

«Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

Кафедра РЛ1 «Радиоэлектронные системы и устройства»



Радиоматериалы и радиокомпоненты

Физические основы микроэлектроники

Преподаватель: **Литун Яна Борисовна**

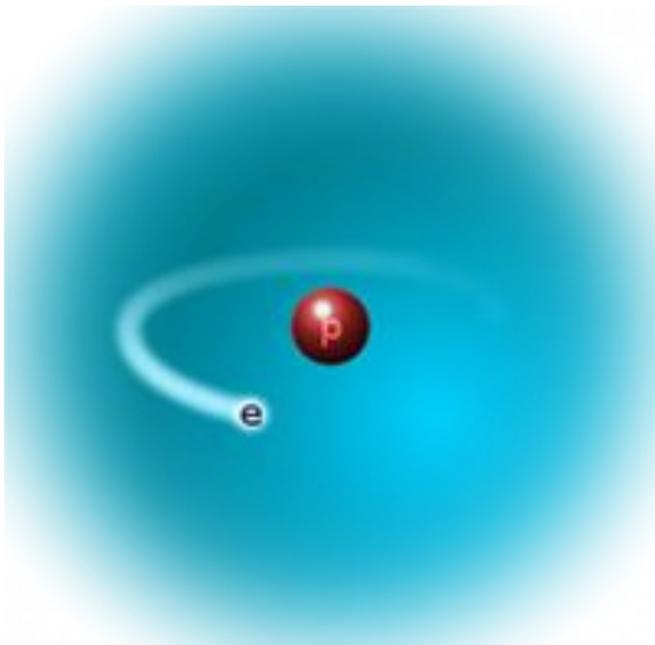
+7 916 938 37 16

LitunY@yandex.ru

Общие сведения о строении вещества

Электрические и механические свойства любых материалов обусловлены их структурой, которая в свою очередь, определяется структурой электронных оболочек атомов.

Общие сведения о строении вещества



Атомы любого вещества состоят из положительно заряженного ядра и окружающих его электронов. Ядро состоит из протонов и нейтронов. Нейтроны являются нейтральными частицами, поэтому заряд ядра определяется числом содержащихся в нем протонов.

Масса электрона в 1 836 раз меньше массы протона и нейтрона. Практически вся масса атома сосредоточена в ядре.

Вместе с тем размер ядра очень мал и сопоставим с размером электрона. Если ядро представить в виде шарика, то его радиус, r , можно довольно точно оценить по формуле:

$$r = 1,3 \cdot 10^{-15} A^{1/3}$$

A - массовое число элемента, т. е. суммарное число нуклонов в ядре.

Модель атома, предложенная Резерфордом

В простейшей планетарной модели атома, предложенной Резерфордом, электроны вращаются по круговым орбитам относительно ядра. Условию сохранения радиуса орбиты отвечает равновесие между центробежной силой, отбрасывающей электрон от ядра, и силой кулоновского притяжения:

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{Z_e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

где m — масса электрона;

v — скорость движения электрона по орбите; Z — атомный номер;

e — заряд электрона; Z_e — заряд ядра;

ϵ_0 — электрическая постоянная, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}$

Полная энергия электрона

Полная энергия электрона \mathcal{E} в атоме складывается из кинетической энергии движения по орбите \mathcal{E}_k и потенциальной энергии \mathcal{E}_p , обусловленной полем протонов:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

*Основной недостаток планетарной модели Резерфорда заключается в ее противоречивости. С ее помощью не удалось объяснить **стабильность атомной структуры**. Согласно законам классической электродинамики периодическое движение электрона с центростремительным ускорением должно сопровождаться излучением электромагнитных волн, причем частота этого монохроматического излучения должна соответствовать частоте вращения. Результатом излучения должно быть уменьшение энергии электрона и превращение круговой траектории движения в спираль. Конечным итогом такого процесса является падение электрона на ядро.*

Постулат Нильса Бора

Чтобы устранить противоречия планетарной модели, Н.Бор постулировал квантовые условия для движения электронов в атоме. В соответствии с постулатом Бора **стабильны только такие круговые орбиты, для которых момент количества движения оказывается кратным постоянной Планка:**

$$mvr = n\hbar$$

где n — **главное квантовое число**, $n = 1, 2, 3, \dots$;

$\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка; $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с (эВ·с).

Энергетические уровни и радиусы стационарных орбит, которые может иметь электрон в атоме:

$$\mathcal{E} = \frac{mZ^2e^4}{8\pi\epsilon_0^2h^2} \frac{1}{n^2}$$

$$r_n = \frac{\epsilon_0h^2}{\pi mZ \cdot e^2} n^2$$

Схема энергетических уровней атома водорода

Энергия электронов в атомах должна быть квантованной, т.е. электроны могут занимать лишь вполне **определенные энергетические уровни**, находясь на которых они не излучают и не поглощают энергии. Все процессы излучения и поглощения энергии атомом связаны с переходами электронов с **одного разрешенного уровня на другой**, с одной стационарной орбиты на другую.

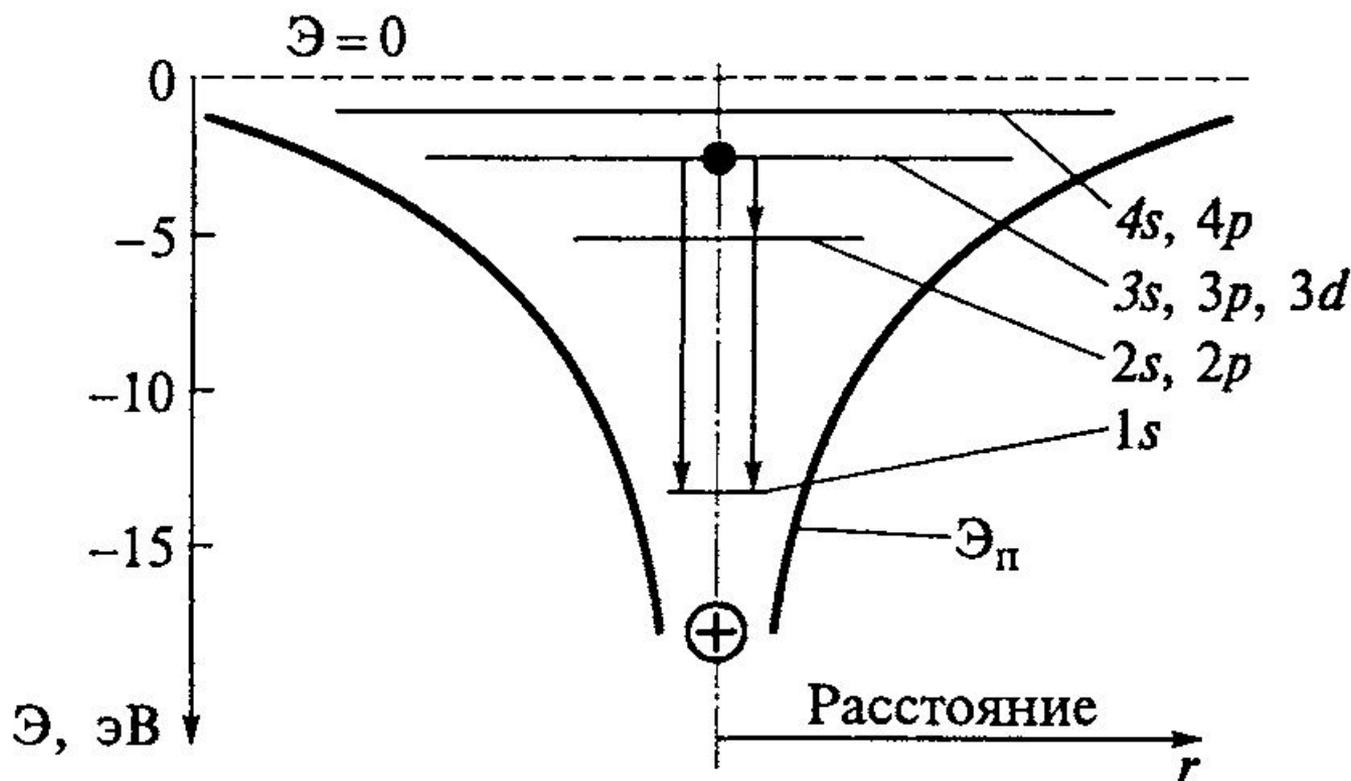


Схема энергетических уровней атома водорода

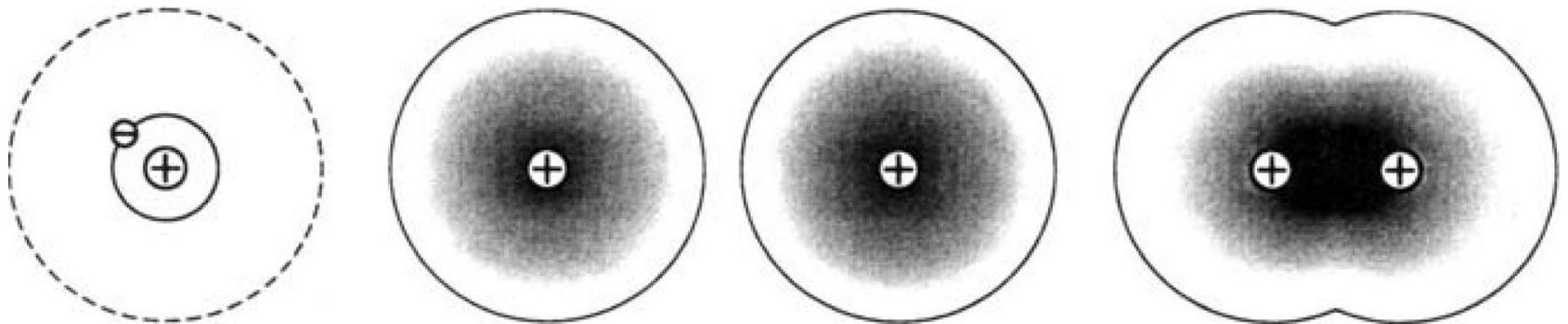
По мере возрастания **главного квантового числа n** увеличивается плотность расположения уровней на энергетической шкале. Соответственно уменьшается дискретность энергии и поведение электрона приближается к классическому.

Значение $n = \infty$ определяет границу между сплошными и дискретными состояниями. Переход электрона в область состояний со сплошным энергетическим спектром означает его отрыв от атома с некоторой кинетической энергией, т.е. ионизацию атома. Энергия ионизации определяется глубиной залегания основного состояния относительно сплошного спектра.

Для атома водорода $\mathcal{E}_1 = -13,6$ эВ. Этому состоянию соответствует радиус электронной орбиты $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10}$ м, который в физике принято называть ***боровским радиусом***.

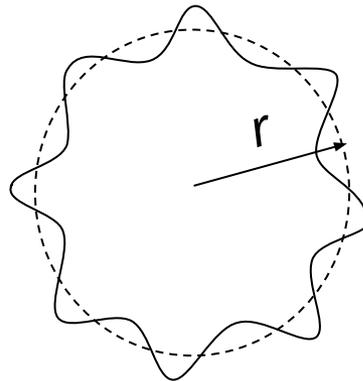
Квантово-механическая модель электронной структуры

Открытие волновых свойств у элементарных частиц и создание квантовой механики повлекли за собой изменение представлений о движении электронов. При квантово-механическом описании поведения электрона в атоме оперируют с отрицательным зарядом, диффузно распределенным в пространстве, т.е. «размазанным» вокруг ядра



Квантово-механическая модель электронной структуры

Учитывая волновые свойства частиц при оценке стабильности электронных состояний в атомах, постулат Бора можно переформулировать следующим образом: в атоме разрешенными являются лишь те электронные орбиты, на длине которых укладывается целое число длин волн де Бройля.



$$2\pi r = n\lambda \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

Заселение электронных состояний в атомах начинается с самых низких энергетических уровней, затем заполняются более высокие, а верхние уровни остаются свободными и соответствуют возбужденному состоянию атома.

В квантовой теории атома каждое электронное состояние описывается набором **четырёх квантовых чисел**.

Главное квантовое число n определяет энергию электрона. Совокупность электронов, обладающих одинаковым значением главного квантового числа, называют электронной оболочкой.

Состояниям с квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ присвоены буквенные обозначения K, L, M, N, O, P, Q . В свою очередь, оболочки подразделяются на подоболочки, отличающиеся значением *азимутального квантового числа* l . Последнее определяет орбитальный (вращательный) момент количества движения электрона в соответствии с формулой

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

Квантовое число l может принимать одно из следующих значений: $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$.

l	0	1	2	3	4	5
Состояние	s	p	d	f	g	h

Поскольку азимутальное число l всегда меньше n , возможна следующая последовательность состояний электронов:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f \text{ и т.д.}$$

Если атом находится в магнитном поле, направление которого совпадает с осью Z , то проекция момента количества движения на эту ось L_Z тоже принимает дискретные значения, характеризуемые магнитным квантовым числом m :

$$L_Z = \hbar m$$

Поскольку проекция не может быть больше величины самого момента L , должно выполняться условие $|m| \leq l$, т. е. магнитное квантовое число может принимать значения $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$.

Наряду с азимутальным вращением электрон вращается вокруг собственной оси. Представление электрона в виде волчка безусловно является огрубленным, но оно позволяет наиболее доступным способом интерпретировать смысл четвертого квантового числа. *Собственный момент количества движения электрона L_s* и его *проекция L_{sz} на заданное направление Z* также оказываются квантованными величинами. Проекция спина может принимать значения, отличающиеся друг от друга на величину постоянной Планка:

$$L_{sz} = \hbar s$$

где s — спиновое квантовое число, $s = \pm 1/2$.

Число электронов z в каждой полностью заполненной оболочке определяется выражением

$$z = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

Для полностью заполненной оболочки характерно равенство суммарного орбитального и суммарного спинового моментов.

Поведение частиц с полуцелым спиновым квантовым числом, какими являются электроны, подчиняется **принципу Паули (правило запрета)**. Согласно этому принципу в атоме (или в какой-либо другой квантовой системе) не может быть даже двух электронов, обладающих одинаковой совокупностью четырех квантовых чисел.

В одном энергетическом состоянии может находиться только один электрон. В общем случае на энергетическом уровне могут находиться два электрона, но эти электроны будут различаться направлением проекции спинового момента.

Принцип Паули дает объяснение периодической повторяемости свойств атомов, относящихся к различным химическим элементам. Химические свойства атомов определяются в первую очередь числом электронов внешней оболочки и энергией их связи с атомом. Электроны, находящиеся во внешней оболочке, называются валентными.

Основные виды химической связи

Если при уменьшении расстояния между атомами энергия системы понижается по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов, то между атомами возникает сила притяжения.

Устойчивая структура образуется в том случае, когда силы притяжения уравниваются силами отталкивания. При этом силы притяжения препятствуют удалению частиц друг от друга, а силы отталкивания противодействуют их слиянию. Притяжение между частицами сопровождается уменьшением потенциальной энергии притяжения системы $\Delta E_{пр}$. При малых расстояниях преобладают силы отталкивания между одноименными зарядами соседних атомов. Силы отталкивания, обусловленные взаимодействием ядер, играют основную роль при сближении легких атомов, ядра которых сравнительно слабо экранированы электронными оболочками. Во всех других случаях преобладает отталкивание электронов соседних атомов, причем природа этого отталкивания связана не столько с кулоновским взаимодействием, сколько с принципом запрета Паули.

Действительно, перекрытие электронных облаков двух близко расположенных атомов приведет к тому, что число электронов в каждой из взаимодействующих оболочек превысит допустимую квоту, определяемую принципом Паули. Поэтому такой процесс может происходить в том случае, если избыточные электроны займут свободные состояния с более высокой энергией. В результате увеличивается полная энергия системы, что эквивалентно появлению сил отталкивания.

За нулевой уровень отсчета потенциальной энергии принимают уединенное состояние атомов, когда они бесконечно удалены друг от друга. В этом случае при сближении атомов потенциальная энергия отталкивания $\mathcal{E}_{от}$ оказывается положительной.

Возрастание энергии отталкивания при уменьшении расстояния между атомами приближенно можно описать степенной функцией следующего вида:

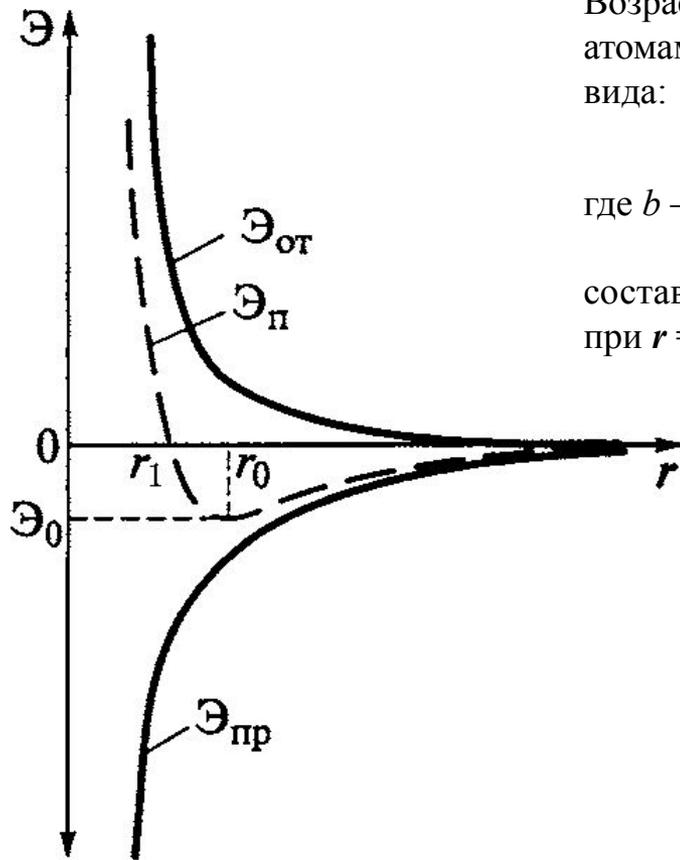
$$\mathcal{E}_{от} = b/r^m$$

где b — некоторая константа; $6 < m < 12$.

Результирующая функция $\mathcal{E}(r)$, определяемая суммой обеих составляющих потенциальной энергии, проявляет отчетливый минимум при $r = r_0$, который соответствует устойчивой атомной конфигурации.

Глубина этого минимума \mathcal{E}_0 характеризует энергию связи взаимодействующих атомов. В точке $r = r_1$ равнодействующая всех сил равна нулю.

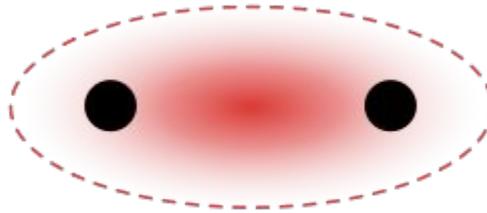
Энергия и тип химической связи зависят от строения валентных оболочек, полноты заселенности их валентными электронами. В общем случае валентными могут быть электроны не только внешней, но и предшествующей оболочки. Вместе с тем электроны внутренних полностью заполненных оболочек прочно связаны с ядром и в образовании химических связей не участвуют. В элементарных веществах различают три основных вида химической связи: **ковалентную (гомополярную), металлическую и молекулярную (связь Ван-дер-Ваальса)**. В химических соединениях и растворах (жидких и твердых) часто реализуется **ионная (гетерополярная) связь**.



Характер изменения потенциальной энергии при сближении двух взаимодействующих атомов.

Ковалентная связь

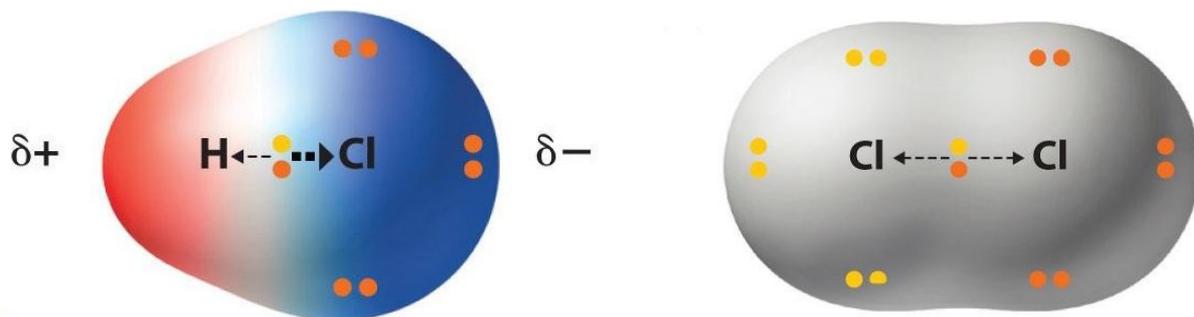
Ковалентная связь. Эта связь образуется путем спаривания валентных электронов соседних атомов при перекрытии электронных оболочек. Обобществленные электроны заполняют внешнюю электронную оболочку каждого из взаимодействующих атомов с образованием устойчивой электронной конфигурации, которая подобна электронной структуре атомов инертных газов. Поэтому число связей, образуемых каждым атомом, определяется дефицитом электронов во внешней оболочке, необходимых для ее полного заселения. Наиболее ярким примером ковалентной связи является объединение в молекулу двух атомов водорода.



В основе ковалентной связи лежит обменное электронное взаимодействие, которое имеет чисто квантовую природу. Чем больше степень перекрытия электронных оболочек, тем больше энергия обменного взаимодействия, тем сильнее химическая связь. Характер обменного взаимодействия существенно зависит от направления спинов электронов, участвующих в образовании связи между атомами. Устойчивое состояние системы реализуется лишь при антипараллельной ориентации спинов спариваемых электронов.

Ковалентная связь возникает не только между одинаковыми атомами, но и между атомами различных элементов.

Молекулы с ковалентными связями подразделяются на **полярные** и **неполярные**, которые по-разному ведут себя в электрическом поле.



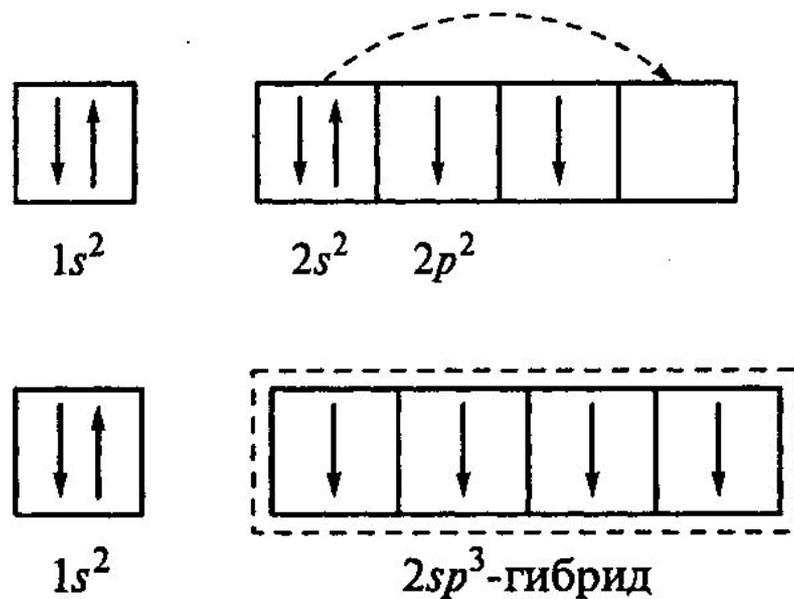
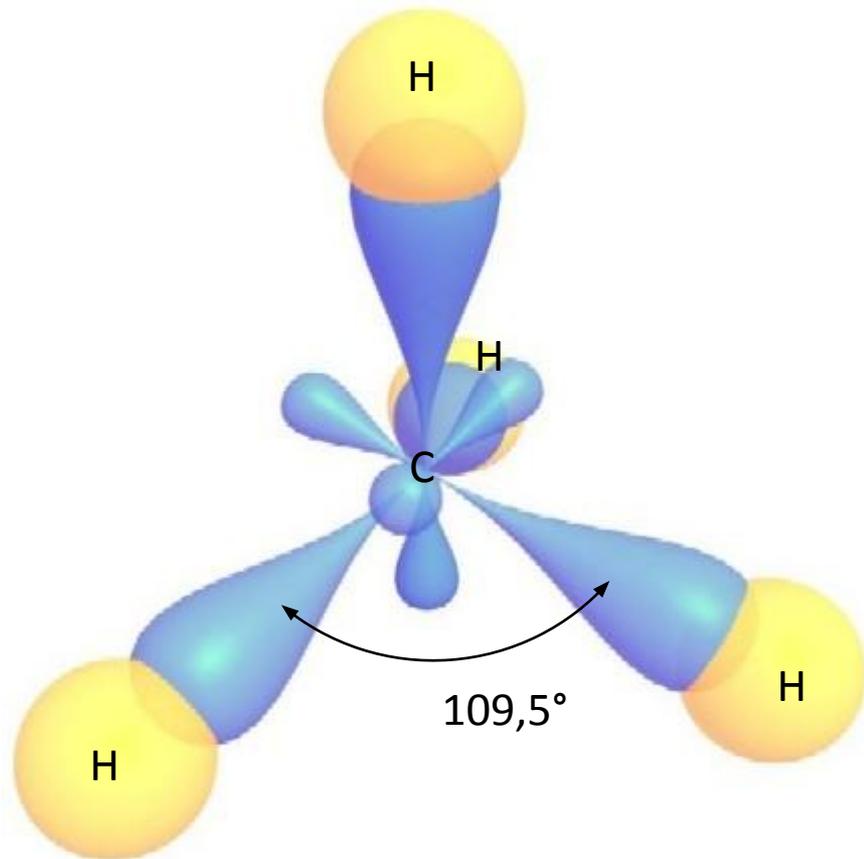
В общем случае следует отличать полярность молекулы в целом от полярности содержащихся в ней связей. Для двухатомных молекул эти понятия совпадают, причем при взаимодействии двух атомов различной природы ковалентные связи практически всегда полярны. В этом случае максимум плотности электронного заряда смещается в сторону более металлоидного атома.

Неполярные молекулы обладают центром симметрии, и благодаря симметричному распределению зарядов у них отсутствует электрический момент при отсутствии внешнего поля. При этом неполярная молекула может быть построена исключительно с помощью полярных связей. В полярных молекулах, называемых **диполями**, центры противоположных по знаку зарядов находятся на некотором расстоянии l друг от друга. Это расстояние называют плечом диполя. Важнейшей характеристикой полярной молекулы является **дипольный (электрический) момент**, под которым понимают произведение заряда на плечо:

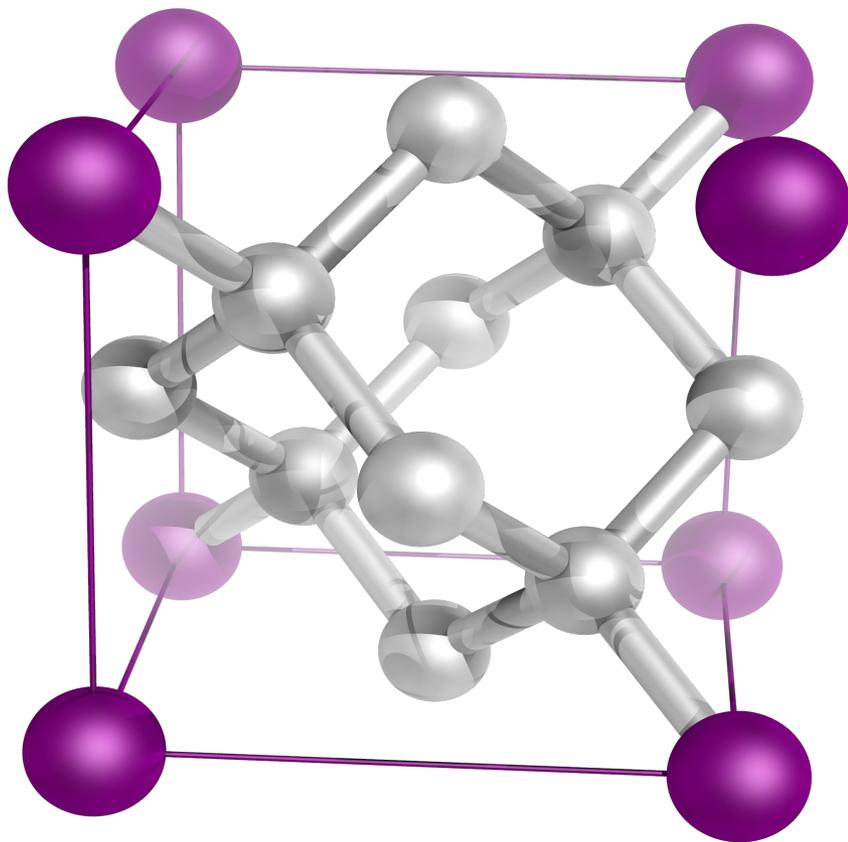
$$p = ql$$

В типичных случаях дипольный момент молекул имеет значение $10^{-30} \dots 2 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Если в образовании ковалентной связи участвуют только электроны в s -состоянии, то все направления связи оказываются равноценными вследствие сферической симметрии электронных облаков. Однако ситуация изменяется, когда связи образуются с помощью электронов p - или d -состояний. В этом случае распределение электронной плотности имеет вид **вытянутых орбиталей гантелевидной формы**, т.е. сильно зависит от направления. Ярко выраженную направленность приобретают и ковалентные связи. Они реализуются в тех направлениях, которые обеспечивают наибольшее перекрытие электронных облаков.



Гибридизация валентных электронов углеродного атома сопровождается искажением их электронных облаков. Вместо конфигураций, свойственных *s*- и *p*-состояниям, облака каждого электрона при *sp*³-гибридации приобретают резко асимметричную форму, вытянутую в одну сторону от ядра атома и одинаковую для всех четырех электронов. Аналогичная картина наблюдается в кристаллических веществах с тетраэдрической координацией атомов. К их числу относятся алмаз, кремний, германий и карбид кремния SiC.



Ковалентная связь характерна для многих органических полимеров, основу которых составляют цепочки из атомов углерода.

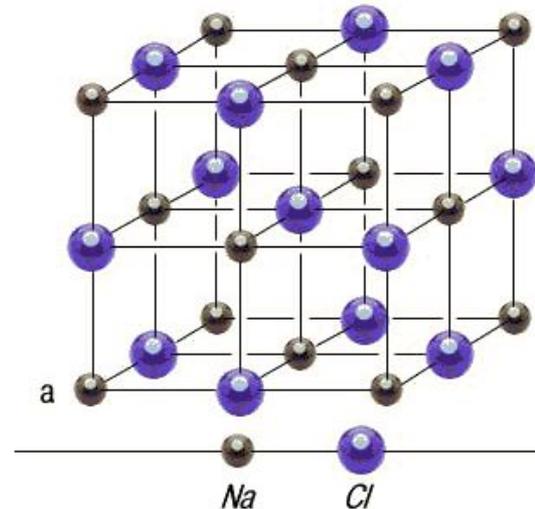
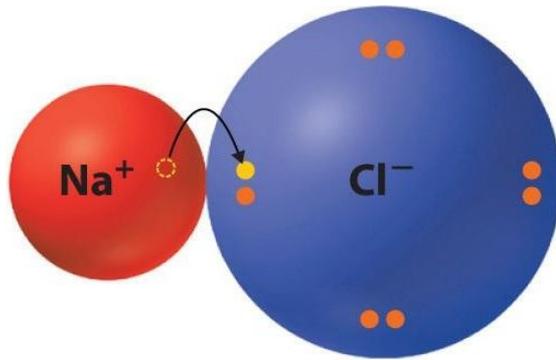
Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью, что подтверждается высокой твердостью и высокой температурой плавления таких веществ, как алмаз и карбид кремния. Внутримолекулярные связи в органических молекулах также достаточно прочны, а низкие температуры плавления и низкая механическая прочность органических полимеров являются следствием межмолекулярных сил, которые не являются ковалентными.

Ковалентная связь

Название вещества	Тип кристаллической структуры	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи		Температура плавления, К
			кДж/моль	эВ/атом	
Алмаз	Кубическая	1,544	711,0	7,38	4300
Кремний	Тип алмаз	2,352	445,6	4,64	1687
SiC	Гексагональная	1,888	1184,0	12,33	4320
германий	Тип алмаз	2,450	371,5	3,87	1209

Ионная связь

Ионная связь. Эта связь возникает вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному и электростатического притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу. Этот вид химической связи наиболее характерен для ионных кристаллов. В ионном кристалле комбинации противоположно заряженных ионов нельзя отождествлять с индивидуальными молекулами вследствие регулярного чередования в узлах решетки ионов различного сорта. Правильнее рассматривать весь монокристалл ионного соединения как одну гигантскую молекулу, в которой каждый ион испытывает сильное воздействие со стороны всех соседних ионов.



Способность атомов захватывать или отдавать электрон при образовании химических связей характеризуется их *электроотрицательностью*. За приближенную меру электроотрицательности атома χ принимают полусумму энергии ионизации \mathcal{E}_i и энергии сродства к электрону \mathcal{E}_c , т.е.

$$\chi = (\mathcal{E}_i + \mathcal{E}_c) / 2$$

При этом **энергией сродства** к электрону называют то количество энергии, которое выделяется в случае **присоединения электрона к нейтральному атому**.

Наименьшей электроотрицательностью характеризуются атомы **щелочных металлов**, которые легко отдают электрон (малая $Eи$) и в то же время имеют малое электронное сродство. Наоборот, **наибольшей χ** обладают атомы галогенов, которые легко принимают электрон для завершения внешней оболочки. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, участвующих в образовании химической связи, тем больше степень *ионности соединения*.

Атомы инертных газов имеют замкнутые электронные оболочки и распределение заряда в них характеризуется сферической симметрией. Поэтому **катионы и анионы** тоже можно рассматривать как правильные сферы разных размеров, причем **катионы, отдающие электроны**, как правило, обладают меньшими размерами и располагаются в междоузлиях, образованных при плотной упаковке более крупных шаров — анионов. Сферическая симметрия электростатического поля обуславливает отсутствие направленности ионной связи.

Число ближайших соседей, окружающих данный ион в кристаллической решетке, называют координационным числом **K** .

В случае кулоновского взаимодействия каждый **катион** стремится окружить себя максимальным числом **анионов**, т.е. **образовать структуру с возможно более высоким координационным числом**. В этом проявляется ненасыщенность ионной связи и ее принципиальное отличие от ковалентной. Структура ионных кристаллов, а следовательно, и значения координационных чисел зависят от соотношения размеров катиона r_k и аниона r_a . Условию устойчивости структуры соответствует такое соотношение радиусов частиц r_k/r_a , при котором каждый ион соприкасается с ионами противоположного знака. Координационное число **K** возрастает с увеличением размера катиона, т.е. по мере приближения соотношения r_k/r_a к единице.

Для кристаллических структур с определенным значением K существуют пределы устойчивости, определяемые геометрическим фактором. Предельным является такое соотношение ионных радиусов, при котором соприкасаются между собой не только разноименные ионы, но и ионы с одинаковым зарядом. Далее указаны допустимые диапазоны изменения отношения r_k/r_a для ионных кристаллов с различным координационным числом:

K	4	6	8	12
r_k/r_a	0,225...0,414	0,414...0,732	0,732... 1,0	1,0

При одинаковых размерах ионов координационное число может достигать 12, как это имеет место у металлов, кристаллизующихся в структурах плотной кубической или гексагональной упаковки.

Название вещества	Тип кристаллической структуры	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи		Температура плавления, К
			кДж/моль	эВ/атом	
NaCl	Кубическая	2,820	758,6	7,90	1074
KCl	Кубическая	3,147	693,7	7,22	1044
AgBr	Кубическая	2,88	518,5	5,4	697
BaF ₂	Флюрит	2,69	1628,6	17,3	1563

Металлическая связь

Металлическая связь. Эта связь существует в системах, построенных из положительных атомных остовов, находящихся в среде свободных коллективизированных электронов. Притяжение между положительными атомными остовами и электронами обуславливает целостность металла.

Металлическую связь можно рассматривать до некоторой степени как ковалентную связь, поскольку в основе этих связей лежит обобществление внешних валентных электронов. Специфика металлической связи состоит в том, что в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла и обобществленные электроны не локализируются вблизи своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки, образуя электронное облако. Последнее оказывает «цементирующее» действие на кристалл, объединяя в единую систему всю совокупность одноименно заряженных ионов.

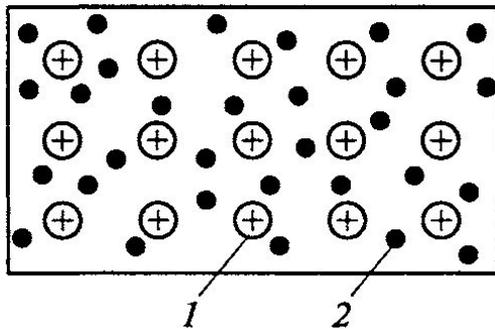


Схема внутреннего строения металлов:
1 — атомные остовы;
2 — свободные электроны

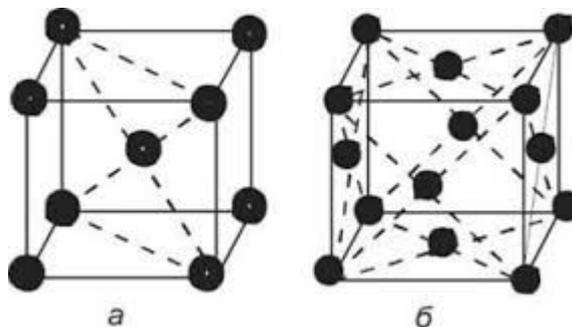
Под влиянием двух противоположных сил: «стягивающего» действия коллективизированных электронов и сил отталкивания между ионами — последние фиксируются на некотором равновесном расстоянии друг от друга, соответствующем минимуму потенциальной энергии системы.

Металлические связи являются ненасыщенными и ненаправленными. Отсутствие направленности связей экспериментально подтверждается равномерным распределением заряда валентных электронов по объему металлических кристаллов.

Металлическая связь

Об отсутствии насыщения связей в металле свидетельствует тот факт, что число связей у каждого атома существенно превышает число валентных электронов. Кроме того, атомы металлов обладают способностью образовывать твердые растворы большой концентрации с элементами самой различной валентности.

В системах с ненасыщенными связями проявляется тенденция к формированию структур с максимально высокими координационными числами. Действительно, большинство чистых металлов имеют структуру, соответствующую наиболее плотной шаровой упаковке кубического или гексагонального типа ($K=12$), либо ближайшую к ним по плотности структуру объемно-центрированного куба ($K=8$).



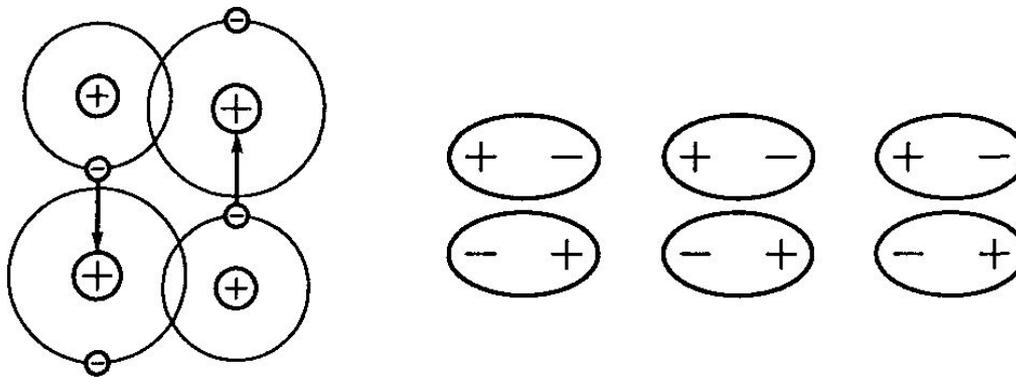
Из-за больших межатомных расстояний металлическая связь характеризуется меньшей энергией в сравнении с ковалентной и ионной связями. Не имея локализованных связей, металлические кристаллы не разрушаются при изменении положений атомов, т.е. им свойственна пластичность (ковкость) при деформациях. Благодаря наличию свободных электронов металлы обладают высокой электро- и теплопроводностью.

Металлическая связь

Название вещества	Тип кристаллической структуры	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи		Температура плавления, К
			кДж/моль	эВ/атом	
Алюминий	ГЦК	2,863	320,7	3,34	933
Железо	ОЦК	2,482	411,9	4,29	1813
Медь	ГЦК	2,556	337,1	3,50	1356
Натрий	ОЦК	3,716	108,8	1,13	371
Серебро	ГЦК	2,890	285,1	2,96	1234

Молекулярная связь

Молекулярная связь (связь Ван-дер-Ваальса). Эта связь наблюдается у ряда веществ между молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия. Существование межмолекулярного притяжения в этом случае объясняется согласованным движением валентных электронов в соседних молекулах, благодаря которому возникает упорядоченная система мгновенных электрических моментов (диполей). Взаимодействие между ними способствует понижению потенциальной энергии молекул. В любой момент времени электроны должны быть максимально удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам (ядрам). Тогда силы притяжения валентных электронов ядром соседней молекулы оказываются сильнее взаимного отталкивания электронных оболочек этих молекул.



Подобное притяжение между флуктуирующими диполями получило название *дисперсионного взаимодействия*.

Если молекулы обладают постоянным электрическим моментом, т. е. являются диполями от природы, то между ними возникает электростатическое взаимодействие, стремящееся расположить молекулы в строгом порядке, которому соответствует минимум потенциальной энергии системы. Такой тип взаимодействия полярных молекул, зависящий от их ориентации, называют *ориентационным*.

Связь Ван-дер-Ваальса является наиболее универсальной среди всех видов связей. Она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь, ее энергия примерно на два порядка меньше энергии ионной и ковалентной связей. В подавляющем большинстве случаев на молекулярную связь накладываются другие, более сильные виды взаимодействия частиц.

В явном виде связь Ван-дер-Ваальса обнаруживается в молекулярных кристаллах, образуемых молекулами с насыщенными связями. Примерами таких веществ могут служить кристаллы предельных углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ и т. п.). Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением частиц. Поэтому молекулярные кристаллы обладают низкими температурами плавления (например, у парафина состава $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ температура плавления $T_{\text{пл}} = 50^\circ\text{C}$).

При дисперсионном взаимодействии отсутствуют какие-либо ограничения на направления связей. Для молекулярных кристаллов с таким видом связей характерны плотноупакованные структуры с максимально возможным числом ближайших соседей ($z = 12$) вокруг каждой структурной единицы (атома или молекулы). Наиболее яркими примерами веществ, в которых дисперсионное взаимодействие оказывается определяющим, являются кристаллы инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe и др.). Для атомов с целиком заполненными электронными оболочками исключается сама возможность существования других механизмов связи.

Название вещества	Тип кристаллической структуры	Межатомное расстояние, Å	Энергия связи		Температура плавления, К
			кДж/моль	эВ/атом	
Неон	ГЦК	3,13	1,88	0,02	24
Аргон	ГЦК	3,76	7,74	0,08	84
Ксенон		4,35	16,0	0,166	161
Хлор	Тетрагональная	4,34	28,9	0,3	171
Метан	ГЦК		10,8	0,11	90

Структура твёрдых тел

Существует две разновидности твёрдых тел:
аморфная и кристаллическая

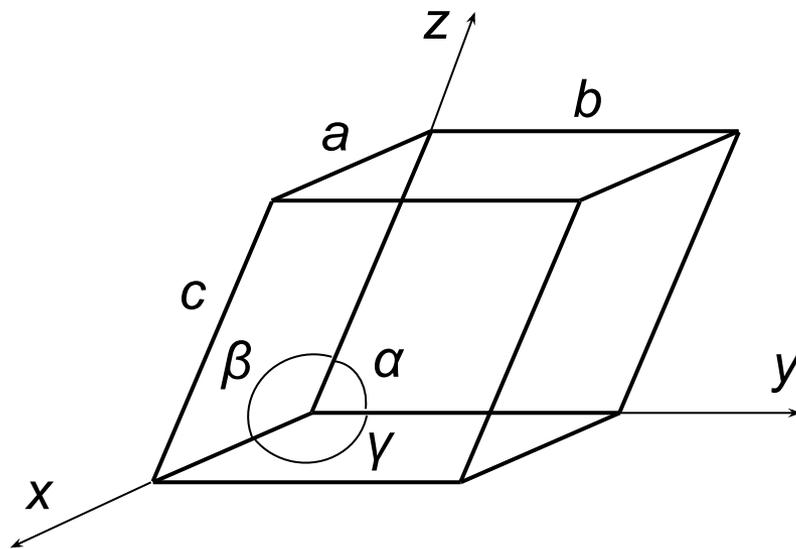
Аморфные тела характеризуются хаотическим расположением частиц (атомов, ионов, молекул).

В кристаллических телах частицы расположены строго упорядоченно, на определённом расстоянии друг от друга, образуя пространственную кристаллическую решётку. Частицы, расположенные в узлах кристаллической решётки, не могут покинуть состояние равновесия, так как при удалении от этих положений появляются силы, стремящиеся вернуть их обратно. Единственной формой движения этих частиц, являются беспорядочные колебания около положения равновесия. Энергия такого колебания квантована. Порцию энергии тепловых колебаний называют *фононом*.

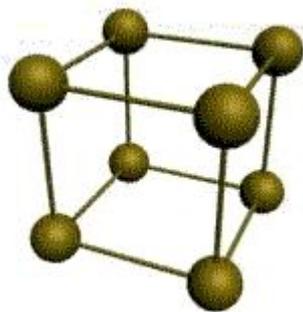
Кристаллические тела могут существовать в виде отдельных кристаллов (монокристаллы) или же состоять из отдельных зёрен (поликристаллы). В поликристаллах в пределах каждого зерна частицы расположены периодически, но при переходе от одного зерна к другому на границах раздела эта периодичность нарушается.

Монокристаллы обладают анизотропией, то есть их механические, физические, тепловые и другие свойства различны в разных направлениях. Поликристаллы изотропны, т.е. их свойства одинаковы во всех направлениях.

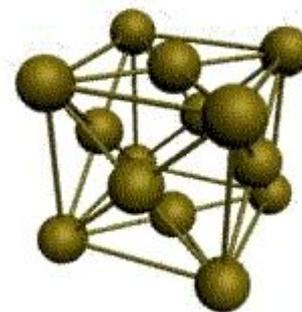
Кристаллические тела состоят из одинаковых многогранников. Каждый такой многогранник называется элементарной ячейкой кристалла. Элементарные ячейки характеризуются длиной рёбер a , b , c , называемых постоянными решётки, и углами между рёбрами α , β , γ . Оси x , y , z , совпадающие с рёбрами называются кристаллографическими осями. За начало координат выбирают один из узлов решётки.



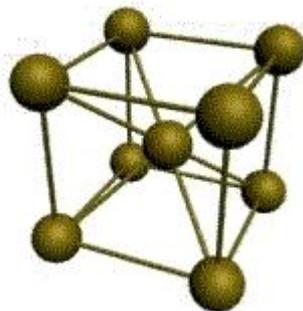
Основные типы кристаллических решеток



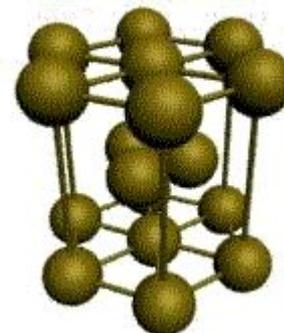
кубическая
(1 атом на ячейку)



гранецентрированная кубическая (ГЦК)
(4 атома на ячейку)



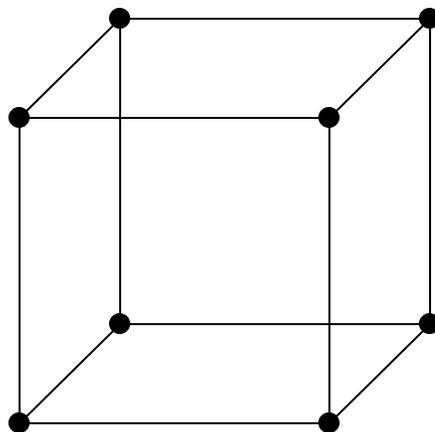
объемно-центрированная кубическая (ОЦК)
(2 атома на ячейку)



гексагональная плотноупакованная (ГП)
(6 атомов на ячейку)

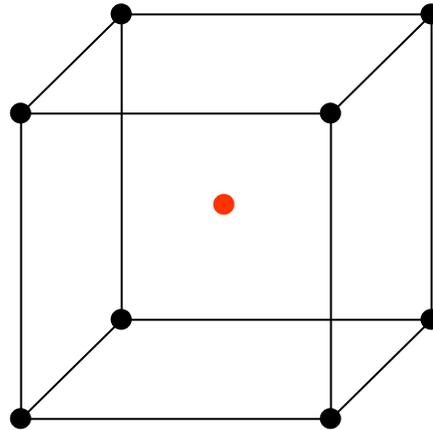
Кубическая

Если $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, то такая решётка называется кубической. Кубические решётки имеют три разновидности. В простой кристаллической решётке восемь атомов расположены в вершинах куба.

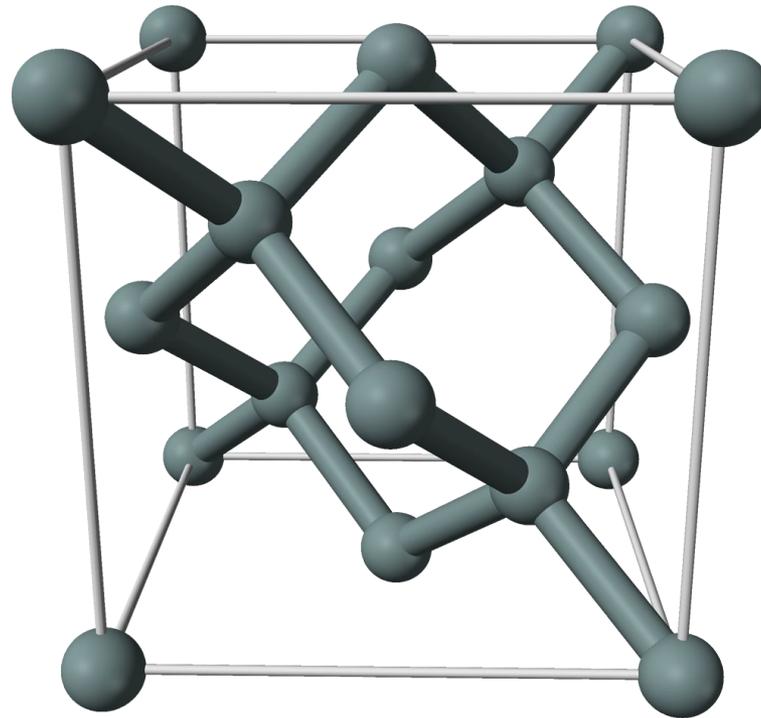


Объемноцентрированный куб (ОЦК)

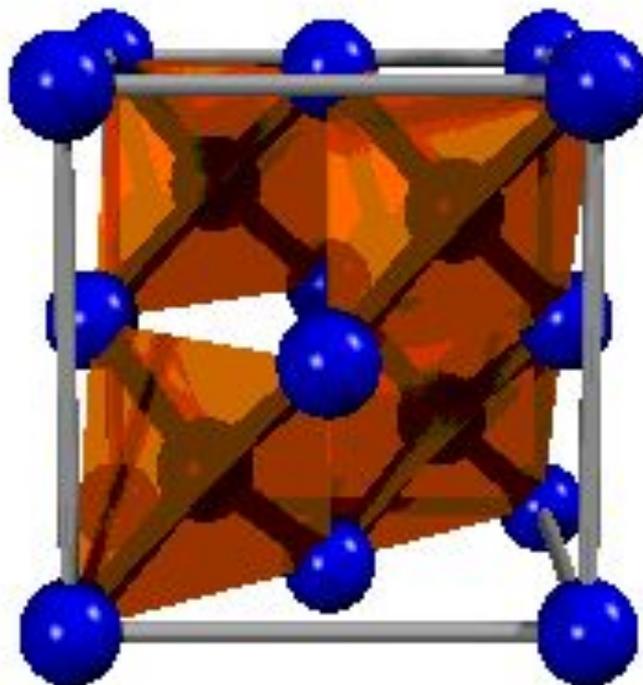
В объёмноцентрированной решётке помимо восьми атомов, расположенных в вершинах куба, имеется девятый атом в центре куба.



3D модель кристаллической решетки кремния

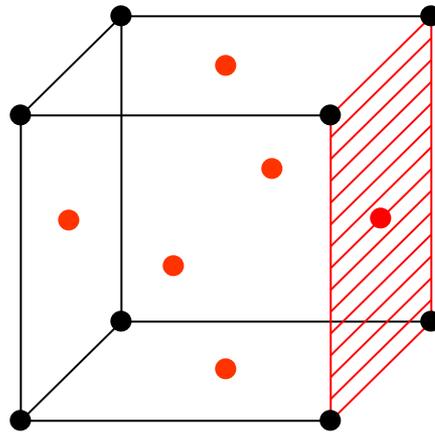


Кристаллическая решетка кремния

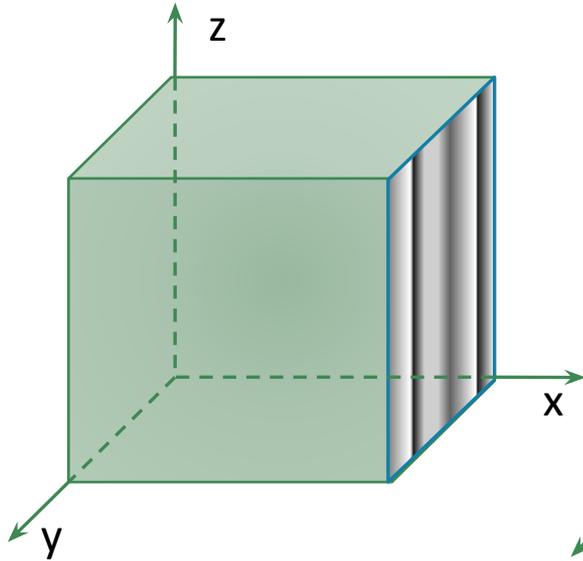


гранецентрированная кубическая (ГЦК)
(4 атома на ячейку)

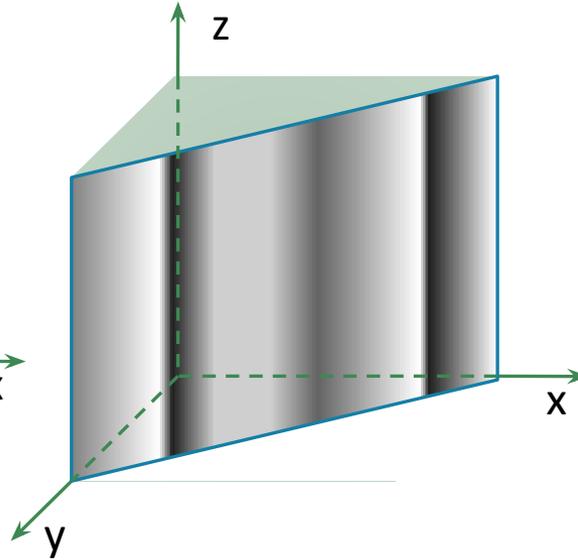
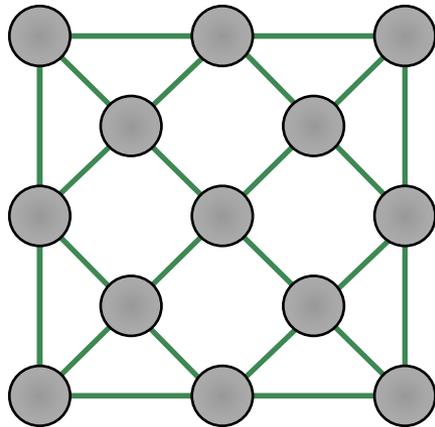
В гранецентрированной решетке атом внутри куба отсутствует, но появляются атомы в центрах всех граней.



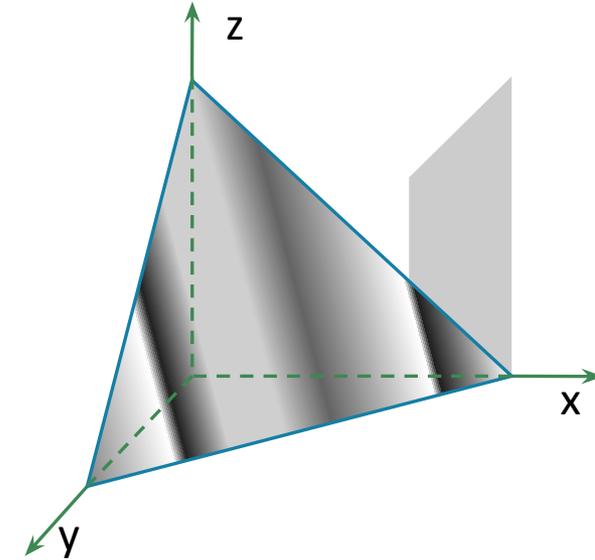
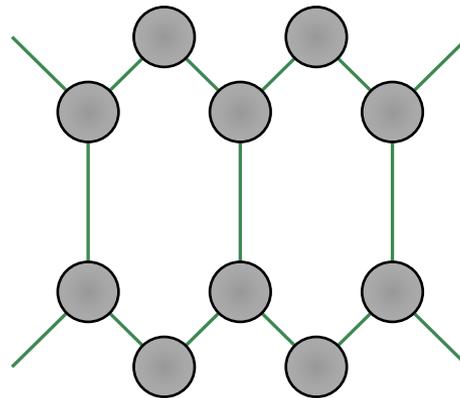
Типы ориентации кристалла (индексы Миллера)



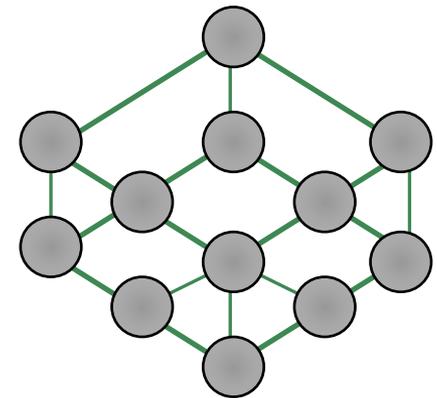
(100)



(110)



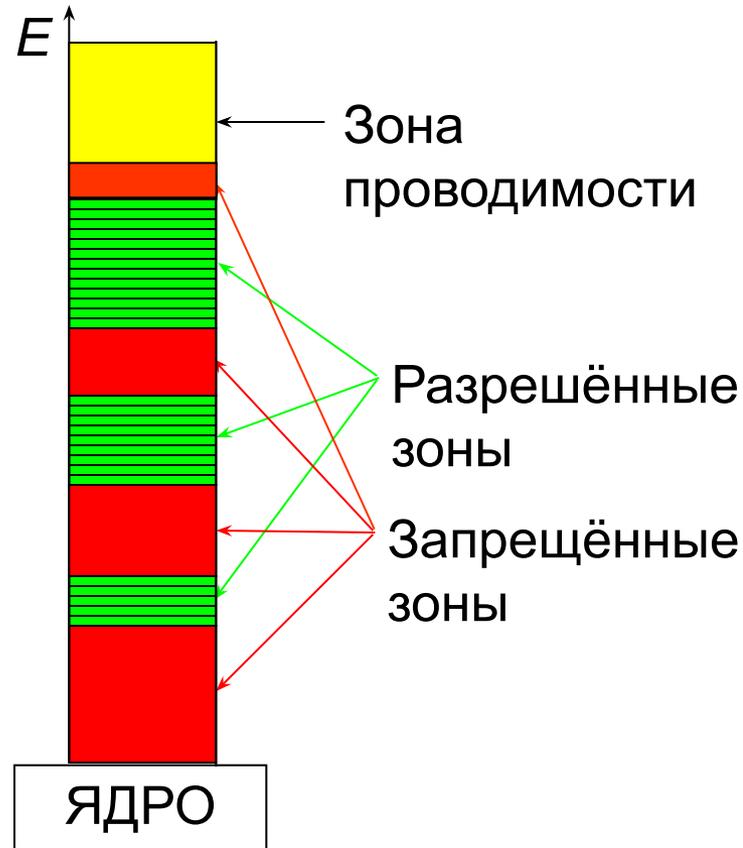
(111)



Устойчивой кристаллической структуре соответствует энергетическая диаграмма, показанная на рисунке. Разрешённые зоны отделены друг от друга запрещёнными зонами, в которых отсутствуют разрешённые уровни. Ширина разрешённых зон по мере перемещения вверх по энергетической шкале возрастает, а ширина запрещённых зон уменьшается.

Во многих случаях может иметь место перекрытие разрешённых энергетических зон.

Энергетическая диаграмма, соответствующая устойчивой кристаллической структуре



Особенности строения твердых тел

Большинство материалов, применяемых в электронике, в нормальных условиях находятся в твердом агрегатном состоянии. Твердые тела подразделяют на **кристаллические** и **аморфные**, существенно различающиеся по внутреннему строению и свойствам. Многие вещества в зависимости от условий их получения могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Кристаллические вещества, как правило, более управляемы и предсказуемы по физическим свойствам.

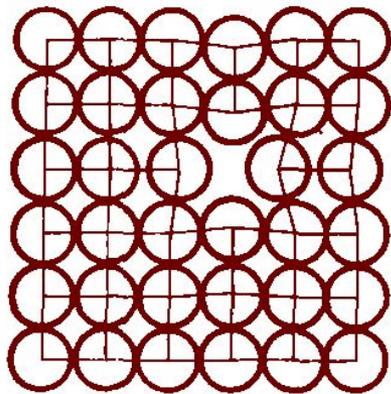
Анизотропия и симметрия физических свойств являются наиболее характерными особенностями **кристаллов**, обусловленными симметрией их внутреннего строения.

Кристаллическая решетка представляет собой регулярную пространственную сетку, узлам которой соответствуют атомы, ионы или молекулы, образующие кристалл. В периодической решетке всегда можно выделить элементарную ячейку, транслируя которую в пространстве легко получить представление о структуре всего материала.

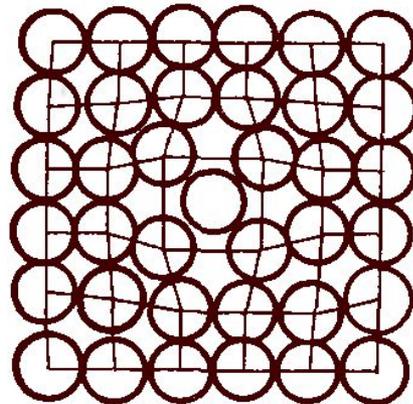
Дефекты кристаллов



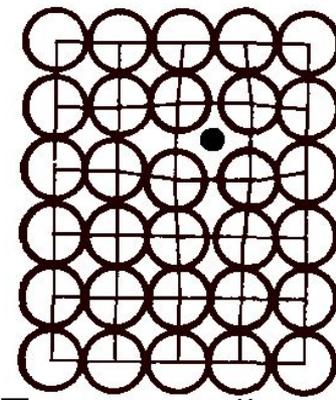
Точечные дефекты в кристаллической



Вакансия



Межузельный атом



Примесный атом внедрения

Чем выше температура, тем больше концентрация вакансий и тем чаще они переходят от узла к узлу.

Вакансии являются самой важной разновидностью точечных дефектов; они ускоряют все процессы, связанные с перемещениями атомов; диффузия, спекание порошков и т. д.

Точечные дефекты в кристаллической решетке

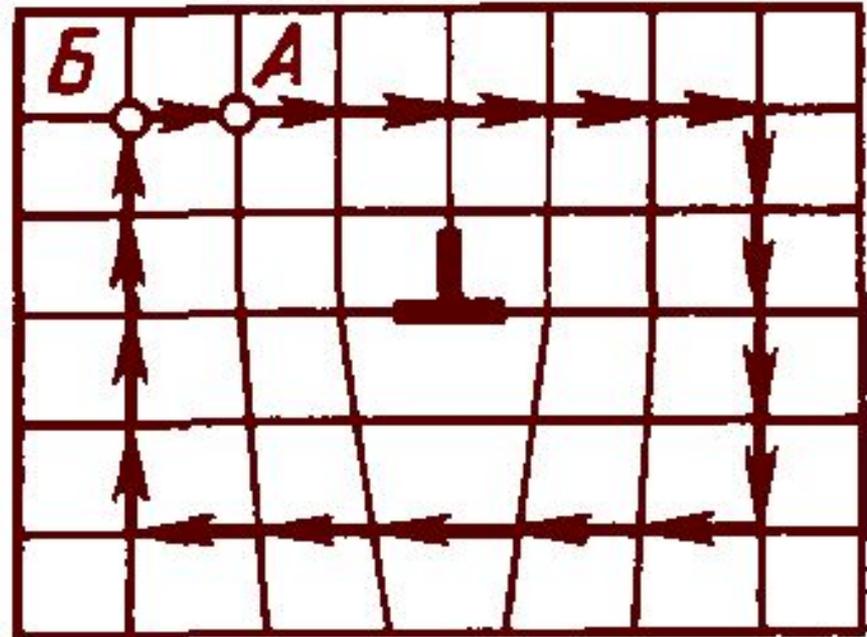
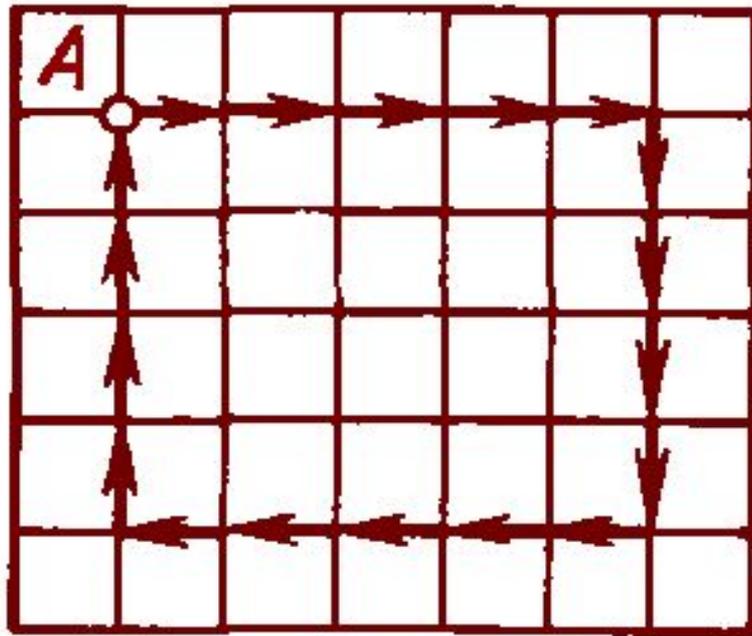
Вакансией называется пустой узел кристаллической решетки;

Межузельным атомом называется атом, перемещенный из узла в позицию между узлами.

Вакансии и межузельные атомы появляются в кристаллах при любой температуре выше абсолютного нуля из-за тепловых колебаний атомов. Каждой температуре соответствует равновесная концентрация вакансий, а также межузельных атомов.

*Пересыщение точечными дефектами достигается при **резком охлаждении** после **высокотемпературного нагрева**, при **пластическом деформировании** и при **облучении нейтронами**. В последнем случае концентрация вакансий и межузельных атомов одинакова: выбитые из узлов решетки атомы становятся **межузельными атомами**, а освободившиеся узлы становятся вакансиями. С течением времени избыток вакансий сверх равновесной концентрации уничтожается на свободных поверхностях кристалла, порах, границах зерен и других дефектах решетки. Места, где исчезают вакансии, называются **стоками вакансий**. Убыль вакансий объясняется их подвижностью и непрерывным перемещением в решетке. Соседний с вакансией атом может занять ее место и оставить свободным свой узел, в который затем переходит другой атом.*

Линейные дефекты



дислокации Краевая дислокация в сечении представляет собой край «лишней» полуплоскости в решетке. Вокруг дислокаций решетка упруго искажена.

Мерой искажения служит так называемый вектор Бюргерса. Он получается, если обойти замкнутый контур в идеальном кристалле, переходя от узла к узлу, а затем этот же путь повторить в реальном кристалле, заключив дислокацию внутрь контура. В реальном кристалле контур окажется незамкнутым.

Поверхностные дефекты



Схема строения большеугловых границ

Наиболее важными поверхностными дефектами являются большеугловые и малоугловые границы, дефекты упаковки, границы двойников.

Поликристаллический материал содержит огромное число мелких зерен. В соседних зернах решетки ориентированы различно и граница между зернами представляет собой переходный слой шириной 1-5 нм. В нем нарушена правильность расположения атомов, имеются скопления дислокаций, повышена концентрация примесей.

Границы между зернами называются **большеугловыми**, так как соответственные кристаллографические направления в соседних зернах образуют углы в десятки градусов. Каждое зерно, в свою очередь, состоит из субзерен или блоков.

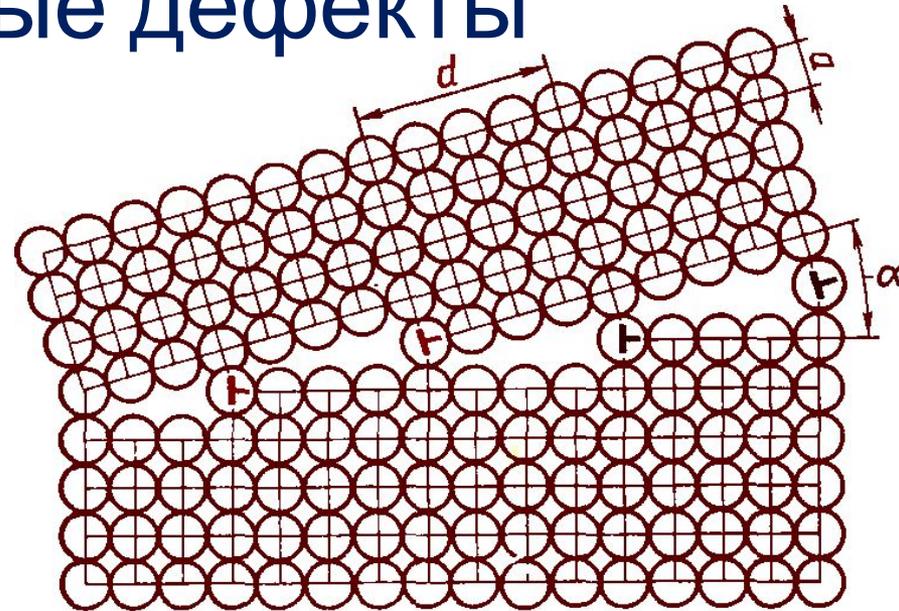


Схема строения малоугловых границ

Кремний

14 Кремний

Si 28,086

Группа: IV

Элемент IV группы таблицы Менделеева.

Один из самых распространенных в природе.

В природе встречается в виде окиси и в солях кремниевой кислоты.

Чистота природной окиси кремния в виде монокристаллов кварца иногда достигает 99.99 %.



Получение технического кремния

Восстановление в электрической дуге между графитовыми электродами.

Технический кремний содержит около 1 % примесей и не является полупроводником.

Технический кремний – сырьё для получения кремния полупроводниковой чистоты (с содержанием примесей менее %).

Достоинства кремния

- большое содержание кремния в виде минералов в земной коре (25 % от ее массы);
- простота его добычи (содержится в обычном речном песке) и переработки;
- существование «родного» не растворимого в воде окисного слоя SiO_2 хорошего качества, который легко получается;
- большая, чем у германия ширина запрещенной зоны ($E_g = 1.12$ эВ и $E_g = 0.66$ эВ соответственно).
- Высокая химическая стабильность
- Высокая технологичность материала, возможность его получения как в виде крупных монокристаллов, так и в виде тонких эпитаксиальных слоев совершенной структуры и высокой чистоты
- Легкость инверсии типа электропроводности
- Высокая растворимость легирующих примесей как донорного так и акцепторного типов
- Отсутствие токсичности самого кремния и большинства химических соединений с ним
- Сравнительно высокая подвижность носителей заряда
- Относительно высокая теплопроводность, превышающая теплопроводность многих металлов

Достоинства кремниевой технологии

- Si p-n переходы обладают низкими токами утечки, что определяет более высокие пробивные напряжения кремниевых выпрямителей;
- у кремния достаточно высокая область рабочих температур (до 150 °С, для сравнения у Ge 70 °С);
- кремний является технологически удобным материалом: его легко обрабатывать, на нем легко получать диэлектрические пленки SiO₂, которые затем успешно используются в технологических циклах;
- кремниевая технология является менее затратной. Получение химически чистого Si в 10 раз дешевле, чем Ge.

Технология получения чистого кремния

1. Технический кремний растворяют в летучей жидкости и получают летучее соединение кремния (легковосстановимое, обычно тетрахлорид кремния SiCl_4).
2. Очистка соединения химическими и физико-химическими методами.
3. Восстановление кремния из летучего соединения цинком ($\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} \rightarrow \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2$).
4. Поскольку достигаемая степень чистоты (98%) недостаточна, то проводится конечная очистка кремния (или бестигельной зонной плавкой, или методом Чохральского).

Виды кристаллов

Монокристалл – отдельный однородный кристалл, имеющий во всем объеме единую кристаллическую решетку и зависимость физических свойств от направления (анизотропия)

Поликристалл – твердое тело, состоящее из беспорядочно ориентированных монокристаллов.

Водородное восстановление трихлорсиланом

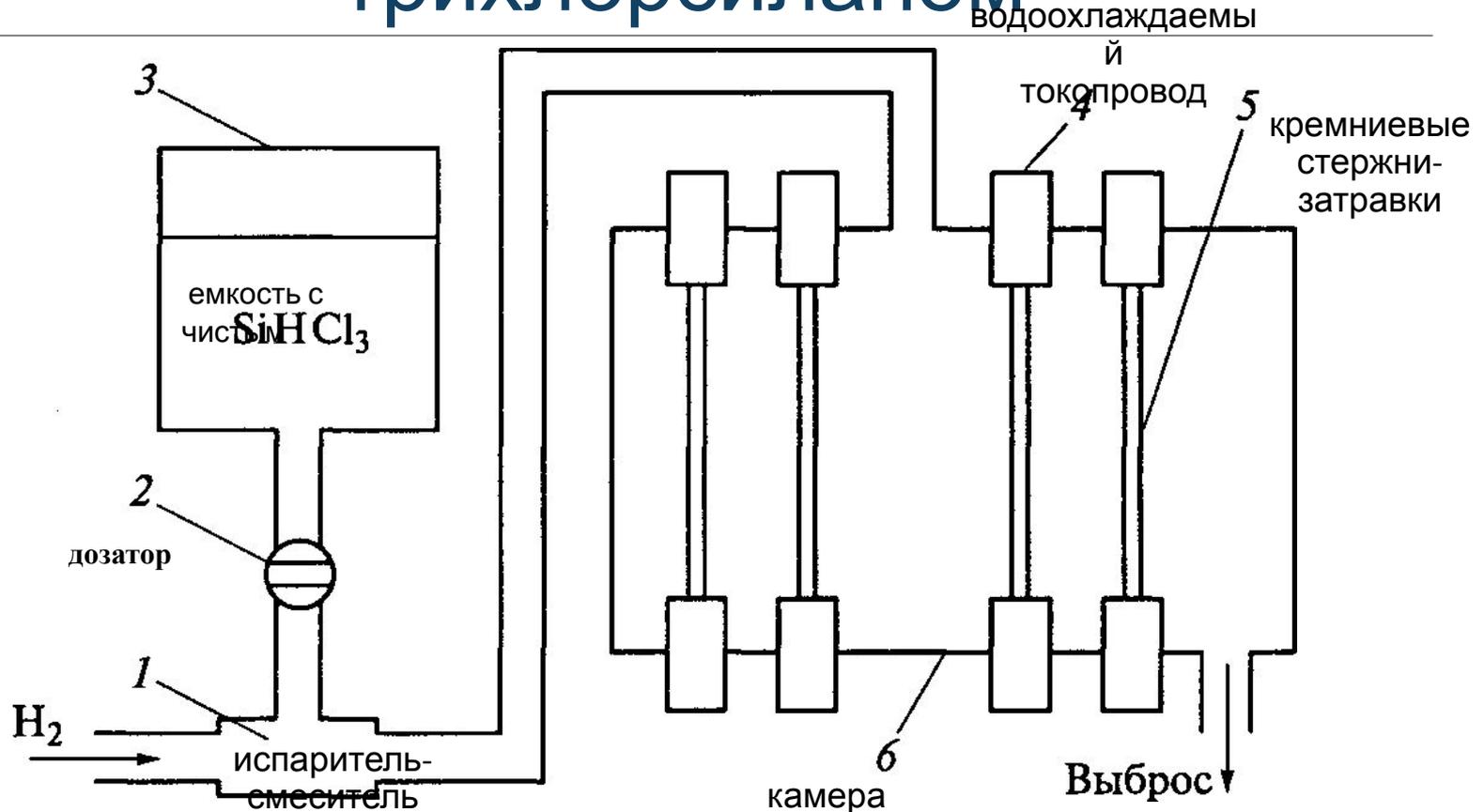


Схема процесса получения поликристаллических слитков кремния водородным восстановлением трихлорсилана

Водородное восстановление трихлорсиланом

Пар очищенного хлорсилана потоком водорода доставляют от испарителя в камеру восстановления, в которой на специальных токопроводах расположены тонкие стержни-затравки из чистого кремния.

Эти стержни нагреваются при пропускании по ним электрического тока до температуры 1 200... 1 300 °С. Осаждение выделяющегося кремния на затравках позволяет получать **поликристаллические стержни** необходимого диаметра с содержанием остаточных примесей на уровне 10^{-7} ... 10^{-9} %.

Альтернативный вариант получения чистого поликристаллического продукта связан с термическим разложением моносилана SiH_4 высокой чистоты. При этом общая схема процесса остается без изменений.

Поликремний



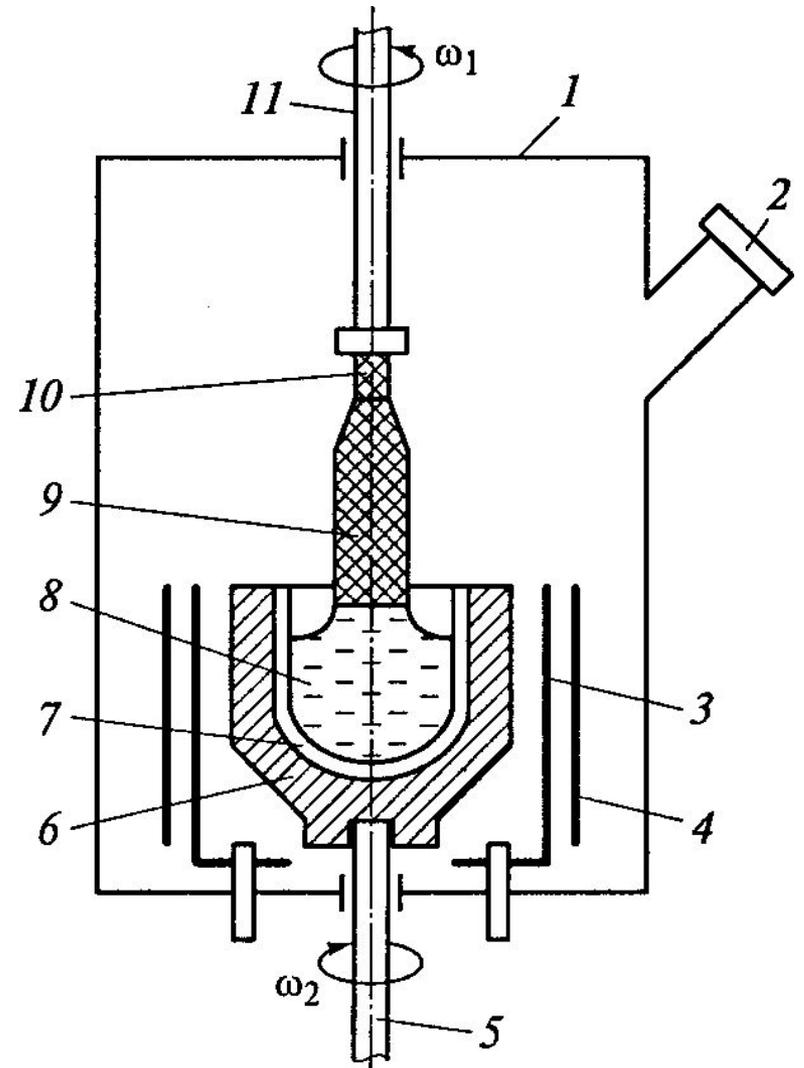
Монокремний

Для изготовления микросхем требуются полупроводниковые материалы в виде пластин, вырезанных из монокристаллических слитков, имеющих форму стержня круглого сечения, получаемые путем вытягивания из расплавов с помощью затравки.

Выращивание кристаллов монокремния

метод Чохральского

- 1 — рабочая камера, 10^{-4} Па;
- 2 — смотровое окно;
- 3 — резистивный нагреватель или высокочастотный индуктор;
- 4 — тепловые экраны;
- 5 — шток вращателя тигля;
- 6 — графитовый тигель;
- 7 — кварцевый вкладыш;
- 8 — расплав;
- 9 — растущий монокристалл;
- 10 — затравка;
- 11 — шток держателя затравки



метод Чохральского

Поликристаллический кремний, прошедший предварительную очистку, помещают в тигель из оптического кварцевого стекла. Разогрев тигля осуществляется индукционным путем или с помощью резистивных графитовых нагревателей. Последние имеют форму разрезного тонкостенного цилиндра. Система графитовых экранов обеспечивает заданное распределение температуры в зоне кристаллизации. Чтобы избежать деформации тигля, вызываемой размягчением кварцевого стекла, его помещают в графитовый стакан, который одновременно способствует выравниванию теплового поля.

После опускания штока и подплавления затравки производят разращивание кристалла до требуемого диаметра. Выращивание цилиндрической части кристалла осуществляют в автоматическом режиме со скоростью 1... 2 мм/мин.

Сырьё

Необожженный поликристаллический кремний



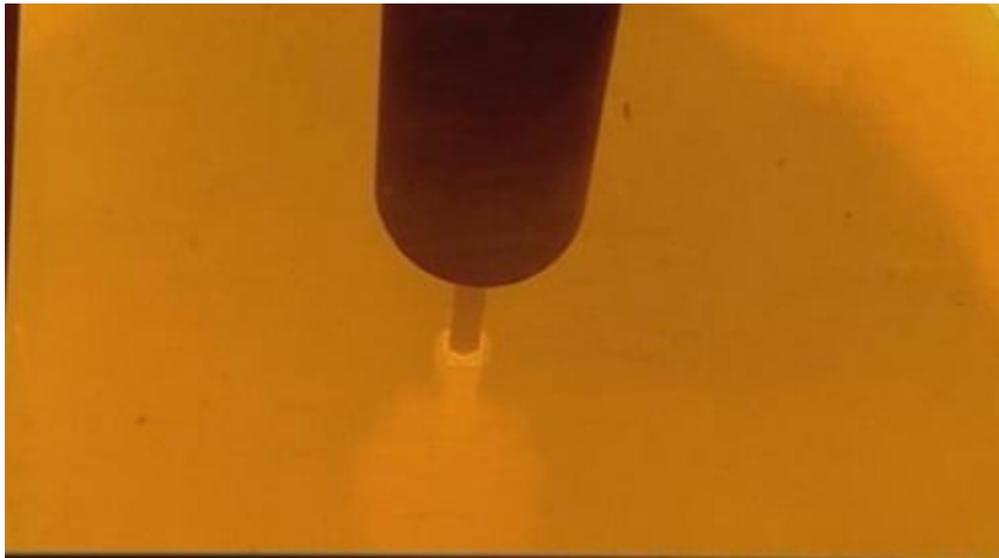
Расплавление кремния

Поликремний нагревается до 1420 °С в специальной герметичной печи, очищенной от воздуха инертным газом – аргоном

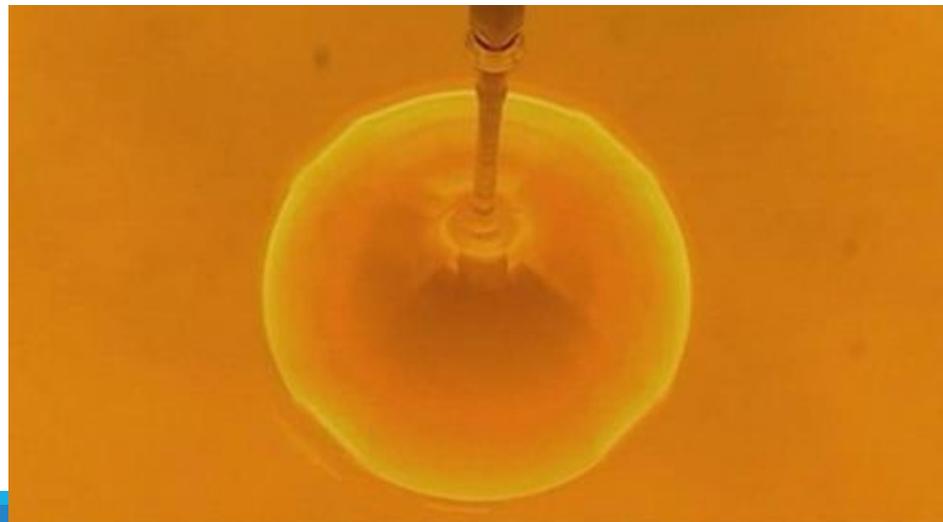
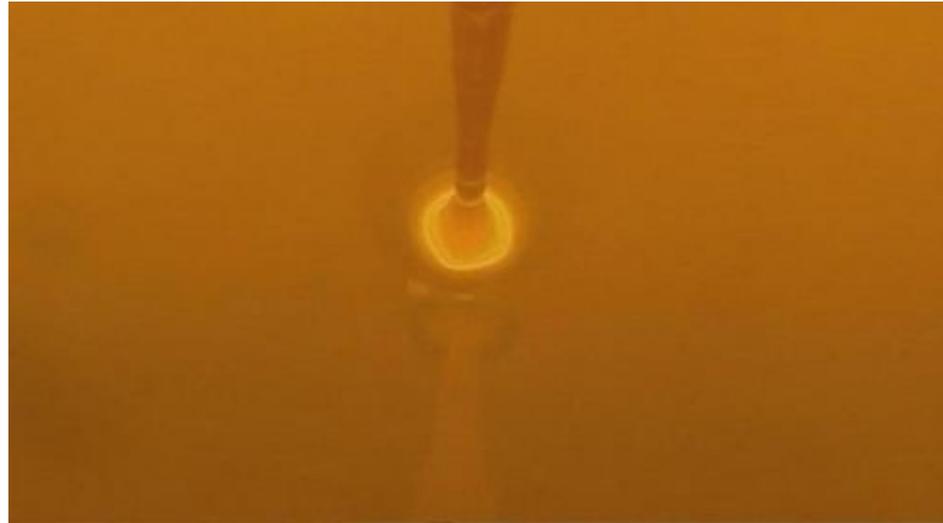


Погружение в расплав затравочного кристалла

Расплавленный кремний раскручивается в тигле, а затравочный кристалл кремния, размером и формой напоминающий карандаш, охлаждаемый холодильником, погружается в него, вращаясь в противоположном направлении



Постепенное вытягивание кристалла из расплава



Остывание кристалла

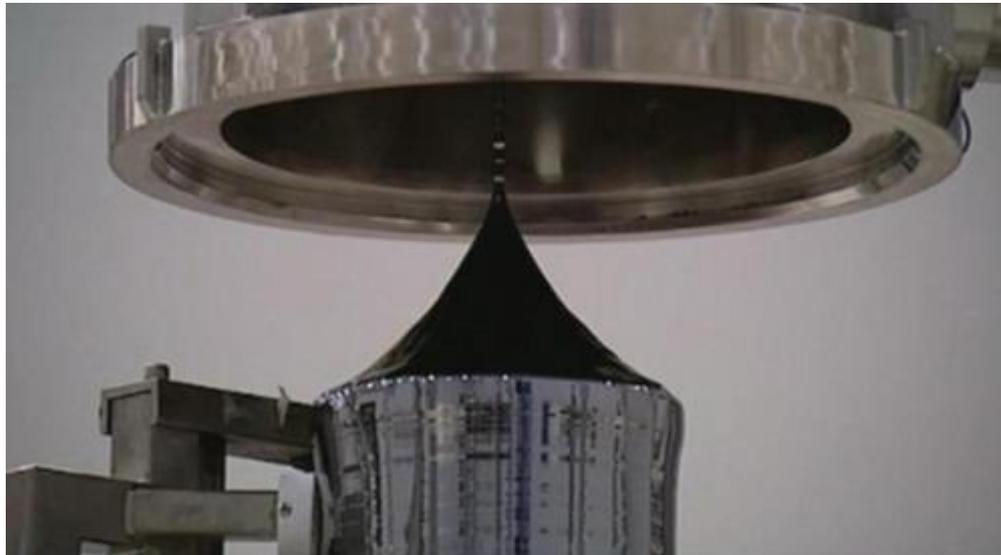
Пока расплавленный монокристаллический кремний остывает, затравочный кристалл медленно извлекают, увлекая за собой монокристалл полупроводникового материала.

Скорость роста кристалла до 80 мм/ч

Расплав смачивает затравку и удерживается на ней силами поверхностного натяжения.

Итог выращивания

В результате получается сплошной кремниевый кристалл нужной длины и диаметром



Калибровка и травление

Монокристалл после охлаждения калибруют по диаметру до заданного размера (300 мм) с точностью +/- 1 мм.

Затем проводится травление его поверхности на глубину 0.3 - 0.5 мм и ориентация по заданному кристаллографическому направлению (для кремния обычно по оси [111] и [100]), чтобы получить после резки пластины, ориентированные строго в заданной плоскости.

Правильная ориентация пластин обеспечивает высокую воспроизводимость электрофизических параметров создаваемых на пластине микросхем.

Готовый кристалл



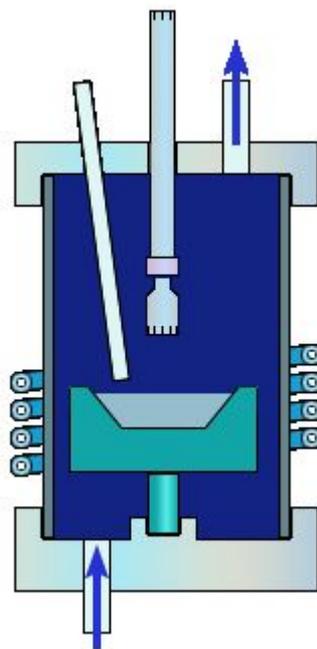
Материал тигля

Расплавленный кремний обладает высокой химической активностью, поэтому подбор для него контейнерного и тигельного материалов вызывает определенные трудности.

Наиболее чистые материалы, из которых изготавливают тигли (кварц и графит), при высоких температурах взаимодействуют с кремнием.

Отсутствие прямого контакта растущего монокристалла с тиглем и возможность изменения его геометрической формы позволяют получать практически бездислокационные монокристаллы.

Демонстрация процесса



Характеристики получаемых слитков

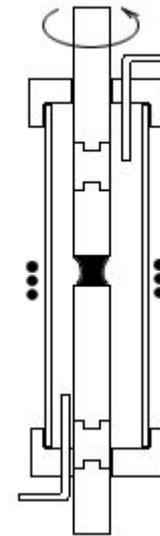
Диаметр слитка – от 50 до 450 мм.

Длина слитка – до 6 м

Бестигельная зонная плавка

Заготовка – поликристаллический кремний.

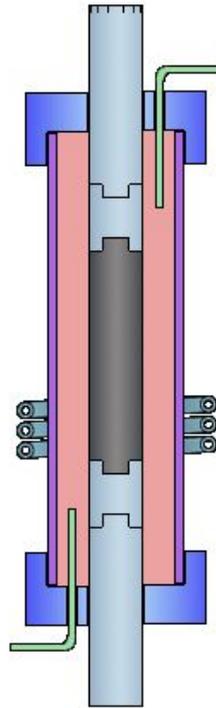
Оборудование – одновитковый индуктор.



Последовательность операций

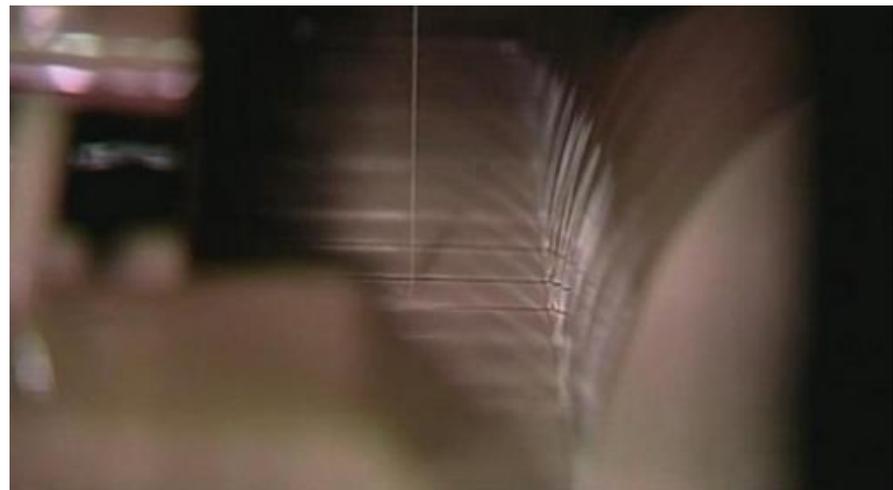
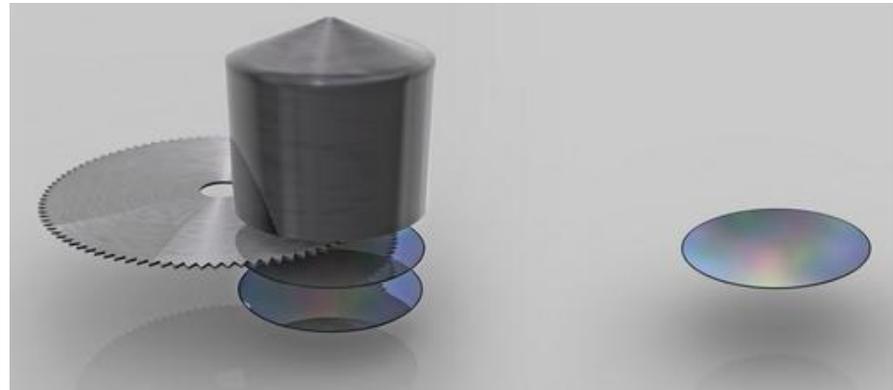
1. Слиток закрепляется в индукторе.
2. Напротив кондуктора происходит локальный нагрев вращающегося слитка.
3. Слиток начинает перемещаться.
4. Легирование выращиваемого кристалла, как правило, проводят из газовой фазы путем введения в газ-носитель (аргон) газообразных соединений легирующих примесей.

Демонстрация процесса



Резка дисков

- Резка диском с алмазной внутренней кромкой
- Резка проволокой с применением абразива



Характеристики подложек

D (мм)	100	150	200	300
h (мкм)	300	500	650	800 - 900

