

 **ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ**

**Милка Ръсовска, Валентин Видеков, Николина Горанова,
Румен Йорданов, Георги Добриков, Филип Филипов**

**РЪКОВОДСТВО ЗА ЛАБОРАТОРНИ УПРАЖНЕНИЯ ПО
МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ В МИКРОЕЛЕКТРОНИКАТА**

СОФИЯ

2003

доц. д-р Милка Ръсовска, доц. д-р Валентин Видеков,
гл. ас. Николина Горанова, гл. ас. Румен Йорданов,
инж. Георги Добриков, проф. д-тн. Филип Филипов

**РЪКОВОДСТВО ЗА ЛАБОРАТОРНИ УПРАЖНЕНИЯ ПО
МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ В МИКРОЕЛЕКТРОНИКАТА**

СОФИЯ

2003

УВОД

Нито една област на науката и техниката не се развива с такива темпове, както електрониката и преди всичко микроелектрониката.

Основните експлоатационни характеристики на електронните устройства, такива като степен на интеграция, бързодействие, селективност, фоточувствителност, надеждност – зависят от чистотата, легирането, дефектността, съвместимостта и качеството на обработка на материалите. Различни аспекти на тези проблеми са намерили приложение в настоящото пособие.

Предложените лабораторни упражнения във второто преработено и допълнено издание са променени. Всичките 15 упражнения са разделени на три части :

I. Полупроводникови материали (Лабораторни упражнения от 1 до 6).

II. Органични материали в микроелектрониката (Лабораторни упражнения 7 и 8).

III. Слоевете в микроелектрониката (Лабораторни упражнения от 9 до 15).

Новите упражнения във второто издание са 7,8,9,15.

Колективът изказва особена благодарност на ст. н.с. Крум Михайлов Коленцов за оказаното съдействие при изготвянето на лабораторни упражнения 3, 7 и 8, както и на доц. Минка Господинова за цялостното изготвяне на лабораторно упражнение 5.

Броят на упражненията е повече от възможния за изпълнение по време на един учебен семестър. По този начин студентите могат според индивидуалните си интереси и възможности да изберат темите на лабораторните упражнения, които трябва да проведат.

За изпълнение на експерименталната работа трябва да се съблюдават някои специфични правила и изисквания. Затова в началото на ръководството са приложени инструкции за работа с най-използваните химични реактиви, електронагревателни уреди и бутилки със сгъстени газове.

Предложеното ръководство е изготвено от авторски колектив. Отделните лабораторни упражнения са подготвени от авторите, както следва:

Лабораторни упражнения 1,2,3,8,10,12,13	– доц. д-р. Милка Ръсовска
Лабораторни упражнения 4,6,15	– доц. д-р. Валентин Видеков
Лабораторни упражнения 11,14	– гл.ас. Николина Горанова
Лабораторно упражнение 9	– гл. ас. Румен Йорданов
Лабораторно упражнение 7	– инж. Георги Добриков

ИНСТРУКЦИИ

за техника на безопасността и противопожарните изисквания при лабораторна работа

I Главни опасности при работа в лабораторията

1. Възможности за изгаряне с химически разяждащи вещества – с киселини, основи, нагreti солни разтвори и с различни органични вещества.
2. Възможност за изгаряне при възпламеняване на запалителни вещества.
3. Възможност от експлозия на сгъстени газове, избухливи вещества, съдове с нагриващи се течности, разтвори, газове и др.
4. Отравяне с газообразни, течни или твърди вещества при неспазване на правилника за работа с тях.
5. Удар от електрически ток при неправилна работа или неизправност на електрическите машини, приборите, електрическите проводници.
6. Възможност за порязване и нараняване със стъкло при неспазване на правилата за отваряне на шишетата, при миене на съдове, при построяване на апаратура и т.н.

II Общи правила

1. Всеки студент в лабораторията е длъжен да знае дадената инструкция.
2. Сътрудникът на лабораторията е длъжен да знае разположението на средствата за гасене на пожар, пожарните сигнали, аптечката и да умее да ги ползува.
3. При работа с каквото и да е ново вещество студентът е длъжен да е добре осведомен за всичките свойства на това вещество, за да предотврати евентуално нещастния случай.
4. Преди започване на нова задача ръководителят на темата да изготвя писмена инструкция за охрана на труда, с която да се запознаят всички студенти, които се включват в новата задача.
5. Всички банки и шишета с реактиви трябва да бъдат снабдени с етикети с указание на названието на реактива и неговата концентрация. Отровните вещества трябва да се пазят заключени в специален шкаф в отделна стая (стая за отрови).

6. Забранява се да се оставят без наблюдение камините, в които се работи с лесно запалими вещества.
7. Забранява се да се оставят в открит съд лесно изпаряващи се и възпламеняващи се течности.
8. Забранява се да се изхвърлят или изливат в съда за отпадъци каквито и да било реактиви, а също хартия, парцали или вата, намокрени с бензин, газ, или др.

III Предпазни мерки при работа с киселини, алкали и други разяждащи течности

1. Концентрираните киселини и алкали, попадайки върху кожата, предизвикват изгаряне, повреждат дрехите и обувките, затова при работа с тях е необходимо да се вземат предпазни мерки.

Преливането на киселини и други разяждащи течности да се извършва със сифон, като на гърлото на шишето, от което ще се прелива, се поставя каучукова запушалка с две отворстия. В едното се поставя тръба във форма на буква "П", а в другото – тръба във форма на буква "Г". Единият край на П-образната тръба се пуска на дъното на шишето, а другият, снабден с щипка, в приемника. Външният край на Г-образната тръба (който е по-дълъг от вътрешния) се съединява с гумена круша, с помощта на която се създава налягане върху течността на големия съд.

При пълнене на сифона щипката се разхлабва и бавно се вкарва въздух в съда с течността, докато течността премине в приемника.

При прекъсване на преливането щипката се стяга и сифонът се изважда от шишето.

При работа с течности, разяждащи каучуковата запушалка, сифонът трябва да бъде споен с шлиф.

2. Преди да се налее киселина в бутилката, тя трябва да се постави на устойчиво място. Преди наливането е необходимо да се поставят очила и гумени ръкавици.

3. Разреждането на киселината с вода предизвиква нагриване на разтвора, което е толкова по-голямо, колкото разтворът е по-концентриран.

При смесване на сярната киселина с вода е необходимо да се влива киселината във водата, а не обратно. Вливането на киселината във водата трябва да става на тънка струя при разбъркване. Разбъркването се извършва със стъклена пръчка. Съдът не трябва да се запушва със запушалка.

При неумела и невнимателна работа може да стане изпръскване на горещия разтвор на киселината, който предизвиква изгаряне.

При попадане на киселината върху кожата е необходимо пострада-лото място бързо да се измие обилно с вода и след това да се постави компрес от 30% разтвор от натриев бикарбонат.

4. Разтварянето на калиева основа на студено, а на натриев хидро-окис – с гореща вода се съпровожда със силно повишаване на темпе-ратурата. Разтворът кипи и пръска наоколо, затова при разтваряне на алкални основи е забранено да се работи без престилка и гумени ръка-вици. Необходимо е очите да се предпазват с очила, а лицето – с щит.

При опръскване на кожата е необходимо мястото на поражението бързо да се измие със силна струя вода. Върху изгореното се поставя компрес от разреден разтвор на оцетна киселина. Очите се промиват с двупроцентов разтвор на борна киселина.

5. Работата с летливи (лесно изпаряващи се) течности може да се извършва само в камина, със защитни гумени ръкавици и очила. При разливане на такива разтвори изчистването може да се извърши само след неутрализация на разлятата течност. Киселините и бромът се неутрализират с алкали, амонякът – с киселина.

6. При неутрализация на киселини с алкали и обратно – на алкали с киселини, е възможно изкипяване или изпръскване на течности, затова при провеждане на операцията, свързана с неутрализация, разтворите се наливат на неголеми порции и след завършване на реакцията се прибавя следващата порция. Трябва да се работи внимателно и да не се държи главата над течността.

7. Замърсените или обработени концентрирани разтвори не трябва да се изливат в канализацията, тъй като разяждат тръбите. Необходимо е във всяка лаборатория около мивките да има специален съд, в който се изливат отработените разтвори, които след това се изхвърлят в специална яма на двора.

8. Преди изчистване на разлятата разяждаща течност трябва да се определи какво е разлято – основа или киселина, и да се изчисти само след неутрализация.

Изчистването се извършва след като се сложат гумени ръкавици и галоши, а в случай, че се отделят разяждащи газове – с противогазова маска. Парчетата ступено стъкло се събират не с ръце, а с помощта на четка и лопата.

Работата с флуороводородна киселина изисква още по-голямо вни-мание. При попадане на флуороводородна киселина върху кожата и особено под ноктите предизвиква силни болки и трудно зарастващи рани. При вдишване на пари от киселината се възпаляват дихателните органи и се повреждат зъбите. Изчистването на съдовете от киселината може да се извършва само в камини и се работи с гумени ръкавици.

В случай на изпръскване на кожата с флуороводородна киселина пострадалото място трябва да се измие със силна струя вода и да се постави компрес от 5% разтвор на сода.

Продължителната работа с бихромна смес приучва работещия с нея да гледа на тази течност като на нещо безвредно. Но освен острите изгаряния, бихромната смес може да причини също тежко хроническо отравяне с поражение на вътрешните тъкани. От бихромна смес трябва да пазим не само кожата, а също и дрехите и обувките.

Да не се закриват съдовете с горещи разтвори със запушалки, тъй като при охлаждане се създава вакуум и външното налягане може да доведе до счупване на съда.

Съдовете, съдържащи разтвори от основи, да не се затварят със стъклени запушалки.

Безопасността на работата зависи много от чистотата на реактивите. Затова е необходимо реактивите да се пазят чисти: да не се смесват запушалките на шишетата, да не се оставят шишетата открити, да не се връща излишно количество реактив обратно в шишето, от което е взето.

VI Предпазни мерки за работа с електронагревателни уреди

1. Преди включване на прибора трябва да се провери изправността му, izolацията на проводниците и на шнура, съединяващ прибора с мрежата.

Забранява се използването на прибора с повредена izolация, про-веждаща ток през корпуса на прибора, с искрящи контакти, с нагриващ се проводник.

2. Включването и изключването на прекъсвачите и щепселите се извършва с едната (дясната) ръка. При това лявата ръка трябва да се държи зад гърба или в джоба. Забранява се включването на електроу-редите с влажна ръка. Включването на прибора в мрежата се извършва така: отначало приборът се поставя към шнура, а след това се включва в мрежата. При изключването на прибора най-напред шнурът се изключва от мрежата, а след това се откачва и от прибора.

3. Едновременно може да се включат толкова електронагревателни прибори, че тяхната мощност да не превиши допустимото натоварване на електропроводите. При неизпълнение на това изискване може да се предизвика пожар (проводниците ще се нагряят и ще се запали тяхната izolация). Електротехникът дава указания за това, колко прибори ще бъдат включени едновременно.

4. Всички електронагревателни прибори трябва да стоят на азбестови листове.

5. Ако по време на нагряване на открит котлон съдът с разтвора се счупи и залее плочата, трябва отначало да се изключи котлонът, след това да се свали съдът, а котлона да се даде на ремонт.

6. Не трябва да се държат около нагревателните прибори лесно запалими вещества.

7. Забранено е включването на електроприбора, ако въздухът в помещението съдържа запалителни газове или пари.

8. Абсолютно е забранено да се оставят без наблюдение електрически нагревателни прибори.

V Предпазни мерки при работа с вредни отрови и отровни вещества

1. Вредните и отровните вещества могат да бъдат твърди, течни и газообразни. Те могат да действуват на човешкия организъм при вдишване, при непосредствено попадане върху кожата и при вътрешно приемане. Тяхното въздействие може да се появи веднага (бързодействащи), като бензол, хексахлоретан и други органични разтворители.

2. При работа с твърди и течни отровни вещества трябва да се работи с гумени ръкавици, чиято здравина предварително е проверена. След работа ръкавиците се измиват с вода или съответен разтворител и се посипват отвън и отвътре с талк.

3. По време на работа трябва да се следи отровното вещество да не попадне върху дрехите и особено върху ръкавиците.

4. Необходимо е работата с цианови съединения да се извършва със специални халати и кърпа. Преди започване на работа с тези съединения, трябва да се прегледат откритите части на ръцете, които не са закрити с гумени ръкавици. В случай че по тях има ранички и драскотини, те трябва да бъдат закрити с четири слоя марля и да се обвият с плътен бинт. След свършване на работата превръзката се сменя само със сухи ръце. При стриване на отровни вещества в хапан той трябва да се постави върху голям филтърен лист и да се покрие с парцал, снабден с отвор за чукчето. При работа с цианови съединения ръцете се мият или с кислородна вода, или с 1% разтвор на калиев перманганат.

5. Понеже калиевият цианид се разлага от всички киселини с отделяне на много силно отровния циановодород, при работа с него трябва да се преустанови както в камината, така и в близост до нея всякаква работа с киселини и кисели пари.

6. Всички предмети, които са употребявани през време на работата по указание на ръководителя на лабораторията, трябва да бъдат обработени с разтвори, разрушаващи отровите – само след такава обработка може да се измият с много вода. Например за отстраняване на циановите съединения може да се използва един от следните разтвори: 2%

разтвор от калиев перманганат, 1-2% разтвор на водороден прекис или 10% разтвор на железен сулфат.

7. Трябва да се запомни, че живакът, оловото и арсенът се натрупват в организма, предизвиквайки след известно време тежко хроническо отравяне.

VI Предпазни мерки при работа с бутилки, пълни със сгъстени или втечнени газове

1. Бутилките трябва да се пазят в специално помещение.

2. Забранено е да се оставят бутилките близо до радиаторите, до други нагревателни прибори или да се държат на слънце.

3. При пазене във вертикално положение бутилките трябва да бъдат закрепени в отделни гнезда, за да не паднат.

4. При пренасяне или превозване е необходимо да се пазят от действието на слънчеви лъчи.

5. Забранено е да се удря с чук, ключ или други предмети както празна, така и пълна бутилка.

6. Бутилките трябва да се пазят абсолютно чисти. Да се следи да не попаднат във вентила или в гумения пръстен на съдържащите кислород бутилки мазнини или минерални масла, за да се избегне възможното им самовъзпламеняване и експлодиране.

7. Вентилът на бутилката да се отвива бавно и внимателно.

8. Да се следи да няма пропускане на газа от вентила или от отвор на бутилката, а също от газопроводите, маркучите и съединителните тръби.

9. При замръзване на вода във вентила или редуктора на бутилката размразяването да се извършва само с гореща вода или пара. Забранено е да се използват нажежени предмети или открит пламък.

10. В случай на пожар бутилките трябва да се поливат с много вода, за да се избегне нагряването им.

11. За безопасност в работата е необходимо на бутилката да се постави редуктор, като гайката се закрепи добре с ключ. След това вентилът се отваря бавно, като неговият маховик се завърта срещу часовниковата стрелка. Когато манометърът за високо налягане на редуктора покаже налягане на газа в бутилката, с помощта на регулиращия вентил да се установи необходимото работно налягане на газа, дадено от показанията на манометъра за ниско налягане.

12. За безопасност в работата преди използване на газа е необходимо да се убедим чрез анализ на газа в бутилката за неговата идентичност с надписа на бутилката.

13. Газът в бутилката се използва най-много до остатъчно налягане в него не по-малко от 0,5 - 1 атмосфера, а от бутилките, напълнени с ацетилен или водород, не по-ниско от 1,5 - 2 атмосфери.

14. Да се помни, че бутилките, боядисани със син цвят, се пълнят с кислород, с жълт цвят – с амоняк, с тъмозелен – с водород, с бял цвят и бял надпис “метан” – с метан, а с червен цвят с кафяви напречни надписи и бял надпис “азот” – с азот.

Лабораторно упражнение № 1

**ОКАЧЕСТВЯВАНЕ ПОВЪРХНОСТТА НА ПОЛИРАНИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВИ ПЛАСТИНИ ПРЕДИ
ПРОВЕЖДАНЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНИ ОПЕРАЦИИ**

За получаване на качествени прибори и интегрални схеми са необходими еднородни пластини с повърхност, върху която няма дефекти и замърсявания. Изискванията към качеството и параметрите на подложките все повече се увеличават, тъй като:

- размерите на отделните елементи се намаляват;
- повишава се степента на интеграция.

Състоянието на повърхността се характеризира с неравностите, кристалното съвършенство на повърхностните слоеве и степента на физикохимичната чистота. От правилната обработка на повърхността зависи не само структурата, свойствата на отлаганите слоеве и електрически характеристики на елементите, но и тяхната възпроизводимост, качеството и цената на готовите изделия.

Неплоскостността и непаралелността силно влияят върху качеството на линиите в процеса фотолитография, а при дифузията, йонната имплантация и епитаксията се получава изкривяване на геометричните форми на изготвените структури.

След механична обработка в тънък приповърхностен слой върху подложката се получава нарушен слой, в който има кристални несъвършенства, които влияят върху процесите на епитаксиалния растеж, намаляват времето на живот на носителите на заряд, повишават утечните токове и в крайна сметка влошават характеристиките на изготвените прибори и схеми.

Параметрите на пластините и техните допустими значения са дадени в таблица 1.

При изготвяне на прибори се използва годната, т. нар. работна страна на пластината. Отчитайки трудоемкостта и високата стойност на операцията по подготовката на висококачествени пластини с бездефектна повърхност, някои варианти включват несиметрична обработка на страните. Върху необработената страна остава структурно деформиран слой с дебелина 5-10 μm , който притежава гетерни свойства, т.е. поглъща пари и газове поради силно развитата повърхност. След калибриране на цилиндричната повърхност се оформят базовият и допълнителният срез.

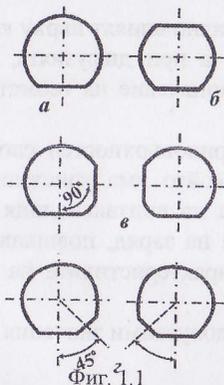
Таблица 1.1

Параметри на пластините	Допустими значения				
	60	76	100	125	150
Диаметър, mm	60	76	100	125	150
Допуск към диаметъра, mm	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Дебелина, μm	350	380	525	625	675

Таблица 1.1 продължение

Допуск към дебелината, μm	± 25				
Дължина на базовия срез, mm	18	22	32,5	42,5	50
Допуск към дължината на базовия срез, mm	± 3	± 3	$\pm 2,5$	$\pm 2,5$	± 3
Дължина на допълнителния срез, mm	10	11	18	17,5	20
Допуск към дължината на допълнителния срез, mm	$\pm 1,5$	$\pm 1,5$	$\pm 2,0$	$\pm 2,5$	$\pm 2,5$
Плоскостност, μm	7	7	7	55555	5555
Непаралелност, μm	8	10	13	15	18
Количество резки, брой	3	3	3	3	3
Количество на замърсяващи частици върху пластината, брой	10	10	10	10	10
Отклонения от ориентацията	± 1				
Градуси					

Базовият срез се прави за ориентация на пластините при провеждане на фотолитография, а допълнителните срезове са за обозначаване на кристалографската ориентация на пластините и типа проводимост (фиг. 1.1).



- а) силиций p — тип проводимост (111),
- б) силиций n — тип проводимост (100),
- в) силиций n — тип проводимост (111),
- г) силиций p — тип проводимост (100).

За отстраняване на следи от метали от I-II група се прилага кипене в сярна киселина или обработка в смес на сярна киселина и водороден перексид или солна киселина и H_2O_2 .

Металните йони се отстраняват чрез промиване в киселини (азотна, сярна, солна), а окисният слой — във воден разтвор на флуорводородна киселина. След обработка в киселина пластините се промиват в течаща дейонизирана вода. Изсушаването става на центрофуга.

За чистотата на пластините може да се съди по начина на омекрянето им с вода. Чистата силициева повърхност е равномерно хидрофобна

Химическото почистване на силициевите пластини преди технологичните процеси включва обработка.

Органичните замърсявания се отстраняват при обработка в кипящ разтворител (трихлоретилен, толуол, изопропилов спирт, обработка в смес на водороден перексид, амоняк и дейонизирана вода при 75°C - 80°C).

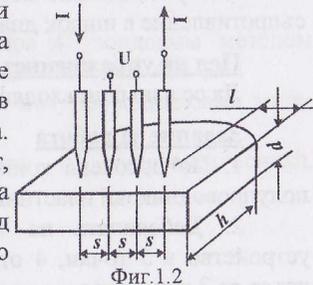
Водородният перексид се разлага на кислород и вода, кислородът окислява замърсяванията от органичен и неорганичен произход, а NH_4OH ускорява реакцията на разлагане на H_2O_2 и създава добре разтворими комплекси на съединенията на някои метали от I и II група.

и водата се събира в една — две големи капки. При замърсявания от мазнини броят на капките е голям.

Контрол на качеството след почистване може да се извърши с микроскоп. Замърсяванията се виждат като светли точки върху тъмен фон.

Четирисондов метод за измерване на съпротивление

Поради високите си метрологични показатели и простотата в конструкцията на измерителната апаратура този метод е получил най-широко приложение в лабораторната и производствена практика. Предимства са неговата универсалност, възможност за измерване на специфичното съпротивление на полупроводниците както в обемно състояние, така и като слоеви структури. Принципът на четирисондовия метод е показан на фиг. 1.2.



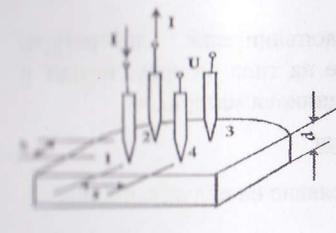
Върху повърхността на измервания образец са разположени в една линия на равни разстояния една от друга четири сонди. През крайните сонди се пропуска електрически ток, а между двете вътрешни се измерва потенциална разлика.

За полубезкраен образец, когато $d, l, h \geq S$, специфичното съпротивление се изчислява по формулата

$$(1) \quad \rho = 2\pi S U / I$$

В практиката обикновено се измерват образци с ограничени размери, така че дебелината d и разстоянията l и h са съизмерими с междузондовото разстояние S . Тогав е необходимо да се отчита влиянието на границите на образца. Въвежда се поправъчен множител във формулата

(1), т.е. $\rho = 2\pi S F U / I$. Функцията F зависи от избора на граничните условия, при които се провеждат измерванията. По-подробна информация може да се получи в литература [1].



Фиг. 1.3

В някои случаи е по-удобно сондите да се разполагат по върховете на квадрат. Ток се пропуска през сондите, образуващи една от страните на квадрата, например 1 и 2, а напрежението се измерва на сонди 3 и 4 (фиг. 1.3).

Изчисляването става по формулата

$$(2) \quad \rho = \frac{U}{I} = \frac{2\pi S}{2 - \sqrt{2}}$$

Четиризондовият метод се използва за измерване на специфично съпротивление в широк диапазон ($10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$).

Цел на упражнението

Да се извърши входящ контрол на силициеви пластини.

Задание за работа

1. По посочена конкретна рецепта за почистване на силициеви полупроводникови пластини да се извърши химическо почистване.

2. Дебелината на пластините да се измери с индикаторно устройство в 5 точки, 4 от които са по периферията (разположени на кръст на 3 mm от края и една в средата).

3. Имайки предвид зададената в теоретичните бележки маркировка на силициеви пластини, да се определят типът на проводимост и кристалографската ориентация.

4. Използвайки четиризондова установка FPP-5000, да се извършат следните измервания:

- тип проводимост;
- специфично съпротивление.

При измерванията се използва инструкцията за работа с FPP-5000.

Методични указания за изпълнение на упражнението и изготвяне на протокола

В писмен вид да се даде описание на външния вид на силициевите пластини; брой и вид дефекти, наблюдавани под микроскоп; данните от измерване на дебелината; типа на проводимост; кристалографската ориентация и специфичното съпротивление.

Задачи за самостоятелна работа

Като използвате посочената допълнителна литература, запознайте се с други методи за определяне на типа на проводимост и специфичното съпротивление на полупроводникови материали.

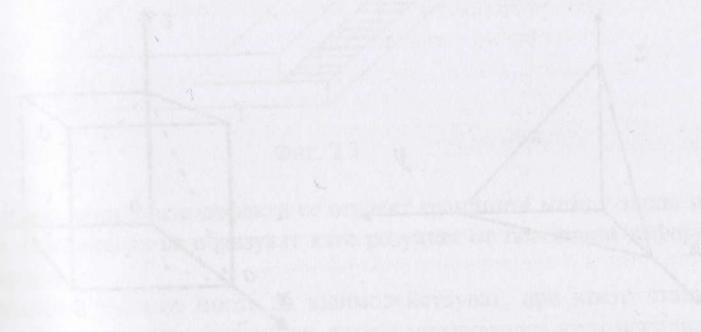
Въпроси за контрол и самоподготовка

1. При кои процеси се получава замърсяване на полупроводниковите пластини?
2. Какви са изискванията към използваните за почистване химически реактиви?
3. Как се контролира чистотата на повърхността?

4. Какво влияние оказват приповърхностните структурни нарушения в полупроводниците върху качествата на готовите прибори?
5. С каква цел се оформят базовият и допълнителните срезове?

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев, В. И., Измерение электродов 4^x зондовым методом "Заводская лаборатория", 1971, т. XXXVII N 4, стр. 459-65.
2. Баташин, В. В., Контроль параметров полупроводниковых материалов, М., Сов. радио, 1976.
3. Росадо, Л., Физическая электроника и микроэлектроника, М., Высш. шк., 1991.



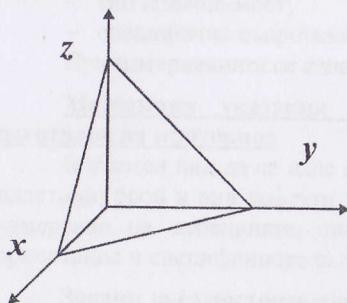
Лабораторно упражнение № 2

ПРОЯВЯВАНЕ НА ДЕФЕКТИ И ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ОРИЕНТАЦИЯТА НА ПОЛУПРОВОДНИКОВИ ПЛАСТИНИ

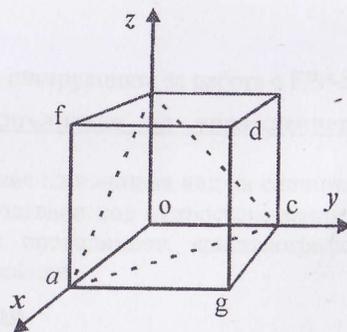
Концентрацията на примесите и плътността на структурните дефекти влияят съществено върху електропроводимостта на полупроводниковите материали. Това определя изискванията, които се предявяват към чистотата и кристалното им съвършенство.

Чрез рентгеноструктурен анализ е установено, че разположението на атомите, образуващи кристала, се характеризира с периодичност. Съвкупността от точки, съответстващи на разположението на отделните атоми, образува пространствена решетка. Възлите на решетката могат да се групират като идентични паралелни равнини, а разстоянията между тях и разположението на атомите зависят от ориентацията на равнината в кристалната решетка.

За да се опише взаимното разположение на равнините в кристала, се използват различни координатни системи, чиито оси се наричат кристалографски. За определяне пространственото положение на произволна равнина се взимат величини, обратни на дължината на отсечките, които се получават при пресичане на кристалографските оси от равнината $\frac{1}{X} : \frac{1}{Y} : \frac{1}{Z} = h : k : l$.



Фиг. 2.1



Фиг. 2.2

В кубическата кристална решетка (фиг. 2.2), описана с 3 взаимно-перпендикулярни оси, най-важни са равнините (100):(110) и (111).

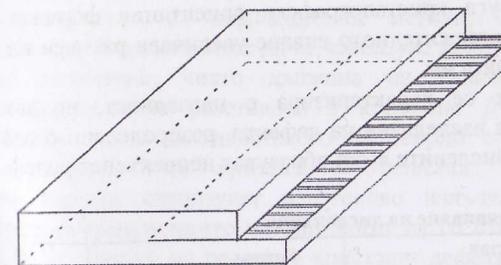
Кристалната решетка на елементарните полупроводници представлява две поставени една в друга стенноцентрични кубически решетки, изместени на 1/4 от дължината на пространствения диагонал. Всеки атом е разположен в центъра на тетраедър, а по върховете се намират 4 други такива атоми. В бинарните полупроводникови съединения (A^3B^5 , A^2B^6)

решетката е образувана от редуващи се равнини, състоящи се от атомите на елементите A и B (сфалеритна решетка).

Така изглеждат кристалните решетки на идеалните монокристали, които имат съвършена структура. В естествените и изкуствените кристали съществуват отклонения в периодичното разположение на атомите, които се наричат структурни дефекти. Структурните дефекти са точкови, линейни и повърхностни. Към точковите дефекти се отнасят:

- отсъствие на атом във възела на решетката (ваканция);
- заместване на примесен атом;
- атомът се намира в междувъзлово пространство.

Линейните дефекти (дислокации) са геометрични нарушения, изразени като изместване на атомните равнини в кристала. Границата между съвършената и деформирана част в кристала е линия. Отклоненията в периодичността на разполагане на атомите се наблюдават на няколко междуатомни разстояния от дислокацията (фиг. 2.3).

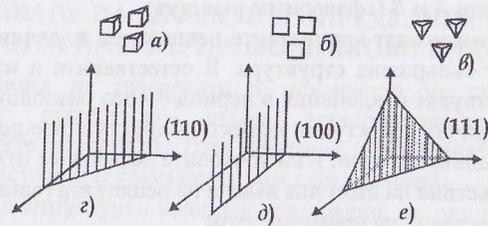


Фиг. 2.3

Към повърхностните дефекти се отнасят границите между зърна и двойници. Последните се образуват като резултат от пластични деформации в кристала.

Отделните дефекти могат да взаимодействуват, при което става или взаимно унищожаване (например, когато междувъзлов атом попадне на ваканционно място), или натрупване. В процеса на израстване на полупроводниковите кристали и тяхната механична обработка стремежът е да се получат минимални отклонения на атомната структура от идеалната кристална решетка.

Най-изучен и прост метод за проявяване на структурни нарушения е химическото селективно ецване на повърхността на полупроводниковия монокристал. По този метод могат да се открият дислокации, дефекти на опаковка, двойници, точкови дефекти, включвания от втора фаза. Методът се базира на различната скорост на ецване в областите с дислокации и без тях.



Фиг. 2.4

Там, където дислокацията излиза на повърхността, скоростта на ецване е значително по-голяма, образуват се ямки с определена форма, зависеща от кристалографската ориентация. Например дислокационните ямчици в силиций с кристалографска ориентация (111) представляват триъгълни пирамиди и връх в дълбочината на пластината (фиг. 2.4). При друга кристалографска ориентация формата на ямките е различна. Продължителното ецване увеличава размера на ямките, но не влияе на формата им.

Методът се характеризира с нагледност, но не може да се използва при изследване на дефекти, разпределени с голяма плътност. Тогава многочислените ямки образуват непрекъснат релеф.

Разтвори за проявяване на дислокации

Състав	Режим	Ориентация
Германий	1-8 min	/111/
$K_3[Fe(CN)_6] \cdot KOH \cdot H_2O$	298-353K	/110/
2:3:25		
Силиций		
Разтвор на Деш	293K	/111;/ /110/;

Таблица 2.1

Състав	Режим	Ориентация
$HNO_3 \cdot HF \cdot CH_3COOH$		/100/
3:1:10		
2. Разтвор на Сиргъл		
3% р-р на $CrO_3 \cdot HF$	≥ 15 min	/111;/ /110/
1:(1 ÷ 2)		
3. Алкален разтвор		
30% р-р KOH или NaOH	1-5 min	/111/
Галиев Арсенид		
1. Разтвор РС-1	298K	/111/ А
$HNO_3 \cdot HF \cdot H_2O \cdot AgNO_3$	2-3 min	/111/В
3:1:5:0,4		

Таблица 2.1 продължение

2. $H_2O_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$	338K	/111/А
1:3:1	3-5 min	
Индиев антимонид	273-281K	/111/А
$HNO_3 \cdot HF \cdot CH_3COOH$		/111/В
2:1:1		

Забележка: Съставът на течностите е в обемни части/ml; за твърдите вещества в грамове, а за киселините в %.

Концентрацията на киселините е в %: HF-49; H_3PO_4 -85; CH_3COOH -99,8; HBr -47; HNO_3 -70 72.

Аналогични ямки могат да се получат и при обработка на полупроводникова повърхност с високоенергийно светлинно излъчване. Локално разтопяване става в местата с нарушения на структурата, формата на ямките е идентична с тази при химическото ецване. В тези случаи изследваният образец се разрушава. Когато това е недопустимо, се използват оптични и дифракционни методи. За различните полупроводникови материали може да се използва както видимо, така и инфрачервено излъчване, чиято дължина на вълната значително превишава междоатомните разстояния в кристала. Дифракционните методи се базират на взаимодействието на твърдо електромагнитно излъчване с атомите на кристалната решетка. Най-изучените дифракционни методи използват рентгеново излъчване или сноп електрони. Чрез дифракционните методи могат да се открият различни несъвършенства в строежа на реалните кристали: дефекти на опаковка, примеси, натрупване на дислокации, а също и отделни дислокации.

Плътността на дислокациите се определя, като се преброяват ямките в 10 участъка под микроскоп. Средната сума се изчислява по формулата $N = \frac{\sum N_i}{n}$, където

N_i е броят ямки в зрителното поле на микроскопа;

n — брой зрителни полета.

Плътността на дислокациите $N_D = \frac{N}{S}$, където S е площта на зрителното поле на микроскопа в cm^2 .

Цел на упражнението

Чрез проявяване на дефектите в различни полупроводникови материали (Ge, Si, GaAs, InSb) да се определи еднозначно кристалографската им ориентация.

Задание за работа

1. Пластините, на които ще се проявят дислокации, трябва преди това да се почистят по следната схема:
Изваряване в разтвор със състав $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:3$.
Изваряване в разтвор $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1:3$. Промиване в течаща дейонизирана вода. Ецване в $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:10$.
2. Съгласно таблица 1 се приготвя разтвор за проявяване на дислокации. Конкретният полупроводников материал се задава от водещия асистент.
3. Използвайки микроскоп, на отразена светлина се определя плътността на дислокациите.
4. След наблюдаване формата на ямките на проявление се определя кристалографската ориентация на изследваните пластини.
Задължително е промиването на ецваните пластини с дейонизирана вода.

Методични указания за изпълнение на упражнението

При приготвяне на алкален разтвор за проявяване на дислокации в силиций се изчислява количеството NaOH , което е необходимо за приготвяне на 50ml 30% разтвор. Относителното тегло на 30% разтвор е 1.16. Предварително почистените пластини се поставят в чаша с разтвор, загряват се до 50-100°C в продължение на 4-5 минути. След изваждане от разтвора пластините се измиват с дейонизирана вода, изсушават се на центрофуга и се наблюдават под микроскоп.

За проявяване на дислокации в пластини GaAs за кристалографска ориентация (111) n-тип проводимост се наблюдават пирамиди, а при r-тип — конуси с върха надолу.

Протоколът за отчитане на упражнението съдържа:

- оценка за повърхността на полупроводниковите пластини;
- резултата от определяне плътността на дислокациите;
- резултата от определяне на ориентацията.

Задачи за самостоятелна работа

Запознайте се с други съществуващи методи за определяне на дефектите и кристалографската ориентация на полупроводникови монокристали.

Въпроси за контрол и самоподготовка

1. Как се проявяват дислокации върху повърхността на полупроводникови пластини?
2. Как се определя ориентацията на полупроводникови пластини?

3. Каква информация може да се получи от основния и допълнителния срез върху силициеви пластини?

Протоколът към упражнението включва:

- оценка на повърхността на полупроводникови пластини;
- резултати от определяне плътността на дислокациите;
- резултати от определяне на ориентацията.

ЛИТЕРАТУРА

1. Запорожский, В. П., Б. А. Лапшинов, Обработка полупроводниковых материалов, М., Высш. шк., 1988.
2. Курносков, А. И. Материаллы, М., Высш. шк., 1989.
3. Рачева, Т. Ръководство за упражнения по химикотехнологични основи на микроелектрониката, С., Техника, 1985.

Лабораторно упражнение № 3

ЕЛЕКТРОЛУМИНЕСЦЕНТНИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНИТЕ СВОЙСТВА

Електролуминесцентните материали са вещества, които светят при възбуждане с електрическо поле. Явленията на електролуминесценцията се обуславят от два отдавна наблюдавани ефекта — на Лосев и Дестрио. Електролуминесценцията при ефекта на Лосев възниква под действие на заряди, инжектирани в кристал. Този вид светене е било наблюдавано за първи път от Лосев през 1923г. в кристали от силициев карбид, използвани в детекторни радиоприемници. При втория ефект светенето възниква в цинковосулфидни дребнокристални прахове, разположени в диелектрик, под действие на приложено променливо електрично поле. Това явление е било наблюдавано за първи път от Дестрио през 1936г. и е известно като ефект на Дестрио. Тези два ефекта обуславят механизмите на двата вида електролуминесценция — инжекционна, която възниква в *p-n* преход, включен в права посока, и предпробивна, която възниква под действие на силни електрични полета, близки до тези, при които възниква електричен пробив.

Обяснението и развитието на явленията на електролуминесценция е свързано с използването на знания от различни области на физиката, химията и техниката — оптични и електрични явления в твърдото тяло, физика и химия на широкозонните съединения, материалознанието, електрониката и светотехниката.

Към електролуминесцентните материали принадлежат голям брой праховидни полупроводникови халкогениди и оксиди, както и монокристали от $A^{IV}B^{VI}$ съединения и монокристали и твърди разтвори на $A^{III}B^V$ съединения. Създаването на електролуминесцентни източници на светлина на основата на тези материали допринесе за развитие на новото направление в електрониката — оптоелектрониката. Тъй като ZnS електролюминофорите притежават най-висока яркост на светене, те са намерили най-широко приложение и развитие.

Цинковият сулфид е широкозонен полупроводник с *n*-тип проводимост с термична ширина на забранената зона 3,77 eV и оптична ширина 3,64 eV. За да се осигури ефективно преобразуване на електрическата енергия в светлина, в ZnS кристалчета се въвеждат специални примеси, наречени активатори. Примесните атоми могат да бъдат въведени в кристалната решетка на ZnS както чрез заместване, така и чрез внедряване. Местата, в които се разполагат атомите на активатора, се наричат центрове на светене. В електролюминофорите се въвеждат и 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 харак-

теристики на електролуминесценцията — емисия, яркост на светене и стабилност във времето.

В качеството на активатори в ZnS кристалчета се използват елементите Cu, Sn, Pb и Mn, а като коактиватори — елементите от трета група на периодичната система — Al, Ga, In или халогенидите — Cl, Br, I. В последно време за активатори на ZnS кристалчета се използват редки земни елементи Er, Tb и др. Макар че светенето на електролюминофори с тези примеси при възбуждане с променливо електрично поле не се отличава по спектъра на излъчване на съответните фотолюминофори, изготвянето на ZnS електролюминофори има своите особености. Присъствието на Cu в тях е в по-голямо количество, тъй като тя играе особена роля — от една страна създава центрове на светене и от друга води до образуване на отделна фаза — Cu_2S , която е необходима при възбуждане на електролуминесценцията. За създаването на тази фаза Cu се въвежда в количество, съществено превишаващи границата на нейната разтворимост в люминофора. Така ако за получаване на ZnS фотолюминофор се въвежда от 10^{-6} до 10^{-4} g.at.Cu на 1g.mol ZnS, то в ZnS електролюминофори това количество достига до $3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ g.at.Cu на 1g.mol ZnS. При това цветът на светене на електролуминесцентните праховидни материали се определя от количеството и типа на въведения примес. Най-ефективни електролюминофори със син цвят на светене се получават при съдържание на Cu от 0,03 до 0,05 тегл.%, а със зелен — при съдържание на Cu от 0,10 до 0,15 тегл.%. За получаване на люминофори с жълт цвят на светене ZnS кристалчета се активират едновременно с Cu и Ga. В таблица 1 са дадени основни характеристики на промишлени електролюминофори на НПО "Люминор", гр. Ставропол, Русия, а в таблица 2 — на фирмата "Riedel-de Haen", гр.Хамбург, Германия.

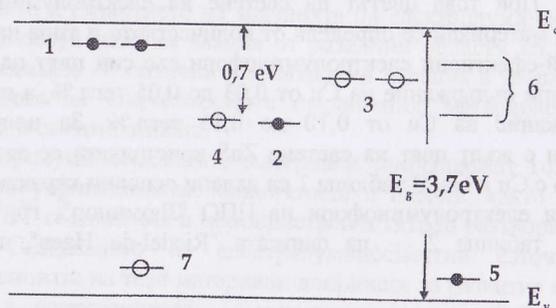
Таблица 3.1

Тип	Цвят	Химически състав	Максимум на емисията, nm	Размер на зърната, μm
3 111	син	ZnS:Cu	455	10-25
3 113	зелен	ZnS:Cu, Al	515	10-25
3 173	жълт	ZnS, Se:Cu, Al	575	10-25
3 130	оранжев	(Zn,Cd)(S,Se):Cu, Ga	650	10-25
3 170	червен	(Zn,Cd)(S,Se):Cu, Ga	670	10-25

Таблица 3.2

№ на тип	Цвят	Химически състав	Цвят на пигмента	Максимум на емисията, nm	Размер на зърната, μm
3 101	зелен	ZnS:Cu	бледосив	510	28
3 102	оранжев	ZnS:Cu, Mn	бледосив	586	30
3 103	син	ZnS:Cu	бледосив	455	28
3 104	бел	ZnS:Cu+ZnS:Cu,Mn	бледосив	586,455	30
3 105	зелен	ZnS:Cu	сивозелен	525	17

Въведеният Си в примес в ZnS кристалчета създава акцепторни нива, а коактиваторните примеси, като Cl, Br, I, Al, Ga — донорни нива в забранената зона на ZnS. На фиг. 3.1 е дадена зонната схема на енергетичните състояния на електроните в активиран ZnS. Изобразени са дискретните енергетични нива в забранената зона. Тези нива се образуват в нарушените места на кристалната решетка на ZnS и в значителна степен определят електричните и оптичните свойства на ZnS кристалчета. В активираните луминофори освен обикновените донорни нива (плитки 1 и дълбоки 2) и уловки за електрони (плитки 3 и дълбоки 4) се създават голям брой допълнителни локални нива, отговарящи на центровете на луминесценция. Тези нива могат да бъдат както единични, така и система от основно 5 и възбудени 6 състояния на луминесцентния център. В забранената зона се намират и акцепторните нива 7, създадени от медния примес. Специално за Mn примес в ZnS неговото основно ниво е разположено във валентната зона, а възбуденото — в забранената зона, достатъчно отдалечено от края на проводимата зона, което обуславя особеностите в поведението на електролуминофорите, легирани с Mn.



Фиг. 3.1

Обикновено електролуминофорните частици се вграждат в диелектрик с подходящи диелектрични загуби. Електролуминесцентният слой е съвкупност от частици с различни размери, които дори при еднакво напрежение, приложено върху тях, няма да притежават еднаква яркост на светене — основен параметър за даден електролуминофор и електролуминесцентен слой. Тъй като разпределението на приложеното напрежение между кристалчето и диелектричния биндер също зависи от неговия размер, характеристиките на излъчването на слоя се получават осреднени и зависимостите на яркостта на светене B от възбуждащото напрежение U се описва с експерименталната формула

$$(1) \quad B = B_0 e^{-\frac{b_1}{\sqrt{U}}}$$

където B_0 зависи слабо от напрежението, а b_1 е константа при дадена температура и честота, но нараства с увеличаване размера на частиците на електролуминофора, честотата и продължителността на работа на слоя.

Друг важен параметър на електролуминесцентния слой е изменението на неговата яркост на светене с промяната на честотата ν . Този параметър зависи от вида на електролуминофора и конструкцията на структурата. При ниски честоти яркостта B се увеличава пропорционално с нарастване на честотата ν с постоянен преход към насищане при високи честоти. Диапазонът, в който се наблюдава тази права пропорционалност между B и ν , зависи от големината на приложеното напрежение U . Колкото по-голямо е приложеното напрежение U , толкова по-широк е този диапазон. Наблюдаваното снижаване на яркостта B в областта на високите честоти е предизвикано от намалената скорост на генерация на неосновните носители поради намаляване на напрежението U върху барьерните области на частиците при постоянна амплитуда на приложеното външно напрежение U върху слоя. Трябва да се отбележи, че колкото по-високо е напрежението, толкова, при по-високи честоти, се наблюдава максимум на яркостта на светене B .

При продължителна работа на слоя яркостта му на светене B постепенно намалява и този процес е известен като стареене или деградация на електролуминесценцията. Това спадане на яркостта B с времето t е свързано с процеси, които възникват в кристалчетата, когато те са подложени на действието на външно електрично поле. Полето в кристалчетата се концентрира в областта на положителния пространствен заряд, възникващ под действие на външното поле.

Протичащите деградационни процеси в електролуминофорите определят друга основна характеристика — стабилността във времето.

Намаляването на яркостта на светене B с времето се подчинява на следната експериментална зависимост:

$$(2) \quad B = \frac{B_0}{1+t/t_0}$$

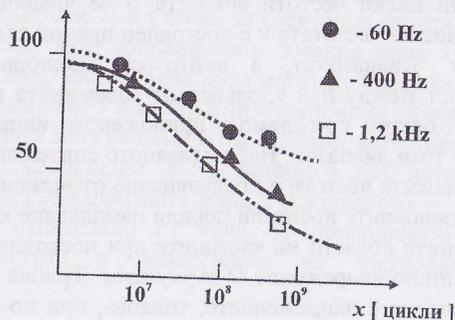
където B_0 е началната яркост на слоя, а t_0 — времето, за което яркостта B спадне до стойността $B_0/2$. Скоростта, с която намалява началната яркост на светене B_0 , зависи от типа на електролуминофора и биндера, от конструкцията на структурата и от условията на възбуждане на електролуминесценцията в нея — напрежение и честота.

Изменението на яркостта с времето се дава и с броя цикли на приключване на възбуждащото напрежение $x = \nu t$, където ν е честотата на възбуждащото напрежение в херци (Hz), а t — времето на работа на електролуминесцентния слой в секунди (s). В този случай за оценка на

стабилността на електролуминесцентния слой се използва зависимост от вида

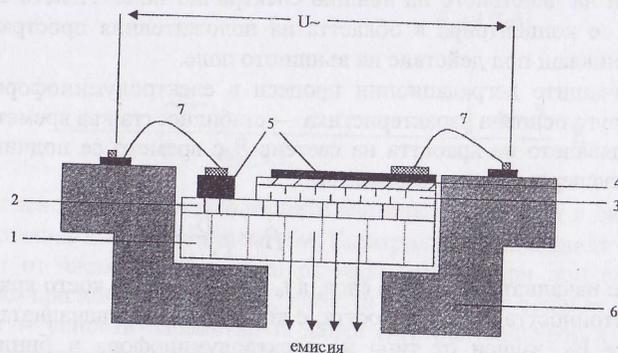
$$(3) \quad \frac{B}{B_0} \cdot 100\% = f(x) = f(v.t)$$

Биндерните електролуминесцентни слоеве стареят по-бързо, когато се възбуждат при по-високи честоти. Ако се построи зависимостта $B = f(x)$, за честота на 1000 Hz се получава универсална крива на стареенето (фиг. 3.2).



Фиг. 3.2

За по-ниски честоти спадането на яркостта в сравнение с универсалната крива се забавя при електролюминофори със зелен цвят на светене и се ускорява при тези със синя емисия. Това позволява на практика да се прилага ускорено стареене на електролуминесцентните слоеве и структури при високи честоти — 10 или 20 kHz, и по изменението на яркостта при тази честота се съди за тяхната стабилност при стандартни честоти от 400 до 1200 Hz.

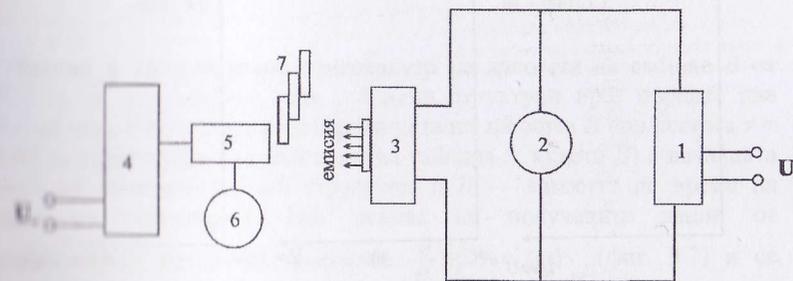


Фиг. 3.3

Цел на упражнението

Основната цел е запознаването с различни типове праховидни електролуминесцентни материали и техните свойства и параметри. Това се постига, като определено количество електролюминофорен прах,

смесен с течен диелектрик — глицерин или течен парафин, се вгражда в разглобяем кондензатор и се проследява изменението на неговия цвят на светене и яркост при определена честота и напрежение. Най-добре се наблюдават обаче параметрите на електролюминофор, вграден в определена структура (I на фиг. 3.3), която се оставя в измерителна клетка II (фиг. 3.3). Изследваната структура се състои от стъклена подложка (1), прозрачен проводящ слой (2), биндерен електролуминесцентен слой (3), защитен биндерен диелектричен или вакуумно изпирен халкогениден полупроводников слой (4) и алуминиеви електроди (3,6). Определянето на яркостта на светене B отн. ед. и нейното изменение от приложеното напрежение при дадена честота става с помощта на опитна постановка, представена на фиг. 3.4. Основните части на постановката са: фотоумножител (5) със защитен слой (7) — стабилизатор за напрежение със съответния набор от сиви филтри (7), звуков генератор (1) за подаване на синусово напрежение до 200V с волтметър (2) и измерителна клетка (3); прецизен измерителен уред — микроволтметър или галванометър (6). Може да се изтъкне, че яркостта на светене на дадена структура може да се измерва в абс.ед.(cd.m⁻²) с помощта на специализирани яркомери.



Фиг. 3.4

Задачи за изпълнение

Задача 1. Визуално определяне на цвета и яркостта на светене на електролуминесцентен прах, поставен в разглобяем кондензатор при ниски и високи честоти и при две стойности на възбуждащото напрежение.

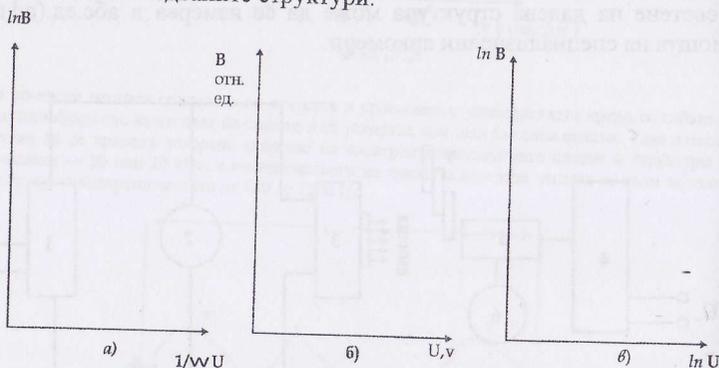
Задача 2. Снемане на $B - V$ характеристики на електролуминесцентен слой, вграден в определена структура, при честоти от 400 Hz до 20 kHz при различни напрежения. Измерванията се извършват върху праховидни или хибридни електролуминесцентни структури. Резултатите от измерванията се представят в таблица 3, като стойностите

за B са в отн.ед. с точност до десета част от скалното деление на отчитания уред.

Таблица 3.3

№ на измерванията.	U, V	B , отн. ед.	$1/\sqrt{U}$	$\ln B$
1	40			
2	50			
3	60			
4	80			
5	100			
6	120			
7	140			
8	150			
9	160			
10	180			

Въз основа на получените данни се начертavat графиките съгласно формула (1), а именно $\ln B = f(1/\sqrt{U})$ (фиг. 3.5, а), $B = f(U)$ (фиг. 3.5, б), $\ln B = f(\ln U)$ (фиг. 3.5, в), и се правят съответните изводи за изменението на яркостта на изследваните структури.

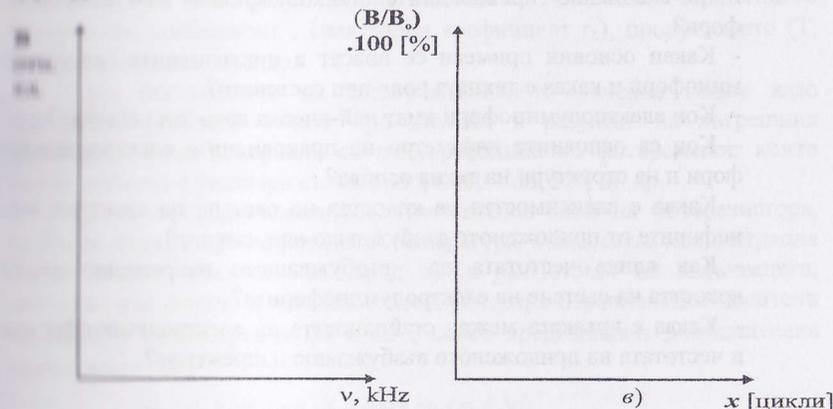


Фиг. 3.5

Таблица 4

№ на измерв	ν , Hz	$U=100 V$		$U=160 V$	
		B_1 , отн. ед.	B_2 , отн. ед.	B_1 , отн. ед.	B_2 , отн. ед.
1	400				
2	630				
3	1200				
4	3000				
5	5000				
6	8000				
7	10000				
8	20000				

Задача 3. Снемане на честотната зависимост на яркостта B при две различни стойности на възбуждащото напрежение. Резултатите от измерванията се оформят от таблица 4. Въз основа на получените данни от измерванията се начертava графиката $B=f(\nu)$ (фиг. 3.6) и се правят съответните изводи за изследване на два типа електролуминесцентни структури — традиционна и хибридна.



фиг. 3.6

фиг.3.7

Задача 4. Проследяване изменението на яркостта на светене B от работата на традиционни или хибридни структури през първите два работни часа. Резултатите от измерванията на яркостта B при честота $\nu = 300 \text{ Hz}$ за структурите се представят на таблица 5, където B_0 е началната яркост на свежоизготвената структура, а B — яркостта по време на работата на структурата. Въз основа на получените данни от измерванията се начертava графиката $\frac{B}{B_0} \cdot 100\% = f(x)$ (фиг. 3.7) и се правят съответните изводи за стабилността на традиционните и хибридните електролуминесцентни структури.

Таблица 3.5

t, h	B_0 , отн. ед.	B , отн. ед.	$B/B_0 \cdot 100\%$	$X = \nu t$
0			100	
0,5				$0,36 \cdot 10^9$
1				$0,72 \cdot 10^9$
1,5				$1,08 \cdot 10^9$
2				$1,44 \cdot 10^9$

Контролни въпроси

- Какво явление е електролуминесценцията и колко вида електролуминесценция се наблюдава?
- Какво е характерно за предпробивната електролуминесценция?
- С какво се характеризират електролуминесцентните материали, и по-специално праховидните цинкосулфидни електролюминофори?
- Какви основни примеси се внасят в праховидните електролюминофори и каква е тяхната роля при светенето?
- Кои електролюминофори имат най-висока яркост на светене?
- Кои са основните параметри на праховидните електролюминофори и на структури на тяхна основа?
- Каква е зависимостта на яркостта на светене на електролюминофорите от приложеното възбуждащо напрежение?
- Как влияе честотата на възбуждащото напрежение върху яркостта на светене на електролюминофорите?
- Каква е връзката между стабилността на електролюминофорите и честотата на приложеното възбуждащо напрежение?

ЛИТЕРАТУРА

1. Казанкин, О. Н., Л. Я. Марковский, И. А. Миронов, Ф. М. Пекерман, Неорганические люминофоры, Л., Химия, 1975.
2. Прикладная электролюминесценция (под ред. М.В. Фока), М., Советское радио, 1974.
3. Верещагин, К. И., Электролюминесценция кристаллов, М., Наука, 1974.
4. Электролюминесцентные источники света (под ред. И.К. Верещагина), М., Энергоатомиздат, 1990.
5. Люминофоры и химические вещества, част I, Ставропол, 1990.

Лабораторно упражнение №4**ФОТОЧУВСТВИТЕЛНИ ПОЛУПРОВОДНИКОВИ МАТЕРИАЛИ
(Слоеве от PbS и други)**

Различните материали взаимодействат с оптичното лъчение, като при това се наблюдават редица явления. Такива са отражението (интегрален коефициент ρ , спектрален коефициент r_λ), пропускането (T , τ), поглъщането (α) и др.

При поглъщането на електромагнитното лъчение голям клас материали променят своята проводимост в резултат на вътрешния фотоэффект. Тези материали са полупроводникови фоторезисти, които могат да бъдат с различен състав, например CdS, PbS и др.

В полупроводниковия фоточувствителен слой на фоторезистора, който се намира при определена температура, съществува концентрация на равновесни носители на заряд n_0 и p_0 . Потокът на излъчването, погълнат във фоточувствителния слой, генерира неравновесни носители на заряд с концентрация Δn и Δp , които предизвикват допълнителна проводимост $\Delta\sigma$:

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma = e\mu_n(n_0 + \Delta n) + e\mu_p(p_0 + \Delta p).$$

При собствен полупроводник $\Delta n = \Delta p$ имаме биполярна генерация. При примесно поглъщане се нарушава концентрацията на неравновесните носители и се променя типът на проводимостта.

При поглъщане на излъчването от свободни токоносители се променя тяхната подвижност (изменя се енергията им) и имаме μ фотопроводимост, която обаче се прекратява за време $10^{-10} - 10^{-12}$ s, т.е. в нормални условия не може да се открие. Тя се забелязва само при дълбоко охлаждане.

Съществува връзка между дълговълновата граница на фоточувствителност и ширината на забранената зона:

$$\lambda_0 = \frac{1.236}{E_g}$$

Например за PbS при $E_g = 0,37$ eV имаме $\lambda_0 = 3,36$ μm .

Фотопроводимостта се съпровожда от три явления:

- генерация на неравновесни носители вследствие на погълнатото лъчение;
- движение на носителите на заряд – дифузия на неравновесни носители при наличие на електрическо поле;
- рекомбинация на неравновесните носители.

В самия материал тези явления се описват с различни зависимости, разкривайки различни физични явления.

Количеството фотони $N_v(x)$ на дълбочина x е

$$N_v(x) = \frac{dN(x)}{dx} = \alpha N_0(1-R)e^{-\alpha x}$$

и то зависи от коефициентите на поглъщане α , коефициента на отражение R и повърхностната концентрация на фотоните N_0 .

При дадена квантова ефективност Y (количество носители, генерирани при поглъщане на фотон) генерацията има вида:

$$g_v = Y\alpha(1-R)\frac{\Phi_0}{h\nu} \quad \text{при } \alpha w \ll 1,$$

т.е. при малки дебелини на слоя w и малко α можем да приемем, че генерацията не зависи от x . При големи α и w излъчването се поглъща от повърхностния слой. При голяма дифузионна дължина на носителите – по-голяма от дебелината на фоточувствителния слой – можем да разгледаме случая като равномерна генерация.

Генерацията на носителите под действие на излъчването първоначално нараства линейно, а след това достига насищане, т.е. достига равновесно състояние под действие на рекомбинацията. Разглеждайки двете явления, получаваме основното уравнение на фотопроводимостта:

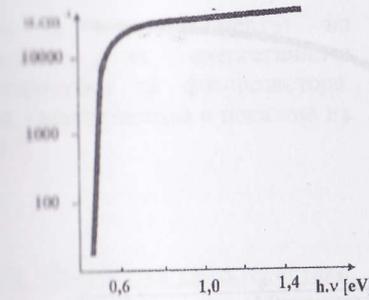
$$\Delta n_{cm} = Y\tau_n \frac{\Phi_0(1-R)\alpha}{h\nu},$$

$$\Delta p_{cm} = Y\tau_p \frac{\Phi_0(1-R)\alpha}{h\nu},$$

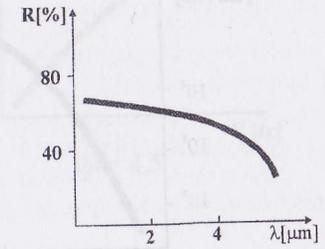
$$\text{или } \Delta\sigma_{cm} = eY.N_v.(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p)$$

където $\tau_{n(p)}$ е средното време на живот на токоносителите.

Горните изрази показват, че фотопроводимостта се определя от пет параметъра: коефициент на отражение, коефициент на поглъщане, квантова ефективност, подвижност и време на живот. Първите два параметъра зависят и от макропараметрите на веществото – обработка на повърхността, замърсявания, а следващите три са свързани с полупроводниковия материал и влияят на процесите на генерация. Зависимостта им от λ определя спектралната зависимост на фотопроводимостта, показани на фиг. 4.1 и фиг. 4.2. Първата фигура показва зависимостта на коефициента на поглъщане от енергията на фотоните (т.е. дължината на вълната), а втората представлява коефициента на отражение във функция от дължината на вълната.



Фиг. 4.1



фиг. 4.2

Параметрите μ и τ описват взаимодействието вътре в материала, характеризирайки движението и рекомбинацията.

Съществува повърхностна рекомбинация, междузонна рекомбинация и рекомбинация с уловки.

Времето на живот на електроните е

$$\tau_n = \frac{1}{N_n\gamma_n},$$

където N_n са рекомбинационните центрове, а γ_n е коефициентът на рекомбинация, зависещ от ефективното сечение на захват. Това е случай на линейна рекомбинация.

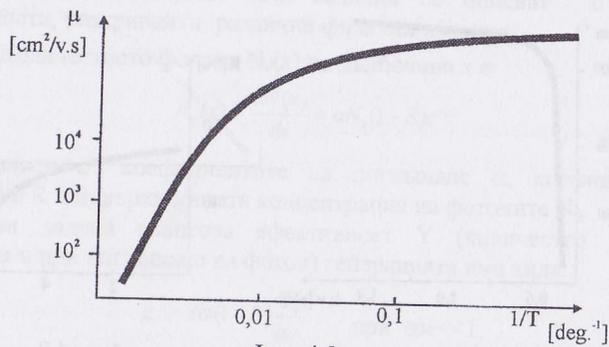
Когато имаме голямо ниво на генерация (голям поток), времето на живот има вида

$$\tau_n = \frac{1}{\Delta n\gamma_n}$$

и рекомбинацията става квадратична. Обобщено за двата вида генерация получаваме следните приблизителни изрази, даващи връзката със светлинния поток:

$$\Delta\tau_{cm} \approx \Phi, \quad \Delta\tau_{cm} \approx \sqrt{\Phi}$$

Могат да бъдат разгледани и различни случаи на нестационарни явления, т.е. при импулсно облъчване, а също така и изменението на фотопроводимостта от температурата. В повечето случаи влиянията имат нелинеен характер. Един такъв ефект е изменението на подвижността от температурата. Графиката за изменението на подвижността е дадена на фиг. 4.3.



Фиг. 4.3

Фоточувствителните материали се характеризират с волтамперни, енергетични, спектрални, честотни, температурни свойства.

1. Волтамперни характеристики.

$$J_{\Phi} = \Delta\sigma_{cm} \cdot E = e \cdot N_v \cdot Y \cdot \mu \cdot \tau \cdot \frac{U}{l}, \text{ или}$$

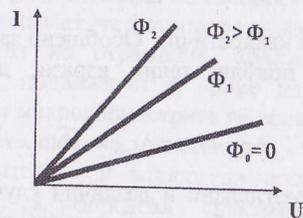
$$I_{\Phi} = J_{\Phi} \cdot A = e \cdot N_v \cdot Y \cdot V \cdot \mu \cdot \tau \cdot \frac{U}{l^2},$$

където $A=b \cdot w$ е сечението на фоторезиста, а $V=b \cdot w \cdot l$ е обемът на фоторезистора.

Тогава получаваме:

$$I = I_t + I_{\Phi} = \sigma_0 \cdot A \cdot E + \Delta\sigma_{cm} \cdot A \cdot E = \sigma_0 \cdot \frac{wb}{l} U + \Delta\sigma_{cm} \cdot \frac{wb}{l} U$$

От анализа на уравнението се вижда, че характеристиките са линейни. На фиг. 4.4. са показани фамилия волтамперни характеристики при различни осветености.



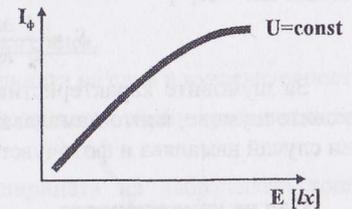
Фиг. 4.4

2. Енергетични характеристики.

В действителност поради зависимостта на времето на живот от осветеността на практика имаме нелинейна характеристика:

$$I = \kappa \Phi^{\alpha} = C_{\Phi} U \Phi^{\alpha},$$

където α е коефициентът на нелинейност на енергетичните характеристики на фоторезистора. Тази характеристика е показана на фиг. 4.5.



фиг. 4.5

3. Спектрални характеристики.

Спектралната характеристика показва изменението на волтамперната характеристика при облъчване с различна дължина на вълната. На практика това е изменението на съпротивлението, на фототока или пада върху фоторезистора.

4. Честотни характеристики.

Те дават информация за инертността на процесите и се определят от токовете или напрежителната чувствителност. При линеен участък на енергетичните характеристики имаме

$$S_{jf} = S_{j0} [1 + (2\pi \cdot \tau_s)^2]^{-1/2},$$

където S_{jf} е при дадена честота f ; S_{j0} - при постоянен поток и предположение, че преходните процеси са с експоненциален закон с времеконстантата τ_s .

Съществува връзка между чувствителността на фоторезистора и неговата инерционност. Същевременно при повишаване на температурата намалява чувствителността. На фиг. 4.6 е дадена температурната зависимост на съпротивлението на тъмно.

За токовата чувствителност можем да запишем

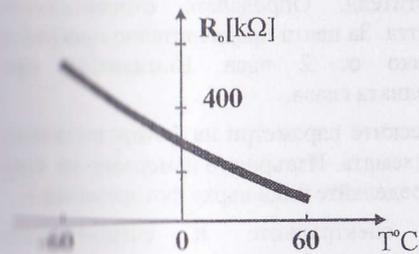
$$S_I = \frac{I_{\Phi}}{\Phi} = \frac{U}{\Phi} \cdot \frac{\Delta R}{R_T R_{\Phi}},$$

където R_T е съпротивлението на тъмно, R_{Φ} е съпротивлението при осветеност, а ΔR е разликата от R_T и R_{Φ} .

При малки потоци максималното напрежение за работа на фоторезистора се определя от пробивното напрежение, а при големи потоци се определя от допустимата разсейвана мощност.

Съществува и параметър специфична токова чувствителност:

$$S_{Is} = \frac{I_{\Phi}}{\Phi \cdot U} = \frac{\Delta R}{\Phi \cdot R_T (R_T - \Delta R)},$$



Фиг. 4.6

а когато $\Delta R \ll R_T$,

$$S_I \approx \frac{U}{\Phi} \cdot \frac{\Delta R}{R_T^2}, \quad S_k = \frac{1}{\Phi} \cdot \frac{\Delta R}{R_T^2}.$$

За шумовите характеристики съществено е преобладаването на токовете шумове, които намаляват с увеличението на честотата, но пък в този случай намалява и фоточувствителността.

Цел на упражнението

Да се изучат особеностите на фоторезистивните тънкослойни материали, да се измерят фототехнически характеристики.

Задачи за изпълнение

1. Определете кратността на промяна на фотосъпротивлението, като използвате следната формула:

$$K = R_T / R_\Phi.$$

2. Определете токовата чувствителност по изрази

$$S_I = \frac{U \cdot \Delta R}{\Phi \cdot R_T \cdot (R_T - \Delta R)}.$$

3. Определете спектралната чувствителност по изрази

$$S_\lambda = \frac{I_\lambda}{I_{\lambda_{\max}}} [\%].$$

4. Измерете волтамперната характеристика на тъмно и на светло - при минимум три нива на осветеност.

Указания за работа

1. Извършете измерване на еталонния източник на лъчение - в монохроматора и осветителя. Определете относителното разпределение на мощността. За целта предварително прогрейте радиометъра не по-малко от 2 часа. Внимавайте при центрирането на измерителната глава.
2. Измерването на електрическите параметри на фоторезистивния слой извършете по V- A схемата. Извършете измерване на тока на тъмно и на светло и определяйте пада върху фоторезистора.
3. При определяне на спектралните и енергетичните характеристики преизчислете стойностите към приведената относителна мощност на излъчване съгласно резултатите от т.1.
4. Не претоварвайте фоторезистивните слоеве. Измервайте до напрежение 20 V.
5. Извършете измерване за два вида фоторезистивни слоеве - оловен сулфид и кадмиев сулфит.

Въпроси за контрол и самоподготовка.

1. Каква е връзката между дебелината на слоя и чувствителността?
2. Влияе ли повърхността на фоторезиста върху чувствителността и по какъв начин?
3. Каква е връзката между ширината на забранената зона и спектралната чувствителност.

Протоколът съдържа

1. Основните параметри на фоторезистивния слой.
2. Таблицы с измерените данни.
3. Графика на спектралната чувствителност.
4. V-A характеристика на светло и на тъмно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Извочников, В.А. Фотопроводящие окислы свинца в электронике, Ленинград, Энергия, 1979.

Лабораторно упражнение № 5

ЕЛЕКТРОФИЗИЧНИ СВОЙСТВА НА СИЛИЦИЙ

Силицият е основа на съвременните класически полупроводникови интегрални схеми. Основните параметри на собствен силиций са дадени в таблица 5.1.

Основни параметри на собствен силиций Таблица 5.1

Параметър	Стойност
Атомен номер	14
Атомна маса	28,1
Плътност (g/cm ³)	2,33
Относителна диелектрична проницаемост	11,9
Атомна плътност (ат/cm ³)	5,0 × 10 ²²
Ширина на забранената зона при 0 K (eV)	1,21
Ширина на забранената зона при 300 K (eV)	1,12
Специфично съпротивление при 300 K (Ω.cm)	2,3 × 10 ⁵
Подвижност μ _n на електрони при 300 K (cm ² /V.s)	1500
Подвижност μ _p на дупки при 300 K (cm ² /V.s)	475
Собствена концентрация при 300 K (cm ³)	1,45 × 10 ¹⁰
Коефициент на дифузии D _n на електрони при 300 K (cm ² /s)	34
Коефициент на дифузии D _p на дупки при 300 K (cm ² /s)	13

Своето широко разпространение като полупроводников материал за изготвяне на различни интегрални схеми и мултичипни модули силицият дължи както на големите си технологични преимущества, така и на подходящите електрофизични параметри.

1. Класификация на основните електрофизични параметри на полупроводника

1.1. Фундаментални параметри

1.1.1. Параметри на кристалната решетка — сингония, пространствена група и константа на кристалната решетка:

Кристалната решетка на силиция е кубична, от типа на диаманта, състои се от тетраедри, като разстоянието между атомите е около 2,5 Å.

1.1.2. Параметри на енергетичната зонна структура: разположение на абсолютните екстремуми на валентната зона и зоната на проводимост, ширина на забранената зона E_g .

Ширината на забранената зона зависи от температурата и кристалографското направление. Температурната зависимост на E_g е линейна

$$E_g = E_{g_0} - \xi T,$$

където $\xi = 3 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$, T - абсолютната температура.

1.1.3. Параметри на системата носители на заряд: собствена концентрация, и дрейфови подвижност на електроните μ_n и на дупките μ_p .

В абсолютно чист (безпримесен) полупроводник концентрациите на електроните и дупките са еднакви и се изразяват с формулата

$$n_i = 4 \cdot 10^{20} \exp \frac{-E_g}{2eV}.$$

Следователно собствената концентрация има силна (експоненциална) зависимост от температурата, а оттам и равновесните концентрации на легиран полупроводник имат силна температурна зависимост:

$$n_0 \cdot p_0 = n_i^2.$$

1.1.4. Параметри, характеризиращи физическите явления: специфично съпротивление на собствен полупроводник ρ_i , относителна диелектрична проницаемост ϵ , специфична топлопроводност χ , константа на еластичност c_{ij} , пиезоелектрическа константа d_{ij} , оптически коефициент на поглъщане α на фиксирана дължина на вълната, дебаевска температура Q_d , топлинен коефициент при постоянно налягане C_p и др.

1.2. Характеристични параметри

1.2.1. Основни: вид и концентрация на основните носители на заряда n_n и p_p , специфично съпротивление ρ , дифузионни дължини на неосновни токоносители $-L_n$ (на електрони в материал от p-тип) и L_p (на дупки в материал от n-тип).

1.2.2. Параметри на примесните състояния: концентрации на донорите N_D и на акцепторите N_A , енергетично положение на локалните примесни нива и др.

Специфичната електропроводимост се определя от концентрациите и подвижностите на носителите:

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p,$$

където μ_n и μ_p са подвижности на електроните и на дупките, а σ_n и σ_p са проводимости, обусловени съответно от електрони и дупки.

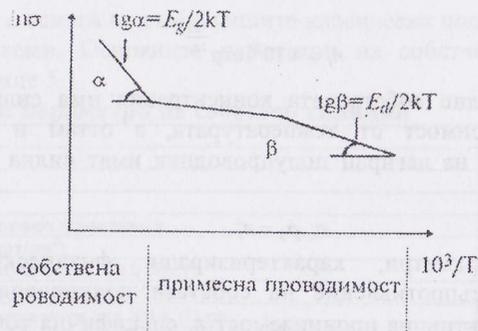
Специфичното съпротивление е $\rho = 1/\sigma$.

В един широк температурен интервал специфичната електропроводимост σ на n-тип полупроводник се дава със зависимостта

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_i = \sigma_{0n} \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right) + \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right),$$

където σ_n е специфичната електропроводимост, определена от донорите, а σ_i - специфичната проводимост на собствен полупроводник. E_d е енергията на йонизация на донорните атоми, а E_g — ширината на забранената зона. В областта на ниските температури

проводимостта ще бъде предимно примесна, а при по-високите температури доминираща ще бъде собствената проводимост (фиг. 5.1).



фиг. 5.1

Аналогична ще бъде и зависимостта на проводимостта на акцепторен полупроводник от температурата

Условната критична температура T_c на "превръщането" на примесния полупроводник в собствен зависи от концентрацията на примеся. Колкото по-висока е примесната концентрация, толкова по-висока е критичната температура. Полуемпиричната формула за силиций има следния вид:

$$T_c = 273 \left(\frac{10}{4,5 + \lg \rho} - 1 \right)$$

където ρ е специфичното съпротивление в $\Omega \cdot \text{cm}$.

Подвижностите на електроните и дупките характеризират насочената скорост в електрическо поле на фона на хаотичната топлинна скорост.

При обикновени температури и не много високи концентрации

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^c,$$

където $c = 2,6$ за n-силиций и $c = 2,3$ за p-силиций; μ_0 е подвижността на носителите при $T_0 = 300\text{K}$

Зависимостта на подвижността от концентрацията на примесите се дава с емпиричната формула

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{N_0}{N} \right)^{\frac{1}{3}},$$

Тази зависимост е съществена в нееднородните полупроводници.

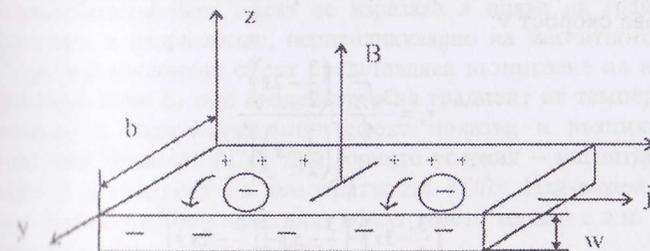
Когато насочената (дрейфова) скорост на носителите в силно електрическо поле стане сравнима с топлинната, носителите стават "горещи" и тогава подвижността зависи от напрегнатостта на полето:

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{E_c}{E} \right)^{\frac{1}{2}},$$

Режим $E > E_c$ се нарича свръхкритичен. За силиций $E_c \sim 2\text{kV/cm}$.

Горещите носители "загриват" цялата решетка, предавайки ѝ част от енергията си. Това води до ограничение (насищане) на скоростта на носителите: при $E > (4 - 5)E_c$ се получава условието $v_{\text{max}} = \text{const}$. Тогава $\mu \sim 1/E$ и от съотношението $J = \sigma E$ следва, че плътността на тока J не зависи от E , т.е. получава се насищане на волтамперната характеристика. Величината v_{max} е от порядъка на 10^7cm/s .

Ефектът на Хол е галваномантно явление, възникващо при съвместно действие на електрическо и магнитно поле върху полупроводника. Да предположим, че за изотропен полупроводник в изотермични условия в правоъгълна координатна система електрическото и магнитното поле са с направление на осите X



Фиг. 5.2

Под действието на електрическо поле с напрегнатост E_x през полупроводников образец под формата на правоъгълна пластина с дължина W протича ток с плътност J_x . На електроните, движещи се с дрейфова скорост $\mu_n E_x$ в магнитно поле с индуктивност B , по направление y действа сила $F_y = 2\mu_n E_x B_z$, при което нейното направление е еднакво за електроните и дупките. Ако съставлящата на тока $j_y = 0$, натрупващият се по краищата на образца по направление y обемен заряд създава поле с напрегнатост E_y , което уравновесява тока, протичащ под действие на силата E_x . Възникващото в образца електрическо поле с

напрегнатост E_y и съответстващата му разлика в потенциалите между краищата на образеца представлява ефекта на Хол. В общия случай напрегнатостта на електрическото поле E_x и е. д. н. на Хол U_x се изразяват чрез съотношенията:

$$E_y = R_x I_x B_z$$

$$U_x = R_x \frac{I_x B_z}{W}$$

където R_x е коефициент на Хол, I_x — големината на тока, протичащ през образеца.

За примесен полупроводник с един тип токоносители коефициентът на Хол е

$$R_{xn} = -\frac{r_{xn}}{qn_0}$$

$$R_{xp} = -\frac{r_{xp}}{qp_0}$$

Тук n_0 и p_0 са равновесни концентрации на основните токоносители, а r_x е Хол-факторът. Хол-факторът отчита факта, че различните електрони в полупроводника имат различна енергия E и вследствие на това различни времена на релаксация $\tau(E)$ и дрейфова скорост v :

$$r_x = \frac{3\sqrt{\chi}}{4} \frac{\left(\frac{3}{2} - 2s\right)!}{\left[\left(\frac{3}{2} - s\right)!\right]^2}$$

$$\alpha = \frac{9\chi}{16} \frac{\left(\frac{3}{2} - 3s\right)! - \left(\frac{3}{2} - s\right)! - \left[\left(\frac{3}{2} - 2s\right)!\right]^2}{\left[\left(\frac{3}{2} - s\right)!\right]^4}$$

Стойностите на тези коефициенти при различни механизми на разсейване на токовите носители са дадени в следната таблица 5.2:

Таблица 5.2

механизъм на разсейване	γ	α	s	$\alpha\gamma$
йонизирани примеси	1.93	2.15	-3/2	5.89
неутрални примеси	1	1	0	1
акустични фотони	1.18	0.381	1/2	1.77

Ако полупроводникът има смесена електропроводимост, в слабо

магнитно поле коефициентът на Хол е

$$R_x = \frac{r}{q} \frac{p_0 - n_0 b^2}{(p_0 + n_0 b)^2},$$

където $b = \mu_n/\mu_p$.

За собствен полупроводник $n_0 = p_0 = n_i$ и тогава

$$R_x = \frac{r}{qn_i} \frac{1-b}{1+b}.$$

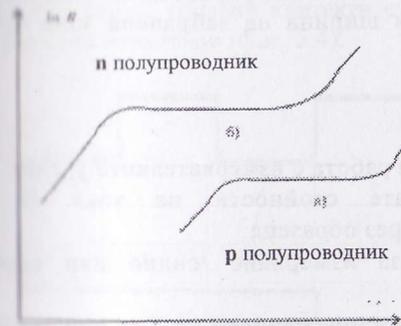
За силно магнитно поле $\mu_n B \gg 1$ при наличие на смесена електропроводимост

$$R_x = \frac{1}{q} \frac{p_0 - n_0 b^2 + b^2 \mu_p B^2 (p_0 - n_0)}{(p_0 - n_0 b)^2 + b^2 \mu_p B^2 (p_0 - n_0)}$$

Коефициентът на Хол зависи от концентрацията и подвижността на токоносителите, затова чрез ефекта на Хол могат да се определят тези параметри, както и типа проводимост на полупроводника.

Съвместно с ефекта на Хол възникват и други физични явления, които внасят систематични и случайни грешки в измерванията: напречен термогальваномагнитен, термогальваничен и термомагнитен ефект. Термогальваномагнитният ефект се изразява в поява на градиент на температурата в направление, перпендикулярно на магнитното поле и тока. Термогальваничният ефект представлява възникване на напречно електрическо поле E_y под въздействие на градиент на температурата в образеца, а термомагнитният ефект показва и възникване на температурен градиент $\partial T/\partial y$ при горните условия – магнитно поле с индукция B и градиент на температурата $\partial T/\partial x$. Най-важен от тези ефекти е термогальваномагнитният ефект, чието термо- е.д.н. може да представлява 10% от е.д.н. на Хол.

От стойността на коефициента на Хол в широк температурен интервал може да се определят: концентрацията на токовите носители примесната и собствена-та област, енергетичният спектър на примесите и ширината на забранената зона (фиг. 5.3).



фиг. 5.3

За точно определяне на енергетичните нива на примесите и ширината на забранената зона графиката $R_x(T)$ се построява в различни мащаби в различните температурни интервали. В областта на интензивна йонизация на примесите се построява

$$\ln(R_x T^3) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

и от наклона на правата линия се определя енергията на йонизация.

В областта на пълно йонизиране на примесите, където механизмът на разсейване на токовете носители не се променя,

$$\ln R = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

$R_x = \text{const}$. Тук функцията е успоредна на абсцисата и отстояние на разстоянието $\ln(Nd - Na)$ от нея.

В собствената област се построява графиката

$$\ln(R_i T^2) = f\left(\frac{1}{T}\right),$$

от чийто наклон се определя ширината на забранената зона ΔE_0 при $T=0K$:

$$\text{tg } \varphi = \frac{\Delta \left[\ln(R_x T^2) \right]}{\Delta \frac{1}{T}} = \frac{\Delta E_0}{2k}$$

Цел на упражнението

Измерване на концентрацията на примеси, подвижност, определяне типа на проводимостта на полупроводник, енергията на йонизация на примесите и ширина на забранена зона чрез ефекта на Хол.

Задание за работа

1. Разучете инструкцията за работа с измервателните уреди.
2. Установете необходимите стойности на тока I_x и магнитната индукция B през образца.
3. Определете условието за измерване /силно или слабо магнитно поле/.
4. Направете измервания на напрежението на Хол при стайна температура при различни токове I_x .

5. Измерете напрежението на Хол при 10 различни температури, като промените температурата през 15K.
6. Изчислете коефициента на Хол за всяко от измерванията.
7. Постройте температурната зависимост на коефициента на Хол.
8. С помощта на програма за компютър пресметнете:
 - а) съпротивлението при отсъствие на магнитно поле;
 - б) съпротивлението при наличие на магнитно поле;
 - в) концентрацията на токовете носители;
 - г) проводимостта на образца;
 - д) подвижността на токоносителите.
9. От температурната зависимост

$$\ln R_x = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

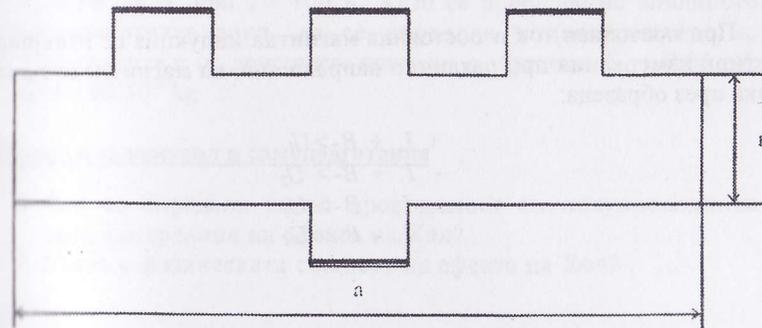
определете:

- а) ширината на забранената зона ΔE ;
- б) енергията на йонизация на примесите.

Експериментална постановка

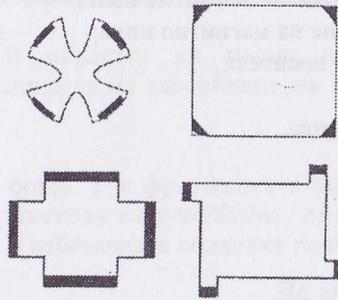
- стенд за измерване напрежението на Хол;
- криостат;
- персонален компютър;
- образци.

При измерване на образци с правоъгълна форма е необходимо да се измерят UH, IX, BZ и геометричният размер в направление на магнитното поле. Металните контакти на образца, предназначени за измерване на е.д.н. на Хол, трябва да имат много малка площ, за да не изкривяват токовете линии. Практически като контакти се използват метални сонди, сплавни контакти с малки размери или образци със странични израстъци (фиг. 5.4).



Фиг. 5.4

За пластини с произволна форма има значение мястото и взаимното разположение на контактите. За снижаване на грешката от измерване на е.д.н. на Хол се използват образци със специална форма (фиг. 5.5) или модифициран четиризондов метод (фиг. 5.6).



Фиг. 5.5
За последния метод е валиден изразът

$$U_H = U_{(B)} - U_{(0)} = R_x \frac{I_{1-3} B}{W}$$

В зависимост от отношението на диаметъра на пластината d към разстоянието между зондите s се въвежда корекционна функция $f(d/s)$

d/s	$f(d/s)$	d/s	$f(d/s)$	d/s	$f(d/s)$
2	1	4	0,158	10	0,0255
2	0,59	5	0,102	20	0,0064
3	0,279				

При постоянен ток и постоянна магнитна индукция се извършват четири измервания при различно направление на магнитното поле и тока през образца:

- + I, + B → U_1
- I, + B → U_2
- I, - B → U_3
- + I, - B → U_4

Тогава $U_H \sim (U_1 - U_2 + U_3 - U_4)/4$, което изключва е.д.н. от всички съпътстващи ефекти, освен термо- е.д.н. от напречния термогальваномагнитен ефект.

Методически указания за изпълнение на упражнението и изготвяне на протокол

Подвижността на токовите носители може да се определи чрез измерване на тока на Хол или на геометричното магнитосъпротивление. При слаби магнитни полета е в сила

$$\frac{\Delta R(B)}{R(0)} = (\xi r_x \mu_{\text{нх}} B)^2,$$

където $\mu_{\text{нх}}$ е холовската подвижност $\mu_{\text{нх}} = \sigma_r \mu_n /$, а

$$\xi = \frac{1}{r_x^2}$$

като стойностите на αr се взимат от таблицата, дадена по-горе. За образец с крайни размери се въвежда и съответната корекционна функция.

Всички измервания и изчисления се извършват съгласно инструкцията за работа с уредите и с приложената програма.

Задачи за самостоятелна работа

1. Да се изчисли коефициентът на Хол при температура $T = 300\text{K}$ за германий, легиран с индий и антимон с концентрации съответно 2.10^{23} m^{-3} и 5.10^{24} m^{-3} , $\mu_n = 0,38 \text{ m}^2/\text{v.s}$ и $\mu_p = 0,18 \text{ m}^2/\text{v.s}$.
2. В полупроводников образец подвижността на електроните $\mu_n = 0,38 \text{ m}^2/\text{v.s}$, а подвижността на дупките $\mu_p = 0,16 \text{ m}^2/\text{v.s}$. Във въпросния образец ефектът на Хол не се наблюдава. Каква част от общата специфична проводимост се обуславя от дупките?
3. Силициев полупроводников образец с n -проводимост има $R_x = 0,28.10^{-2} \text{ m}^2/\text{C}$ при $T = 100 \text{ K}$. Като се пренебрегне влиянието на валентната зона, да се определи концентрацията на електроните и на донорните примеси в образца. $E_a = 0,04 \text{ eV}$, $m^*n = 9,1.10^{-31} \text{ kg}$.

Въпроси за контрол и самоподготовка

1. Как се определя типът проводимост на полупроводника чрез измервания на ефекта на Хол?
2. Каква е физическата същност на ефекта на Хол?

3. Кои физически явления съпътствуват ефекта на Хол?
4. Как се намалява грешката при измерване на напрежението на Хол?
5. Как се определя коефициентът на Хол от измереното е.д.н. на Хол?
6. Кои параметри на полупроводника се определят от температурната зависимост на коефициента на Хол?

ЛИТЕРАТУРА

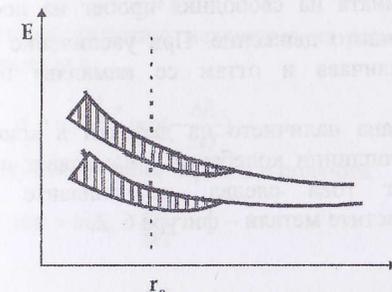
1. Павлов, Л. П., Методи измерения параметров полупроводниковых материалов, М., 1987.
2. Молдованова, М., Физика на полупроводниците, С., 1970.
3. Зи, С. М., Физика полупроводниковых приборов, М., 1971.

Лабораторно упражнение №6

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАВИСИМОСТ НА ПРОВОДИМОСТТА / СЪПРОТИВЛЕНИЕТО

В зависимост от електрическата си проводимост телата се делят на високопроводящи, изолатори и с междинна проводимост. Твърдите тела с висока проводимост са металите за които тя е от порядъка на $10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Твърдите тела с малка проводимост – $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, са диелектриците. Междинна проводимост имат полупроводниците. Горното разпределение е сравнително условно. По-точна класификация може да се направи на основата на квантовата механика.

Известно е, че електроните могат да заемат дискретни нива на енергия. Когато обаче атомите са много наблизко (например в кристалната решетка), тези нива се “разцепват” и се получават зони от разрешени нива – фигура 6.1.



Фиг. 6.1

Ако една зона не е запълнена, то външното електрическо поле може да въздейства върху електроните, намиращи се в нея, и да ги приведе в движение. В резултат на това движение се поражда електрически ток с плътност j :

$$j = q.n.v_d$$

където q е зарядът на електрона, n - концентрацията на електроните, които могат да предизвикат проводимост, и V_d - тяхната дрейфова скорост. Използвайки диференциалния закон на Ом, получаваме

$$\sigma = \frac{q.n.V_d}{E} = q.n.\mu$$

където μ е подвижността на електрона.

При полупроводниците проводимостта е резултат от движението на електрони и дупки, т.е.

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p,$$

където μ_n и μ_p са подвижностите съответно на електроните и дупките, а n и p са техните концентрации.

При собствени полупроводници $n = p = n_i$ и тогава

$$\sigma_i = qn_i(\mu_n + \mu_p).$$

Подвижността на носителите е свързана с тяхното време на живот, т.е. времето между два последователни удара и скоростта която имат. Последната е свързана от своя страна с ускорението което получават носителите под действието на електрическото поле и времето за ускоряване. Ускорението зависи от полето E и масата на носителите m^* .

$$a = \frac{qE}{m^*}$$

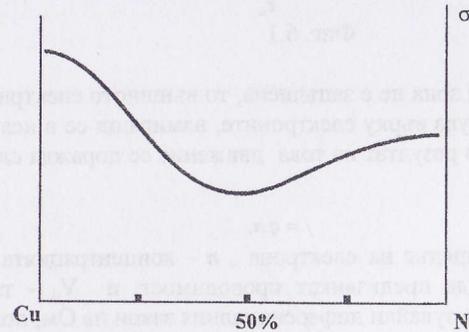
От горното се вижда, че проводимостта зависи от много параметри. Част от тях са температурно зависими.

При металите проводимостта може да се изрази чрез

$$\sigma = q^2 n \lambda (m^* \bar{U}_d)^{-1},$$

където λ е дължината на свободния пробег на носителите, а \bar{U}_d е скоростта на хаотичното движение. При увеличение на температурата последната се увеличава и оттам се намалява проводимостта на металите.

От друга страна наличието на дефекти в кристалната решетка (примесни атоми, топлинни колебания) намаляват свободния пробег. Непосредствено от това следва, че сплавите имат по-високо съпротивление от чистите метали – фигура 6. 2.



Фиг.6.2

При достатъчно чисти метали $\sigma \approx f(\frac{1}{T})$ или $\rho = \rho_0 \alpha T$, където α е температурният коефициент на съпротивлението.

Теоретично при 0^0K при металите трябва да настъпи свръхпроводимост, но поради наличие на дефекти и примеси в метала винаги имаме остатъчно съпротивление.

При полупроводниците е характерно, че концентрацията на носителите зависи от температурата и при собствен полупроводник е

$$n_i = c.T^{3/2}.e^{-\frac{\Delta E}{2kT}},$$

където T е температурата в K , E е ширината на забранената зона, k е константата на Болцман, а c е константа.

При наличие на примеси, например донорни, имаме:

$$\sigma = qn\mu_n q,$$

$$n = c_n.T^{3/2}.e^{-\frac{\Delta E_d}{2kT}}.$$

При температури над $200^0 K$ увеличаването на температурата води до намаляване на свободния пробег, но пък се увеличава концентрацията на носителите. Подвижността на носителите има вида

$$\mu = AT^{-\alpha},$$

където α е показател, отчитащ механизма на разсейване. Обобщеният израз за проводимостта е

$$\sigma = \sigma_0.T^{3-\alpha}.exp(-\frac{\Delta E}{2kT}).$$

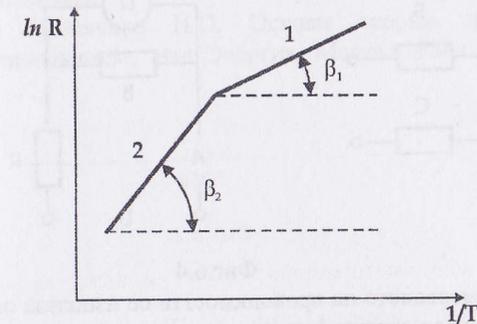
Ако логаритмуваме горния израз, ще получим:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E}{2kT}$$

или

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{\Delta E}{2kT}.$$

Може да се построи графика на зависимостта $\ln R = f(\frac{1}{T})$ - фиг. 6.3.



Фиг. 6.3

При ниски температури предимно се йонизират примесите с малки нива на активация и това съответствува на наклона на графиката в част 1. При повишаване на температурата топлинната енергия е достатъчна да йонизира носителите, така че те да преминават забранената зона и да попаднат в зоната на проводимостта - получава се собствена проводимост - част 2 на графиката. Следователно :

$$\Delta E = 2k \cdot \text{tg}\beta,$$

$$\kappa = 8.65 \cdot 10^{-5} \text{ [eV} \cdot \text{deg}^{-1}\text{]}$$

Цел на упражнението

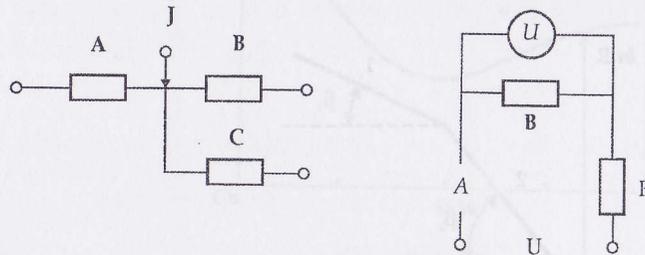
Студентите да получат умение да определят електрофизични параметри на твърди вещества, чрез измерване на температурното изменение на проводимостта.

Задачи за изпълнение

1. Да се измерят проводимостите на три образца при стайна температура.
2. Да се измерят проводимостите на същите образци при различни нива на измерителния ток, различаващи се съответно 2, 4, 8, 16 пъти.
3. Да се измери проводимостта на същите образци при промяна на температурата от 15⁰ К до стайна.
4. Да се построят диаграми на изменение на съпротивлението и да се определи видът на материалите, от които са направени образците.

Указания за изпълнение

1. Измерването да се извърши с помощта на криогенна измерителна установка. Преди започване на измерването установката се вакуумира за да се избегне кондензация на влага и газове.
2. Измерването по V-A схемата се извършва съгласно фигура 6.4.



Фиг.6.4

3. При измерването на проводимостта се използва омметър, който се включва в канала 1 на измерителните букси.
4. След достигане на температура 10 - 15⁰ К измерването

продължава през 2 минути в продължение на 16 минути.

5. Изключва се охлаждащата система, но не се изключва вакуумирането.

Съдържание на протокола

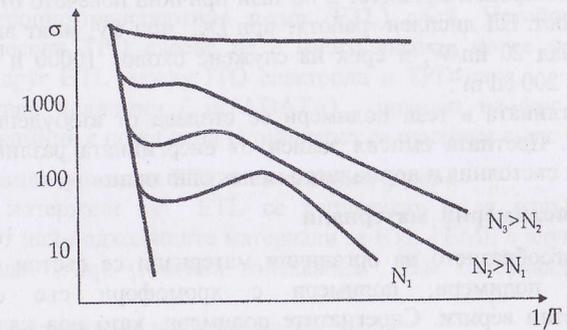
1. Таблицы с измерените стойности на трите образца.
2. Диаграми на температурното изменение.
3. Резултати от определянето на типове материали и ширини на забранените зони.

Задачи за самостоятелна работа

1. Разучете как се определя температурният коефициент на изменение на съпротивлението. Къде намира приложение този параметър и какви стойности трябва да има.
2. Запознайте се споведението на свръхпроводници при понижаване на температурата.

Въпроси за контрол и самоподготовка.

Обяснете зависимостите при изменение на проводимостта, дадени на фигура 6.5.



Литература:

1. Степаненко И.П. Основы теории транзисторов и транзисторных схем, изд. Энергия, Москва 1988 г.

Лабораторно упражнение № 7

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИЯТА НА
ОРГАНИЧНИ ПОЛИМЕРНИ СЛОЕВЕ

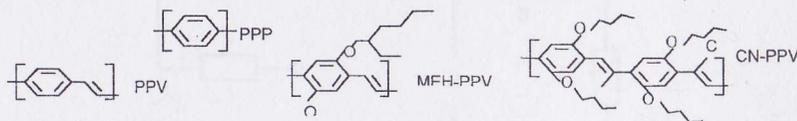
Електролуминесценцията (ЕЛ) е светлинна емисия, генерирана от рекомбинация на електрони и дупки под действие на електрическо поле, инжектирани в луминесцентен полупроводник. Традиционните ЕЛ устройства са изработени от неорганични широкозонни полупроводници, като GaAs, ZnS, InGaAs. Напоследък ЕЛ устройства, 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 от ароматни органични съединения. Органичните полимерни материали са с нисък електронен афинитет и по тази причина повечето от тях са с р-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/m².

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 ПП и структура на традиционните полимери. Най-често използваните полимери с твърди молекули от временно свързани делокализирани π електрони са показани на фиг.7.1



Фиг.7.1.

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 г. е постигната зелено – жълта емисия в структура с еднослоен излъчващ слой от PPV. През 1991 г. намира приложение разтворим произведен на PPV полимер от тип МЕН-PPV (поли-(2-метокси-5-(2-етилхексилосид) –1,4-фениленвенилен)), показан на фиг.7.1, който има π-π p-p преход и е с ширина на забранената зона 2,2 eV.

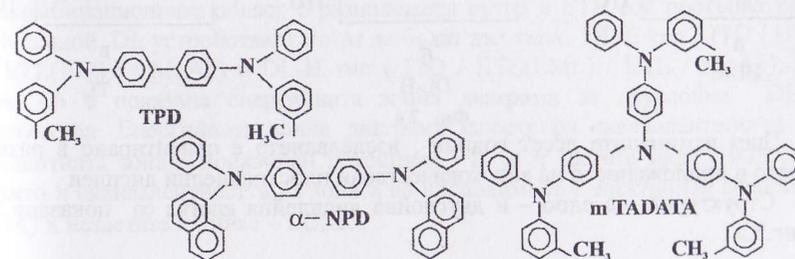
Материали, използвани за р-тип слоеве

Ароматен диамин – N,N¹ - ди (3- метилфенил)-1¹, 1¹бифенил-4,4¹ - диамин (TPD), показан на фиг.7.2, 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 p-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.7.2. Други ароматни полиамини с подобрена устойчивост са показани също на фиг.7.2.

Материали използвани за ETL и емисионни слоеве

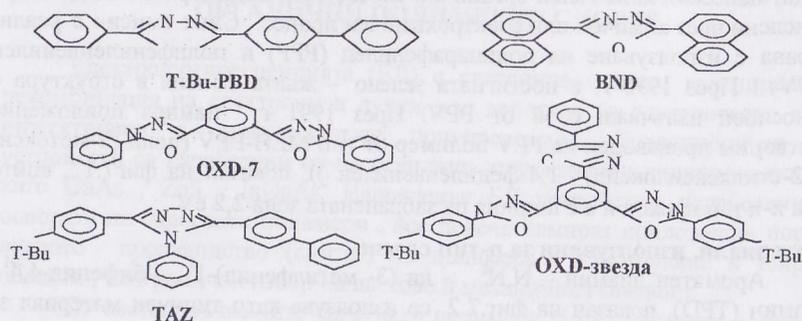
Много материали за ETL се използват и за излъчващ слой (EML). Един от най-подходящите материали за ETL / EML е алуминиев три (8 –кинолинолат (Alq). Основни изисквания, към материалите за ETL слоеве са:

- 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. 7.2

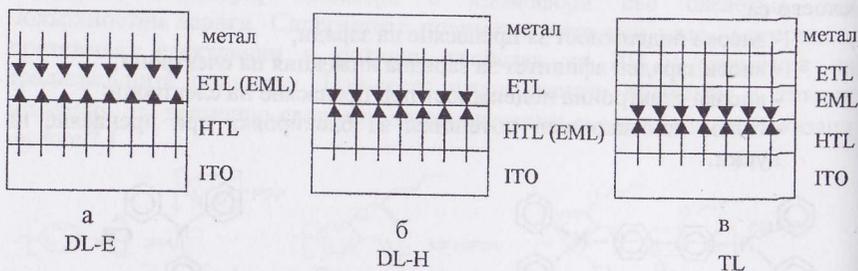
Един от най-добрите материали за ETL е оксидиазол с двумерна структура на t-Bu - PBD, наречен OXD-7 показан на фиг.7.3. Съществуват деривати на OXD-7 от звездообразен вид, показани също на фиг.3.



Фиг.7.3.

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 μm , разположени между два електрода. Схемите на зарядна рекомбинация и излъчване при три типични многослойни дисплейни структури са показани на фиг.7.4. Многослойните структури от вакуумно сублимиращо нанесени тънки слоеве проявяват най-добри свойства.



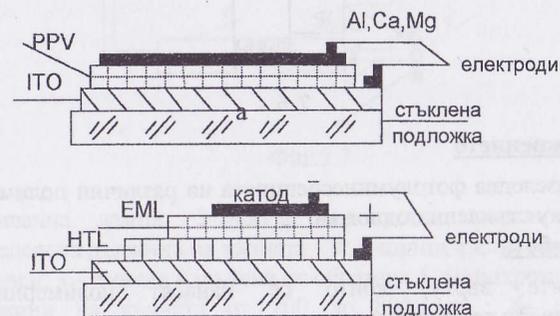
Фиг. 7.4

През изминалите десет години, изследването е ориентирано в развитието и приложението на висококачествени плоскопанелни дисплеи.

Структурата на едно – и двуслойна дисплейна клетка са показани на фиг.7.5.

Дисплейни структури с един полимерен слой

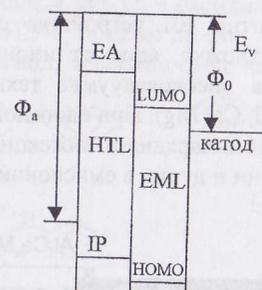
Електролуминесцентни ЕЛ устройства с един излъчващ слой се състоят от стъклена подложка, анод от индиево-калаен оксид (ITO), – нанесен чрез стандартна високовакуумна техника, органичен излъчващ слой и метален катод (Al, Ca, Mg). При еднослойната структура не може да се постигне добър баланс в зарядната инжекция, пренасянето на заряд и добра бариера за електрони и дупки в емисионния слой.



Фиг.7.5.

Дисплейни структури с два полимерни слоя

ЕЛ устройства с двуслойна структура (DL) са съставени от прозрачен ITO анод, p-тип слой (HTL), електроннопренасящ 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.7.6 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.



7.6.

Цел на упражнението

Да се изследва фотолуминесценцията на различни полимерни слоеве нанесени върху стъклени подложки.

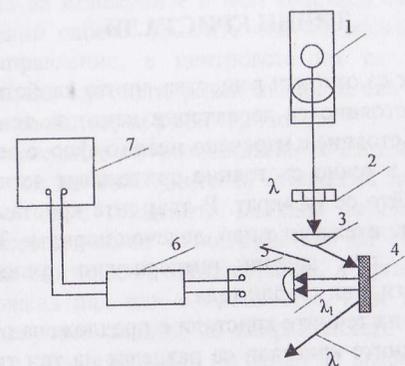
Задание за работа

1. Подложките върху, които се нанасят полимерните слоеве предварително се почистват по следната схема:
Изваряване 10 минути в разтвор със състав $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:3$;
Промиване с течаша дейонизирана вода.
2. Разтваряне на полимерното съединение в CHCl_3 в съотношение полимер-разтворител 1:1.
3. Нанасяне на разтворения полимер чрез центрофуга
4. Термично изсушаване на нанесения полимер
5. Облъчване на слоя със светлина с различна дължина на вълната с живачна лампа. Изследване на излъчената емисия от слоя чрез монохроматор и измервателен уред (нановолтметър).

Методични указания за изпълнение на упражнението

Пластините се почистват в разтвора, като се изваряват в продължение на 10 мин. След изваждане от разтвора пластините се измиват с дестилирана вода и се изсушават на центрофуга или с обезмаслена салфетка. Разтворените полимери се нанасят чрез центрофугиране при 2500 об/мин в продължение на 30 сек. Слойт се изсушава термично при 70°C в продължение на 10-15 мин.

Изследването на фотолуминесценцията на слоевете се осъществява чрез опитната постановка, показана на фиг.7.7



Фиг.7.7

1-живачна лампа; 2-филтър, пропускащ светлинна емисия с определена дължина на вълната λ ; 3-цилиндрична леща; 4- облъчван образец; λ_1 - емисия излъчена от образца; 5- монохроматор пропускащ дължини на вълната от 200 до 800 nm ; 6- фотоелектронен умножител-ФЭУ 106; 7-измервателен прибор.

Протоколът за отчитане на упражнението съдържа

1. Дължината на вълната на емисията, с която се облъчва слойт.
2. Отчетените стойности на излъчената емисия от слоя.
3. Обработка на резултатите и графична зависимост на тези две величини.

Въпроси за контрол и самоподготовка

1. Въз основа на какви процеси в полимерния слой се получава фотолуминесценция и излъчване на светлинна емисия ?

ЛИТЕРАТУРА

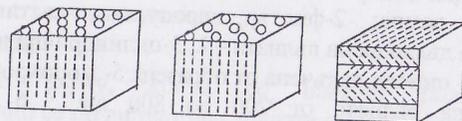
1. Friend R.H., W.C. Greenham, Cambridge CB3 ONE, U. K.
2. Bernius M. T., M.Inbasekaran, J. O'Brien, W.Wu, Adv.Mater. 2000, 12, pp. 1737-1749
3. Kolentsov K.M., Ann. Univ " st. Kl. Ohridski ", Fac. de Chemie, vol. 92-94, 2001, pp.239-241

Лабораторно упражнение № 8

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.нар. 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.8.1.



1-нематичен

2-смектичен

3-холестеричен

Фиг.8.1.

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 (отгук 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.нар. смектични слоеве лежат един над друг на еднакво 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 подреждането 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 напомня 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 в 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 градуса в сравнение с предишния слой. Тези отклонения се сумират по целия обем на веществото и това води до образуване на спирална молекулна 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, по-рядко се срещат алифатични течнокристални вещества.

Наличието в течните кристали на далечен порядък в ориентацията на молекулите предизвиква анизотропия в електрическите и магнитни свойства, присъщи за 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. Течнокристалните вторични ефекти от промяна в ориентацията на молекулите представляват изменение в степента на пропускане и отразяване на светлината и двойното пречупване на цвета.

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 използва 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 диелектрият 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

използуван 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 на 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 n 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 MBVA, TN1132 и E5, показва, че видът на задаваната от тези слоеве ориентация зависи от ъгъла на изпарението и 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.

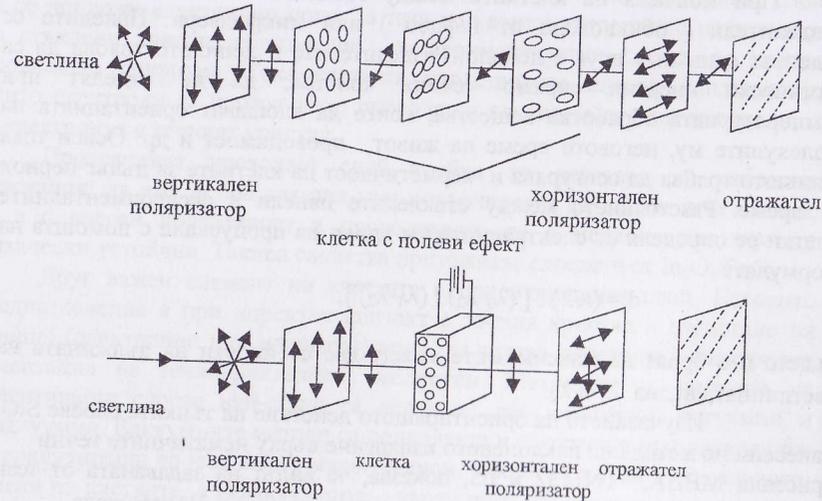
$-70^\circ \leq \alpha \leq 75^\circ$ слоевете SiO не задават дефинирана ориентация.

$-75^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ слоевете SiO ориентират течнокристалните молекули наклоненохомогенно с предпочитано направление лежщо 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.8.2.



Фиг. 8.2.

Принцип на действие на невъзбуден и възбуден течнокристален индикатор

Вътрешните стени на течнокристалната клетка са специално обработени, за да се получи равномерно 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 ще мине лесно през втория поляризатор, светлината се връща през клетката, отново се завърта на 90° и минава през първия поляризатор към наблюдателя.

Цел на упражнението

Измерване параметрите на течнокристален индикатор.

Задание за работа

1. Измерване консумацията на индикатора.
2. Измерване времената на палене и гасене на индикатора.

Експериментална постановка

1. За изпълнение на задача 1. Опитната постановка е дадена на фиг. 8.3.



Фиг. 8.3.

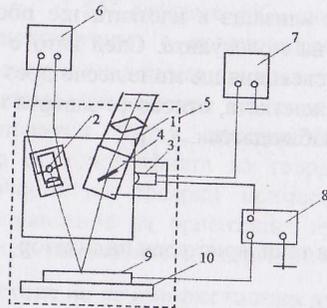
Между захранването на устройството за проверка на наличие за контакт и генератора му включете чувствителен амперметър съгласно схемата на фиг.8.3. Измерете консумацията на устройството с и без вграден индикатор- I_1 и I_2 . Изчислете консумацията на индикатора I_K по формулата

$$I_K = I_1 - I_2 \text{ [}\mu\text{A]}.$$

За изпълнение на задача 2 се използва схемата дадена на фиг.8.4.

Поставете дисплея в държателя върху координатната масичка на времеизмерителното устройство и подайте напрежение $U=3V$ с честота $f=32$ Hz. Включете стабилизирания токоизправител, захранващ осветителната

лампа. Установете светлинното петно върху някой от сегментите. Светлинното петно на отразения лъч трябва да бъде върху блендата, захранваща входа на фотоумножителя. Затворете черната кутия. Подайте напрежение на фотоумножителя. Включете времеизмерителното устройство. Включете осцилоскопа и му подайте възбуждащ сигнал. Отворете блендата, защитаваща входа на фотоумножителя. Измерете предния и задния фронт на сигнала от фотоумножителя.



Фиг. 8.4.

- 1- микроскоп МБС-1; 2- осветителна лампа;
- 3- фотоелектронен умножител; 4- полупрозрачно огледало;
- 5- черна кутия; 6- стабилизирани токоизправител;
- 7- високоволтов стабилизатор; 8- времеизмерително устройство;
- 9- ТКИ; 10- координатна масичка.

Задачи за самостоятелна работа

1. Как се дефинира времето на запалване и времето на загасване ?
2. Формулирайте предимствата на течнокристалните индикатори.

Въпроси за контрол и самоподготовка

1. Какви вещества са течните кристали ?
2. Кои течни кристали намират най-широко приложение ?

ЛИТЕРАТУРА

1. Mailer, H., L.Likins, T. Taylor. Appl. Phis.Lett 18, 105, 1980.

Лабораторно упражнение №9

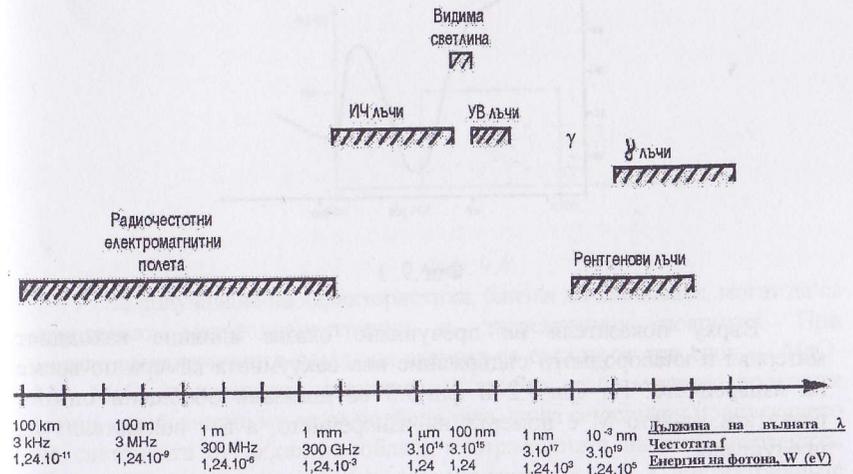
МНОГОСЛОЙНИ ДИЕЛЕКТРИЧНИ СИСТЕМИ

Една от основните задачи при създаване на оптични елементи е изготвяне на системи, които пропускат определена част от спектъра на електромагнитните вълни и ограничават преминаването на друга част.

Спектър на електромагнитните вълни

$$1\text{m} = 10^{-3}\text{km} = 10^3\text{mm} = 10^6\mu\text{m} = 10^9\text{nm}$$

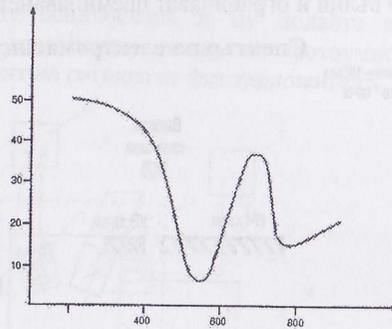
$$1\text{Hz} = 10^{-3}\text{kHz} = 10^6\text{MHz} = 10^9\text{GHz}$$



кислородното си съдържание и може да се получи дори чист титан. При изпарението на прахообразен TiO₂ по електронно-лъчев метод съставът на източника се изменя до TiO_{1,87}, а газовата фаза съдържа TiO₂, 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. 10⁻⁴ Torr. За идентифициране на слоевете се използват методите инфрачервена спектроскопия и лазерна елинсометрия. Една примерна спектрограма е показана на фиг. 9.1. Ясно са изразени абсорбционните максимуми при 440 и 250 см⁻¹. Показателят на пречупване зависи от температурата на подложката и допълнително проведената термична обработка (таблица 9.1).

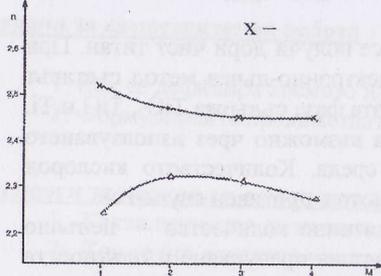
Таблица 9.1

Температура на подложката С°	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

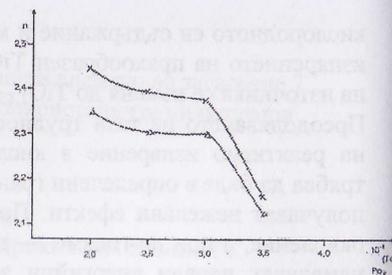


Фиг. 9. 1

Върху показателя на пречупване оказва влияние изходният материал и кислородното съдържание във вакуумната камера по време на изпарението. На фиг.9.2 и фиг.9.3 са показани обобщени опитни резултати, където М е номерът на изпарението, а n - показателят на пречупване.



Фиг. 9.2

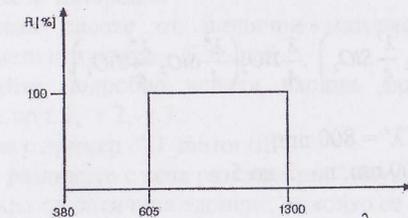


фиг. 9.3

Конкретно приложение на диелектрични слоеве от SiO₂ и TiO₂ 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.

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. Идеалният филтър би трябвало да има характеристиката, показана на фиг. 9.4.



Фиг. 9.4.

За получаване на характеристика, близка до идеалната, могат да се използват металодиелектрични и диелектрични покрития. При металодиелектричните 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 може да се използва сребро, а диелектричните слоеве TiO₂ осигуряват фазовото съгласуване и антирефлекторни свойства.

Приблизителните дебелини могат да бъдат изчислени от следните зависимости:

$$d_1 = \frac{\lambda_p}{8\eta} \text{ — за диелектрика;}$$

$$d_2 = \frac{\lambda_p}{2} \cdot \frac{1}{k} \arctg \left(\frac{\eta_3 - \eta_0}{\eta_3 + \eta_0} \right) \text{ — за метал;}$$

$$d_3 = \frac{3\lambda_p}{8\eta} \text{ — за диелектрика,}$$

където:

η - коефициент на поглъщане на диелектричния слой;

k - коефициент на поглъщане на метала;

λ_p - 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:

$$\left(\frac{\lambda'}{4}\text{TiO}_2 \frac{\lambda'}{4}\text{SiO}_2\right)'' \cdot \frac{\lambda}{4}\text{TiO}_2 \left(\frac{\lambda''}{4}\text{SiO}_2 \frac{\lambda''}{4}\text{TiO}_2\right),$$

където $\lambda' = 800 \text{ nm}$,

$\lambda'' = 1000 \text{ nm}$, n - 3 до 5

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

Програмна система "TF-calc"

Програмната система "TF_calc" е предназначена за изследване на многослойни диелектрични структури, които се използват в оптични елементи. Тя поддържа база данни за основи и материали, изграждащи многослойните структури.

Проектантът избира необходимата конфигурация, след което задава желаната последователност от материали и технологични параметри. След избор на функция "Анализ" се получават резултати за спектралната характеристика на създадената структура, които се извеждат в таблична форма, а също така и в графичен вид. Онагледяването на резултатите е много полезно, тъй като помага на проектанта за анализиране на получените резултати и за по-нататъшното оптимизиране на изгражданата структура.

Отделни моменти от работата с програмата са представени в раздел "Методически указания за изпълнение на упражнението".

Цел на упражнението

Запознаване с многослойни диелектрични системи, които намират приложение в различни оптични елементи.

Задание за работа

1. Запознайте се подробно с четирислойната структура от пример "4layer.tfd" на програма "TF_calc".

Посочете за какъв тип оптичен елемент се отнася.

Разгледайте материалите, от които е изградена структурата и техните параметри.

2. Оптимизирайте съответните оптични показатели на структурата от т.1 чрез подходящи промени на различните параметри на изграждащите я материали.

3. Добавете нови слоеве от различни материали към вече оптимизираната структура – 5, 6 слой.

Разпечатайте подробно всички входни данни и крайни резултати по т.1, т.2, т.3.

4. Запознайте се с пример "D_mirror.tfd".

Посочете разликите с вече разгледания "4layer.tfd". Огразете какъв е типа на оптичния елемент, за който се отнася.

Разгледайте подробно изграждащите структурата материали и тяхната последователност.

Изведете на печат всички входни данни и резултати от т.4.

5. Извършете оптимизация на структурата от т.4 в посока към идеалния вариант за съответния оптичен елемент.

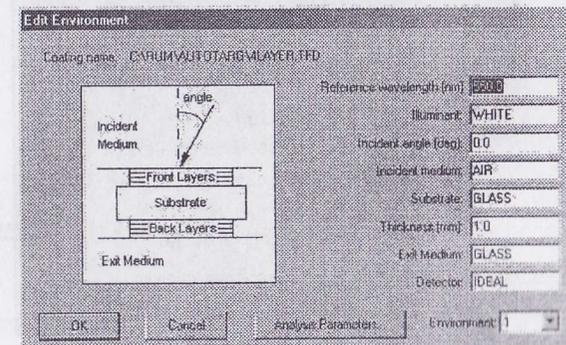
Разпечатайте получените резултати.

Методически указания за изпълнение на упражнението

С програмната система "TF_calc" се работи както с всяко приложение под Windows.

Стартира се програма "TF_calc".

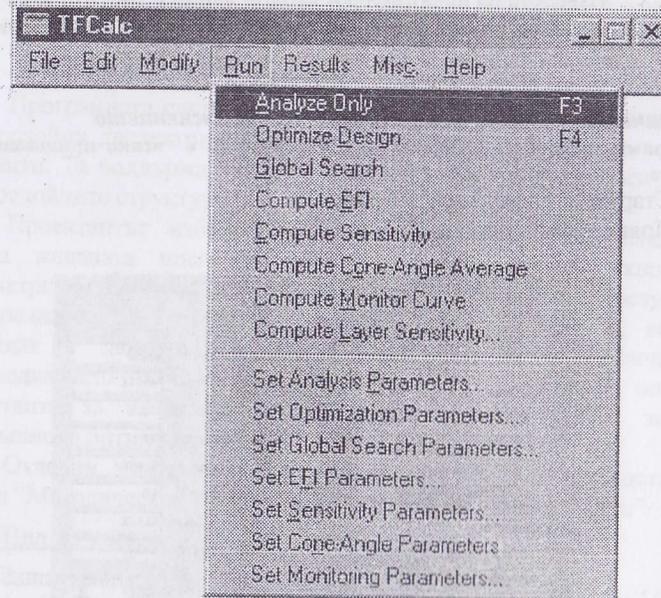
Появява се прозорец



Откъдето се задава видът на изградената структура. След избор на комбинация от материали и задаване на техните технологични параметри

Layer	1	2	3	4
Material	TiO2	MgF2	TiO2	MgF2
QWOT	0.2870	0.4760	0.4240	1.1724
Thickness (nm)	16.54	47.43	24.45	116.02
Optimize?	Yes	Yes	Yes	Yes
Group	1	1	1	1
Constrain?	No	No	No	No
Min. Thickness	0.0000 nm	0.0000 nm	0.0000 nm	0.0000 nm
Max. Thickness	0.0000 nm	0.0000 nm	0.0000 nm	0.0000 nm

се извършва анализ с избор на функция "Run" от главното меню и последващ избор на "Analyze"

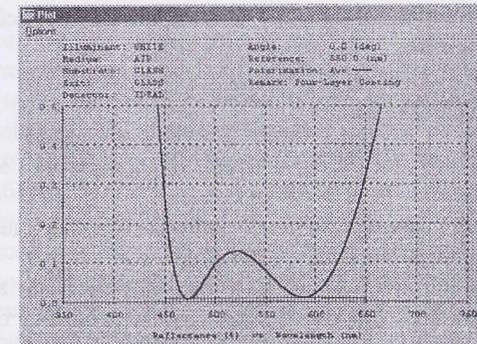


Резултатите се визуализират в табличен вид

The 'Display' window shows a table of reflectance data. The columns are 'nm' and 'Ave'. The data points are as follows:

nm	Ave
350.0	97.042940
355.0	93.480591
360.0	79.949041
365.0	26.501128
370.0	23.187022
375.0	20.061533
380.0	17.131946
385.0	14.456240
390.0	12.042506
395.0	9.598897
400.0	8.024419
405.0	6.378257
410.0	4.907029
415.0	3.830785
420.0	2.884829
425.0	2.124325
430.0	1.524111
435.0	1.059996
440.0	0.709451
445.0	0.452043

и графична форма



Задачи за самостоятелна работа

1. Представете графика за спектрална характеристика на рефлектор, като анализирате спектралната характеристика от фиг. 3.

2. Дефинирайте какво представлява коефициента на пречупване. В кой случай коефициента на пречупване е по-голям и в кой е по-малък от единица.
3. Синтезирайте многослойна структура, на база на материалите от разгледаните примери, за изготвяне на оптичен филтър за пропускане на видимата светлина и отразяване на инфрачервената.

Въпроси за контрол и самоподготовка

1. Какво представлява структура от многослойни диелектрични слоеве за приложение в оптични елементи.
2. Какви материали се използват в структурите по т. 1 и с какво се характеризират.
3. От какво зависи последователността на материалите при формиране на многослойни диелектрични структури за оптични елементи.
4. Каква е спектралната характеристика на идеалния оптичен филтър.
5. Какво е предназначението на програма "TF_calc" и как се работи с нея.

Протоколът съдържа

1. Описание на многослойна диелектрична структура за приложение като оптичен елемент.
2. Графика на спектралната характеристика на идеален оптичен филтър и рефлектор.
3. Подробно приложение на всички разпечатани входни данни и изходни резултати от заданието за работа от т.1 до т.5.
4. Анализ на резултатите и изводи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ръсовска, М. М., Ф. И. Филипов, Материалознание в микроелектрониката Издание на ТУ-София, 1998 г

Лабораторно упражнение №10

ИЗМЕРВАНЕ НА СПЕКТРАЛНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА СЛОЕВЕ И СИСТЕМА ОТ СЛОЕВЕ

Слоеве в микроелектрониката се използват в различни случаи и се изготвят по различни методи. Според приложението си слоевете се използват в конструкцията на полупроводникови и хибридни елементи, както и при микромодули. В част от случаите тези слоеве изпълняват оптични функции. Можем да разгледаме няколко групи функции, изпълнявани от слоевете.

1. Просветляващи покрития, използвани за подобряване работата на фотоприемници и на оптични елементи чрез намаляване коефициента на отражение.
2. Оптични покрития изпълняващи функции на филтри или огледала при фотоприемници, лазери, дисплеи и други.
3. Елементи в интегралната оптика за диелектрични вълноводи, дисперсни системи.
4. Специализирани функции – например за подгриващи елементи с оптична прозрачност.

От друга страна, слоевете могат да се класифицират и според физическите си параметри или по метода на получаването им.

Според физическите си параметри те могат да бъдат метални, полупроводникови и диелектрични. И трите вида намират приложение за изграждане на оптични елементи. Диелектричните в най-общия случай са оптично прозрачни (в зависимост от примесите могат да са с филтрови свойства). Полупроводниковите слоеве също са прозрачни в зависимост от ширината на забранената зона и пропускат в различен спектрален обхват. Металните слоеве принципно са непрозрачни поради наличието на свободни електрони, поглъщащи в широк спектрален обхват. В много тънки слоеве обаче те също се използват като филтри. При по-големи дебелини те се използват за огледала.

Слоеве могат да бъдат получавани най-често чрез вакуумни и химически методи. Самите методи на получаване влияят върху структурата на слоевете и оттам върху оптичните им свойства.

Основните оптични параметри на слоевете са свързани с коефициента на пречупване (който е зависим от дължината на вълната) и дебелината на слоя. Една от най-често измерваните характеристики е коефициентът на пропускане на слоя или на елементите. Разпространението на сноп лъчи в полупроводниците може да се опише най-общо с уравненията на Максвел за електромагнитното поле, а именно:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} E &= -\mu\mu_0 \frac{\partial H}{\partial t}, & \operatorname{div} E &= 0 \\ \operatorname{rot} H &= \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \sigma E, & \operatorname{div} H &= 0 \end{aligned} \right\}$$

В общия случай електропроводимостта $\sigma(\omega)$, диелектричната $\varepsilon(\omega)$ и магнитната $\mu(\omega)$ проницаемост са анизотропни величини и се явяват тензори от втори или по-висок ред. При определени опростявания горната система довежда до следното решение за разпространение на вълната по оста z :

$$E = E_0 \exp i\omega \left(t - \frac{z}{v} \right)$$

се удовлетворява от следното условие:

$$v^{-2} = \mu\varepsilon_1\mu_0\varepsilon_0 - i \frac{\sigma\mu_0\mu}{\omega}$$

което може да бъде представено чрез оптичните параметри на средата, комплексен коефициент на пречупване

$$n^* = n - ik.$$

Отчитайки, че квадратът на скоростта на светлината във вакуум е $c^2 = (\mu_0\varepsilon_0)^{-1}$, а също така и обстоятелството, че в оптичния диапазон повечето полупроводникови материали имат слаби магнитни свойства ($\mu \approx 1$), съотношението между главния показател на пречупване n и главния показател на поглъщане k , от една страна, и диелектричната проницаемост ε_1 и електропроводимостта σ , от друга, условието, приема следния вид:

$$\varepsilon = (n - ik)^2 = \varepsilon_1 - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2,$$

или след разделяне на реалните и имагинерните части се получава

$$\left. \begin{aligned} n^2 - k^2 &= \varepsilon_1(\omega) \\ 2nk &= \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} = \varepsilon_2(\omega) \end{aligned} \right\}$$

Тук $\varepsilon(\omega)$ е комплексната диелектрична проницаемост, в която по аналогия на n и k $\varepsilon_1(\omega)$ е реалната част, а $\varepsilon_2(\omega)$ - имагинерната.

Вижда се, че n и k , от една страна, и ε_1 и ε_2 , от друга, еднакво пълно описват макроскопичните, оптически свойства на материалите, характеризиращи взаимодействието им с електромагнитните вълни и поглъщането на средата. Имайки предвид това, необходимо е да се изведат формулите, свързващи ги помежду им, а именно:

$$n = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega k}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega,$$

$$k = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{n}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

Съгласно формулата n може да се изчисли при произволна честота ω_0 в интервала от нула до безкрайност и следователно на основа на известен спектър на поглъщане може да се изчисли спектралният показател на пречупване и обратно. По подобен начин могат да се напишат и съотношенията, свързващи $n^2 - k^2 = \varepsilon_1(\omega)$ и $2nk = \varepsilon_2(\omega)$, и те са:

$$\varepsilon_1(\omega_0) = (n^2 - k^2)_{\omega_0} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega,$$

$$\varepsilon_2(\omega_0) = (2nk)_{\omega_0} = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega.$$

Тези съотношения са известни като съотношения на Крамер-Кронинг и под различни форми се използват широко в оптичните измервания.

Разбира се, при падане на светлината върху образеца то за средата следва да се разглеждат случаите на отражение, поглъщане и преминаване. При тези процеси се получава поляризиране на светлината в равнината на падане и перпендикулярно на нея.

Коефициентът на отражение най-общо се определя от израза

$$R = \frac{I_{\text{отр}}}{I_{\text{пад}}},$$

а коефициентът на пропускане $t = \frac{I_{\text{проп}}}{I_{\text{пад}}}$.

На границата, разделяща две среди с различни показатели на пречупване $n_1=1$ и $n_2=n$, се получава разделяне на падащата вълна на отразена и пречупена. Амплитудите на падащата E и отразената E^I вълна са свързани с ъгъла на падане φ и на пречупване φ^II чрез формулите на Френел:

$$E_s^I = -\frac{\sin(\varphi - \varphi^II)}{\sin(\varphi + \varphi^II)} E_s,$$

$$E_p^I = -\frac{tg(\varphi - \varphi^II)}{tg(\varphi + \varphi^II)} E_p,$$

където p и s съответствуват на плоскостта на падане и на плоскостта перпендикулярна на нея. При извода на тези уравнения е предположено, че магнитната проницаемост на средите е $\mu_1 = \mu_2 = 1$.

В случаите когато $n^2 \gg k^2$, т.е. за областите от спектъра, в които показателят на поглъщане е малък в сравнение с показателя на пречупване, и при дължина на вълната $\lambda > \lambda_g$ (където $\lambda_g = hc/E_g$, а E_g - ширината на забранената зона), имаме

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

Понеже коефициентът на отражение до интервала $10^0 - 15^0$ слабо зависи от ъгъла на падане, обикновено се приема, че R при 7^0 е равен на R при 0^0 и този ъгъл се използва най-често.

От енергетични съображения често вместо показателя на поглъщане k се използва коефициентът на поглъщане α :

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

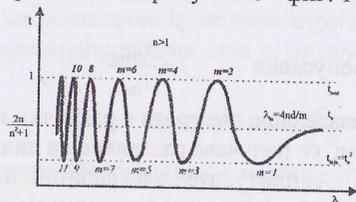
Ако $n^2 \gg k^2$, т.е. $(\alpha\lambda/4\pi n) < 1$, то в областта на изменение на прозрачността от $(1-R)/(1+R)$ до 10% коефициентът на отражение R и поглъщане t са свързани със следното съотношение:

$$t = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}$$

При случай когато поглъщането клони към нула, съгласно закона за запазване на енергията имаме

$$R = 1 - t$$

Когато слой, или образецът – средата, имат дебелина d съизмерими с дължината на вълната, и се наблюдава интерференция, имаме следния случай в картината на пропускане - фиг. 10.1:



Фиг. 10.1

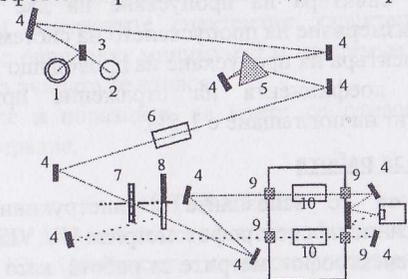
От горната картина следва, че оптичната дебелина на слоя е

$$nd = \frac{\lambda_m \lambda_{m-1}}{2(\lambda_{m-1} - \lambda_m)}$$

Когато имаме слой върху подложка, дебелините, коефициентите на пречупване и поглъщане са различни, поради фазовите разлики и честотната дисперсия картината се усложнява и се прилагат итерационни процедури.

В редица случаи спектърът на пропускане (отражение, поглъщане) се използва за изследване на самата среда – вещество, а не за техническо приложение. По този спектър може да се съди за енергетичните пива и за концентрацията на различни примеси, както и за структурата на веществото. Тази област от спектралните измервания се нарича спектроскопия.

Изследването на спектрите на пропускане и отражение може да бъде извършено с помощта на спектрофотометри. Примерна оптична схема на спектрофотометър е показана на долната фигура.



фиг. 10.2

Той съдържа източници на светлина – 1; 2 - превключвател на лампите; огледала - 4; разлагаща призма - 5; компенсиращи бленди - 6; модулатор - 7 синхронно свързан с превключващо огледало - 8; оптични прозорци - 9; образци - 10; оптичен детектор – 11.

Светлината преминава през призмата 5 и монохромният лъч през модулятора се разделя на измерителен и опорен. Разделянето става с помощта на превключващото огледало 8. В детектора се сравнява затихването през двата канала и ако единият е въздух, то другият показва пропускането на образца. Използуването на един източник и един детектор улеснява симетрирането на каналите. При използване на специални приставки на мястото на 10 може да се измерва и коефициентът на отражение.

Цел на упражнението

Студентите да се запознаят с методите за измерване на оптичните спектрални характеристики на тънки слоеве и използването на спектрофотометри за тази цел.

Задачи за изпълнение

1. Запознайте се с блоковата схема и оптичната схема на спектрофотометър.
2. Разгледайте различни образци на покрития и ги подгответе за измерване. Подгответе за измерване образец със сечение по-малко от сечението на оптичния лъч.
3. Измерете спектралната характеристика на слоеве върху твърда подложка. Определете спектъра на покритието и на подложката.
4. Измерете спектралната характеристика на еластично диелектрично покритие в различни спектрални области. Определете обхват на пропускане и стръмност.

5. Измерете спектъра на пропускане на образец, като свалите зависимостта от ъгъла на падане на лъчите.
6. Определете спектъра на пропускане на две оптични системи. Извършете измерване на пропускането на системите.
7. Измерете спектъра на пропускане на проводящо покритие.
8. Определете коефициента на отражение при допускане, че коефициентът на поглъщане е 1,5%.

Указания за работа

Преди работа се запознайте с инструкциите за работа и техническото описание на спектрофотометрите UV VIS и IR71.

Подгответе спектрофотометрите за работа, като ги включите 10 – 15 минути преди измерване. Поставете бланките за измерване върху плотерите като маркирате позицията за центриране. Запишете нивата на 100 % пропускане и маркирайте началото и края на вълновата скала. Спектрометрите работят със скала на вълновите числа поради линейността на същата. Дължината на вълната се определя в зависимост от константата на уреда и е

$$\lambda = \frac{k}{\nu},$$

където λ е дължината на вълната, ν е вълновото число, а k - константата на уреда.

При работа с малки образци сечението на оптичния лъч трябва да е по-малко от образца. За тази цел се използват коригиращи бленди. При поставянето им да се внимава същите да бъдат еднакви и еднакво позиционирани за двата канала. Извършете измерване с различни бленди и опишете резултатите.

За определяне спектралната характеристика на пропускане в зависимост от ъгъла на падане на светлината използвайте твърда подложка. Измерването да се извърши при промяна на ъгъла през 5 градуса.

Въпроси за контрол и самоподготовка

Каква трябва да е характеристиката на пропускане на два слоя така, че резултатната характеристика на пропускане да е от 500 до 700 нм.

За получаване на по-добри филтрови свойства при многослойно покритие коефициентът на затихване в слоевете какъв трябва да бъде?

Може ли да се получи филтров ефект от слоеве, които не са съгласувани по дебелина с дължината на вълната?

Коефициентът на пречупване на подложката влияе ли върху оптичните свойства на покритието?

Протоколът съдържа

Описателни резултати по всяка една от поставените задачи. Представят се и измерените спектрални характеристики. На всяка характеристика се определят минимумът и максимумът на пропускане и за коя дължина на вълната се отнася.

Посочват се и образците, за които се отнасят измерванията и условията на измерване.

ЛИТЕРАТУРА

1. Техническа документация на спектрофотометри UV VIS и IR71.
2. Уханов Ю. Оптические свойства полупроводников Наука М.1987.
3. Фурман Ш.А Тонкослойные оптические покрытия "Машиностроение", М., 1977.

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВАКУУМНО ОТЛОЖЕНИ ТЪНКИ СЛОЕВЕ

Тънки слоеве от метали, полупроводници и диелектрици намират голямо приложение в много области на науката, техниката и промишленото производство.

Усъвършенствуване на оборудването, методите и средствата за контрол на свойствата на слоевете по време на отлагане, диапазонът на приложимост на вакуумните методи за получаване на тънки слоеве все повече се увеличава.

Отлагането на веществата във вакуум може да се разглежда като няколко последователно протичащи различни процеси, а именно:

- преминаване на веществото от кондензирана фаза, която може да бъде твърда или течна, в газообразна;
- пренасяне парите на веществото до подложката при понижено налягане на газа;
- кондензация на парите на веществото при достигане на подложката.

Термичното изпарение във вакуум е метод, който се характеризира с простота и високи скорости на отлагане, но при него сравнително трудно се осигурява достатъчна възпроизводимост в свойствата на слоевете, особено при вещества със сложен състав. Методът не позволява изпарението на трудно топими материали, а отделянето на едри частици в процеса на отлагане (особено при диелектрици с ниска топлопроводност) е причина за появяване на повърхностни дефекти и нарушения в слоевете. Веществото, което ще се изпарява, се поставя в тигел. Тиглите се изработват от трудно топими метали (W, Mo, Ta), окиси (SiO_2 , Al_2O_3), графит, борен нитрид. Загриването им се осъществява пряко или индиректно посредством различни методи.

Освен джоулев или индукционен нагрев за изпарение може да бъде използвана и електронна бомбардировка. За тази цел поток електрони се ускоряват в електрическо или магнитно поле с енергия 5 - 10 keV и се фокусират върху повърхността на изпаряемия материал. При стълкновението голяма част от кинетичната енергия се превръща в топлинна. Тъй като енергията се предава от заредени частици, тя може да бъде концентрирана само на повърхността на материала, а изпарителят остава при ниска температура. Това е т.нар. електронно-лъчево изпарение. Използува се за получаване на слоеве от метали и многослойни диелектрични системи. Чрез управляване координатите и интензитета на електронния сноп в пространството може да се въздейства върху скоростта на процеса и разпределението на

плътностите на потока. Охлаждането на тигела по време на отлагането практически изключва вероятността за замърсяване на слоевете от тигелния материал. Катодното разпръскване се прилага главно за вещества, които имат висока температура на изпарение и сравнително ниско налягане на парите.

Енергията, необходима за отделяне на атоми от повърхността на изпаряваното вещество, се получава не по термичен път, а в резултат на бомбардиране на веществото, изпълняващо ролята на катод, с йонизирани молекули на инертен газ. Катодът, имащ различна форма (в зависимост от конструкцията на апаратурата), се изработва от разпръсквания материал. За анод служат заземените метални части на камерата или държателят на подложките. Разстоянието между електроните е от 1 до 12 см. Като работна среда се използват инертни газове (най-вече аргон). Налягането на газа в системата е $10^{-2} - 10^{-3}$ Torr (1.33 - 0.13 Pa).

Положителните йони, необходими за разпръскването, се получават в резултат на тлеещ разряд. Заредените йони на инертния газ, необходими за разпръскване, се ускоряват в електрично поле по посока на катода, удрят се в него и, отдавайки енергията си избиват частици.

Отделените от катода атоми или молекули достигат повърхността на подложката и кондензират върху нея под формата на тънък слой. Основната характеристика, определяща производителността на разпръскването, е коефициентът на разпръскване S.S, равен на броя на атомите, разпръскани под действието на един йон. Той зависи от енергията на йона, неговата маса, ъгъла на падане, а така също от материала на катода, температурата и състоянието на повърхността му.

Преднамереното въвеждане на реакционно способен газ в разпръскващата среда за изменение свойствата на слоевете се нарича реактивно разпръскване. По този начин се получават оксиди, нитриди и карбиди с интересни за науката и практиката свойства. В зависимост от налягането на реактивния газ образуването на съединение може да стане на катода, в плазмата или на подложката. Конкретният тип съединение, което се образува, зависи както от процентното съдържание на активния газ в разпръскващата атмосфера, така и от величината V^* , наречена приведено поле, което се определя по следния начин:

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

където d е разстоянието катод-анод, а p - налягането на газа.

Свойства на тънките слоеве

Параметрите на тънките слоеве съществено се различават от аналогичните параметри на масивните материали.

Свойствата на слоевете зависят преди всичко от структурата им, условията на получаване и кондензация.

Най-важните технологични фактори са:

- температура на подложката;
- скорост на изпарение или разпръскване;
- степен на вакуума;
- състояние на повърхността на подложката;
- специфични свойства на изпаряемия материал.

Определяне на структурата и химичния състав на тънките слоеве

Вакуумно отложените тънки слоеве са най-често поликристални, но могат да бъдат аморфни и монокристални.

Понятието "структура" се разглежда в различни аспекти. От една страна това са формата и размерите на елементарната клетка и положението на атомите в нея, а от друга - размерите, формата и взаимното разположение на отделните кристални зърна в слоя.

Най-използуваните методи за изследване на структурата са електронна и рентгенова дифракция и просветляваща електронна микроскопия.

Изборът на метод за определяне на химичния състав на тънки слоеве се определя от няколко условия:

1. Количество на материала.
2. Обработката, на която трябва да се подложи слойът.
3. Свойствата на елементите (примес или основен компонент), които разрешават използването на метода.
4. Налична апаратура.
5. Стойност на анализа.

Всички използвани методи, чувствителни към малки (микрограмни) количества, могат да бъдат разделени на следните категории:

Микрохимични. Тези методи изискват определяният елемент да бъде разтворен. Измерванията се провеждат чрез полярографски, колориметрични и други методи.

Спектроскопски - маспектрометрия, оптична и рентгенова емисивна спектроскопия, неутронна активация, инфрачервена спектроскопия.

Микрообемни - електронна микросонда, рентгенова милисонда.

Механични свойства

Адхезия

Адхезията е един от основните фактори, определящи качеството и надеждността на слоевете. Тя се състои във възникване на връзки между повърхностните слоеве на разнородни твърди или течни тела (или фази), които се намират в съприкосновение. Адхезията се определя от

сцеплението на слоя с подложката. Величината на адхезионната здравина зависи не само от вида на връзката между телата, които са в контакт, но и от метода на измерването ѝ.

Адхезионната здравина се определя от

$$P = F - F' + \Delta F,$$

където P е измерваното на практика значение на адхезионната здравина;

F - сцеплението на разделящата граница (слой - подложка);

F' - стойността на механичните напрежения, намаляващи значението на P ;

ΔF - поправка, отчитаща неточността, която се внася чрез метода на измерване.

На практика за измерване на P е необходимо разрушаване на адхезионния контакт.

P - приложена към контактуващите тела сила;

P^* - измерваната в процеса на разрушаване сила;

S - площ на разрушения контакт.

Силата може да бъде различно приложена към повърхността - перпендикулярно или чрез усукване. Ефективна и лесно осъществима е методиката чрез налягане върху повърхността на слоя на лепкава лента - тиксо, и изследване процеса на отделяне.

При ниско значение на адхезията силите са Вандерваалсови - атомите се разглеждат като физически адсорбирани върху подложката. Ако при кондензацията се получава химична връзка, тогава адхезионните сили са по-големи и става въпрос за хемосорбция.

Адхезията може да се измери и чрез определяне силата при надрасване на слоя, изпитване на изтриване, ултразвукови вибрации.

Напрежения

Независимо от начина на получаване всички тънки слоеве се намират в състояние на вътрешно напрежение. Напреженията могат да бъдат свиващи (т. е. слойът се стреми да се разруши паралелно на повърхността) и разтягащи (слойът се стреми да се свива). Общото напрежение в слоя σ е сума от:

$\sigma_{\text{външ.}}$ - външно приложени напрежения;

$\sigma_{\text{тер.}}$ - термични напрежения;

$\sigma_{\text{вътр.}}$ - вътрешни напрежения;

$$\sigma = \sigma_{\text{външ.}} + \sigma_{\text{тер.}} + \sigma_{\text{вътр.}}$$

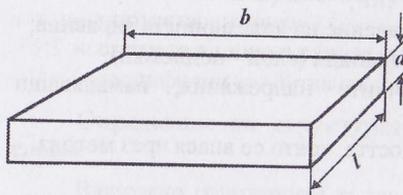
Чрез различни технологични способности общото напрежение може да бъде сведено до минимум. За измерване на напреженията може да се използват различни методи:

- огъване на тънка подложка;

- рентгенови методи - чрез определяне промяната в параметрите на кристалната решетка;

– електронна дифракция.

Електрическо съпротивление на тънки слоеве



Фиг. 11.1

Съпротивлението на част от слоя с правоъгълно сечение, измерено в посока паралелна на повърхността, може да се изрази като $R = \rho \cdot l / d \cdot b$. Ако $l = b$, тогава $R = \rho / d \cdot R$ (фиг. 11.1). Затова съпротивлението (наречено листово съпротивление) на един квадрат от слоя зависи не от размера на квадрата, а от специфичното съпротивление и дебелината. Измерва се в омега на квадрат. Тази величина се използва за сравняване на слоеве, за технологичен контрол в процеса на отлагане. Измерването става по четиризондов метод.

Температурният коефициент на съпротивлението (ТКР) (α_T) дава относителното изменение на абсолютната величина на съпротивлението при изменение на температурата, където $T_1 > T > T_2$. За достоверно определяне на α_T са необходими минимум 3 измервания при различни температури.

Цел на упражнението

Да се разгледат и измерят някои параметри на тънки вакуумноотложени слоеве от проводящи, резистивни и диелектрични материали върху различни подложки.

Задание за работа

1. Да се наблюдават тънки слоеве от проводящи, резистивни и диелектрични материали, отложени върху различни подложки.
 - ситал,
 - стъкло,
 - керамика,
 - силиций.
2. По метода на лентата да се провери адхезията на различните слоеве и да се даде качествена оценка.
3. На четиризондова установка FPP - 5000 да се измери листовото съпротивление за различните слоеве.
4. С помощта на уред α - step по метода на индикаторната игла се измерва дебелината на слоевете.

5. След измерване на R_s и на дебелината да се изчисли специфичното съпротивление за слоевете от различни материали.
6. За слоеве от алуминий и никелхром с различна дебелина постройте графична зависимост на R_s от дебелината.
7. Да се измери съпротивление на тънкослоен резистор при три различни температури и от получените данни да се изчисли ТКР.

Експериментална постановка

За да бъде изпълнено заданието, са необходими:

- микроскоп,
- четиризондова установка FPP - 5000,
- уред α - step,
- уред за измерване на съпротивление,
- пещ с регулируема температура до 200°C.

Методични указания за изпълнение на упражнението и изготвяне на протокол

Преди провеждане на измерванията всички слоеве се почистват в органичен разтворител (етанол, ацетон, изопропанол) и се изсушават в парите на разтворителя.

При определяне на адхезията се използва тиксо. То се залепва към повърхността на слоя и след това с рязко движение се отделя. Адхезията качествено се охарактеризира в зависимост от това има ли следи от слоя върху тиксото. При слаби адхезионни връзки слойът се отделя с тиксото. Измерването на R_s става съгласно инструкцията за работа с уред FPP - 5000, а при определяне на дебелината на слоеве - уред α -step. За изчисляването на ТКР освен при стайна температура съпротивлението на резистивния слой се измерва още при 120 и 140°C.

Изготвяне на протокол

В писмен вид се представя последователно целият обем от извършената работа, съответно със заданието.

Задачи за самостоятелна работа

Запознайте се със съвременните методи за изследване на тънки слоеве, използвайки посочената литература.

Въпроси за контрол

1. От какви фактори се определя адхезията на тънките слоеве?
2. Какви са най-важните изисквания към тънките проводящи, резистивни и диелектрични слоеве, използвани в микроелектрониката?
3. Къде се използват силицидните тънки слоеве?

ЛИТЕРАТУРА

1. Зандерна, А., Методи анализа поверхностей, М., Мир, 1979
2. Курносов, А. И., Материаллы, М., Высш. школа, 1989
3. Майссель, Технология тонких пленок, М., Сов. радио, 1977.

Лабораторно упражнение № 12

ДИЕЛЕКТРИЧНИ СЛОЕВЕ ОТ SiO_2 И Si_3N_4

В технологията на изготвяне на полупроводникови прибори и ИС диелектричните слоеве изпълняват различни функции. Използват се като маска за локална дифузия и йонна имплантация на легиращи примеси в полупроводниковата подложка, за изолация на елементите в ИС един от друг и между нивата на метализация, за пасивация повърхността на структурите, явяват се една от основните компоненти в МОС-приборите.

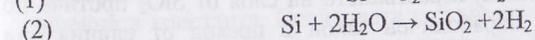
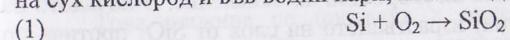
I Получаване на слоеве от силициев диоксид

Съществуват различни методи за формиране на слоеве от силициев диоксид (SiO_2): термично окисление на силиций, вакуумно-термично изпарение, катодно разпръскване, химично отлагане от газова фаза, анодиране в разтвори на електролити. Изборът на метода зависи от предназначението на слоя и съответния етап от технологичния цикъл на изготвяне на изделието. Най-използвани са термично окисление на силиций и химично отлагане от газова фаза (CVD процес).

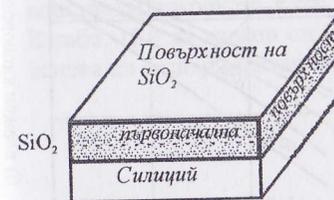
1. Термично окисление на силиций

Получаването на силициев диоксид по този метод може да се осъществи в атмосфера на сух или влажен кислород и във водни пари (при атмосферно и повишено налягане).

Силицият притежава голям афинитет към кислорода и още при стайна температура върху почистена силициева повърхност се образува тънък слой от SiO_2 с дебелина 0,1-0,3 nm. Поради това термичното окисление на силиция се извършва при наличието на тънък окисен слой на повърхността. Химическите реакции, описващи процеса в атмосфера на сух кислород и във водни пари, имат следния вид:



По време на окислителния процес разделителната граница Si— SiO_2 се премества в дълбочина на силициевата подложка. Чрез стойностите на плътността и молекулното тегло на Si и SiO_2 може да се покаже, че за израстване на окисен слой с дебелина d се консумира слой от силиций с дебелина $0,44d$ (фиг. 12.1).



Фиг. 12.1.

Експериментално, с използване на радиоактивни изотопи е установено, че окислението протича за сметка на дифузия на окислителя през израстващия слой към разделителната граница Si— SiO_2 . Коэффициентът на дифузия на кислородните йони в SiO_2

е на 3-4 порядъка по-малък от този на хидроксилните групи. Поради това слоевете в присъствие на водни пари израстват с много по-голяма скорост, отколкото в сух кислород.

Кинетиката на процеса окисление на силиций се описва с модела на Дил и Гроув, приложим за температурен диапазон 700-1300°C. От него следва, че дебелината d на SiO_2 като функция на времето се изменя по следния закон:

$$(3) \quad \frac{d}{A/2} = \left(1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B}\right)^{1/2} - 1,$$

където А и В са константи за вида на окисление при дадена температура, т.е. корекционен фактор, отчитащ наличието на първоначален окисен слой с дебелина d_i :

$$(4) \quad \tau = \frac{d_i^2 + Ad_i}{B}$$

За основното уравнение (3) са характерни два гранични случая:

1) При малка продължителност на процеса, когато $t + \tau \ll A^2/4B$.

Окислителят преминава бързо през окисния слой и лимитиращ фактор ще бъде скоростта на химичната реакция на интерфейса $\text{Si}-\text{SiO}_2$:

$$(5) \quad d = \frac{B}{A}(t + \tau).$$

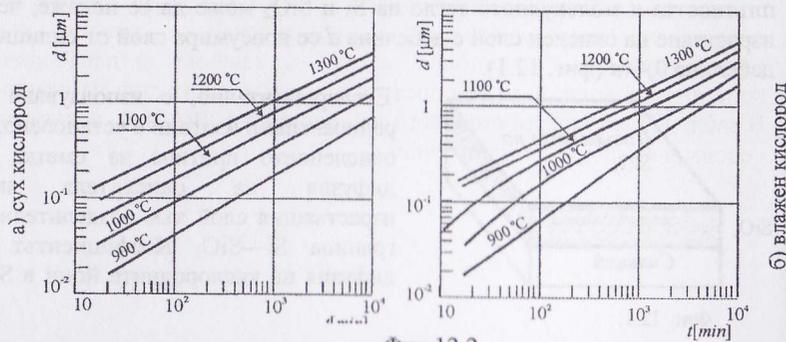
Окислението протича по линейен закон, а величината B/A се нарича линейна константа на скоростта на окисление.

2) При продължително време на окисление, т.е. $t \gg \tau$ и $t + \tau \gg A^2/4B$.

С нарастването на дебелината на слоя молекулите на окислителя преминават по-трудно през него. Скоростта на израстване се лимитира от дифузията на окислителя през окисния слой.

$$(6) \quad d = (Bt)^{1/2}$$

Окислението протича по параболичен закон, а параметърът В се нарича параболична константа на скоростта на окисление. В началото на процеса (при малка дебелина) израстването на слоя от SiO_2 протича по линейен, а след това по параболичен закон с преход от единия вид ограничение към другия. Числените стойности на константите зависят от вида на окислителя.



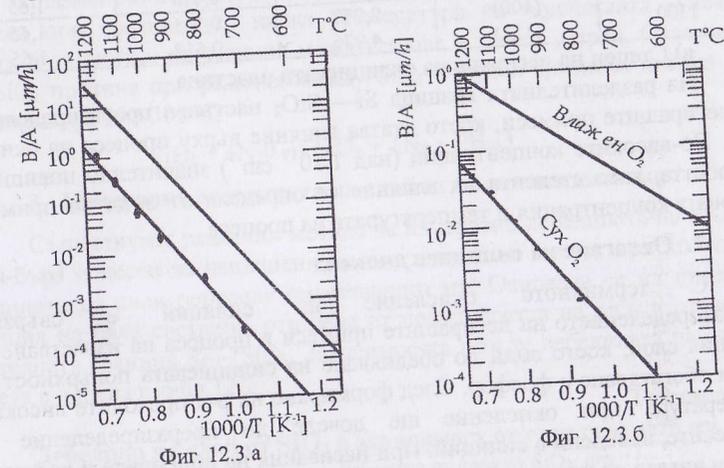
Фиг. 12.2

На горната фиг. 12.2 е показана зависимостта на дебелината на силициевия диоксид от температурата и времето при окисление в различни среди. Показани са зависимостите за двата основни вида окисление, във влажен кислород – фиг. 12.2а и в сух кислород – фиг. 12.2б.

Върху скоростта на израстване на SiO_2 съществено влияние оказват следните параметри:

а) Температурата на силициевата подложка.

Температурата влияе върху коефициента на дифузия на окислителя, при което $d = f(t)$ се изменя. На фиг. 12.3 а е показана зависимостта на линейната, а на фиг. 12.3 б и параболичната константа от температурата при окисление в сух и във влажен кислород.



Фиг. 12.3 а

Фиг. 12.3 б

б) Кристалографска ориентация на подложката.

Това влияние се проявява в ориентационната зависимост на линейната константа. Последната е свързана с кинетиката на протичане на реакцията на разделителната граница $\text{Si}-\text{SiO}_2$ и зависи от скоростта, с която атомите от подложката преминават в окисна фаза. Този процес се определя от повърхностната концентрация на силициевите атоми, която зависи от ориентацията и е най-висока за равнина (111). Кристалографската ориентация не оказва влияние на параболичната константа, доколкото тя се определя от дифузионния етап на реакцията. В табл. 12.1 са дадени стойности на константите B/A и B , получени въз основа на експериментални данни.

Константи на скоростта на окисление на силиций във влажен кислород

Таблица 12.1

Температура на окисление °C	Ориентация	В/А $\mu\text{m/h}$	В $\mu\text{m}^2/\text{h}$	Отношение
				$\frac{B}{A}(111) / \frac{B}{A}(100)$
900	(100)	0,150	0,143	1,68
	(111)	0,252	0,151	1,68
950	(100)	0,311	0,231	1,68
	(111)	0,524	0,231	1,68
1000	(100)	0,664	0,314	1,75
	(111)	1,163	0,314	1,75
1050	(100)	1,400	0,413	1,65
	(111)	2,307	0,415	1,65
1100	(100)	2,977	0,521	1,65
	(111)	4,926	0,517	1,65

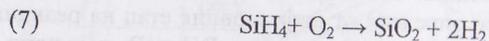
v) Степен на легиране на силициевата пластина.

На разделителната граница Si—SiO₂ настъпва преразпределение на легиращите примеси, което оказва влияние върху процеса на окисление. По-високите концентрации (над $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) значително повишават скоростта, като степента на влияние се определя от вида на примеса, неговата концентрация и температурата на процеса.

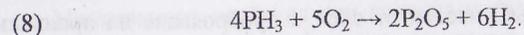
2. Отлагане на силициев диоксид

С термичното окисление на силиций е свързано преразпределението на легиращите примеси в процеса на израстване на окисния слой, което води до обедняване на силициевата повърхност на бор и обогатяване с фосфор. След формиране на р-п преходите високата температура при окисление ще доведе до преразпределение на примесите, въведени в силиций. При пасивация на приборите и изолация между нивата на метализация този метод е неприложим.

За да се избегнат посочените недостатъци, се използват различни нискотемпературни методи. В практиката най-широко приложение намират тези, почиващи на отлагане на слоеве от газова фаза. Те се характеризират с различни химически реакции, вид на използваното оборудване (реактор) и температура на процеса. Слоевете, отлагани при ниски температури (под 500°C), се формират за сметка на реакция между силан (SiH₄) и кислород:

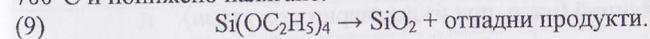


Методът позволява да се внасят легиращи примеси в слоя от SiO₂ чрез добавяне на хидриди на съответните елементи (B₂H₆, PH₃). Така се получават примес-силикатни стъкла, използвани в практиката за различни цели. Например

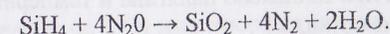


Отлагането може да се осъществи при атмосферно и при понижено налягане. Основно преимущество на реакцията на силан с кислород е ниската температура на процеса, което позволява отлагане на слоеве върху алуминиева метализация. Следователно тези слоеве могат да се използват за пасивация на повърхността на готовите прибори и за изолация между нивата на метализация.

Други методи за отлагане са свързани с използването на високи температури, напр. разлагане на тетраетоксисилан (ТЕОС) при 700°C и понижено налягане:



Плазменохимичното отлагане (ПХО) позволява да се формират слоеве при сравнително ниска температура на подложката. Това се постига за сметка на реакция между газове в тлеещ разряд. Отлагането на SiO₂ протича при реакция между SiH₄ и N₂O в аргонова плазма при температура 200-300°C:



3. Измерване дебелината на слой от силициев диоксид

Съществуват различни методи за измерване дебелината на SiO₂ но най-бърз и лесен за изпълнение е т.нар. цветови метод, при който дебелината на слоя определя оцветяването му. Основава се на интерференцията на бяла светлина, отразена от повърхността на SiO₂ и от разделителната граница Si—SiO₂. Зависимостта между дебелината на слоя и цвета е дадена в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Дебелина на слой от SiO₂ в зависимост от оцветяването му

Цвят	Дебелина на слоя от SiO ₂ , μm				
	I ^{ви} порядък	II ^{ри} порядък	III ^{ти} порядък	IV ^{ти} порядък	V ^{ти} порядък
ръждивокафяв	0,030				
кафяв	0,050				
син	0,080				
тъмновио-летов	0,100	0,275	0,465	0,650	0,865
светлосин	0,150	0,300	0,490	0,685	0,900
зелен	0,185	0,330	0,520	0,720	0,930
жълт	0,210	0,370	0,560	0,725	0,960
оранжев	0,225	0,400	0,600	0,790	1,000
червен	0,250	0,430	0,625	0,820	1,020

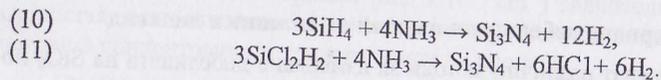
Цветовите оттенъци се повтарят през около 0,2 μm , включвайки целия спектър от виолетовия до червения край. Затова е необходимо да се знае порядъкът на интерференцията (кое поред е изреждането в цветовете). Той се определя чрез въздействие с флуороводородна

киселина (HF) на малък участък от слоя и преброяване на проявените червени пръстени.

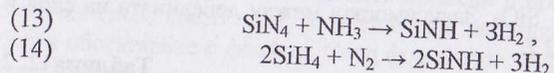
Слоеве от SiO₂ не позволяват да се осъществи маскиране на повърхността на силиций при дифузия на бор и фосфор при d_{SiO₂} под 0,1-0,15 μm. Последното създава проблеми при изготвяне на СВЧ структури със субмикронни размери на елементите. Известни ограничения характеризират слоевете от SiO₂ от гледна точка на стабилизиращи свойства и при използването им в качеството на изолиращи слоеве. Много от тези ограничения се отстраняват с използването на силициев нитрид (Si₃N₄). Установено е, че Si₃N₄ се прилага като маска за локално окисление на силиций (напр. при изопланарни структури).

II. Получаване на слоеве от силициев нитрид

Използват се методи, основани на химично отлагане от газова фаза. То се реализира за сметка на реакция между силан и амоняк при атмосферно налягане и температура 700-900°C или при реакция на дихлорсилан с амоняк при понижено налягане и температура 700-800°C. Съответните реакции имат вида:



Плазменохимичното отлагане на Si₃N₄ се осъществява при реакция на силан с амоняк в аргонова плазма или чрез въвеждане на силан в азотен разряд:



III. Свойства на диелектричните слоеве

Защитните и изолационните функции на диелектричните слоеве се определят от параметрите, характеризиращи ги като диелектрици: специфично съпротивление, диелектрична проникваемост и диелектрична якост. Макар в литературата да се привеждат конкретни стойности на различните параметри, очевидно е, че тези свойства зависят от условията на получаване на слоевете. В табл. 12.3 са дадени стойностите на основни електрофизични параметри на слоеве от SiO₂ и Si₃N₄.

Таблица 12.3

Параметър	Електрофизични параметри на SiO ₂ и Si ₃ N ₄	
	SiO ₂	Si ₃ N ₄
плътност, g/cm ³	2-2,23	2,9-3,21
коэффициент на пречупване	1,43-1,47	1,8-2,5
специфично съпротивление, Ω.cm	1.10 ¹³ -1.10 ¹⁷	2.10 ¹³ -1.10 ¹⁵
диелектрична константа	3,4-4,1	6-9
диелектрична якост, V/cm	1.10 ⁶ -1.10 ⁷	5.10 ⁶ -1.10 ⁷

Маскиращите свойства при локална дифузия се определят от различните коефициенти на дифузия на донорните и акценторни примеси в силиций и диелектричното покритие. В табл.12.4 са представени коефициентите на дифузия D на най-често използваните в практиката легиращи примеси в Si и SiO₂ при температура 1100°C. Данните са ориентировъчни, доколкото D зависи както от условията за получаване на SiO₂, така и от тези, при които се провежда дифузионният процес.

Таблица 12.4

Легиращ примес	Коефициенти на дифузия на елементи от III и V гр. в Si и SiO ₂	
	D в SiO ₂ , cm ² /s при T=1100°C	D в Si, cm ² /s при T=1100°C
B	3,4.10 ⁻¹⁵	3,8.10 ⁻¹⁰
Ga	5,3.10 ⁻¹¹	7.10 ⁻¹⁰
P	2,9.10 ⁻¹⁵	3,6.10 ⁻¹⁰
As	6,5.10 ⁻¹⁵	3,5.10 ⁻¹⁰
Sb	1,2.10 ⁻¹⁶	3.10 ⁻¹⁰

Установено е, че SiO₂ има аморфна структура, изградена на базата на тетраедри, във върховете на които се намират кислородните атоми, а в центъра — силициевите. Слоеве от Si₃N₄ също са с аморфен строеж.

Цел на упражнението

Запознаване с предназначението и свойствата на диелектричните покрития от SiO₂ и Si₃N₄ и използваните в практиката методи за получаването им.

Цветовите отгънъци се повтарят през около 0,2 μm, включвайки целия спектър от виолетовия до червения край. Затова е необходимо да се знае порядъкът на интерференция (кое поред е изреждането в цветовете). Той се определя чрез въздействие с флуороводородна киселина (HF) на малък участък от слоя и преброяване на проявените червени пръстени.

Задание за работа

1. Направете химическо почистване на две силициеви пластини (n-тип, ρ = 5-10 Ωcm) преди високотемпературен процес по стандартна рецепта.
2. Проведете термично окисление на силиций при следните режими:
 - а) T = 1150°C, t = 30 min, сух кислород;
 - б) T = 1150°C, t = 30 min, влажен кислород.
3. Определете дебелината на получения слой от SiO₂ по цветовия метод.
4. Ползвайки инструкцията за работа със C-V метър, снемете вол-

тфарадната характеристика (т.нар. C-V крива) посредством живачна сонда.

5. Определете диелектричната константа на SiO₂ при известна площ на сондата. За целта използвайте формулата за капацитет на плосък кондензатор:

$$C = \frac{\epsilon_{\text{от}} \epsilon_0 S}{d},$$

където C е стойността на капацитета в режим на обогатяване на силиций; S — площта на живачната сонда, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm.

Експериментална постановка

Термичното окисление на силиций се провежда във високотемпературни пещи с прецизен контрол и управление на температурата. Тя се поддържа с точност $\pm 0,5^\circ\text{C}$ в диапазона $900\text{--}1300^\circ\text{C}$ на дължина 60-80 cm (т.нар. плато). В пещта е поставена кварцова тръба, в която се осъществява процесът. Силициевите пластини, заредени на кварцов държател, с помощта на кварцов прът (шиш) се поместват в платото на пещта. Чрез газоразпределителната система към тръбата се подава съответният газ. Когато няма окислителен процес, е желателно през нея да тече азот, за да се избегне замърсяването ѝ.

При окисление във влажен кислород последният преминава през кварцов барботъор, в който водата е при температура над 80°C , и наситен с водни пари постъпва в тръбата.

Допълнително оборудване и консумативи, необходими за изпълнение на задачите:

- C-V метър,
- камина с аспирация,
- центрофуга,
- солна киселина,
- флуороводородна киселина,
- водороден прекис,
- амониев хидроокис,
- дейонизирана вода.

Методични указания за изготвяне на протокола

В писмен вид се представят кратки теоретични бележки, заданието и резултатите от извършената работа. Прилага се и снетата C-V характеристика.

Задачи за самостоятелна работа

1. Посочете видовете заряд в системата Si-SiO₂.
2. Опишете вида на волтфарадната характеристика на идеална и реална MOS-структура при p- и r-тип проводимост на подложката. Кои напрежения могат да се определят от C-V кривата?
4. Кои други диелектрични слоеве се използват в микроелектрониката?

Въпроси за контрол

1. Кой диелектричен слой е ефективна маска за локална дифузия на галий и защо?
2. Какво е влиянието на степента на легиране на подложката и нейната ориентация върху скоростта на термично окисление?
3. Предложете технологичен режим за получаване на слой от SiO₂ с $d = 1\mu\text{m}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазель, Е. З., Ф. П. Пресс., Планарная технология кремневых приборов, М., 1974.
2. Березин, А. С., О. Р. Мочалкина, Технология и конструиране интегральных микросхем, М., 1983.
3. Зи, С., Технология СБИС, М., 1986.

Лабораторно упражнение №13

РЕЗИСТИВНИ СЛОЕВЕ

Тънкослойните резистори намират приложение в областта на интегралните микросхеми. При изготвянето им най-високи изисквания се предявяват към повърхностното съпротивление на слоевете (от 10 Ω до няколко К Ω /П). Освен регламентирана стойност на повърхностното съпротивление (R_s) е необходимо слоевете да имат и нисък температурен коефициент на съпротивлението (ТКР) по-малък от $1 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$. Те трябва да бъдат достатъчно стабилни, всяко изменение в стойността на съпротивлението с времето не трябва да превишава допустима величина, а технологията за изготвянето им да осигурява тънкослойни резистори на приемлива цена.

За използваните материали специфичното съпротивление е необходимо да бъде в диапазона 100 - 200 Ω/cm (ρ). За масивните метални образци ρ не може значително да превишава долния предел на този диапазон. Обемните полупроводници удовлетворяват изискванията по специфично съпротивление, но имат голям отрицателен ТКР.

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

1. Голямо разсейване на проводящите електрони върху слойната повърхност (ефект на Фукс - Зондхаймер), обуславящо едновременно високо специфично съпротивление и нисък ТКР. За да се прояви този ефект, слойта трябва да бъде много тънък, а това го прави много чувствителен към условията на околната среда.

2. Материалът може да има примеси и дефекти в значително по-голямо количество, отколкото е необходимо за термодинамичното равновесие. Този факт води до високо специфично съпротивление и нисък ТКР.

3. Двухазни системи (металокерамични слоеве или слоеве от типа "метал - диелектрик"). В тях проводящият слой все едно е "разтворен" в диелектрика и физическата дебелина на слоя е по-голяма от дебелината на проводящия слой.

4. Порести слоеве (слоеве с малка плътност) - например слой от метал с малка плътност. Отрицателното им свойство е бързата окисляемост поради това, че имат голяма повърхност. При добра защита от окисление тези слоеве имат високо специфично съпротивление, нисък ТКР и приемлива стабилност.

5. Полунепрекъснати слоеве. Те се намират в "островов" стадий на растеж. Пространството между "островчетата" осигурява неутрализиране на положителния ТКР от металните "островчета". В тези слоеве съществува опасност от агломерация.

6. Многослойни системи. Тънък слой с положителен ТКР и ниско специфично съпротивление се отлага върху по-дебел слой с отрицателен ТКР и високо специфично съпротивление. Като резултат на това съчетание се получава слой с високо специфично съпротивление и нисък ТКР.

7. Нови кристални структури. Някои материали в тънък слой образуват нови кристални структури. Тези структури обикновено имат относително високо специфично съпротивление и нисък ТКР. Най-известен пример за такива структури е β - Та.

Един от най-добрите материали за изготвяне на тънкослойни резистори е нихромът, състоящ се от 80% никел и 20% хром или с добавки от други метали (Al, Cu, Ne). Обикновено тези слоеве се получават чрез отлагане във вакуум. Техническите изисквания, които трябва да се имат предвид при получаване на тези слоеве, са:

- температура на подложката;
- окисляването по време на отлагане трябва да се регулира чрез изменение на остатъчното налягане на газа и скоростта;
- полученият слой трябва да се отгрява при температура 250-300 $^\circ\text{C}$ в обикновена атмосфера.

Получаването на слоеве от нихром с точно съотношение между никела и хрома е свързано с технологични трудности, произтичащи преди всичко от значителната разлика между налягането на парите им във вакуум. Танталът е един от най-широко използваните резистивни материали в тънкослойните хибридни интегрални схеми. Той е трудно топим метал и принадлежи към т. нар. вентилни метали, които при нагряване в атмосфера на кислород или при анодно окисление образуват здрав, защитен оксид с отлични диелектрични свойства. По този начин на негова основа може да бъде изготвена цялата пасивна част на ХИС.

Танталът във вид на тънки слоеве има различни кристални модификации, а оттам и различни електрофизични свойства.

Таблица 13.1

Свойства	Масивен метал	Тънък слой α -структура	Тънък слой β -структура	Тънък слой Та с ниска плътност	Та N
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 е обикновената обемно центрирана структура, аналогична с тази на масивния материал. Има ниско специфично съпротивление и висок ТКР.

Танталови слоеве с малка плътност се получават 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 слоеве са нестабилни. При термична обработка 1-2 часа и температура 200°C повърхностното съпротивление се изменя незначително, но ТКР пада много бързо до $3 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$. Интересна за практиката е β -фазата, която има специфично съпротивление $180-200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ и ТКР $\pm 100 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Смята се, че ρ -Ta е примесно-стабилизирана фаза и примесите идват от остатъчния газ.

При разпрашване на Ta в атмосфера на аргон и кислород може да се получи Ta_2O_5 — диелектричен слой с отлични свойства за защита, електрическа изолация, тънкослойни кондензатори. Успешни са също така опитите за използването му в оптиката при изготвяне на неабсорбиращи многослойни диелектрични покрития.

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 $0-100 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 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 едно голямо технологично преимущество. Връзката между платото и ТКР се определя от редица фактори - разрядния газ, температура на подложката, напрежение на разпрашване. Извън "платото" се образуват метални слоеве при по-ниските налягания на азота и слоеве с характеристики, близки до изолационните при по-високи налягания на азота.

Информацията за образуването на "платото" зависи и от конструкцията на апаратурата, нейните възможности, качество и състав на използваните газове. Броят на азотните молекули, адсорбирани върху повърхността, е пропорционален на отношението на броя азотни и аргонни молекули:

$$nN_2 \approx \frac{n \cdot N_2}{\sigma \cdot nA}, \text{ където}$$

nN_2 е брой азотни молекули, адсорбирани върху подложката на единица площ;

nN_2 — брой азотни молекули, попадащи върху единица площ за единица време;
 σ — вероятност за избиване, приблизително единица при физическа адсорбция.

Цел на упражнението

Да се отложат тънки резистивни слоеве от тантал и съединенията му с кислорода и азота и да се измерят техните електрофизични параметри.

Задание за работа

1. Подготовка на подложките от ситал преди отлагане на слой от танталов оксинитрид.
2. Изучаване инструкцията за работа с вакуумна инсталация A400VL.
3. Запознаване с маспектрометрична апаратура "Qvadrovak Q - 200".
4. Реактивно разпрашване на тантал в среда на аргон и азот - технологични условия.
5. Измерване на повърхностното съпротивление при три различни температури; от получените данни да се изчисли ТКР (температурен коефициент на съпротивлението).

Експериментална постановка

За да бъде изпълнено заданието, са необходими:

- вакуумна инсталация A400VL,
- маспектроскопична установка Q - 200,
- микроскоп,
- четиризондова установка FPP - 5000,
- пещ с регулируема температура до 200°C .

Методични указания за изпълнение на упражнението и изготвяне на протокол.

Предварителното почистване на ситаловите подложки се извършва в органичен разтворител и изсушаване на центрофуга.

Измерването на повърхностното съпротивление става съгласно инструкцията за работа с уред FPP - 5000.

За изчисляване на ТКР освен при стайна температура съпротивлението на резистивния слой се измерва още при 120°C и 140°C .

Изготвяне на протокол

В писмен вид се отчита изпълнението на всяка от поставените задачи от заданието, отбелязват се измерените и изчислени параметри.

Задачи за самостоятелна работа

Запознайте се и с други технологии за получаване на слойни резистори.

Въпроси за контрол

1. Кой други материали се използват за тънкослойни резистори?
2. Посочете материал за резистори с повърхностно съпротивление $\geq 1000 \Omega/\square$.
3. Как се настройват тънкослойните резистори? Посочете различни методи и направете сравнение между тях.
4. От какво зависи надеждността на тънкослойните резистори?
5. На какви ускорени изпитания се подлагат тънкослойните резистори?

ЛИТЕРАТУРА

1. Майсслел, Технология тонких пленок, том 2, М., Сов.радио, 1977.
2. Nascem, S., Thin Solid Films, №138, p.65, 1989.
3. Laser, D. Thin Solid Films 90, 317, 1982.

Лабораторно упражнение № 14

ПОЛУПРОВОДНИКОВИ СЛОЕВЕ ОТ ИНДИЕВО-КАЛАЕН ОКСИД

Тези полупроводникови слоеве притежават две особено важни свойства – висока прозрачност във видимата и близката инфрачервена област и висока електрическа проводимост. На базата на тези свойства са разнообразните им приложения като антистатични слоеве, прозрачни електроди и антирефлекторни покрития при технологията на слънчевите елементи, топлинни огледала и инфрачервени отражателни покрития. През последните години тези слоеве са свързани със съвременните технологии за производство на дисплеи. Представите за проводимостта на окисните полупроводници се базират на зонната теория. Предимно йонният характер на химическите връзки определя голямата ширина на забранената зона ($\Delta E = 3,35$) и сравнително ниската подвижност на носителите в тези съединения. При това донорните и акцепторните нива могат да се създадат не само от странични примеси, но и от отклонения в стехиометричния състав – анионни и катионни ваканции.

В индиевия оксид се наблюдава само електронна проводимост. За проводимостта на тези слоеве е валидна зависимостта

$$\sigma = P_{O_2} \exp\left(\frac{-E_D + W}{3kT}\right) x,$$

където P_{O_2} е парциалното налягане на кислорода;

E_D – енергия на йонизация на дефектите или ваканциите;

W – енергия на образуване на дефектите;

x се определя от типа на анионните ваканции.

Донорните и акцепторните примеси могат да бъдат внедрени както в анионната, така и в катионната подрешетка на оксида. При това заместващият донорен примесен атом трябва да се намира в по-висока група на периодичната система, отколкото замествания. Като се има предвид предимно йонния характер на връзките, необходимо е да има близост в йонните радиуси на замествания и заместващия атом. При заместване с калай атомните радиуси са съответно за $In^{3+} \rightarrow r_1 = 0,81 \text{ \AA}$ и за $Sn^{4+} \rightarrow r_2 = 0,71 \text{ \AA}$.

Изследването на електрофизичните свойства на оксидните полупроводници като тънък слой е свързано с различни специфични трудности. Една от тях е влиянието на обкръжаващата газова среда върху свойствата им. Тези полупроводници имат силно развита повърхност, при взаимодействието на която със средата е възможно образуване на обеднени и обогатени слоеве, повърхностни заряди. Кислородът се абсорбира като акцептор, а водата — като донор, което води до появяване на повърхностен слой, обогатен с носители на заряди. Повърхностният

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. Така според [1] определящо за такива структури е 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 теорията на Томсън [2] се предлага основна роля в повърхностното разсейване да играе съотношението между дължината на свободния пробег на носителите на заряд (L) и дебелината на слоя d .

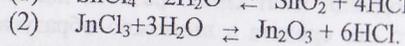
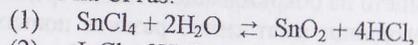
$$\text{Ако } d \geq R, \mu \approx \left(1 - \frac{L}{4d}\right).$$

Ако обаче $d < L$, $\mu \approx \frac{d}{2L} \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{L}{D}\right)$, където μ е подвижност на носителите на заряд. При $d \geq 1.20 \text{ nm}$ размерите на зърната вече не влияят на подвижността и те се определят от обемните процеси на разсейване.

Оптичните 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 оптично прозрачни и имат ниски загуби на поглъщане и разсейване на светлината. Показателят на пречупване на светлината за слоеве от индиево-калаен оксид е 1,97. Разположението и формата на оптичната характеристика около края на собственото поглъщане дава възможност да се направят заключения за ширината на забранената зона.

Оптичните свойства в инфрачервената област се определят от влиянието на свободните носители. При ниски концентрации на носителите тези материали са прозрачни. Методите и условията на получаване са различни в зависимост от свойствата, които трябва да притежават слоевете, и приложението им.

Един от най-използуваните прости и евтини методи е хидролизата на разтвори на SnCl_4 и JnCl_3 при пулверизацията им върху нагreti подложки. Този метод се базира на обратими андотермични реакции с отделянето на Cl газ:



При пулверизиране на този разтвор върху гореща подложка реакциите (1) и (2) протичат надясно, в резултат на което се образува равномерен слой от SnO_2 и Jn_2O_3 с добра адхезия и прозрачен във видимата област.

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

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

При електроннолъчевото изпарение изходящият материал е Jn_2O_3 , съдържащ 9 mol % SnO_2 . Процесът се извършва при налягане на кислорода около $5 \cdot 10^{-4}$ Torr и температура на подложките под 250°C . По този начин методът става приложим и за полимерни подложки.

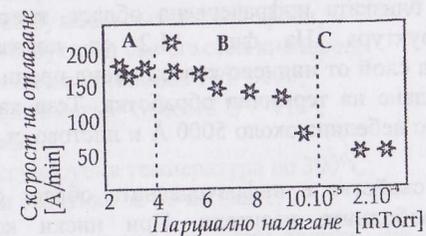
При получаване на слоеве от индиево-калаен оксид чрез реактивно разпръскване се използват катоди, представляващи сплав от индий и калай или индиев оксид, легиран с различно количество калаен оксид [2].

Най-често прилаганите съотношения между Jn_2O_3 и SnO_2 са 90:10 mol% или 95:5 mol%.

Технологични особености при получаване на слоевете

а) Влияние на добавения кислород към аргона по време на разпръскване.

Количеството кислород е най-важният технологичен фактор за получаване на слоеве с необходимите електрофизични и оптични свойства. Парциалното налягане на кислорода трябва да бъде строго дозирано и поддържано по време на отлагането. На фиг. 14.1 са дадени получените експериментални резултати за влиянието на парциалното налягане на кислорода върху скоростта на отлагане на слоевете [2].

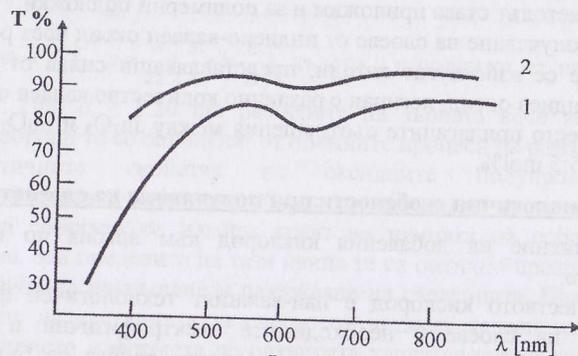


Фиг. 14.1

При налягане на кислорода по-малко от $4 \cdot 10^{-5}$ Torr, област А от графиката, се получават двуфазни слоеве метал и метален оксид, които имат ниско листово съпротивление и ниска прозрачност във видимата

област. При налягане на кислорода над $1,5 \cdot 10^{-4}$ Тогг скоростта на разпрашване значително намалява (област С). Получава се окисление на катода и впоследствие разпрашване на оксида. Съпротивлението на слоевете е по-високо, те са нехомогенни и бързо се променят с времето. Оптимални свойства (ниско листово съпротивление и висока прозрачност) се получават при количество на кислорода, отговарящо на зона В.

б) Влияние на температурата на подложките по време на отлагане на слоевете и последваща температурна обработка. По време на процеса подложките се подгряват до $150-200^\circ\text{C}$. При идентични параметри на разпрашване адhezията върху студени подложки е по-лоша и при фотолитографска обработка се получава некачествена картина. Слоевете достигат крайните стойности на специфичното съпротивление само след температурна обработка. Тя се провежда в пещ, в инертна атмосфера или въздух.



Фиг. 14.2

Режимът на термична обработка внася съществени промени и в оптичните свойства на слоевете. Те се отличават с висока прозрачност във видимата и близката инфрачервена област, което е резултат от зонната им структура. На фиг. 14.2 са показани спектрални характеристики на слой от индиево-калаен оксид преди (крива 1) и след (крива 2) провеждане на термична обработка. Тези характеристики се отнасят за слоеве с дебелина около 5000 \AA и листово съпротивление $\approx 10 \Omega/\square$.

Оптичните свойства в инфрачервената област се определят от влиянието на свободните носители. При ниски концентрации на електрони тези материали са прозрачни, а при концентрации $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ поглъщането и отражението се проявяват в близката инфрачервена област и отражението придобива характер близък до металния. Това дава възможност за използването на тези слоеве като отразяващи инфрачервени филтри, прозрачни за видимата светлина.

Цел на упражнението

Да се отложи слой от индиево-калаен оксид чрез реактивно разпрашване върху стъклени подложки и да се изследват свойствата му.

Задачи за работа

1. Да се проведе предварителна подготовка на стъклени подложки преди отлагане на слой върху тях.
2. Да се изучи инструкцията за работа с вакуумна инсталация В-55 или А 400 VL.
3. По зададен технологичен режим да се проведе процес за реактивно разпрашване на индиево-калаен оксид.
4. Да се измери повърхностното съпротивление на получените слоеве с четиризондова апаратура.
5. По метода на лепкавата лента да се оцени качествено адhezията.
6. На спектрофотометър "Specord UV — VIS" да се снее спектралната характеристика.
7. Слоевете да се обработят термично при зададена температура, продължителност и среда.
8. Да се направи сравнение и анализ на спектрограмите преди и след термичната обработка и да се анализират получените резултати.
9. Да се измерят стойностите на повърхностното съпротивление след термичната обработка.

Експериментална постановка

За да бъде изпълнено заданието, е необходимо наличието на:

- вакуумна инсталация В-55 или А400VL;
- катод, съдържащ 90 или 85 mol.% Zn_2O_3 и 10 или 5 mol.% SnO_2 ;
- стоманена бутилка със състен аргон;
- стоманена бутилка със състен кислород;
- четиризондова установка FPP-5000;
- спектрофотометър "Specord UV VIS";
- микроскоп;
- пещ с регулируема температура до 300°C ;
- химични реактиви за почистване.

Методични указания за изпълнение на упражнението и изготвяне на протокол

При почистване на стъклените подложки използване на разтвор от $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 3$ и изплакване с пари на изопропилов спирт.

Работата на вакуумните инсталации да започва след внимателно изучаване на инструкциите към тях.

В протокола да бъде отразен технологичният режим, при който е извършен процесът, спектрофотограмата на слоевете и измереното повърхностно съпротивление преди и след термичната обработка.

Задачи за самостоятелна работа

1. Направете сравнение (предимства и недостатъци) между различните методи за получаване на полупроводникови слоеве от индиево-калаен оксид.
2. Как ще обясните настъпилите промени в стойностите на повърхностното съпротивление и спектрофотограмите на слоевете от индиево-калаен оксид след термичната обработка?

Въпроси за контрол

1. В каква среда се извършва реактивното разпръскване?
2. Какви са изискванията към използваните газове?
3. Защо се променя спектралната характеристика на слоевете от индиево-калаен оксид след термична обработка?

ЛИТЕРАТУРА

1. Милославский, В. К., Физика твърдого тела, 7, стр. 1550, 1975.
2. Ръсовска, М. М., Кандидатска дисертация, ТУ – София, 1987.
3. Coutts, T. J., S. Naseem, Appl. Phys. Lett., 46, p. 164, 1985.
4. Jourse, C. C., J. Appl. Phys., 54, p. 431, 1983.

Лабораторно упражнение №15

ИЗТОЧНИЦИ ЗА ЛЕГИРАНЕ НА СИЛИЦИЙ ПРИ ДИФУЗИОННИ ПРОЦЕСИ

Дифузията е основен метод за селективно въвеждане на контролируемо количество легиращ примес в полупроводниковата подложка при формиране на *p-n* преход или преход в концентрацията. Посредством този процес могат да бъдат формулирани n^+ скрити слоеве, p^+ области при диодна изолация, бази, емитери и резистори при биполярните прибори, да се изготвят сорс и дрейн, да се легира полисилиций при МОС – технологията. Легиращите атоми, които покриват широк диапазон от концентрации, могат да бъдат въведени в силиций по различни начини, най-използуваните от които са: дифузия от химически източник, дифузия от легиран окис и дифузия от йонноимплантиран слой. Дифузията се обуславя от топлинното движение на атомите при наличие на градиент на концентрацията. В твърди тела тя се осъществява посредством три основни механизма: пряк или кръгов обмен на местата с основните атоми, преместване по междувъзлията, преместване по ваканциите. Енергията, необходима на дифундиращия атом за единичен преход в кристалната решетка, се нарича енергия на активация. Дифузията като метод за легиране се използва основно при изготвяне на силициеви прибори. За елементите от III и V група и за силиций е характерен т. нар. "ваканционен механизъм" на дифузия.

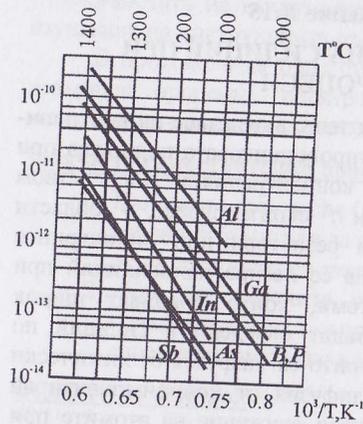
Скоростта на процеса се изразява с помощта на коефициента на дифузия D , който е различен за различните примесни атоми. Връзката между D и температурата е следната:

$$(1) \quad D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}},$$

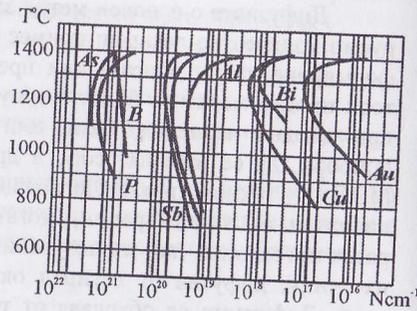
където D_0 е стойността на D при безкрайно висока температура, E_a — енергията на активация, T — абсолютна температура, k — константа на Болцман.

Друг параметър, характеризиращ легиращия примес, е неговата разтворимост в полупроводника при определена температура, т.нар. "пределна твърда разтворимост". Във всяка група от периодичната система най-голяма разтворимост имат най-леките елементи поради най-малкия си атомен радиус.

На фиг. 15.1 и фиг. 15.2 са представени графично съответно коефициенти на дифузия и пределната разтворимост на някои елементи в силиций в зависимост от температурата.



Фиг. 15.1. Зависимост на коефициентите на дифузия на акцепторни и донорни примеси в силиций от температурата



Фиг. 15.2. Разтворимост на примесните атоми в силиций при различна температура

Източници за провеждане на дифузия в силиций

При избор на легиращ елемент за изготвяне на дифузионни области трябва да се има предвид неговата пределна разтворимост в силиций и коефициентът на дифузия както в силиций, така и в защитния диелектричен слой при формиране на локални дифузионни области. Поради тези съображения най-важният и основно прилаган акцепторен примес за силиций е бор. Той е с пределна разтворимост достатъчно голяма за създаване на области, изискващи висока концентрация на легиращия елемент. Галият освен по-ниската пределна разтворимост има голям коефициент на дифузия в SiO_2 и не би могъл да се използва за формиране на локални области при защитна маска от SiO_2 .

Изготвянето на области с n -тип проводимост в Si се осъществява чрез легиране с фосфор, арсен и по-рядко с антимон.

Като източници на легиращ примес при дифузията се използват химически съединения, съдържащи в състава си дадения елемент. Според агрегатното си състояние, в което се намират при стайна температура, източниците на дифузия (дифузанти) могат да бъдат твърди, течни и газообразни.

Дифузионните процеси се провеждат в т. нар. дифузионни пещи при температура $900\text{--}1300^\circ\text{C}$. Силициевите пластини, заредени на специален държател, се поместват в работната зона на пещта, където в

условията на висока температура контактуват с парите на дифузанта. Необходимото налягане на парите при твърдите и течните дифузанти се постига чрез температурата на източника. Течните дифузанти имат високо налягане на парите (и при стайна температура), което позволява съдчето с източника да се намира извън дифузионното пространство. За транспортиране на парите през съдчето преминава т. нар. носещ газ — азот или аргон.

Твърди източници на дифузия

Към тази група се отнасят материалите на основата на чисти метали, техните окиси, нитриди и соли. Най-използуваните са:

- Борен анхидрид (B_2O_3). Ефективното изпарение на B_2O_3 започва при температура $770\text{--}800^\circ\text{C}$, а максималната температура, до която обикновено се нагрява, е 1200°C . Най-често се използва диапазонът $950\text{--}1100^\circ\text{C}$.
- Фосфорен анхидрид (P_2O_5). Температурата на източника P_2O_5 се поддържа в интервала $215\text{--}300^\circ\text{C}$, т.е. използва се пещ със зона за източника. При по-високи температури P_2O_5 се изпарява много бързо и източникът се изчерпва за кратко време, а при по-ниски количеството на парите е недостатъчно. Присъствието на водни пари (P_2O_5 поглъща пара от атмосферата) намалява налягането на парите на P_2O_5 , вследствие на което се получават по-ниски концентрации на фосфор.
- Арсенов анхидрид (As_2O_3). Процесът е аналогичен на този при дифузия на P от P_2O_5 . Температурата на източника е $150\text{--}210^\circ\text{C}$.

От твърдите източници от особено значение са т. нар. планарни източници на дифузия. Те са под формата на пластини и се разполагат паралелно на силициевата подложка, на разстояние $2\text{--}3\text{ mm}$ от нея. Методът има редица предимства в сравнение с другите системи за дифузия, по-важните от които са: хомогенна плътност на легиращото вещество при силициевите пластини, което подобрява контрола на процеса и повишава рандемана на готовите структури; възпроизводимост на процеса — малка разлика в стойностите на повърхностното съпротивление от пластина до пластина в една партида и от партида до партида; отпада необходимостта от сложно смесване и регулиране на носещ и разреждащ газ; източниците са некорозионни и нетоксични; простота на системата с максимално използване капацитета на пещта. За всички легиращи елементи, използвани в производството на силициевни прибори, се произвеждат планарни източници на дифузия. В практиката широко се прилага борен нитрид (BN) като източник на бор. Борнитридните пластини са изготвени от горещо пресован BN със свързващо вещество основно SiO_2 или малък процент 6203. Произвеждат

се три типа BN с известна разлика в състава, което позволява провеждането на бурна дифузия с широк температурен диапазон. Преди използването им борнитридните пластини се окисляват с цел образуване на тънък слой от B_2O_3 , който всъщност е източник на легиращия елемент.

Течни източници на дифузия

Тези източници дават възможност да се получат дифузионни слоеве с малка разлика в повърхностната концентрация при високо ниво на легиране. Най-разпространени са BBr_3 , PCl_3 , $POCl_3$ и $AsCl_3$. Температурата на източника е $0-30^\circ C$. Промяната в тази температура и в дебита на носещия газ през съдчето дава възможност за регулиране концентрацията на парите на дифузанта в газовата атмосфера. В същата е задължително присъствието на кислород. Отделящите се при високи температури Br и Cl атакуват повърхността на силиция. Наличието на кислород предотвратява ецването на повърхността, а също така улеснява получаването на окис на източника при междинните реакции.

Работата с течните източници се затруднява от факта, че те са корозионни и токсични, което изисква специални мерки за защита.

Газообразни дифузанти

Това са смеси на хидриди на съответните елементи (диборан B_6H_6 , фосфин PH_3 , арсин AsH_3) с инертен газ.

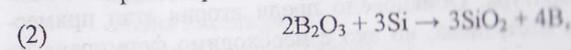
На практика газообразните източници се използват за легиране на епитаксиални слоеве и много рядко като дифузионни източници. Главният недостатък, както и при течните дифузанти, е голямата им токсичност.

Стъклообразни източници

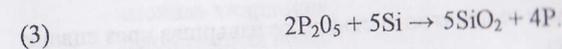
Напоследък доста често се използва метод на дифузия от легирани окиси — донорни или акцепторни стъкла, нанесени върху подложката по различен начин — например чрез химично отлагане от газова фаза на SiO_2 с добавяне на хидрид на съответния елемент или нанасяне на течен източник на центрофуга (spin-on diffusion source). В последния случай се приготвя разтвор от окис на легиращия примес, силициево съединение за формиране на окисния компонент (TMOS — тетрамети-лортосиликат) и разтворител. Слойт се нанася на центрофуга и след термообработка при температура $200-300^\circ C$, при което разтворителят се изпарява, се оформя като еднороден филм.

В процеса на дифузия в присъствие на източника протичат следните реакции:

— при легиране с бор от B_2O_3 :

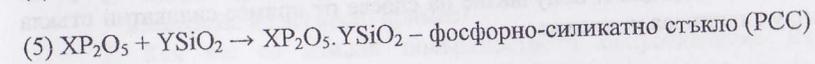
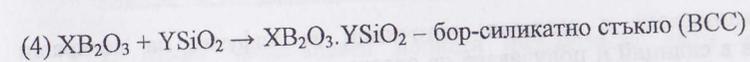


— при легиране с фосфор от P_2O_5

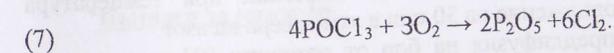
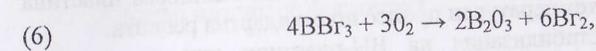


В резултат на реакциите на повърхността на силиций се получава SiO_2 и легиращият примес се отделя в елементно състояние, след което се окислява.

От взаимодействието на SiO_2 с окиса на примеса (B_2O_3 , P_2O_5) се образува слой от примесиликатно стъкло, който става източник на легиращ елемент при дифузия:



При използването на течен източник съответните реакции са следните:



Полученият окис на легиращия елемент взаимодейства със силиций съответно по реакция (4) или (5). По-нататък дифузията се осъществява от образувалото се стъкло.

Дебелината на примесиликатното стъкло зависи от температурата, времето на процеса и съдържанието на кислород в газовата атмосфера, но обикновено не превишава $0,2 \mu m$.

В технологията на изготвяне на приборите се използват едноетапен или двуетапен дифузионен процес в зависимост от параметрите, които трябва да бъдат постигнати (повърхностна концентрация на легиращия примес, дълбочина на p-n прехода, профил на разпределение).

Едноетапната дифузия и първият етап на двуетапната дифузия, наречен още преддифузия, се провеждат в присъствие на източника. Количеството примес, въведено в силициевата подложка, е следното:

$$(8) \quad Q = 1,13N_s \sqrt{Dt}$$

където Q е общото количество легиращи атоми на единица площ, N_s — повърхностната концентрация, която се поддържа постоянна и е

приблизително равна на пределната разтворимост на елемента в силиций при съответната температура. Обикновено преди втория етап примес-силикатното стъкло се отстранява, но ако е необходимо формиране на силно легирани далбоки области, то остава и служи за източник на дифузия.

Свалянето на примес-силикатното стъкло се извършва чрез ецване в разтвор на HF киселина

Доколкото в това упражнение се разглеждат източниците за легиране на силиций при дифузия и съответните реакции по формиране на примес-силикатни стъкла, законите за разпределение на легиращия елемент в дълбочина няма да бъдат обсъждани.

Цел на упражнението

Запознаване с различни източници за дифузия на легиращи примеси в силиций и получаване на слоеве от примес-силикатни стъкла върху силициева подложка.

Задание за работа

1. Извършете химическа обработка на p -тип силициева пластина преди високотемпературен процес по стандартна рецепта.
2. Направете стабилизация на BN-пластини при температура 1000°C в продължение на 30 min в атмосфера на азот.
3. Проведете преддифузия на бор от източник BN при следния режим $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $t = 20$ min.
4. Отстранете ВСС чрез ецване в разтвор на HF и на четиризондова установка измерете повърхностното съпротивление R_s .
5. Измерете количеството въведен легиращ примес по формула (8).

Експериментална постановка

За изпълнение на задачите е необходимо следното оборудване и консумативи:

- високотемпературна пещ, окомплектована с кварцова тръба и приспособления към нея – оборудването е подобно на това, описано в упражнението № 11,
- газоразпределителна система към пещта с възможност за подаване на азот и кислород,
- източник за дифузия на бор,
- четиризондова установка,
- камина с аспирация,
- центрофуга,

- пинсета,
- солна киселина,
- флуороводородна киселина,
- водороден прекис,
- амониев хидроокис,
- дейонизирана вода.

Методични указания за изготвяне на протокола

В писмен вид се представят кратки теоретични бележки, заданието и резултатите от извършената работа.

Задачи за самостоятелна работа

1. Какво представлява йонната имплантация като метод за въвеждане на легиращ примес?
2. Как ще се изменя повърхностното съпротивление R_s с увеличаване времето на преддифузия при една и съща температура?
3. Защо се използват слоеве от ФСС за пасивация на чипове и по какви методи се формират?

Въпроси за контрол

1. Кой елемент бихте избрали за формиране на n -тип област с повърхностна концентрация $N_s = 5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ в p -тип високоомен силиций?
2. Кога и защо е необходим малък процент кислород в газовата среда при преддифузия?
3. Какво представлява легиращият окис като дифузионен източник?

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазель, Е. З., Ф. П. Пресс, Планарная технология кремниевых приборов, М., 1974.
2. Зи, С., Технология СБИС, М., 1986.
3. Фирмени материали.

СЪДЪРЖАНИЕ

Увод	3
Инструкции	4
Лабораторно упражнение № 1	11
<u>Окачествяване на полирани полупроводникови пластини преди провеждане на технологични операции</u>	
Лабораторно упражнение № 2	16
<u>Проявяване на дефекти и определяне ориентацията на полупроводникови пластини</u>	
Лабораторно упражнение № 3	22
<u>Електролуминесцентни материали и техните свойства</u>	
Лабораторно упражнение № 4	31
<u>Фоточувствителни полупроводникови материали (Слоеве от оловен сулфид PbS и други)</u>	
Лабораторно упражнение № 5	38
<u>Електрофизични свойства на силиция</u>	
Лабораторно упражнение № 6	49
<u>Температурна зависимост на проводимостта / съпротивлението</u>	
Лабораторно упражнение № 7	54
<u>Изследване фотолуминесценцията на органични полимерни слоеве</u>	
Лабораторно упражнение № 8	60
<u>Течни кристали</u>	
Лабораторно упражнение № 9	67
<u>Многослойни диелектрични системи</u>	
Лабораторно упражнение № 10	75
<u>Измерване спектрални характеристики на слоеве и система от слоеве</u>	
Лабораторно упражнение № 11	82
<u>Изследване на вакуумно отложени тънки слоеве</u>	
Лабораторно упражнение № 12	89
<u>Диелектрични слоеве от SiO₂ Si₃N₄</u>	
Лабораторно упражнение № 13	98
<u>Реактивни слоеве</u>	
Лабораторно упражнение № 14	103
<u>Полупроводникови слоеве от индиево-калаен оксид</u>	
Лабораторно упражнение № 15	109
<u>Източници на легиране на силиций при дифузионни процеси</u>	

МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ В МИКРОЕЛЕКТРОНИКАТА

Ръководство за лабораторни упражнения

/допечатка/

Автори:

- © проф. д-н Филип Филипов
- © доц. д-р Милка Ръсовска
- © доц. д-р Валентин Видеков
- © гл. ас. Николина Горанова
- © гл. ас. Румен Йорданов
- © инж. Георги Добриков

Рецензент:

- © проф. д-р Марин Христов

Стилов редактор:

- © Стояна Иванова Саева

Даден за печат: м. ноември 2008 г.

Излязъл от печат: м. ноември 2008 г.

Печатни коли: 14.50

Поръчка № 146

Тираж 100 броя

Формат 60/84/16

Цена 4.30 лв.

ISBN 978-954-438-344-1

Издателство на Техническия университет - София