - 300^\circ\text{C}$).

Анализът на $\text{SnO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$ слой, получен по описания начин, показва, че в слоя се вграждат Cl атоми и има отклонение от стехиометричния състав. Тъй като реакциите (1) и (2) са обратими, структурата и съставът на слоевете SnO_2 и In_2O_3 зависят от температурата и скоростта на отлагането. За носещ газ се използват N_2 , Ar или CO_2 , като се установява по-ниско съдържание на Cl в слоя, отколкото, ако се използва H_2 газ. Слоевете SnO_2 и In_2O_3 , отложени по метода на хидролизата на $\text{SnCl}_4(\text{InCl}_3)$, имат малък коефициент на термоелектрично съпротивление и са химически стабилни при бавно повишение на температурата. Слоевете са поликристални, а при температура на подложката $< 300^\circ\text{C}$ - аморфни.

Хидролизата може да се провежда по различен начин:

- а) може студена подложка да се полее с разтвор на $\text{SnCl}_4(\text{InCl}_3)$ и после да се загрява. Получават се много високоомни слоеве;
- б) най-използуван е методът на пулверизация на воден или спиртно-воден разтвор на $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ върху стъклена подложка, предварително загрята до $T_{\text{II}} \approx (500-600)^\circ\text{C}$, като в някои случаи се загрява и самият разтвор преди пръскането до около 70°C .

С увеличаване съдържанието на калай концентрацията на свободните носители нараства до максимално значение. Слоевете са използвани за оптически филтри в натриевите лампи с ниско налягане за намаляване на загубите от енергия вследствие излъчване и следователно за увеличаване на ефективността. Тъй като краят на ивицата на плазменото отражение се измества в зависимост от концентрацията на токовите носители, може да се достигне такова легиране, че слоевете да имат свойства на идеално топлоотразяващо покритие.



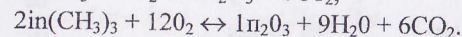
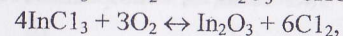
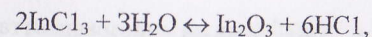
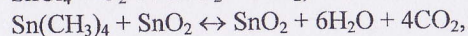
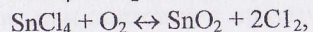
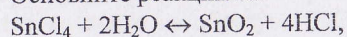
Фиг. 5.11 Зависимост на логаритъма на съпротивлението на слоеве от In_2O_3 легирани с калай

Пиролизата се използва като метод за получаване на индиево-калаени слоеве. Аерозолният поток, който представлява разтвор на InCl_3 в бутилацетат ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на 1 л. бутилацетат), се нанася върху загрети стъклени подложки. При това се използва пулверизатор с разход 300 ml/min. Слоеви с много добра адхезия се образуват в окислителна атмосфера при температура 500°C . За изменение съдържанието на калай в слоевете към разтвора се добавят различни количества $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Изследвано е влиянието на добавки от калай до 50 mol% върху свойствата. Концентрацията на токовите носители нараства, което е съпроводено с понижаване електрическото съпротивление на слоевете. По-нататъшното легиране намалява концентрацията на носителите и увеличава съпротивлението (фиг. 5.11). Калаят намалява решетъчната константа и съпротивлението намалява при замяна на In^{+3} с йони Sn^{+4} . Нарастването на съпротивлението при по-нататъшно увеличаване на калая е обусловено от нарушението на кристалната структура.

Температура на подложката: 1 - 500°C ; 2 - 600°C

Отлагането от парова фаза (CVD) - технологията по-рядко се използва за получаване на легирани оксидни полупроводникови слоеве. Като окислителни реагенти се използват O_2 , H_2O или дори H_2C_2 . Калаените и индиевите съединения могат да бъдат хлориди или органометалически съединения.

Основните реакции са:



Недостатък на този метод са скъпите органометални съединения, а предимство - получаването на слоеве с желани характеристики и използваната апаратура позволява масово производство.

Слоеви от индиево-калаен оксид, необходими за изготвяне на дисплейни панели, се получават преди всичко чрез електроннолъчево изпарение в кислородна атмосфера и реактивно разпръскване. Основните предимства на тези методи са:

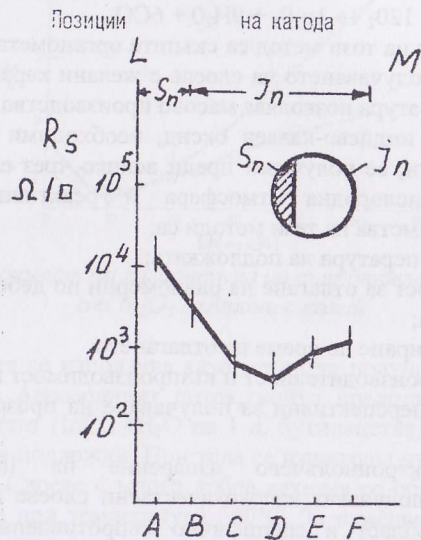
- ниска температура на подложката;
- възможност за отлагане на равномерни по дебелина слоеви върху големи площи;
- лесно легиране по време на отлагането;
- висока производителност и възпроизводимост на резултатите ги правят особено перспективни за получаване на прозрачни проводящи покрития.

Чрез електроннолъчево изпарение на In_2O_3 , съдържащ 9 mol% SnO_2 , се получават висококачествени слоеви (90% пропускане във видимата област и специфично съпротивление $3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$). С термосъпротивления се контролира повърхностната температура. Установено е, че при достатъчно високо налягане на кислорода $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ Torr температурата на подложките може значително да се понижи (от 350°C на 150°C). По този начин методът е приложим и за полимерни подложки.

При получаване на слоеви от индиево-калаен оксид чрез реактивно разпръскване се използват католи, представляващи сплав от индий и калай или индиев оксид, легиран с различно количество SnC_2 .

Може да се разпръсква катод, съдържащ 80 at% Sn_2O_3 и 20 at% SnO_2 при парциално налягане на кислорода $\leq 2 \cdot 10^{-2}$ Torr. Изследвани са проводимостта, концентрацията на свободните токови носители и Холовската подвижност във функция от налягането на кислорода. Получаването и свойствата на слоеви от индиево-калаен оксид, предназначени за използване в електролуминесцентни дисплеи, са обект на много изследвания. Използуваните католи съдържат най-често 9 at% SnO_2 . Слоевете се отлагат чрез високочестотното разпръскване. За подобряване на електрическите и оптичните характеристики се провежда термична обработка във вакуум.

Съпротивлението на слоевете $\approx 3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$, а прозрачността във видимата област - 90%.



Фиг. 5.12

Позиции на стъклената подложка

Интерес представляват изследванията, при които се използва катод, състоящ се от два нееднакви сегмента от индий и калай с чистота 99,99% (фиг. 5.12). Слоевете са отлагани в кислородноаргонова смес (26% кислород). При увеличаване на кислородното съдържание над 30% авторът наблюдава увеличаване на електрическото съпротивление чрез последваща термична обработка (300°C за min при 40 Тогг), съпротивлението на слоевете намалява по величина с 2 - 3 порядъка.

При използването на магнетронно разпръскване и катод от горещо пресован In_2O_3 , съдържащ 9 mol% SnO_2 , е изведена връзка между плътността на токовете носители и количеството кислород. Ако в обема на катода отношението между материала с недостиг на кислород към напълно оксидирания материал (s_0) е m_0/s_0 , то на повърхността това отношение е m/s . Площта на катода е пропорционална на $s_0 + m_0$ и се приема, че

$$s + m = s_0 + m_0.$$

Тогаво можем да напишем

$$\frac{ds}{dt} = Am - Bs + \frac{s_0}{s_0 + m_0} (Bs + \bar{B}m)$$

и

$$\frac{dm}{dt} = -Am - \bar{B}m + \frac{m_0}{s_0 + m_0} (Bs + \bar{B}m).$$

Скоростта на окисление на катода е Am . Скоростта на разпръскване за напълно окислен материал е Bs , а за материал без наличие на кислород е $\bar{B}m$. Останалите членове са начални, те са пропорционални на вероятността на отделяне на различни видове йони от обема на катода и на пълната скорост на разпръскване, така че $B = \bar{B}$. Тогаво

$$\frac{dm}{dt} = -Am - Bm + Bm_0,$$

така че

$$m = m_0 \left[\frac{B}{A+B} + \frac{A}{A+B} \exp\{-(A+B)t\} \right].$$

Ако кислородът в плазмата влияе само върху катода и ако коефициентите на разпръскване за двата вида са равни, тогава количеството материал, отложено върху подложката във всеки момент от време, е пропорционално на количеството материал, разпръскано от катода, т.е. $(m + s)$. При напълно окисления материал не се получават свободни носители, следователно концентрацията на свободните носители (n) е пропорционална на m . Така

$$n = n_0 \left[\frac{B}{A+B} + \frac{A}{A+B} \exp\{-(A+B)t\} \right].$$

При постоянна подвижност може да се интегрира и се получава измерената концентрация на носители:

$$n_{\text{изм}} = n_0 \left(\frac{B}{A+B} + \frac{A}{(A+B)^2 t} \right) [1 - \exp\{-A(A+B)t\}].$$

Това уравнение се използва за обединяване на експерименталната информация и се получава $n_0 = 1 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$, $A = 3,28 \cdot 10^{-3} \text{S}^{-1}$ и $B \ll A$ показва, че плътността на свободните носители в отложения слой се управлява главно от скоростта на окисление, а не от скоростта на разпръскване. Нещо повече, при апроксимация от 1 ред можем да положим $A = a.P$, където P е парциалното налягане на кислорода.

Съвпадението на този модел с експеримента е добро само за тесен обхват от налягания на кислорода. И за високи, и за ниски налягания подвижността не е константа за различни дебелини на слоевете. Окислението на катода намалява концентрацията на носителите с увеличаване дебелината на слоя. Затова е необходимо програмирано намаляване на налягането на кислорода с увеличаване дебелината на слоя, за да се получат слоеве с повишена концентрация на носители и повишена подвижност, независещи от дебелината на слоя.

5.4 МАГНИТНИ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНИ СЛОЕВЕ

Техническите характеристики на запомнящите устройства могат да бъдат подобрени благодарение на усъвършенстването на носителите на запис, намаляването на разстоянието между магнитната глава и носителя и повишаване надеждността на системата. При използването на традиционните магнитни глави трябва да се преодолеят следните два проблема:

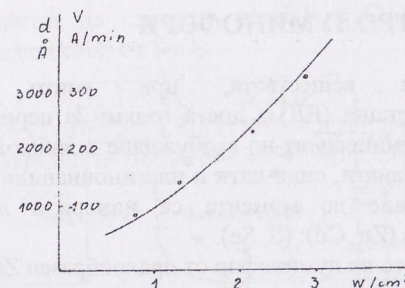
- трудното контролиране на размерите на феритните глави при дължина на процеп под 1 микрометър;
- ширина на пътеката под 35 микрометъра.

При използването на по-високи работни честоти феритите, които притежават отлични високочестотни качества, намаляват магнитната си проницаемост при честоти около 10 МНз. Използването на меки магнитни метални сплави също е невъзможно поради загубите от вихрови токове.

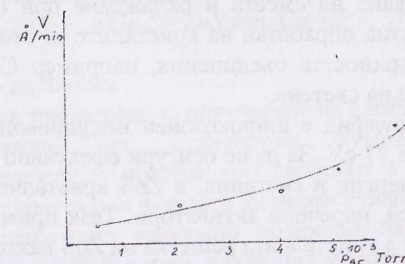
Тези два проблема могат да се решат при използването на тънкослойна технология в разработването на магнитните преобразуватели. Интегралните магнитни глави имат три съществени предимства:

- подобрена честотна характеристика;
- повишена надлъжна плътност на записа благодарение на подобрената форма на магнитното поле на главата;
- повишена напречна плътност на записа.

Едновременното повишаване на надлъжната и напречната плътност на записа увеличава обема на информацията 3-4 пъти в сравнение с обикновените глави.



Фиг. 5.13 Зависимост на скоростта на разпрашване на пермалой и дебелината на слоя от плътността на мощността



Фиг. 5.14 Зависимост на скоростта на разпрашване на пермалой от налягането на аргона в камерата

Изготвянето на интегрални магнитни глави изисква тънки слоеве от магнитни сплави със специфични характеристики. За тази цел могат да се използват тънки слоеве от пермалой с ниска коерцитивна сила. Слоевете обикновено се получават чрез разпрашване от изходен катод със състав 80% никел и 20% желязо. Зависимостта на скоростта на разпрашване от плътността на мощността и налягането на аргона е показан съответно на фиг. 5.13 и фиг. 5.14.

Коерцитивната сила на магнитните слоеве зависи силно и от температурата на подложката по време на процеса. Този ефект се обяснява с влиянието на остатъчните вътрешни напрежения и изменението на порядъка в кристалната решетка. При скорост на разпрашване 25 нанометра/минута и налягане на аргона $5 \cdot 10^{-3}$ Torr могат да бъдат получени слоеве с коерцитивна сила $\leq 0,5$ Oe.

5.5 ЕЛЕКТРОЛУМИНОФОРИ

Броят на веществата, при които се наблюдава електролуминесценция (ЕЛ) е доста голям. За периода от 1936 г. до 1947 г. електролуминесцент-но възбуждане е наблюдавано в сулфиди, волфрамати, германати, сили-кати и платиноцианиди на бария, но най-голямо приложение до момента са намерили луминофорити на основата на ZnS и (Zn, Cd): (S, Se).

Получаването на луминофор от прахообразен ZnS се осъществява на три етапа: първо - приготвяне на смес от прахообразни едномерни зародиши и хомогенно разпределени примеси в определено количество; второ - загряване на сместа и охлаждане при определен режим; трето - повърхностна обработка на кристалите за отстраняване на натрупаните по повърхността съединения, например Si_2S и ZnO, които снижават яркостта на светене.

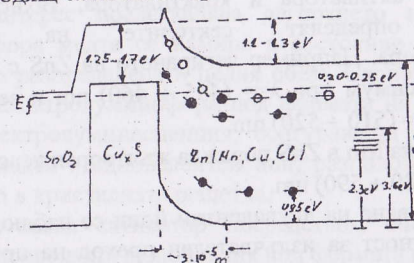
Цинковият сулфид е широкозонен полупроводник с ширина на забранената зона 3,77 eV. За да се осигури ефективно преобразуване на електрическата енергия в светлина, в ZnS кристалчетата се въвеждат специални примеси, наречени активатори. Тези примесни атоми могат да бъдат въведени в кристалната решетка на ZnS както чрез заместване, така и чрез внедряване. Местата, в които се разполагат самите активатори, се наричат центрове на светене. В електролуминофорите се въвеждат други примеси, наречени коактиватори, които сами по себе си не могат да предизвикат светене, но оказват съществено влияние върху разтворимостта и ефективността на въведения основен активатор. Примесите, въведени в ZnS прах, определят много от основните характеристики на електролуминесценцията, яркостта на светене и стабилността във времето.

ZnS се среща в природата под формата на минералите сфалерит и вюрцит, но може и да се синтезира. В чистия ZnS горната част на валентната зона се определя от S_2 , а в долната част на проводимата зона - от Zn_2^+ . Възникването на центрoвете на светене може да се разглежда като следствие от замаяната на йона Zn_2^+ с моновалентния йон на активатора. Локалните нива също могат да бъдат намалени спрямо зоната на проводимост, при което се придобива възможност за захващане

на електрон.

Фигура 5.15 представлява енергетична схема на предполагаемия хетеропреход. Тя е построена на базата на електрическите и

оптическите свойства на слоевете от ZnS и Cu_2S върху стъклена подложка с проводящ слой от SnO_2 .



Фиг. 5.15 Енергетична зонна диаграма на трислойна структура - SnO_2 - Cu_2S - ZnS:Mn, Cu, Cl

E_f — ниво на Ферми

Известни са три метода за получаване на електролуминофори:

1. Промиване на стандартен луминофор от ZnS, непритежаващ електролуминесцентни свойства в медна сол. Медта остава по повърхността под формата на меден сулфид.
2. Покриване чрез вакуумно изпарение на фотолуминофор и катодолуминофор от ZnS с мед, злато или сребро при стайна температура.
3. Обогащане на ZnS в смес от Mn, Li, Co в атмосфера от H_2S , при температура $950 + 1150^\circ\text{C}$ до получаване на Li_xS по повърхността.

Затова условията на синтез, природата и количеството примеси е от голямо значение. За получаване на добри електролуминесцентни материали е необходимо добавяне на примеси в кристала, наречени активатори и коактиватори.

Активаторите представляват примеси, които формират излъчвателни рекомбинационни центрове в кристалната решетка. Това са така наречените центрове на светене и представляват свободни енергетични нива в забранената зона на основното вещество. За ZnS активатори могат да бъдат едновалентни примеси, например Ag^+ , Au^+ , Mn^+ , Cu^+ , и двувалентните Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} и Cd^{2+} . Едновалентните активатори въпреки различните си физически и химически свойства създават почти еднакви спектрални ивици на излъчване. Това може да се обясни със сходството на зарядите им.

За подобряване на електролуминесценцията към електролуминофора се прибавят и коактиватори. Тяхната роля при

изграждането на кристала е сложна. Основната им задача е да подобрят разтворимостта на активатора и да компенсират положителните заряди.

Видът на активатора и коактиватора, тяхното количество и съотношение определят секторите на излъчване на електролюминофора. Например легирането на ZnS с Cu създава синьо излъчване с максимум при $\lambda = (455 \div 460)$ nm и зелено излъчване с максимум при $\lambda = (510 \div 520)$ nm.

Внасянето на Mn в ZnS поражда жълтооранжево излъчване с максимум при $\lambda = (580 \div 590)$ nm.

При внедряване на двувалентни йони се наблюдават два ефекта: възниква възможност за излъчвателен преход на примесните енергетични нива на внедрените йони и настъпва изменение на разположението на електроните в енергетичните нива на основното вещество. Така например внесените примеси Cd^{2+} изместват някои Zn атоми от кристалната решетка на ZnS и водят до стеснение на забранената зона. Това от своя страна създава условия за преходи, излъчващи фотони с по-голяма дължина на вълната поради по-малкия енергиен преход. Примесите от Mn^{2+} водят до отместване на спектъра на излъчване към късовълновата му част. Двувалентните йони Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} образуват нива на поглъщане в ZnS, свързани с прехода на електрони на нивата на самите йони. Излъчвателните преходи са възможни само на нивата на примесните йони (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}), докато за Co^{2+} и Ni^{2+} се наблюдава гасене на електролуминесценцията в ZnS.

Най-широко приложение намират праховидните луминофори на основата на съединенията $A^{II}B^{VI}$. С тях се постига излъчване в широка област от видимия спектър от синьо до жълто излъчване. Типичен представител на групата е ZnS.

Съдържанието на Cu като активатор варира в границите от 0,05% до 0,02%. Изменението на концентрацията на Cu позволява промяна на спектъра на излъчване.

ZnS може да има кубична или хексагонална решетка в зависимост от температурата. При температура по-ниска от $(1000 - 1500)^{\circ}C$, в зависимост от състава на примесите, ZnS има кубична решетка, а над тази температура - хексагонална. Съответно и кристалите, синтезирани при температура под температура на прехода, запазват кубичната си структура, а тези, синтезирани при по-висока температура, придобиват хексагонална структура.

При смесването на кристалите с различна структура може да се получи оранжево излъчване, което при други условия е трудно

постижимо. Електролюминофорите с кубична структура се отличават с по-висока яркост на светене.

Особен интерес представлява легирането на ZnS с Cu. В електролюминофора медта се намира в състояние на свободна фаза Cu_2S , дисперсно разпределена в целия обем. Свободната фаза Cu_2S е необходима за електролюминофора под формата на рекомбинационни центрове на електролуминесценция, осигуряващи зелено светене. В тези центрове медта е едновалентен йон, разположен на мястото на двувалентния Zn в кристалната решетка.

Медта се явява активатор посредством способността си да образува в ZnS проводящи включения под формата на Cu_2S .

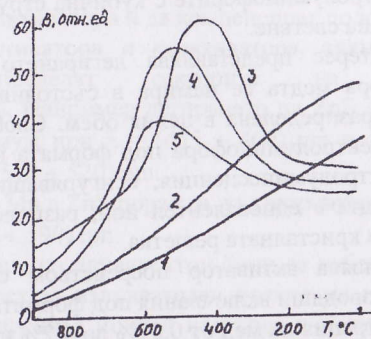
При концентрация на мед от 0,01% до 0,2% и различни коактиватори в процеса на нагряване медта се намира в състояние на едновалентни йони Cu^+ , разположени във възлите на кристалната решетка на ZnS. Това са центрове, осигуряващи зелено светене. Разтворимостта на Cu_2S в ZnS при $T = 900^{\circ}C$ е над 0,2%, следователно цялото количество мед е под формата на твърд разтвор Cu_2S , разположен равномерно между частиците ZnS.

При активация на ZnS с Mn при температура над $600^{\circ}C$ процесите са напълно аналогични.

При охлаждане на кристала електролюминофор започва разрушаване на твърдия разтвор на медта, което би изменило електролуминесцентните му свойства. При това разпадане се образуват по-сложни структури на Cu, които се оказват центрове на силно излъчване.

Неустойчивостта на Cu в ZnS води до студено стареене на електролюминофора при неговата експлоатация. Този факт се изразява в промяната на спектъра на излъчване - с течение на времето се появява червено излъчване с максимум при $\lambda = 670$ nm.

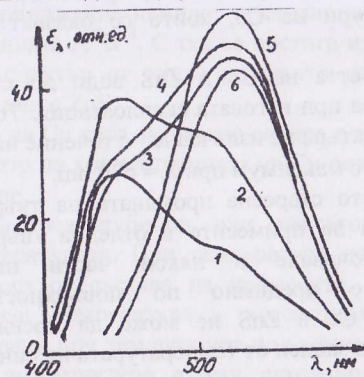
При студеното стареене промяната на твърдия разтвор не се състои в отделяне на примесите в отделна твърда фаза, а само в тяхното съсредоточаване в някои части на кристала. Това съсредоточаване е предимно по повърхността на кристала. Съдържанието на Cu в ZnS не може да превиши пределната си разтворимост, която зависи от температурата на синтез.



Фиг. 5.16 Зависимост на интензивността на светене от температурата на синтез

Фигура 5.16 представява зависимостта на интензивността на светене от температурата на синтез при различни концентрации на Cu.

В началния етап на охлаждане на кристала Cu_2S се натрупва в дефектите на кристалната решетка в целия му обем. Това води до нарастване на яркостта. След насищане на вътрешните дефекти започва натрупване на Cu_2S по повърхността на кристала, а това влошава яркостта на електролуминесценция. Това явление се наблюдава при високи концентрации на мед - над 0,12%.



Фиг. 5.17 Зависимост на спектъра на излъчване от Cu концентрация

Фигура 5.17 показва влиянието на концентрацията на Cu върху спектъра на излъчване.

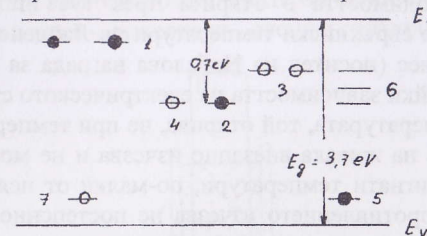
Яркостта на излъчване се влияе и от диелектричните слоеве в електролуминесцентната структура. Основното предназначение на диелектричните слоеве е изолацията на кристалите на електролюминофора, механичното им фиксиране в слоя и предпазването им от механични и атмосферни влияния.

Изискванията към диелектричните слоеве са особено строги по отношение на прозрачността им във видимата част на спектъра, добрата адхезия към средните слоеве, високото пробивно напрежение и др. Свойствата на диелектричния слой са от голямо значение за разпределението на напрежителния пад между слоевете при подаване на напрежение в електролуминесцентната структура.

Слоят ZnS има по-голямо съпротивление. Върху него пада голяма част от външното напрежение.

Необходимо е единият от електродите да е с добра прозрачност и добра адхезия към стъклената подложка. За целта се използват оксиди на различни метали. Изискванията са основно към техните физични и оптически параметри.

В електролуминесцентните структури най-широко приложение са намерили слоевете Sn_2O . Способността му да се ецва го правят удобен за слоеве с различна технология и изображения.



Фиг. 5.18 Зонна схема на електричните състояния на електроните в легиран ZnS

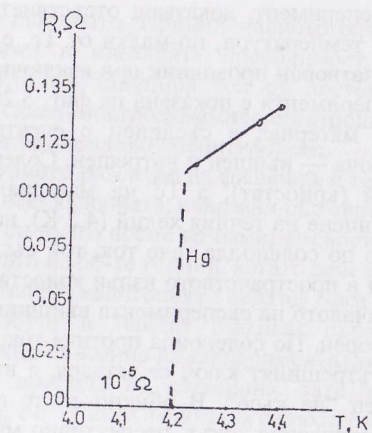
Въведеният в ZnS-ните кристали меден примес създава акцепторни нива, за разлика от коактиваторните примеси, които създават донорни нива в забранената зона на кристала. На фиг. 5.18 са изобразени дискретните енергетични нива в забранената зона. Тези нива се образуват в нарушени места на кристалната решетка на ZnS-ния кристал. В активните ZnS луминофори освен обикновените донорни нива (плитки - 1 и дълбоки - 2 на фиг. 5.18) и уловки на електрони (плитки - 3 и дълбоки - 4 на фиг. 5.18) се създава голям брой допълнителни локални нива, отговарящи на центрите на

луминесценция. Тези нива могат да бъдат както единични, така и система от основни (5) и възбудени състояния (6) на луминесцентния център. В забранената зона се намират акцепторните нива (7), създадени от медния окис. Специално за Mn примес в ZnS трябва да се отбележи, че неговото основно ниво е разположено във валентната зона, а възбуденото - в забранената зона, т.е. достатъчно отдалечено от проводящата зона, което обуславя и особеностите в поведението на електролюминофорите, легирани с Mn.

5.6 СВРЪХПРОВОДНИЦИ И СВРЪХПРОВОДЯЩИ СЛОЕВЕ

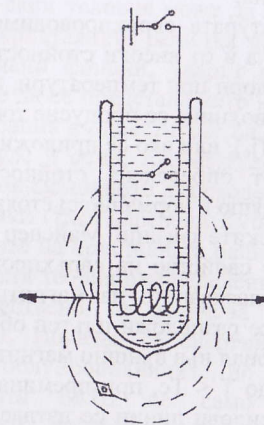
Свръхпроводимостта е такова състояние на веществото, при което електрическият ток преминава през него без загуби, т.е. електрическо съпротивление отсъства. Може да се твърди, че най-съвременните апаратури с чувствителност $10^{-24} \Omega \cdot \text{cm}$ не регистрират наличие на електрическо съпротивление в свръхпроводящо състояние. За сравнение трябва да се посочи, че специфичното съпротивление на един от най-добрите проводници свръхчистата мед при температура 4,2 K е от порядъка на $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$.

Свръхпроводимостта е открита през 1911 г. в Холандия, в лабораторията по свръхниски температури на Лайденския университет от Камерлинг-Онес (носител на Нобелова награда за втечняването на хелий). Изследвайки зависимостта на електрическото съпротивление на металите от температурата, той открива, че при температура около 4 K съпротивлението на живака внезапно изчезва и не може да се измери при всички достигнати температури, по-малки от нея. Важно е да се отбележи, че съпротивлението изчезва не постепенно с намаляването на температурата (типично за металите), а рязко, скокообразно. На фиг. 5.19 е приведена зависимостта на електрическото съпротивление от температурата, измерена от Камерлинг-Онес. Вижда се, че ширината на прехода от нормално в свръхпроводящо състояние е само 0,02 K. Температурата, при която образецът преминава в свръхпроводящо състояние, се нарича критична температура и се означава с T_c .



Фиг. 5.19 Зависимост на електрическото съпротивление от температурата

Почти веднага се установява, че свръхпроводимост притежават и редица други метали: олово, калай, индий, алуминий, ниобий и др. Почксно тя е открита и в много сплави и интерметални съединения, а през 1986 г. – и в един нов клас материали – оксид и свръхпроводници.



Фиг. 5.20 Схема на експеримента, доказващ отсъствието на електрическо съпротивление при температури, по-ниски от T_c

Интересен експеримент, доказващ отсъствието на електрическо съпротивление при температури, по-малки от T_c , е циркулирането на незатихващ ток по затворен проводник при изключване на захранването. Схемата на експеримента е показана на фиг. 5.20. Малък соленоид от свръхпроводящ материал е съединен с електрическа батерия с помощта на два ключа — външен и вътрешен. Соленоидът е потопен в съд с течен хелий (криостат), а T_c на материала е по-голяма от температурата на кипене на течния хелий (4,2 K), например T_c на оловото е 7,2K. Когато по соленоида тече ток, той създава магнитно поле, което съществува и в пространството извън криостата и което може да се регистрира. В началото на експеримента външният ключ е затворен, а вътрешният - отворен. По соленоида протича ток, захранван от батерията. След това вътрешният ключ се затваря, а външният се отваря. Соленоидът е даден “на късо”. В обикновените проводници поради наличието на съпротивление токът, респективно магнитното поле, изчезва практически мигновено. При соленоид от олово или друг свръхпроводник с $T_c > 4,2$ K магнитното поле продължава да съществува неограничено дълго, следователно електрическият ток се движи по свръхпроводниците без загуби. Експериментът е провеждан както от Камерлинг-Онес, така и от други лаборатории, като в някои случаи регистрацията на магнитното поле е продължавала повече от година без забележими изменения.

Освен от температурата свръхпроводимостта се разрушава от високи плътности на тока и от високи стойности на външно магнитно поле. Това означава, че дори при температури, по-ниски от критичната температура, ако по проводника се пропусне ток с плътност, по-голяма от определена стойност (j_c), или ако се приложи външно магнитно поле със сила, по-голяма от определена стойност (H_c), образецът ще премине от свръхпроводящо в нормално състояние.

През 1933 г. немските физици Майснер и Оксенфелд откриват ново, принципно важно свойство на свръхпроводниците — идеалния диамагнетизъм или изтласкването на магнитното поле от обема на свръхпроводника. Ако се разположи плътен образец (например кълбо) от свръхпроводящ материал във външно магнитно поле $H < H_c$ и се понижава температурата до $T < T_c$, при преминаване в свръхпроводящо състояние магнитните силови линии се изтласкват от вътрешността и се съгъстяват около повърхността на образца. Изследванията показват, че магнитното поле прониква само на малка дълбочина (така наречената Лондонова дълбочина на проникване - $\lambda_L = 1 \mu\text{m}$) и индуцира свръхпроводящ повърхностен ток, който създава магнитно поле, про-

тивоположно на външното. Принципиалното различие от нормалните метали не е само в идеалната проводимост, а и в това, че в свръхпроводниците се индуцира ток от постоянно магнитно поле, докато в класическата електродинамика електродвижеща сила може да се породи само от променливо магнитно поле.

Въпреки бурното развитие на физиката и техниката през първата половина на XX век явленията, свързани със свръхпроводимостта, поради сложността си дълго време не намират своето теоретично обяснение. Едва в началото на 50-те години, когато вече е разработен и усвоен в достатъчна степен квантовият подход към редица явления в микросвета, Гинзбург и Ландау създават първата теория, даваща обхвато теоретично описание на експерименталните факти. Построена върху вълновата природа на електрона, тази теория обаче остава феноменологична, т.е. описва феномена свръхпроводимост, без да даде обяснение защо възниква той. Последният проблем намира решение в микроскопичната теория на американските физици Бардийн, Купер и Шрийфер. Тя получава признание като едно от най-добрите постижения на теоретичната физика и авторите ѝ са удостоени с Нобелова награда.

Според теорията Бардийн - Купер - Шрийфер, наричана за краткост теория БКШ, разсейването на електроните от кристалната решетка на метала при определени условия може да придобие съгласуван вид. Ако колебанията от кристалната решетка се разглеждат като кванти звукови вълни, наречени фонони, ударът на електрона, възбуждащ звуковата вълна, може да се представи като изпускане на фонон. В същото време тези колебания въздействуват на друг електрон, ако той е с противоположен импулс и спин, т.е. друг електрон поглъща фонона. По този начин електрон-фононното взаимодействие води до свързване на електроните в двойки (така наречени Куперови двойки), които “не чувствуват” колебанията на кристалната решетка и се движат без загуби. В рамките на зонната теория разпределението на Куперовите двойки по енергии съществено се отличава от разпределението на единичните електрони. Появява се енергийна междина, аналог на забранената зона при полупроводниците, но хиляди пъти по-тясна. С помощта на теорията БКШ не само са обяснени всички експериментални факти, но тя става могъщ инструмент за нови разработки.

Поредното голямо откритие, удостоено с Нобелова награда и превърнало свръхпроводимостта от екзотичен физичен феномен в основа на редица уникални електронни прибори и устройства, са

ефектите на Джозефсон в "слабосвързаните свръхпроводници". Те са предсказани теоретично през 1962 г. от англичанина Брайан Джозефсон и скоро след това са доказани експериментално. Основен елемент на повечето свръхпроводникови електронни устройства днес е Джозефсоновият преход - два участъка от свръхпроводящ материал, съединени със "слаба връзка" - участък със значително по-малка плътност на критичния ток или въобще от несвърхпроводящ материал, през който могат да тунелират свръхпроводящите носители на заряда. Интерференцията на вълновите функции на Куперовите двойки води до протичането на постоянен ток без спад на напрежението дори върху резистивния участък или до свръхвисокочестотна генерация при протичане на постоянен ток, по-голям от критичния за "слабия" участък. Многобройни са приложенията на свръхпроводимостта и по-специално на "слабата" свръхпроводимост. Точното съотношение между честотата на генерация и пада на напрежението върху Джозефсоновия контакт днес се използва като стандарт на единицата за електрическо напрежение - волта. Чувствителността на електрическите характеристики на контакта спрямо външно магнитно поле е в основата на разработените свръхпроводящи квантови интерферометри. С тяхна помощ се регистрират изменения на магнитното поле от порядъка на 10^{-15} Т. За сравнение може да се посочи, че магнитното поле на Земята е приблизително 10^{-5} Т. Използването на такива чувствителни прибори предоставя нови възможности в редица области на науката - геофизиката, геологията, биофизиката, медицината. СКВИД^{ове} (Superconducting Quantum Interference Device) могат да се включват и като волтметри - регистрират се стойности на напрежението от порядъка на 10^{-15} V.

В електрониката Джозефсоновите преходи се използват най-често като елементи от СВЧ устройства за приемане и преобразуване на електромагнитно излъчване. Успешно се разработват логически елементи и клетки памет, а дори и цели микропроцесорни чипове на основата на Джозефсонови контакти. Естествено е да се очаква, че свръхпроводящите компютри ще заемат първо място по бърздействие и ниска консумирана мощност.

Свръхпроводници от втори род. ВТСП (високотемпературни свръхпроводници)

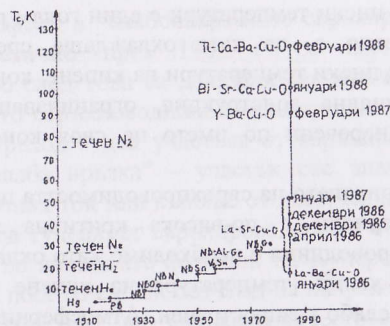
Елементите на свръхпроводниковата електроника могат да работят, ако са охладени до температури, по-ниски от критичната температура на използвания свръхпроводящ материал. Създаването и

поддържането на ниски температури е един голям раздел от науката и техниката. Известно е, че като охлаждаща среда се използват втечнени газове с ниски температури на кипене, които се съхраняват в съдове със специална конструкция, ограничаваща топлообмена с околната среда, наречени по името на своя конструктор Дюарови съдове.

Още от откриването на свръхпроводимостта през 1911 г. започва търсене на материали с по-висока критична температура. При металните свръхпроводници е необходимо като охлаждаща среда да се използва течен хелий (температура на кипене 4,2 К). Хелият е елемент, който е слабо разпространен. Атмосферният въздух съдържа едва 10^{-4} % хелий, поради което се добива от земния газ, където концентрацията му е 1 - 4%. Това оскъпява твърде много използването му като охлаждаща среда, но в тази област на температурите той е незаменим.

За съжаление, дълго време нито практиката, нито теорията могат да дадат никакви предсказания за това, в какви материали трябва да се търси свръхпроводимост с по-високи критични температури. По пътя на подбора се стига до 23,4 К в съединението Nb_3Ge . Затова откриването на високотемпературна свръхпроводимост в един нов клас материали, а именно сложните метални оксиди, отваря нова страница във физиката и очертава широки перспективи пред твърдетелната електроника. То позволява като охлаждаща среда да се използва течен азот (температура на кипене 77,2 К). Течният азот е един от най-евтините и най-често използваните и в други области на науката и техниката хладилен агент. В атмосферния въздух съдържанието на азот е над 70%. Един литър течен азот е 15 - 100 пъти по-евтин от литър течен хелий.

Откриването на високотемпературната свръхпроводимост става в изследователската лаборатория на фирмата ИВМ в Рюшликон, Швейцария. През есента на 1986 г. Беднорц и Мюлер публикуват първото съобщение за открити свръхпроводникови свойства в системата Ba-La-Cu-O. Тяхната работа предизвиква рядко срещана изследователска активност в много лаборатории по целия свят и за кратко време критичната температура е "вдигната" от 20 на 120 К в различни съединения от класа на сложните метални оксиди. Кривата на фиг. 5.21 илюстрира еволюцията на достижимите критични температури във времето. Трябва да се отбележи, че редица съединения от този клас са били синтезирани и по-рано, но едва систематичните изследвания на Беднорц и Мюлер довеждат до откриването на високотемпературната свръхпроводимост (ВТСП), за което те са удостоени с Нобелова награда.



Фиг. 5.21 Еволюция на достигнатите критични температури (T_c) по години

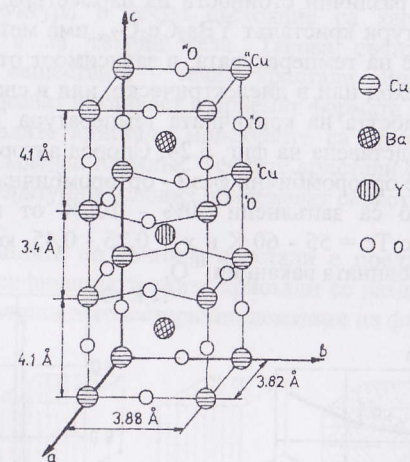
В течение на една, две години след откриването на Беднорц и Мюлер са синтезирани три нови материала с температура на прехода в свръхпроводящо състояние над 77 К:

- $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с T_c 90 - 95 К,
- $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ с T_c 105 - 1.10 К,
- $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10+x}$ с T_c 120 - 125 К.

Всички те са със сложна кристална структура от типа на многослойните перовскити и свойствата им са силно зависими от кислородното съдържание. Въпреки най-ниските си T_c , системата Y-Ba-Cu-O се налага като най-често използвана поради токсичността на Tl в системата Tl-Ca-Ba-Cu-O и поради трудностите по изолирането на фазата (2223) в системата Bi-Sr-Ca-Cu-O.

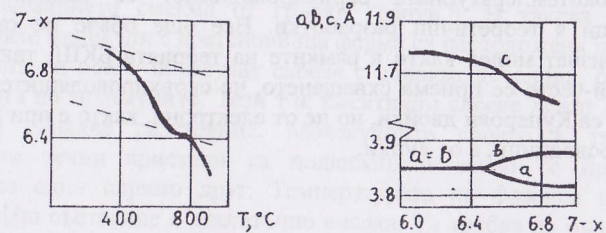
Свойствата на високотемпературните свръхпроводникови ВТСП-материали, могат да бъдат разгледани, като за пример се вземе монокристалът $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, който е достатъчно добре изучен и представлява интерес с приложенията си. На фиг. 5.22 е показан строежът на кристалната решетка на този материал. Приема се, че в кристала $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, връзките са чисто йонни и от типа на връзките в кристала NaCl. Елементарната клетка може да се разглежда като съставена от четири равнини Cu-O, между които се разполагат две равнини Ba-O и един атом Y. Важна роля в строежа на кристалната решетка има йонът ^{III}O . Той определя съществуването на две фази с различни свойства. При $x = 1$, т.е. в състава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, йонът ^{III}O отсъства и равнините $^{I}Cu-O$ се превръщат в равнини от медни атоми. Това е тетрагонална фаза ($a=b <> c$), която не проявява свръхпроводящи свойства. При $x = 0$, т.е. в състава $YBa_2Cu_2O_{7-x}$, всички

ваканции ^{III}O са запълнени и в равнините $^{I}Cu-O$ се образуват Cu-O вериги по оста b . Това е орторомбична фаза ($a <> b <> c$), която е свръхпроводяща.



Фиг. 5.22 Кристална решетка на $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Характерно за това съединение е, че орторомбичната фаза може да съществува с определен дефицит на кислорода, т.е. $x <> 0$. Нестехиометричността зависи от условията на синтеза и дори може да се регулира, например чрез нагряване в кислородна атмосфера и рязко охлаждане. На фиг. 5.23, а е показано съдържанието на кислород $7-x$ като функция на температурата на нагряване, а на фиг. 5.23, б - зависимостта на размерите на елементарната клетка от количеството кислород, илюстрираща прехода орторомбична - тетрагонална фаза.

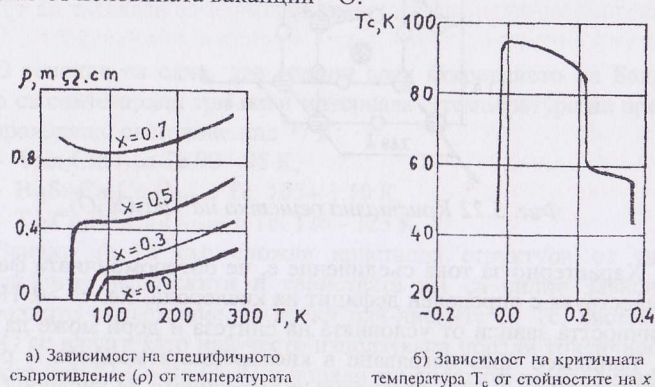


а) Съдържанието на кислород $7-x$, като функция от температурата на нагряване

б) Зависимост на размерите на елементарната клетка от количеството кислород

Фиг. 5.23

Съдържанието на кислород в разглеждания кристал съществено влияе на електрофизичните му свойства. На фиг. 5.23 са показани зависимости на специфичното електрическо съпротивление ρ от температурата T при различни стойности на параметъра x . При достатъчно високи температури кристалът $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ има метална проводимост. При понижаване на температурата, в зависимост от стойностите на x , се извършва преход или в диелектрическо, или в свръхпроводящо състояние. Зависимостта на критичната температура T_c от кислородния дефицит x е представена на фиг. 5.24. Според авторите може да се говори дори за две орторомбични фази - орторомбична^I с $T_c = 90 - 95$ K и $x = 0,25$, когато са запълнени 50% - 100% от ваканциите ^{III}O , и орторомбична^{II} с $T_c = 55 - 60$ K и $x = 0,25 - 0,45$, когато са запълнени по-малко от половината ваканции ^{III}O .



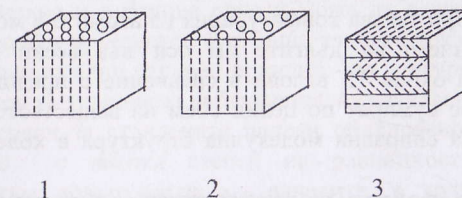
Фиг. 5.24

Скоро след натрупването на достатъчно експериментални данни за високотемпературната свръхпроводимост се появяват редица описващи я теоретични разработки. Все още обаче не съществува общопризнат модел както в рамките на теорията БКШ, така и извън нея. Най-често се приема схващането, че свръхпроводящите носители на тока са Куперови двойки, но не от електрони, както е при металните свръхпроводници, а от дупки.

5.7. ТЕЧНИ КРИСТАЛИ

В края на 19 век са открити вещества, чиито свойства на вътрешната структура в течно състояние са характерни както за течности, така и за твърди тела. Такова състояние е наречено мезоморфно, а веществата - течни кристали. Веществата в течно състояние притежават летливост и приемат формата на съда, в който се намират. В твърдите кристали молекулите са строго ориентирани и притежават т.н. далечен порядък. Течните кристали са вещества, които при дадени температурни условия притежават свойствата и на течности и на твърди тела.

Класификацията на течните кристали е предложена от Леман. Според тази класификация течните кристали се разделят на три типа : смектични, нематични и холестерични показани на фиг. 5.7.1.



Фиг. 5.7.1.

Видове течни кристали: 1-нематичен; 2-смектичен; 3-холестеричен

Те се различават по своите физични и преди всичко оптични свойства. Разликите се определят от структурата им. Смектичното мезоморфно състояние за първи път е наблюдавано в сапуните (от тук и наименованието смегма от гръцки "сапун"). В такива кристали изтеглените молекули с вретеновидна форма са разположени паралелно на дългите си оси и образуват слоеве с еднаква дебелина, близка до дължината на молекулите. Тези т.н. смектични слоеве лежат един над друг на еднаква разстояние. Молекулните слоеве в типичните смектични течни кристали са подвижни и лесно се преместват паралелно един спрямо друг. Температурата на фазовия преход в мезоморфно състояние е достатъчно висока. Тя трябва да бъде такава, че да се наруши връзката между редовете, а молекулите разположени на близко разстояние да останат свързани. Ако връзката между молекулите в отделния слой е частично нарушена, то веществото в

пределите на слоя се държи като двумерна течност. При понижаване на температурата подредането в слоя се увеличава. В някои течни кристали под микроскоп се наблюдава микроструктура във вид на нишки. Такива вещества се отнасят към групата на нематичните течни кристали. Осите на молекулите в тези кристали са паралелни, обаче те не образуват отделни слоеве. Дългите оси на молекулите са паралелни на определено направление, а центровете им са хаотично разположени. Третата група течни кристали, различаващи се със своите физични и преди всичко оптични свойства, са холестеричните.

В тях молекулите са разположени в слоеве (както смектичните), обаче дългите оси на молекулите са паралелни на слоевите плоскости, а разположението им в пределите на слоя напomnia нематичен кристал. Слоевете в холестеричните течни кристали са тънки, мономолекулярни. Всяка молекула има плоска конфигурация, а органичната метилова група CH_3 е разположена над или във плоскостта. При такава конфигурация на атомите в молекулите следва, че направлението на дългите им оси във всеки следващ слой е отклонено на около 15 ъглови в сравнение с предишния слой. Тези отклонения се сумират по целия обем на веществото и това води до образуване на спирална молекулярна структура в холестеричния течен кристал.

Общото свойство на всички типове течни кристали е двойното пречупване на светлината. Друго свойство е въртенето на плоскостта на поляризация.

Най-големият клас вещества, съществуващи в течнокристално състояние, са ароматните съединения, съдържащи бензолни ядра, рядко се срещат алифатични течнокристални вещества.

Наличието в течните кристали на далечен порядък в ориентацията на молекулите предизвиква анизотропия в електрическите и магнитните свойства, присъщи на твърдите кристали. Тук обаче за разлика от твърдите тела силите на междумолекулно взаимодействие са значително по-слаби. Енергията на деформация на твърдите кристали е малка, затова тяхната молекулярна структура лесно може да се промени под действието на електрично и магнитно поле с неголяма мощност. За промяна на структурата са достатъчни също така температурни колебания или механични въздействия върху течните кристали. Структурните промени предизвикват изменение на оптичните свойства. Вторичните ефекти от промяна в ориентацията на молекулите са изменение в степента на пропускане и отразяване на светлината и двойното пречупване на светлината.

Най голямо приложение намират нематичните течни кристали. При прилагане на електрично поле възникналите в тях електрооптични ефекти се използват в дисплейната техника. Освен традиционното приложение като цифрови, буквени и матрични дисплеи в електронните прибори течнокристалните дисплеи намират приложение и в други области:

- автомобилната промишленост. Създадени са индикатори, които работят при температури -40°C и цялото арматурно табло на автомобила може да бъде заменено;
- аналогови дисплеи – произвеждат се телевизори с плоски екрани;
- оптични памети;
- преносими портативни компютри.

Изследванията, проведени с помощта на експериментални течнокристални клетки, показват, че начинът на изготвянето им е от съществено значение и в редица случаи може да окаже отрицателно влияние върху крайния резултат. Ето защо тяхната технология трябва да бъде подчинена на един основен принцип - да осигурява оптимални и стабилни с времето условия за наблюдение на изучаваното явление.

Като материал за стъклените панели обикновено се използват алкално стъкло с висока степен на равнинност и гладкост. Изискванията към повърхността на панелите, с която контактува течният кристал, са да бъде без механични увреждания и да е химически чиста. Такава трябва да бъде тя и преди нанасянето на проводящите и ориентиращите слоеве. Има методика за почистването на стъклените панели от органични и механични замърсявания, соли и др.

При провеждане на редица експерименти, свързани с изучаването на някои ефекти в течните кристали и тяхното практическо приложение в индикаторната техника, е необходимо напречно на течнокристалния слой да се приложи електрично поле. За тази цел върху вътрешната повърхност на стъклени панели, образувачи експерименталната клетка, се нанася проводящо покритие. Така клетката представлява плосък кондензатор, чиито електроди са прозрачните проводящи слоеве върху двете панели, а диелектриктът е течният кристал.

Прозрачният проводящ слой трябва да отговаря на следните изисквания: да има добра адхезия към повърхността на стъклените панели, да е с висока прозрачност и проводимост, да е механически

здрав и физически устойчив. Такива свойства притежават слоевете от $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$.

Друг важен елемент на клетката е ориентиращият слой. Неговото предназначение е при директен контакт с течния кристал в отсъствие на външно (електрично или магнитно) поле да задава определена електродна ориентация на течнокристалните молекули. Методите за нанасяне на ориентиращи слоеве най-общо се делят на две категории: вакуумни и невакуумни. Вакуумните методи са подходящи и ефективни при нанасянето на ориентиращи слоеве върху малки площи, каквито са тези на стъклените панели на клетките, а невакуумните - върху по-големи площи (панелите на широкоформатните течнокристални дисплеи). Като ориентиращ слой е използван наклонено изпарен SiO. Нанасянето му върху повърхността на стъклените панели е осъществено посредством вакуумните методи - наклонено и двойно изпарение. За оптимизиране на процеса на двойното изпарение е разработен ротационен модул, посредством който едновременно и без прекъсване може да се осъществи първото и второто изпарение на SiO. Нанасянето с помощта на модула ориентиращи слоеве от SiO се характеризират с висока степен на еднородност по цялата си площ.

Определен тип ориентация на течнокристалните молекули е постигната и чрез използването на повърхностно активни вещества (ПАВ), Lecithin и НТАВ (hexadecyltrimethylammonium bromide). Тяхното отлагане в тънък слой върху повърхността на стъклените панели е осъществено чрез следните невакуумни методи:

- запълването на клетките става с течен кристал, в който е разтворен в малки количества (около 0,1 тегл. %) Lecithin или НТАВ. В процеса на запълване върху повърхността на стъклените панели се слага слой от ПАВ, който е физически адсорбиран и е в динамично равновесие с течния кристал.

- стъклените панели се потапят в спиртен разтвор на Lecithin или НТАВ, след което този разтвор се нанася върху тяхната повърхност посредством центрифуга.

При монтажа на клетките между стъклените панели се поставят разделители (обикновено от тефлон) или микросфери. Панелите се залепват един към друг с лепило. Разделителите и лепилото трябва да са химически инертни спрямо течния кристал, да не отделят при температурната обработка вещества, които да влошават ориентацията на молекулите му, неговото време на живот, проводимост и др. Освен това лепилото трябва да осигурява и херметичност на клетките за

дълъг период от време. Разстоянието между стъклените панели в експерименталните клетки се определя от спектралните им криви на пропускане с помощта на формулата

$$d = (n/2) \cdot [(\lambda_1 \lambda_2) / (\lambda_1 - \lambda_2)]$$

където p е броят на максимумите между две стойности на дължината на светлинната вълна λ_1 и λ_2 .

Изучаването на ориентиращото действие на тънките слоеве SiO, нанесени по метода на наклоненото изпарение върху нематичните течни кристали MBBA, TN1132 и E5, показва, че видът на задаваната от тези слоеве ориентация зависи от ъгъла на изпарението им α е в интервала:

$-0^\circ \leq \alpha \leq 60^\circ$ задаваната от слоеве SiO ориентация е хомогенна без предпочитано направление;

$-60^\circ \leq \alpha \leq 70^\circ$ слоевете SiO ориентират течнокристалните молекули хомогенно с предпочитано направление на ориентация перпендикулярно на равнината на изпарение;

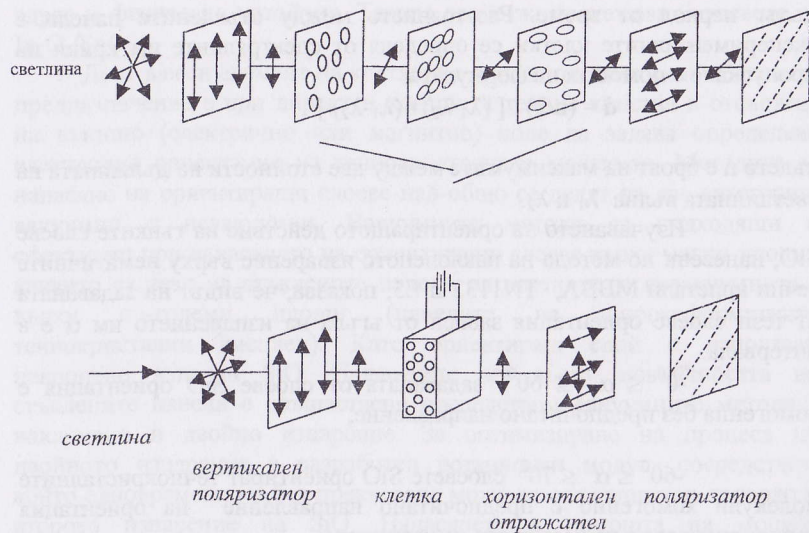
$-70^\circ \leq \alpha \leq 75^\circ$ слоевете SiO не задават дефинирана ориентация;

$-75^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ слоевете SiO ориентират течнокристалните молекули наклонено-хомогенно с предпочитано направление лежащо в равнината на изпарение и ъгъл на наклон в интервала $30^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$.

Проведените изследвания на влиянието на разтворените в течния кристал примеси върху ориентацията на течнокристалните молекули, задавана от топографията на твърдокристалната повърхност, показват, че наличието на полярни примеси води до обръщане на предпочитаното направление на ориентация приблизително на 90° , а в случая на лецитин и до намаляване на енергията на сцепление.

Механизъм на действие на течнокристалния дисплей

ТКД с полеви ефект се състои от течнокристална клетка с полеви ефект с тънки електродни сегменти върху вътрешните повърхности, поставена между два поляризатора, кръстосани на 90° , и отражател за работа по отражателен метод, както е показано на фиг. 5.7.2.



Фиг. 5.7.2.

Принцип на действие на невъзбуден и възбуден течнокристален индикатор

Вътрешните стени на течнокристалната клетка са специално обработени, за да се получи еднородно подреждане на течнокристалните молекули. Ако предната и задната панела са монтирани една спрямо друга под ъгъл 90° (което определя подреждането на кристалните молекули), се извършва ротация на 90° или усукване на молекулните оси. Поляризираната светлина, влизаща в клетката, ще последва ротацията на кристалното подреждане на молекулите. След като е завъртяна на 90° от клетката, поляризираната светлина минава лесно през втория поляризатор, връща се през клетката, отново се завърта на 90° и минава през първия поляризатор към наблюдателя.

5.8.ОРГАНИЧНИ ПОЛИМЕРИ

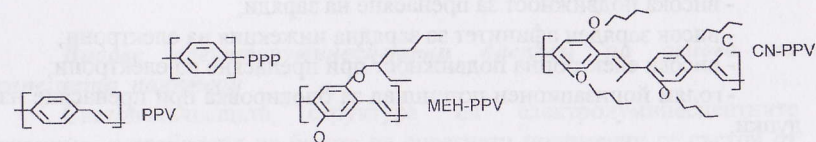
Електролуминесценцията (ЕЛ) е светлинна емисия, генерирана от рекомбинация на електрони и дупки под действие на електрическо поле, инжектирани в луминесцентен полупроводник. Традиционните ЕЛ устройства са изработени от неорганични широкозонни полупроводници, като GaAs, ZnS, InGaAs. Напоследък ЕЛ устройства, изработени на основата на спрегнати полимери, все повече намират приложение поради лесното производство (синтез) на полимера, използване в широки области, неограничен избор на цветове и механична гъвкавост.

От светоизлъчващите спрегнати полимери (LEP) уникална е групата на ароматни органични съединения. Органичните полимерни материали са с нисък електронен афинитет и по тази причина повечето от тях са с p-тип проводимост. ЕЛ дисплеи работят при DC под 5V, имат висок светлинен добив – над 20 lm/W , и срок на служене около 10000 h при яркост на излъчване 200 cd/m^2 .

Светлината в тези полимери се създава от възбудените молекулни състояния. Цветната емисия зависи от енергийната разлика между тези възбудени състояния и нормалното молекулно ниво.

Основни полимерни материали

Многообразието на органични материали се състои от напълно π -спрегнати полимери, полимери с хромофори със скелетни или повърхностни вериги. Спрегнатите полимери, като нов клас материали, притежават електрични и оптични свойства на ГП и структура на традиционните полимери. Най-често използваните полимери с твърди молекули от временно свързани делокализирани π електрони са показани на фиг.5.8.1



Фиг. 5.8.1.

Химични структури на някои най-често използвани полимери

Някои от тях са неразтворими в традиционни органични разтворители. Разтворените в специални разтворители полимери могат да бъдат нанесени като тънки органични слоеве. Тези полимери могат да бъдат окислени чрез химичен или електрохимичен процес. Синя емисия е реализирана с използване на полипарафенилен (PPP) и полифениленвенилен (PPV). През 1990 е постигната зелено - жълта емисия в структура с еднослой излъчващ слой от PPV. През 1991 г. намира приложение разтворим производен на PPV полимер от тип МЕН-PPV (поли-(2-метокси-5-(2-етилхексилосид) - 1,4- фениленвениен)), показан на фиг.5.8.1, който има π - π р-п преход и е с ширина на забранената зона 2,2 eV.

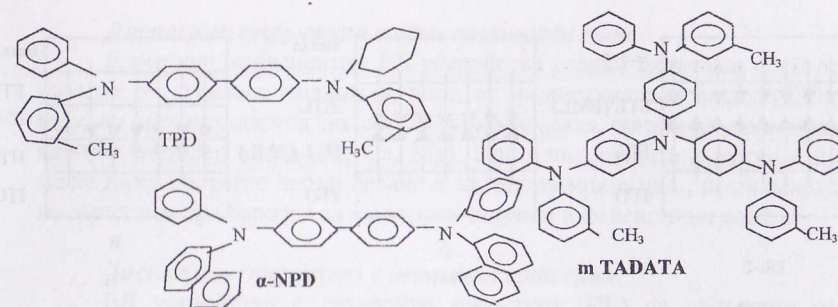
Материали използвани за p-тип слоеве

Ароматен диамин – N,N' - ди (3- метилфенил)-1,1'-бифенил-4,4' - диамин (TPD), показан на фиг.2, се използва като типичен материал за HTL в структури с хетеропреходен излъчващ слой, защото показва отлична инжекция на дупки и добра бариера за електроните на границата между HTL и електронно транспортния n-тип (ETL) слой. Устойчивостта на вакуумно нанесени TPD слоеве не е много висока, но се подобрява с вмъкване на друг HTL между ITO електрода и TPD слоя, а именно на звездоструктурен полиамин (mTADATA), показан на фиг.5.8.2. Други ароматни полиамини с подобрена устойчивост са показани също на фиг.5.8.2.

Материали използвани за ETL и емисионни слоеве

Много материали за ETL се използват и за излъчващ слой (EML). Един от най-подходящите материали за ETL / EML е алуминиев три (8 -кинолинолат (Alq)). Основни изисквания към материалите за ETL слоеве са:

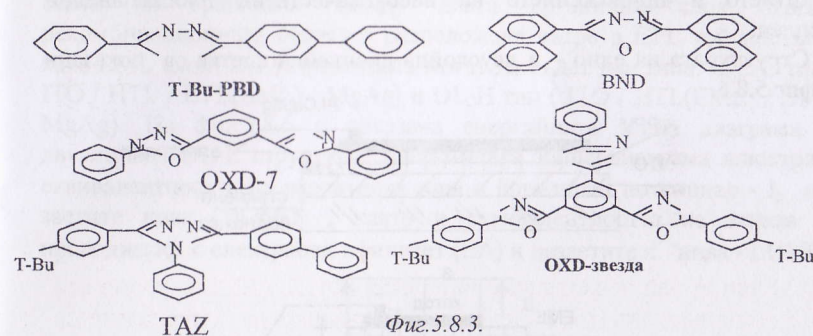
- висока подвижност за пренасяне на заряди;
- висок заряден афинитет за зарядна инжекция на електрони;
- висока електронна подвижност при пренасяне на електрони;
- голям йонизационен потенциал за блокировка при пренасяне на дупки.



Фиг.5.8.2

Химични структури на материали за HTL слоеве

Един от най-добрите материали за ETL е оксидиазол с двумерна структура на t-Bu - PBD, наречен OHD-7, показан на фиг.5.8.3. Съществуват деривати на OHD-7 от звездообразен вид, показани също на фиг.5.8.3.

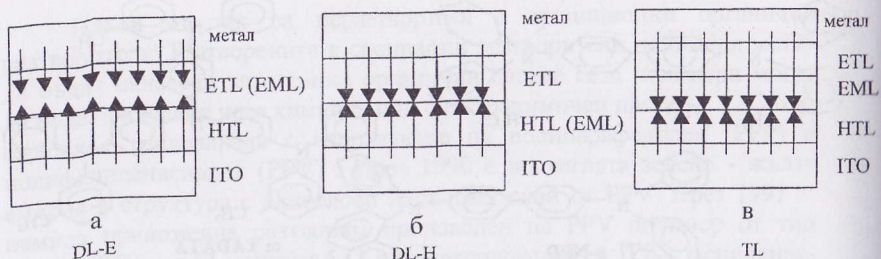


Фиг.5.8.3.

Химични структури на оксидиазоли и триазол, използвани за ETL слоеве

Видове електролуминесцентни дисплеи на основа на спрегнати полимери

Светоизлъчващата структура на електролуминесцентните дисплеи, разработени на базата на спрегнати полимери, се състои от един, два или три слоя с дебелина не повече от 0,1 μ m, разположени между два електрода. Схемите на зарядна рекомбинация и излъчване при три типични многослойни дисплейни структури са показани на фиг.5.8.4. Многослойните структури от вакуумно сублимиращо нанесени тънки слоеве проявяват най-добри свойства.

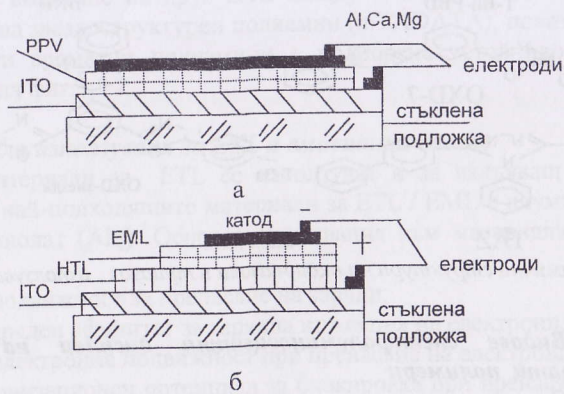


Фиг. 5.8.4

Схема на зарядна рекомбинация и излъчване при многослойни дисплейни структури: а) двуслойна структура с електропренасящ излъчващ слой; б) двуслойна структура с дупкопренасящ излъчващ слой; в) трислойна структура.

През изминалите десет години изследването е ориентирано в развитието и приложението на висококачествени плоскочелни дисплеи.

Структурата на едно – и двуслойна дисплейна клетка са показани на фиг.5.8.5.



Фиг. 5.8.5.

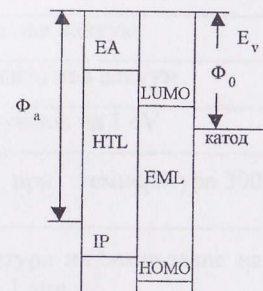
Общ вид на най-често използваните дисплейни структури на основа на спрегнати полимери : а) еднослойна структура; б) двуслойна хетеропреходна излъчваща структура

Дисплейни структури с един полимерен слой

Електролуминесцентни ЕЛ устройства с един излъчващ слой се състоят от стъклена подложка, анод от индиево-калаен оксид (ITO), нанесен чрез стандартна високо вакуумна техника, органичен излъчващ слой и метален катод (Al, Ca, Mg). При еднослойната структура не може да се постигне добър баланс в зарядната инжекция, пренасянето на заряд и добра бариера за електрони и дупки в емисионния слой.

Дисплейни структури с два полимерни слоя

ЕЛ устройства с двуслойна структура (DL) са съставени от прозрачен ITO анод, p-тип слой (HTL), електропренасящ n-тип слой (ETL) и метален катод от MgAg сплав. При двуслойните структури HTL или ETL слоевете се държат и като емисионни слоеве (EML). HTL помага с инжекцията на дупки от ITO и пренася инжектираните дупки до границата на двата органични слоя. ETL помага с инжекцията на електрони от металния катод и пренася инжектираните електрони. Рекомбинацията на електрони и дупки става на границата между двата органични слоя. Когато рекомбинационната област е разположена вътре в ETL той постъпва като EML слой. DL устройства могат да бъдат два типа: DL-E тип (ITO / HTL / ETL(EML) / MgAg) и DL-H тип (ITO / HTL(EML) / ETL / MgAg). На фиг.5.8.6 е показана енергийната зонна диаграма за двуслойна DL-E структура. Енергийната зонна диаграма илюстрира еквивалентността на валентната зона с йонизиран потенциал - I_p и π заетите нива (HOMO), както и еквивалентността на зоната на проводимост с електронен афинитет (EA) и незаетите π^* нива - LUMO.



Фиг. 5.8.6.

Енергийна зонна диаграма за двуслойна DL-E структура.

ПРИЛОЖЕНИЕ № 1

СЪОТНОШЕНИЯ МЕЖДУ НЯКОИ ФИЗИЧНИ ЕДИНИЦИ

Множители за образуване на кратни единици

| | |
|-----------------|-------------------------------------|
| 1 Ампер | = 1 kl/s |
| 1 Ангстрьом | = 10^{-10} m = 10^{-4} μ m. |
| 1 Атмосфера | = 760 mm Hg = 101325 Pa |
| 1 Електрон-волт | = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J |
| 1 Калория | = 4,1868 J |
| 1 Ват | = 1 J/Sec. |
| Гига | = $\times 10^9$ |
| Кило | = $\times 10^3$ |
| Мега | = $\times 10^6$ |
| Микро | = $\times 10^{-6}$ |
| Нано | = $\times 10^9$ |
| Пико | = $\times 10^{-12}$ |

ПРИЛОЖЕНИЕ № 2 НЯКОИ ФИЗИЧНИ КОНСТАНТИ

| Наименование | Символ | Числено значение |
|---|--------------|---|
| Скорост на светлината във вакуум | c | $2,998 \cdot 10^8$ m/s |
| Заряд на електрона | q, e | $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл |
| Маса на електрона в покой | m_n | $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg |
| Отношение на заряда на електрона към масата му | q/m_n | $1,759 \cdot 10^{11}$ Кл/kg |
| Маса на протона в покой | m_p | $1,673 \cdot 10^{-27}$ kg |
| Отношение на масите | m_p/m_n | $1,837 \cdot 10^3$ |
| Константа на Планк | h | $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s |
| Приведена константа на Планк, равна на $h/(2\pi)$ | \hbar | $1,055 \cdot 10^{-34}$ J/s |
| Константа на Болцман | k | $1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K |
| Число на Авогадро | N_A | $6,023 \cdot 10^{23}$ /mol |
| Константа на Фарадей | F | $6,649 \cdot 10^4$ Кл/mol |
| Молекулярен обем на газа при стандартна температура и налягане | V_0 | $2,241 \cdot 10^{-2}$ m ³ /mol |
| Земно ускорение | g | $9,807$ m/s ² |
| Магнитна константа във вакуум | μ_0 | $1,257 \cdot 10^{-6}$ H/m |
| Електрическа константа във вакуум | ϵ_0 | $8,849 \cdot 10^{-12}$ F/m |
| Енергия, съответстваща на 1 eV | 1 eV | $1,602 \cdot 10^{-19}$ J |
| Произведение кТ при температура 300 К | | 0,0258 eV |
| Абсолютна температура на замръзване на водата при налягане 1 atm. | T_0 | 273,15 K |

ПРИЛОЖЕНИЕ № 3
ПАРАМЕТРИ НА ГЕРМАНИЙ, СИЛИЦИЙ И
ГАЛИЕВ АРСЕНИД

| Параметър 1 | Ge 2 | Si 3 | GaAs 4 |
|--|---------------------|---------------------|----------------------|
| Атомна (молекулна) маса $a. e. m^*$ | 72,6 | 28,1 | 144,6 |
| Атомен номер | 32 | 14 | |
| Плътност, g/cm^3 | 5,32 | 2,33 | 5,3 |
| Относителна диелектрична проникваемост, ϵ | 16 | 12 | 13 |
| Атомна (молекулна) плътност, cm^{-3} | $4,4 \cdot 10^{22}$ | $5,0 \cdot 10^{22}$ | $2,21 \cdot 10^{22}$ |
| Ширина на забранената зона E_g , eV при температура абсолютна нула | 0,785 | 1,21 | 1,42 |
| Ширина на забранената зона E_g , eV при температура 300 К | 0,72 | 1,1 | 1,423 |
| Тип на забранената зона | Не прав | Не прав | Прав |
| Концентрация n , cm^{-3} при температура 300 К | $2,5 \cdot 10^{13}$ | $1,5 \cdot 10^{10}$ | $2 \cdot 10^6$ |
| Специфично съпротивление, $\Omega \cdot cm$ при температура 300 К | 45 | $2,3 \cdot 10^5$ | $4 \cdot 10^8$ |
| Температура на топене, $^{\circ}C$ | 937 | 1420 | 1238 |
| Подвижност на електроните μ_n $cm^2/V \cdot s$ | 3800 | 1300 | 8500 |
| Подвижност на дупките μ_p $cm^2/V \cdot s$ | 1800 | 500 | 450 |
| Коефициент на дифузия на електроните D_n , cm^2/S | 99 | 34 | |
| Коефициент на дифузия на дупките D_p , cm^2/S | 47 | 13 | |

| Ефективни плътности на състоянията | | | |
|--|----------------------|----------------------|---------------------|
| В проводимата зона, cm^{-3} | $1,04 \cdot 10^{19}$ | $2,8 \cdot 10^{19}$ | $4,7 \cdot 10^{17}$ |
| Във валентната зона | $6,1 \cdot 10^{18}$ | $1,02 \cdot 10^{19}$ | $7,0 \cdot 10^{18}$ |
| Ефективна маса: | | | |
| На електроните | 0,22 m | 0,33 m | 0,072 m |
| На дупките | 0,31 m | 0,56 m | 0,50 m |
| Коефициент на топлопроводност $W/cm, ^{\circ}C$ | 0,6 | 1,5 | 0,81 |
| Константа на кристалната решетка, nm | 0,566 | 0,543 | 0,565 |
| Пределно допустима напрегнатост на електрическото поле $V/\mu m$ | ≈ 8 | ≈ 30 | ≈ 35 |

ПРИЛОЖЕНИЕ № 4
СВОЙСТВА НА ДИЕЛЕКТРИЧНИТЕ СЛОЕВЕ

| Свойство | Диелектричен слой | | | | | Борсиликатно стъкло |
|---|-------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|---------------------|
| | SiO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Ta ₂ O ₅ | TiO ₂ | |
| Специфичен капацитет, C 10 ⁴ pF/cm ² | 1,2 | 0,8 | 3,5 | 1,5 | 2,5 | 2,0 |
| Тангенс на ъгъла на диелектричните загуби tgδ.10 ⁻³ | 5 | 1 | 1 | 8 | 3 | 1,5 |
| Електрическа якост kV/mm | 2 | 4 | 2 | 5 | 0,5 | 5 |
| Диелектрична проницаемост | 5 | 4 | 4 | 20 | 80 | 4 |
| Температурен коефициент на капацитета 2.10 ⁻⁴ а.10 ⁻⁴ /°C | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 4,0 | 3,0 | 5,0 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Пасынков, В.В., В.С. Сорокин, Материалы электронной техники, М., Высшая школа, 1989.
2. Справочник по электротехническим материалам. Под ред. Ю.В. Корицкого, М., Энергоатомиздат, 1988, т.2, т.3.
3. Девярых, Г.Г., Ю.А. Еллиев Введение в теорию глубокой очистки веществ. М. Наука, 1981.
4. Шашков, Ю.М. Выращивание монокристаллов методом вытягивания, М. Металлургия, 1982.
5. Крапухин, В.В., И.А. Соколов, Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. М., Металлургия, 1982.
6. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков. Пер. с японского, М.М. Богачихина. М. Энергия, 1986.
7. Курносоев, А.И. Материалы, М. Высшая школа, 1989.
8. Никулин, Н.В. Электроматериаловедение, М. 1988.
9. Таиров, Ю.М., В.Ф. Цветков, Технология полупроводниковых и диелектрических материалов, М. Высшая школа, 1990.
10. Ванюков, А.В., С.И. Педас, Е.Д. Юхтанов, Полупроводники с узкими запрещенными зонами, Л. 1983.
11. Ровный, А.Г., В.С. Крылов, Получение и свойства полупроводниковых соединений, Тез. докл. МИС и С., ч.2, 1987.
12. Горелик, С.С., З.А. Бабич., Л.М. Летюк, Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации, М. Металлургия, 1984.
13. Поляков, А.А. Технология керамических радиоэлектронных материалов, М. Радио и связь, 1989.
14. Томалипольский, Ю. Я. Пленочные сегнетоэлектрики, М. Радио и связь, 1984.
15. Тугов, Н.М., Б.А. Глебов, Полупроводниковые приборы, М. Энергоатомиздат, 1990.
16. Технология тонких пленок, том I и II. Справочник под ред. Майсселя, Р. Глзнга, пер. с англ. М. Советское радио, 1977.
17. Данилин, Б.С., В.К.Сьтрчин, Магнетронные распылительные системы, М. Радио и связь, 1982.
18. Керамика из высокоогнеупорных окислов, под ред. Д.Н. Полуобяринова, М. Металлургия, 1977.
19. Химическая технология стекла и ситаллов под ред. Павлушкина М., Металлургия, 1977.

20. Росадо, Л. Физическая электроника и микроэлектроника, пер. с исп., М. Высшая школа, 1991.
21. Арсенид галлия в микроэлектронике, пер. с англ. под ред. Мордковича, М., Мир, 1988.
22. Высокотемпературные сверхпроводники под ред. Д. Нелсона, пер. с англ., М. Мир, 1988.
23. Беднорц, Н., Мюллер Г. Лекция при вручении Нобелевской премии, Успехи физических наук, т. 156, вып 2, стр. 323-346, 1988.
24. Ръсовска, М.М. Дисертация "Влияние на допълнителните газови съставки върху електрофизичните свойства на вакуумноотложени тънки слоеве", С., 1987.
25. Филипов, Ф.И. Докторска дисертация, 1991.
26. Филипов, Ф.И. Конструкция и технология на полупроводникови прибори, С. Техника, 1983.
27. Window, B., Sawides N. J. Vac. Sci. Technol. vol. 4 N2, p. 196-202, 1986.
28. Maeda, H. et al. Jap. J. Appl. Phys. Lett. vol. 50 N5, p. 528-540, 1988.
29. Sawides, N., Katsaros A. Appl. Phys. Lett. vol. 62, N5, p. 528-540, 1993.
30. Blakemore, J.S., J. Appl. Phys. 53, R 123, p. 383-345, 1982.
31. Ray, B. Spencer P. Phys. Status solidi v.22 N2, p.371-373, 1987.
32. Bendel, W.L., Petersen E.E. IEEE Trans. Nucl. Sci N S-30, p. 4481, 1983.
33. Petersen, E.E., Langwoith J.B. IEEE Trans. Nucl. Sci N S-30, p. 4533, 1983.
34. Simon, M., King E., Andersen W. J. Appl. Phys. 52, p.6630, 1987.
35. Westwood, W.D. Waterhouse N. Wilcox P. Tantalum Thin Films, Academic Press, New York, 1975.
36. Coutts, T.J. Active and Passive Thin Film Devices, Academic Press, New York, 1978.
37. Yarwood, J. Vacuum and Thin Film Thehnology. Pergamon, Oxford, 1978.
38. Тонкие поликристаллические и аморфные пленки, пер. с англ. под ред. Казмерского, М. Мир, 1983.
39. Pankove, J.I. In Electroluminescence Topics Appl. Phys. 17 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977) p.8
40. Slottow, IEEE Trans. ED - 23, p. 760, 1976.
41. Okamoto, K. Appl. Phys. Lett. 35, p. 508-511, 1979.

42. Mailer, H., L.Likins, T. Taylor. Appl. Phys.Lett 18, 105, 1980.
43. R.H. Friend, W.C. Greenham, Cambridge CB3 OHE, U. K.
44. M. T. Bernius, M.Inbasekaran, J. O,Brien, W.Wu, Adv.Mater., 12, pp. 1737-1749, 2000

Съдържание

| | |
|--|-----|
| УВОД | 2 |
| Глава 1 | 4 |
| ОБЩИ СВЕДЕНИЯ И КЛАСИФИКАЦИЯ НА МАТЕРИАЛИТЕ В МИКРОЕЛЕКТРОНИКАТА | 4 |
| Глава 2 | 6 |
| МЕТОДИ ЗА РАЗДЕЛЯНЕ И ОЧИСТВАНЕ НА ВЕЩЕСТВАТА | 6 |
| 2.1 МЕТОДИ, ИЗПОЛЗУВАЩИ СОРЕЦИОННИ ПРОЦЕСИ | 9 |
| 2.1.1 АДСОРБЦИЯ | 9 |
| 2.1.2 ИОНЕН ОБМЕН | 11 |
| 2.1.3 ХРОМАТОГРАФИЯ | 14 |
| 2.1.4 ЕКСТРАКЦИЯ | 17 |
| 2.2 РАЗДЕЛЯНЕ НА ВЕЩЕСТВАТА ЧРЕЗ ИЗПАРИЕНИЕ И КОНДЕНЗАЦИЯ | 17 |
| 2.2.1 СУБЛИМАЦИЯ, ДЕСТИЛАЦИЯ И РЕКТИФИКАЦИЯ | 17 |
| 2.2.2 ОЧИСТВАНЕ НА ВЕЩЕСТВА ЧРЕЗ ХИМИЧЕСКИ ТРАНСПОРТНИ РЕАКЦИИ | 25 |
| 2.3 ДРУГИ МЕТОДИ ЗА РАЗДЕЛЯНЕ И ОЧИСТВАНЕ | 27 |
| Глава 3 | 31 |
| КРИСТАЛИЗАЦИОННИ МЕТОДИ ЗА ОЧИСТВАНЕ | 31 |
| 3.1 СЪЩНОСТ НА КРИСТАЛИЗАЦИЯТА | 31 |
| 3.2 НАСОЧЕНА КРИСТАЛИЗАЦИЯ | 38 |
| 3.3 ИЗРАСТВАНЕ НА МОНОКРИСТАЛИ ОТ СТОПИЛКА | 42 |
| 3.4 ЗОННО ТОПЕНЕ | 47 |
| 3.5 ПОЛУЧАВАНЕ НА КРИСТАЛИ ОТ РАЗТВОР | 51 |
| 3.6 ПОЛУЧАВАНЕ НА КРИСТАЛИ ОТ ГАЗОВА ФАЗА | 52 |
| Глава 4 | 56 |
| МАТЕРИАЛИ ЗА НОСИТЕЛИ В МИКРОЕЛЕКТРОНИКАТА | 56 |
| 4.1 ПОЛУПРОВОДНИКОВИ МАТЕРИАЛИ | 56 |
| 4.1.1 ЕЛЕМЕНТАРНИ ПОЛУПРОВОДНИЦИ | 60 |
| 4.1.1.1 Германий | 60 |
| 4.1.1.2 Силиций | 62 |
| 4.1.2 СЛОЖНИ ПОЛУПРОВОДНИЦИ | 64 |
| 4.1.2.1 Съединения $A^{III}B^V$ | 64 |
| 4.1.2.2 Съединения $A^{IV}B^{VI}$ | 74 |
| 4.2 ДИЕЛЕКТРИЧНИ МАТЕРИАЛИ | 76 |
| 4.2.1 ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА СЪГЛИАТА | 76 |
| 4.2.2 СИТАЛИ | 77 |
| 4.2.3 КЕРАМИКА | 79 |
| 4.2.3.1 Кондензаторна керамика | 82 |
| 4.2.3.2 Пиезокерамика | 85 |
| 4.2.3.3 Феритна керамика | 86 |
| Глава 5 | 89 |
| МАТЕРИАЛИ, ИЗПОЛЗУВАНИ В КОНСТРУИРАНЕТО НА МИКРОЕЛЕКТРОНИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ | 89 |
| 5.1 ТЪНКОСЛОЙНИ ДИЕЛЕКТРИЧНИ МАТЕРИАЛИ | 99 |
| 5.1.1 ПРИМЕРИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ НА ДИЕЛЕКТРИЧНИ СЛОЕВЕ В ОПТИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ | 101 |
| 5.2 ТЪНКИ РЕЗИСТИВНИ СЛОЕВЕ | 106 |
| 5.2.1 ИЗИСКВАНИЯ КЪМ ТЪНКОСЛОЙНИТЕ РЕЗИСТОРИ | 107 |
| 5.2.2 ПОЛУЧАВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТАНТАЛОВИ СЛОЕВЕ | 110 |
| 5.2.3 ВИСОКООМНИ КЕРМЕТНИ СЛОЕВЕ | 112 |
| 5.3 ИНДИЕВО-КАЛАЕН ОКСИД | 115 |
| 5.4 МАГНИТНИ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНИ СЛОЕВЕ | 125 |
| 5.5 ЕЛЕКТРОЛУМИНОФОРИ | 127 |
| 5.6 СВРЪХПРОВОДНИЦИ И СВРЪХПРОВОДЯЩИ СЛОЕВЕ | 133 |

| | |
|---|-----|
| 5.7.ТЕЧНИ КРИСТАЛИ..... | 142 |
| 5.8.ОРГАНИЧНИ ПОЛИМЕРИ | 148 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ № 1 | 153 |
| СЪОТНОШЕНИЯ МЕЖДУ НЯКОИ ФИЗИЧНИ ЕДИНИЦИ | 153 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ № 2 | 154 |
| НЯКОИ ФИЗИЧНИ КОНСТАНТИ | 154 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ № 3 | 155 |
| ПАРАМЕТРИ НА ГЕРМАНИЙ, СИЛИЦИЙ И ГАЛИЕВ АРСЕНИД | 155 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ № 4 | 157 |
| СВОЙСТВА НА ДИЕЛЕКТРИЧНИТЕ СЛОЕВЕ | 157 |
| ЛИТЕРАТУРА | 158 |