

# **Лекция 2: Структура, методы роста и исследования полупроводников.**

## **Строение идеальных кристаллов.**

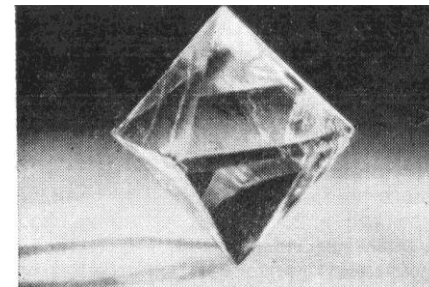
- **Кристаллы, анизотропия их физических свойств.**
- **Трансляционная симметрия и кристаллические решётки.**
- **Точечные группы симметрии кристаллов.**
- **Элементарная ячейка. Примитивная ячейка, базис, способ Вигнера-Зейтца построения примитивной ячейки.**
- **Основные типы кристаллических решёток. Координационное число. Решётка алмаза и цинковой обманки.**
- **Способ задания кристаллографических плоскостей и направлений в кристалле, индексы Миллера.**
- **Полярные и неполярные кристаллы.**
- **Основные типы кристаллических решеток полупроводников**

# Структура и симметрия кристаллов

Геометрическая правильная внешняя форма (подобие форм малых и больших кристаллитов)

Анизотропия свойств

17-19 века. Работы Стенона, Гаюи, Зибера – кристаллы состоят из маленьких элементов.

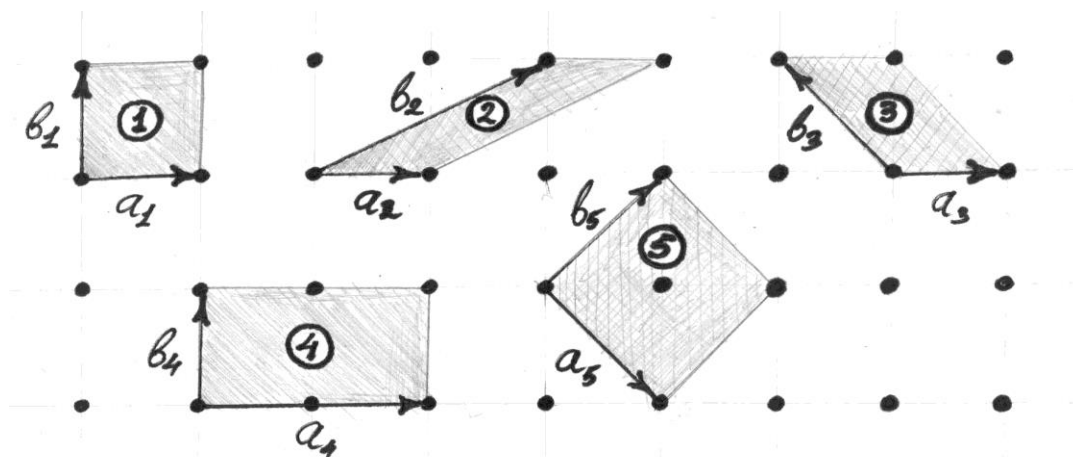


Кристалл  $\text{CaF}_2$  - октаэдр

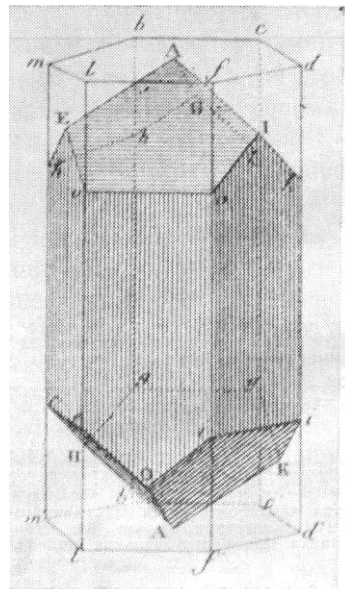
## Трансляционная симметрия:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$$

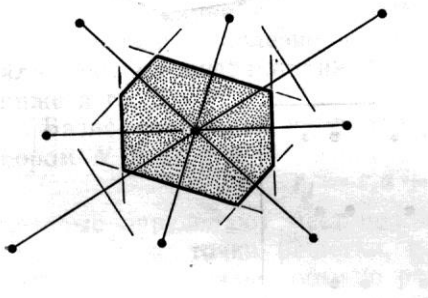
Векторы трансляций. Примитивные векторы трансляций



**Примитивная ячейка:** элементарная ячейка с минимальным объёмом

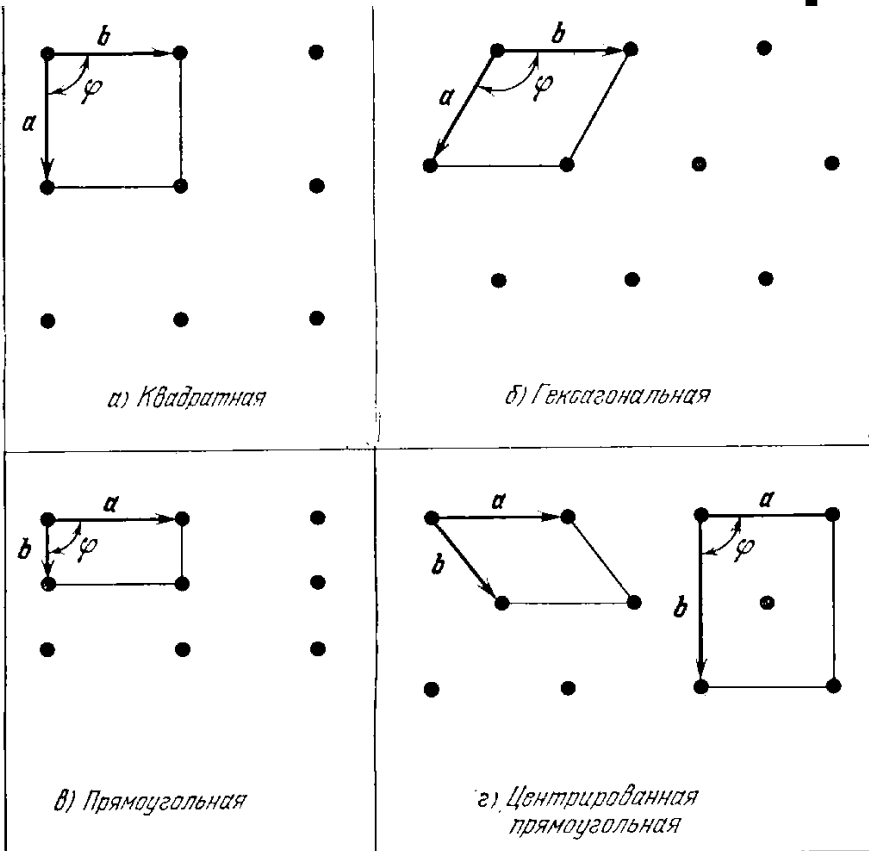


Изображение кристалла, взятое из средневекового трактата по минералогии



**Примитивная  
ячейка Вигнера-  
Зейтца**

# Основные типы кристаллических решёток



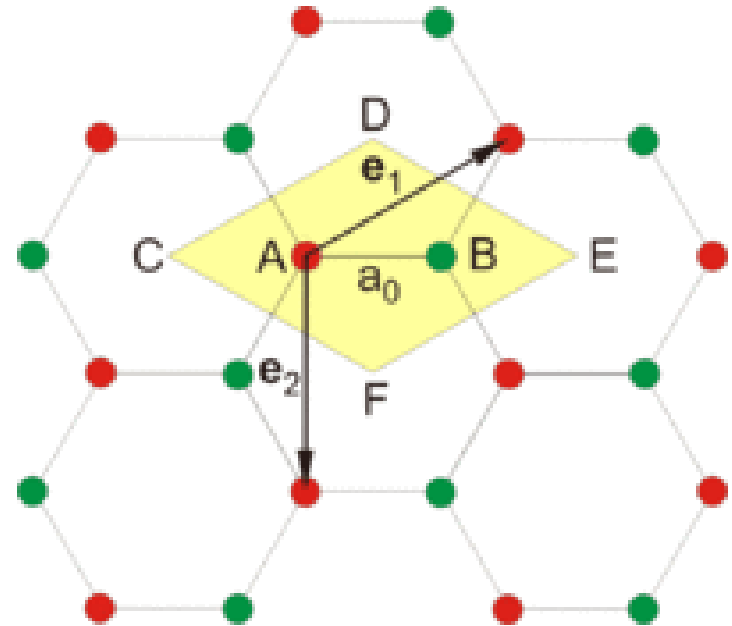
Пять двумерных решеток Браве

Решетка	Элементарная ячейка	Точечная группа симметрии
Косоугольная	Параллелограмм; $a \neq b$ , $\varphi \neq 90^\circ$	2
Квадратная	Квадрат; $a = b$ , $\varphi = 90^\circ$	$4mm$
Гексагональная	60°-ный ромб; $a = b$ , $\varphi = 120^\circ$	$6mm$
Примитивная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$ , $\varphi = 90^\circ$	$2mm$
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$ , $\varphi = 90^\circ$	$2mm$

Обозначение *mm* указывает на наличие двух плоскостей зеркального отражения (в проекции — прямых линий).

## Плоские решётки

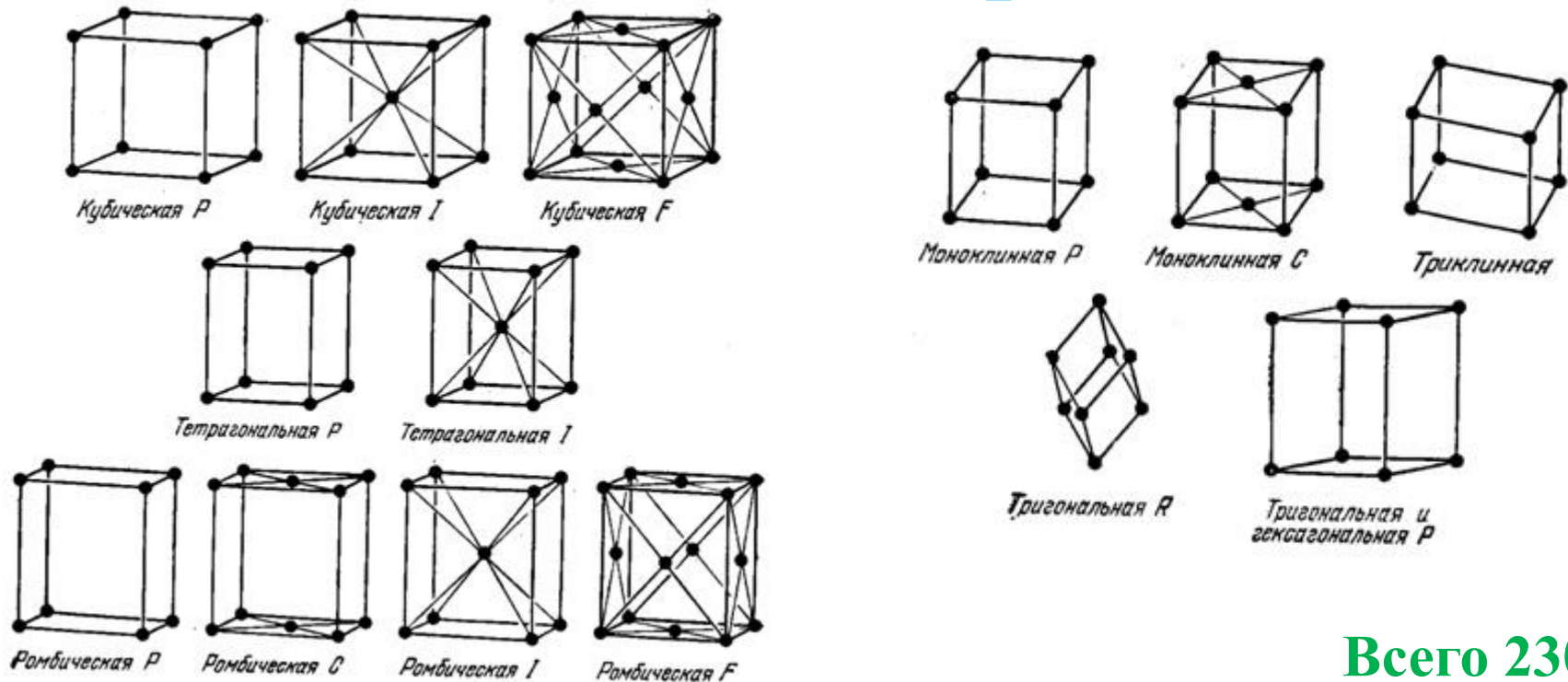
Пример двумерного кристалла — графен.



Гексагональная решётка — 2 атома в примитивной ячейке!

Сравнить гексагональную и центрированную прямоугольную!

# Объёмные решётки



Элементарные ячейки четырнадцати пространственных решеток Браве

Кристаллографическая система	Число ячеек в системе	Символ ячейки	Характеристики элементарной ячейки
Триклинная	1	<i>P</i>	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	2	<i>P, C</i>	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	4	<i>P, C, I, F</i>	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	2	<i>P, I</i>	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	3	<i>P, I, F</i>	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	1	<i>R</i>	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Гексагональная	1	<i>P</i>	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

**Всего 230  
типов  
кристаллических  
решёток!**

# Решётка + Базис = Кристаллическая структура

Базис может содержать от одного атома (простые кристаллы) до сотен атомов (сложные молекулярные соединения, кристалл из белка).

Помимо **трансляционной** симметрии - точечные группы симметрии:

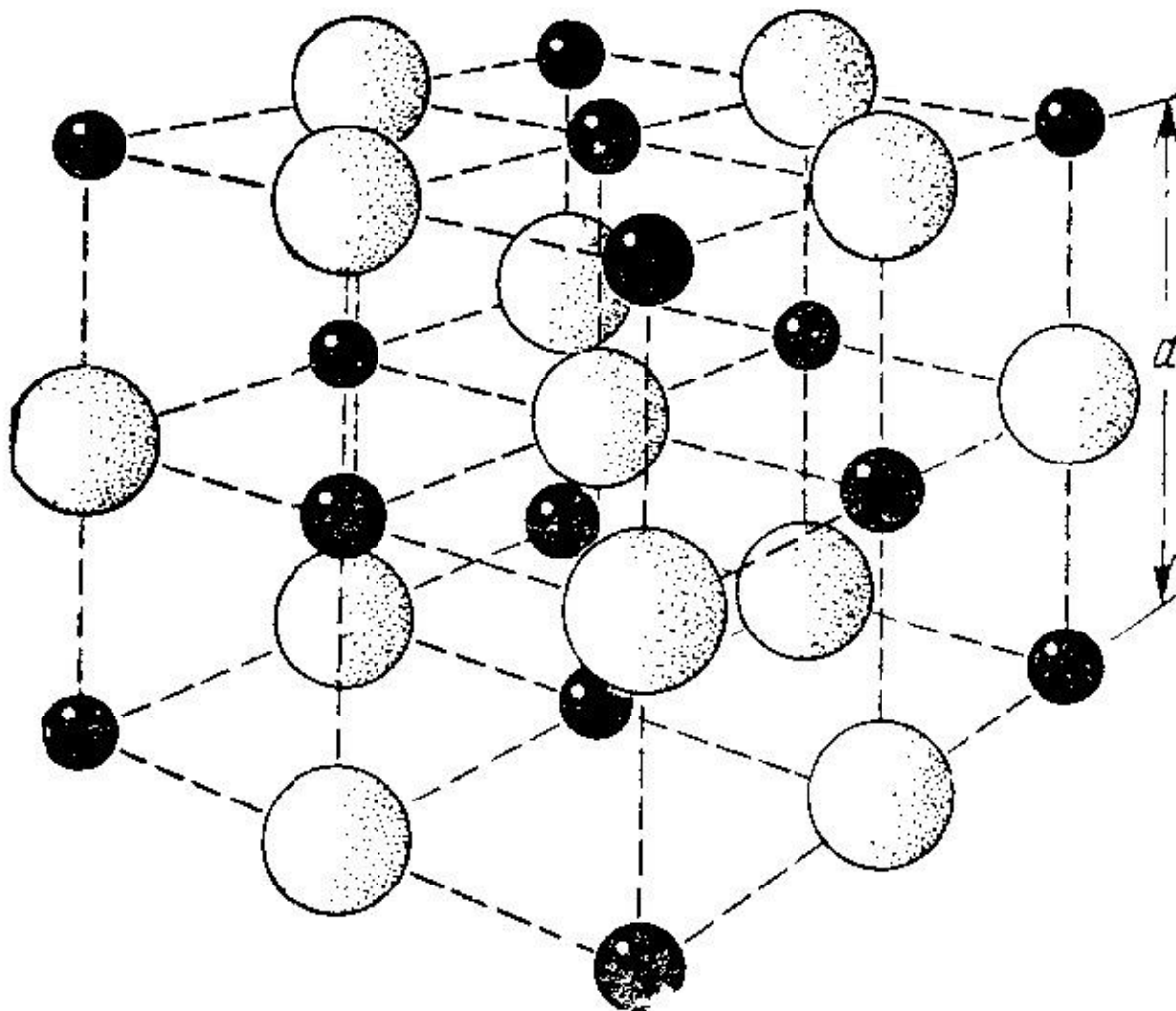
Вращение

Инверсия

Вращение со смещением

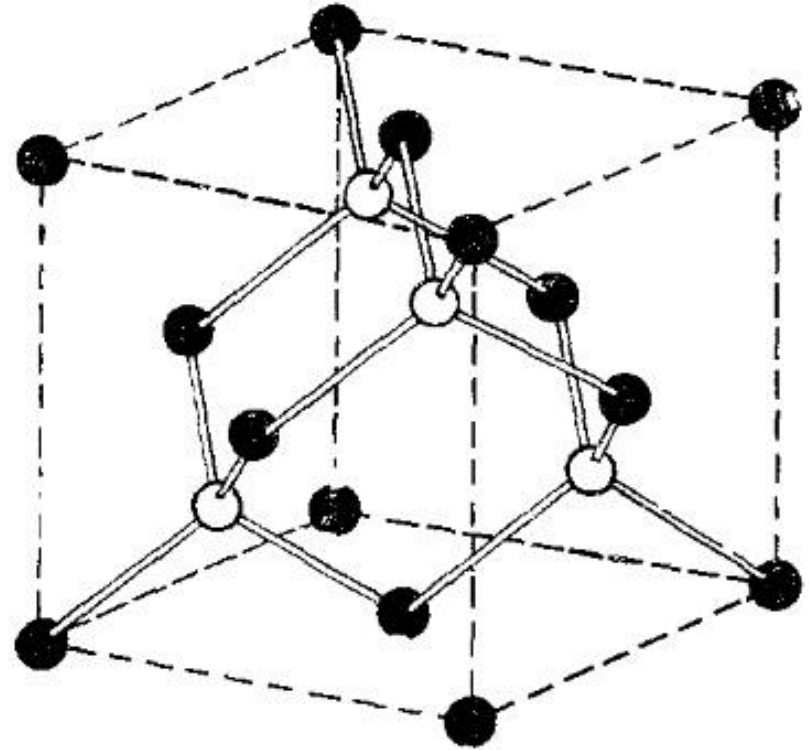
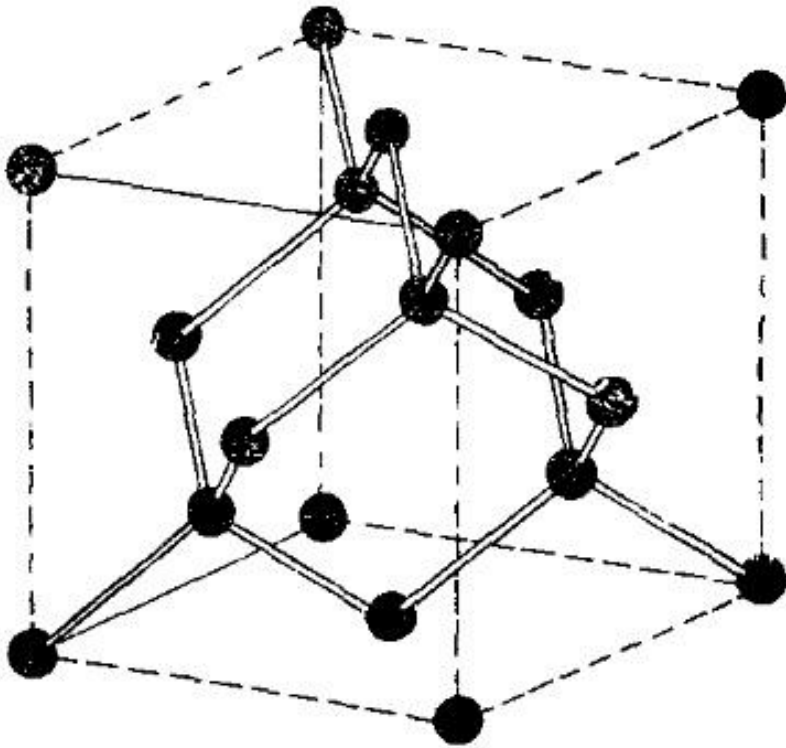
Комбинации этих преобразований пространства. <sup>5</sup>

# Пример кубической кристаллической решётки – структура поваренной соли - NaCl





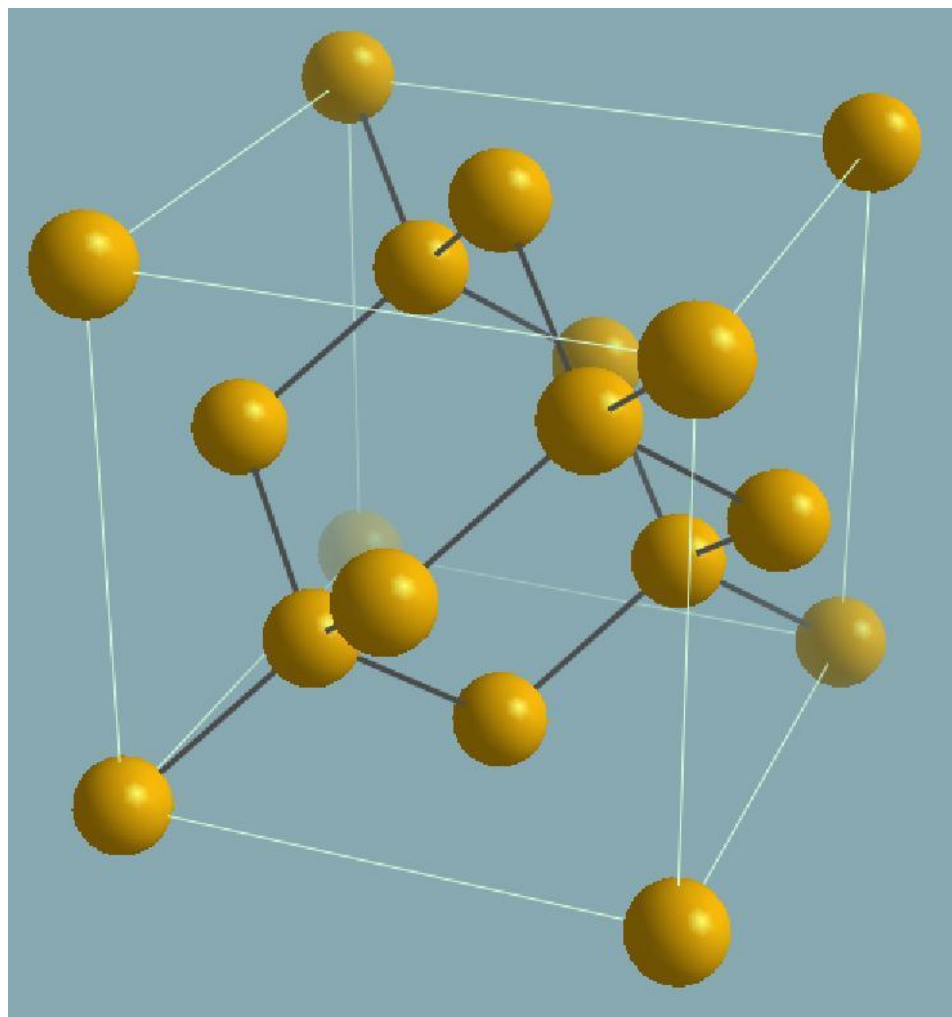
# Кремний, полупроводники класса $A_3B_5$ , $A_2B_6$



Гранецентрированная (ГЦК) с базисом

**Нарисовать и посчитать количество атомов в ячейке!**

# Решётка типа алмаза



ГЦК с базисом  
(0;0;0) и  
(1/4;1/4;1/4) –

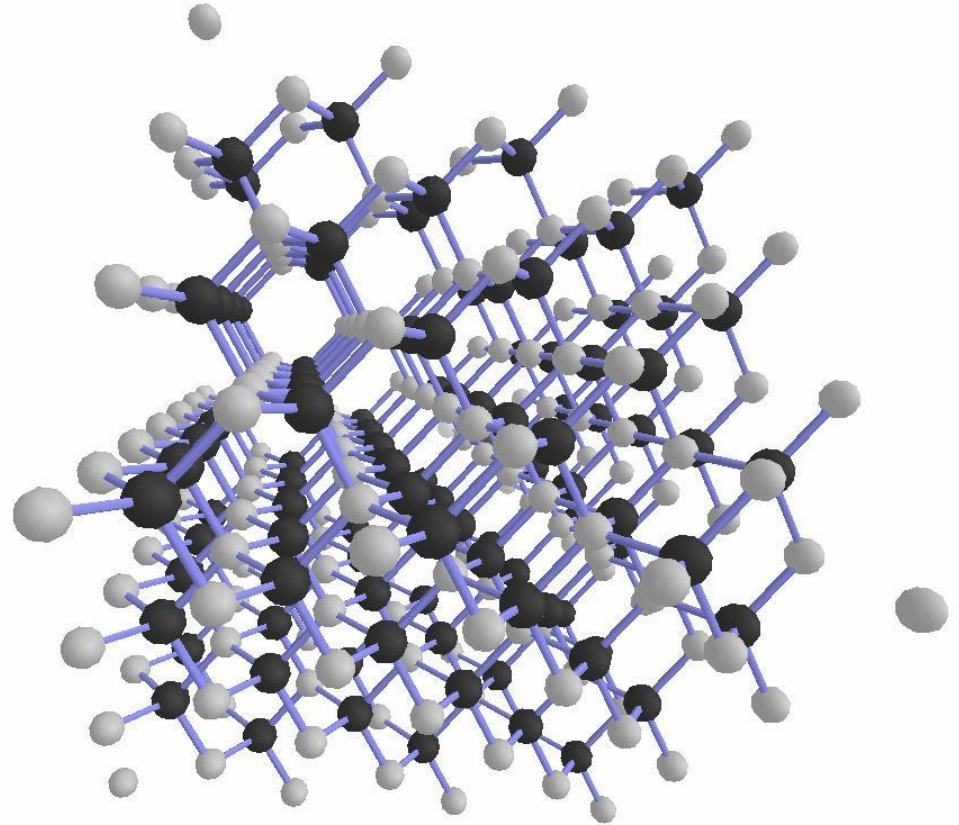
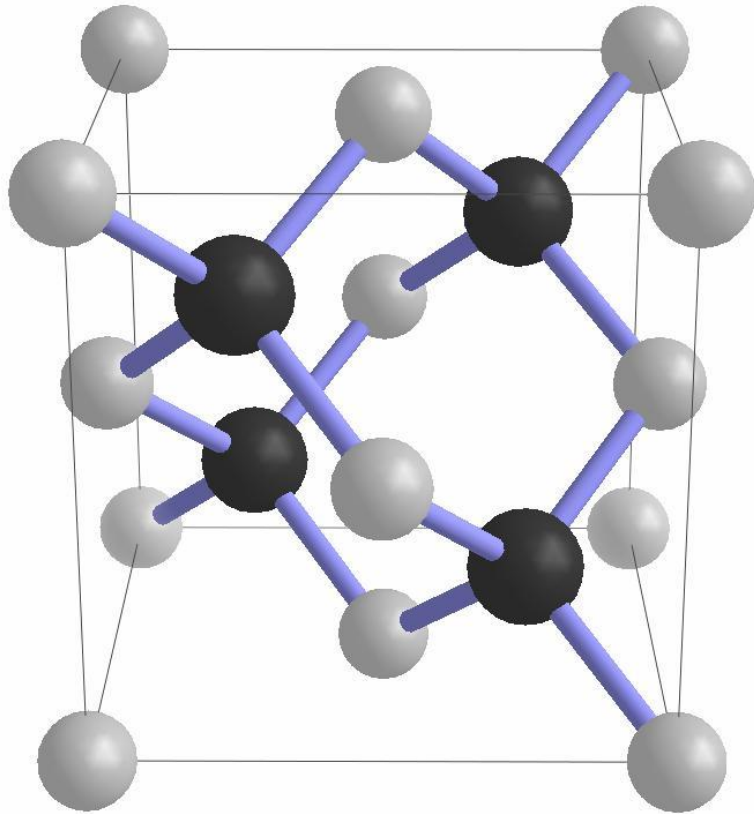
кремний,  
германий, алмаз.

Не примитивная,  
содержит 8  
атомов!!!

4 + 6 половинок + 8  
осьмушек

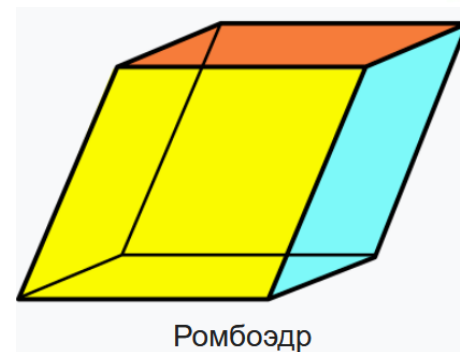
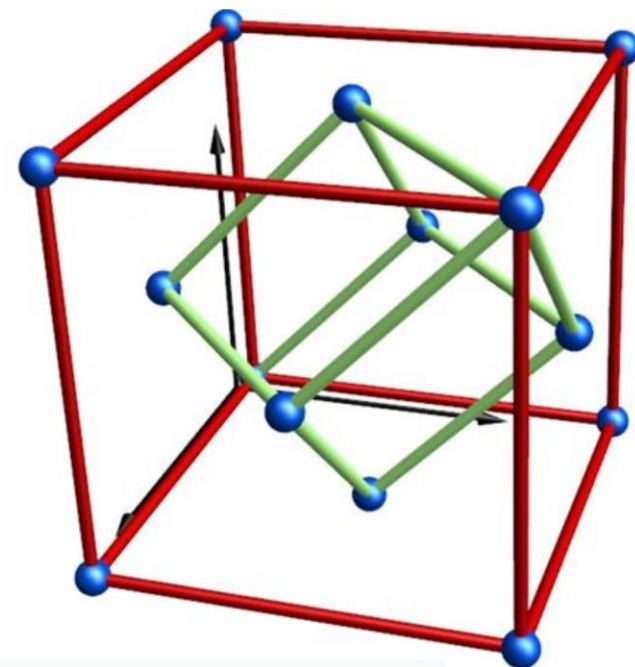
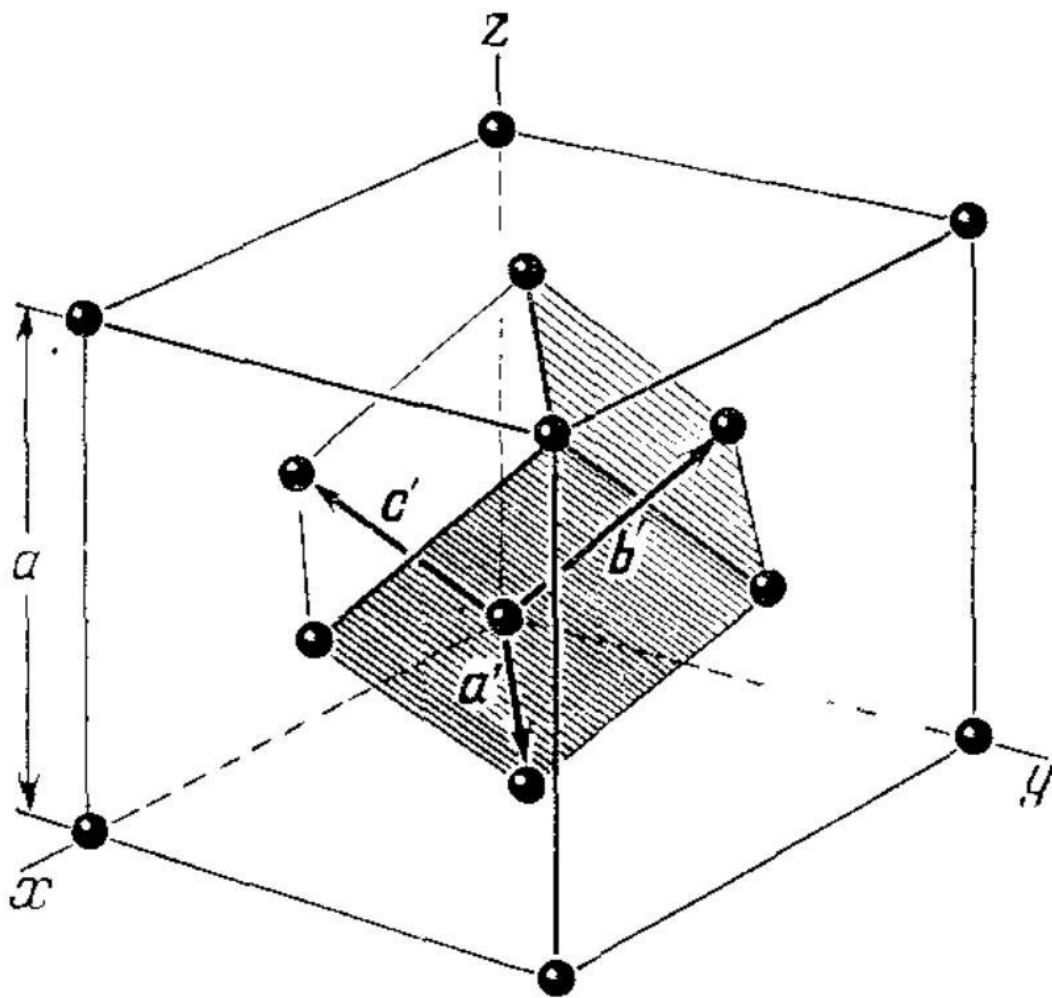


# Цинковая обманка



Полупроводники типа  $A_3B_5$  и  $A_2B_6$  –  
арсенид галлия и др.

# Примитивная ячейка ГЦК решётки



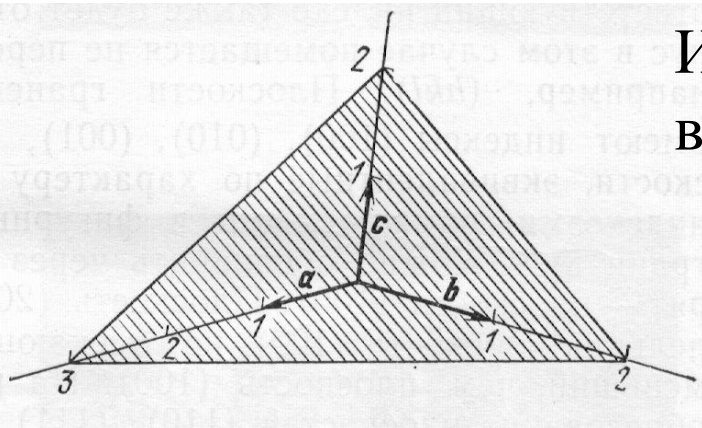
Ромбоэдр

**Ромбоэдрическая ячейка (гранями являются ромбы). В базисе 2 атома, значит в примитивной ячейке 1 узел, но 2 атома!**

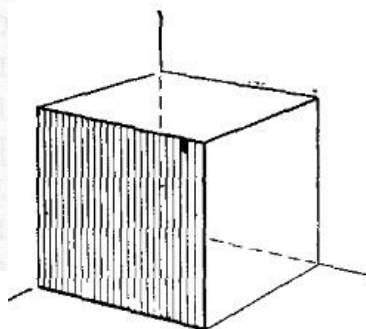
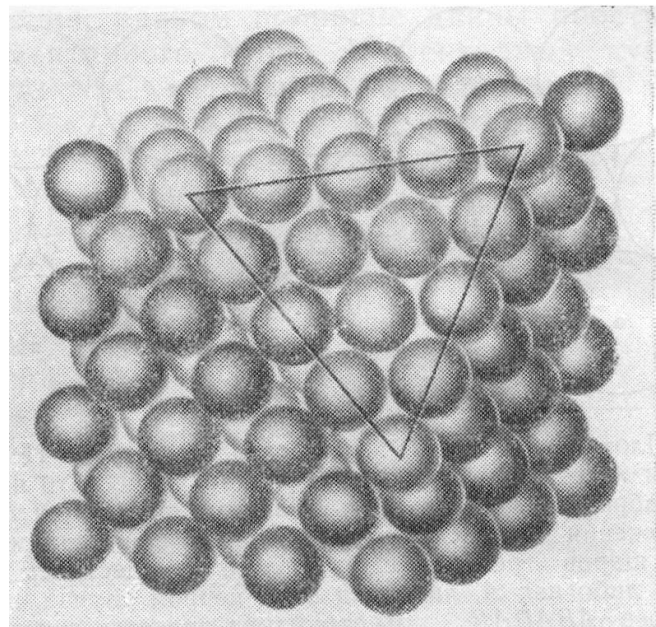
**Вычислить угол между векторами примитивных трансляций!**

# Кристаллические плоскости. Индексы Миллера

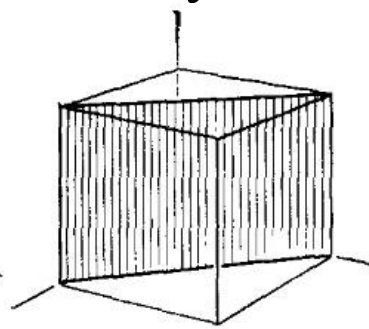
Индексы Миллера некоторых наиболее важных плоскостей кубического кристалла



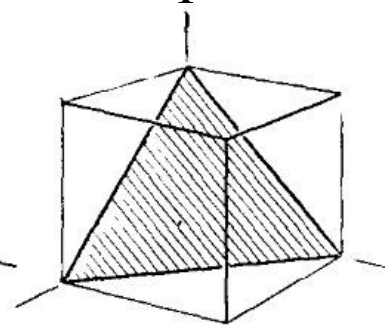
Вид плоскости (111) кремния



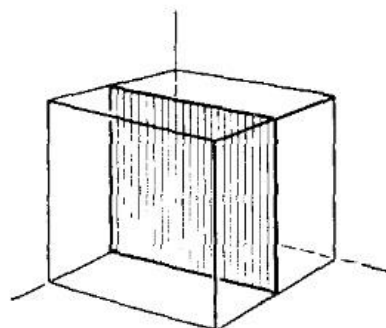
$(100)$



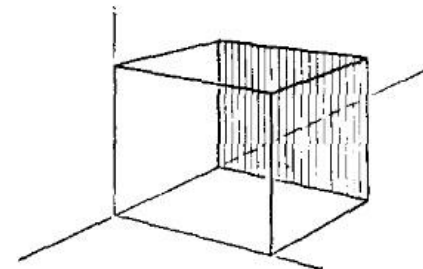
$(110)$



$(111)$



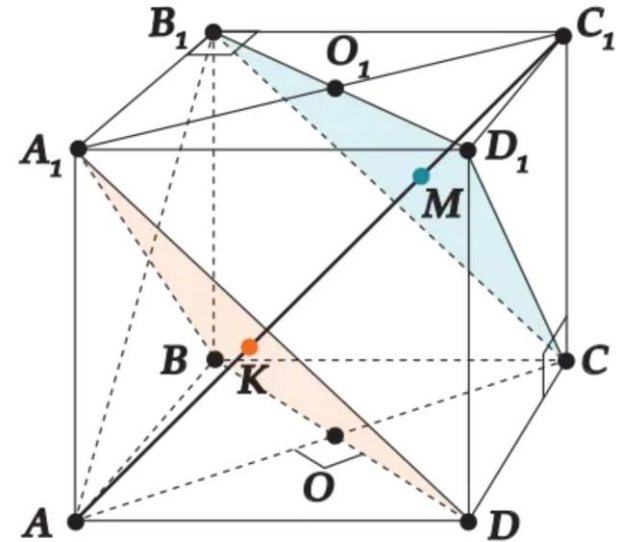
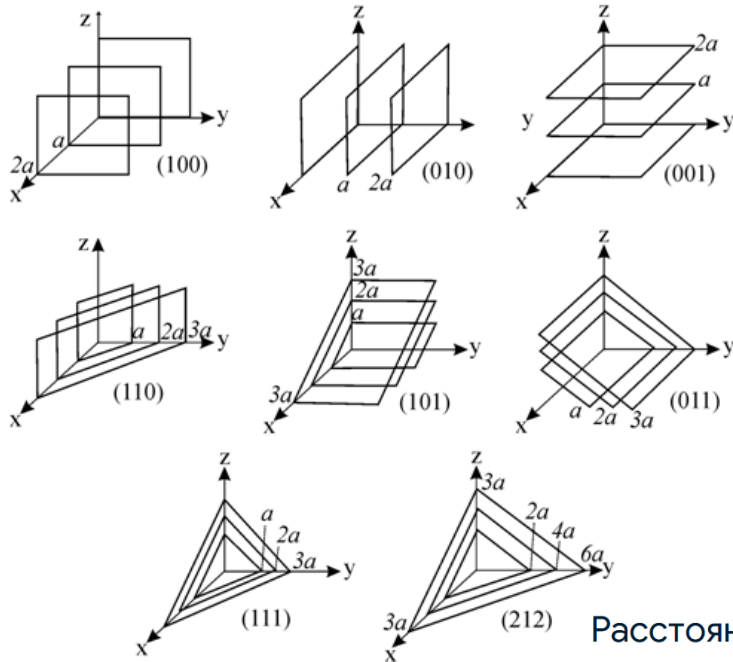
$(200)$



$(\bar{1}00)$

Плоскости -  $(nlk)$ , эквивалентные семейства  $\{nlk\}$ . Направления -  $[nlk]$ , эквивалентные семейства  $\langle nlk \rangle$ .

# Строим плоскости по индексам Миллера

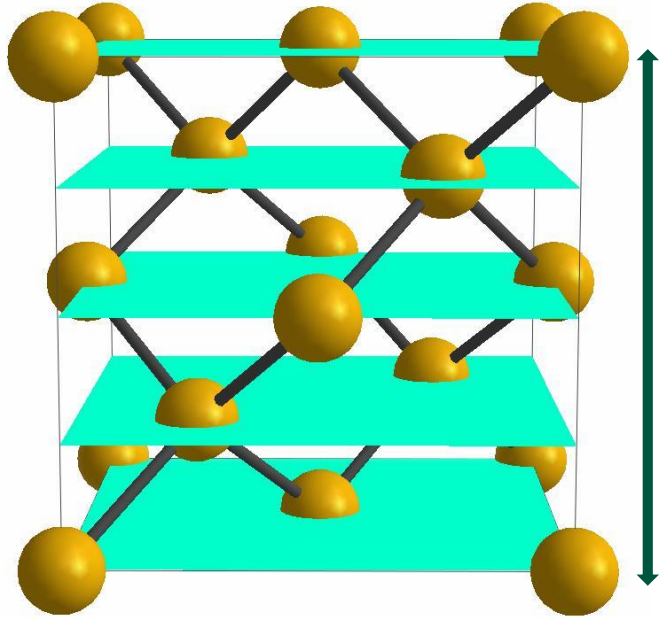


Расстояние между плоскостями с индексами Миллера (hkl) в кристаллической решетке определяется по формуле  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$  для простых кубических решеток, где  $a$  – длина постоянной решетки, а  $h, k, l$  – индексы Миллера.

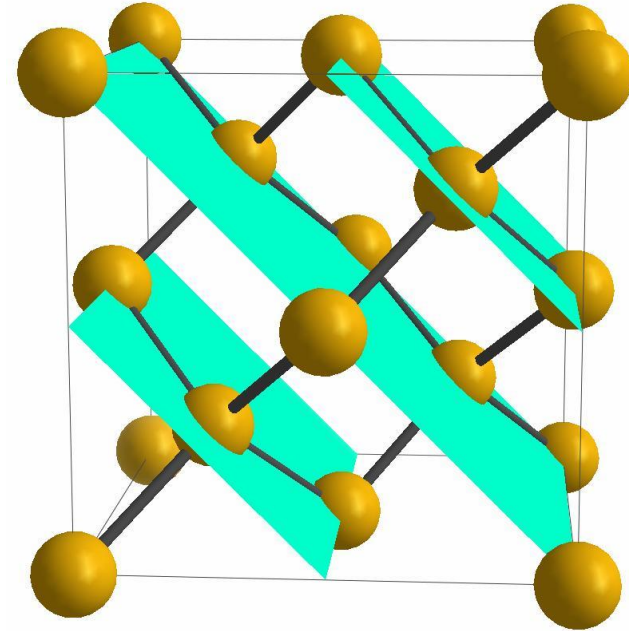
**Чтобы построить плоскость по индексам Миллера ( $hkl$ ), нужно взять обратные значения индексов ( $1/h$ ,  $1/k$ ,  $1/l$ ) и отложить их в единицах постоянной решетки на координатных осях, а затем соединить эти точки прямой, получив искомую плоскость.**



# Расстояния между плоскостями

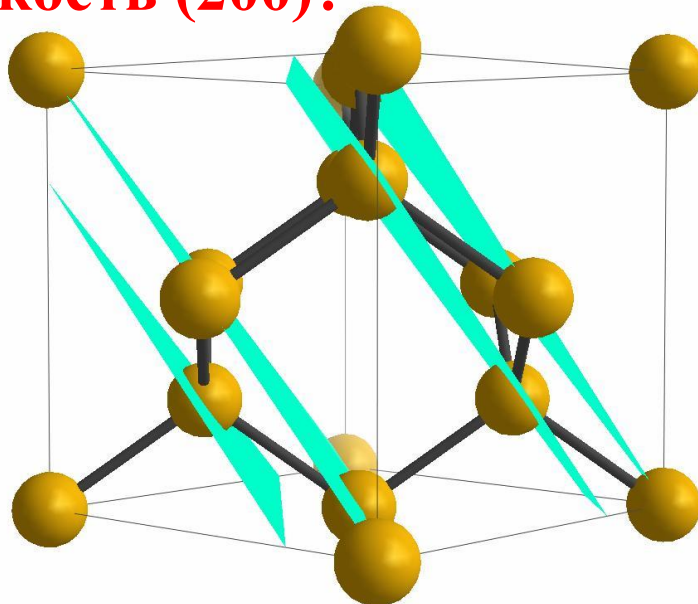


(100)



(110)

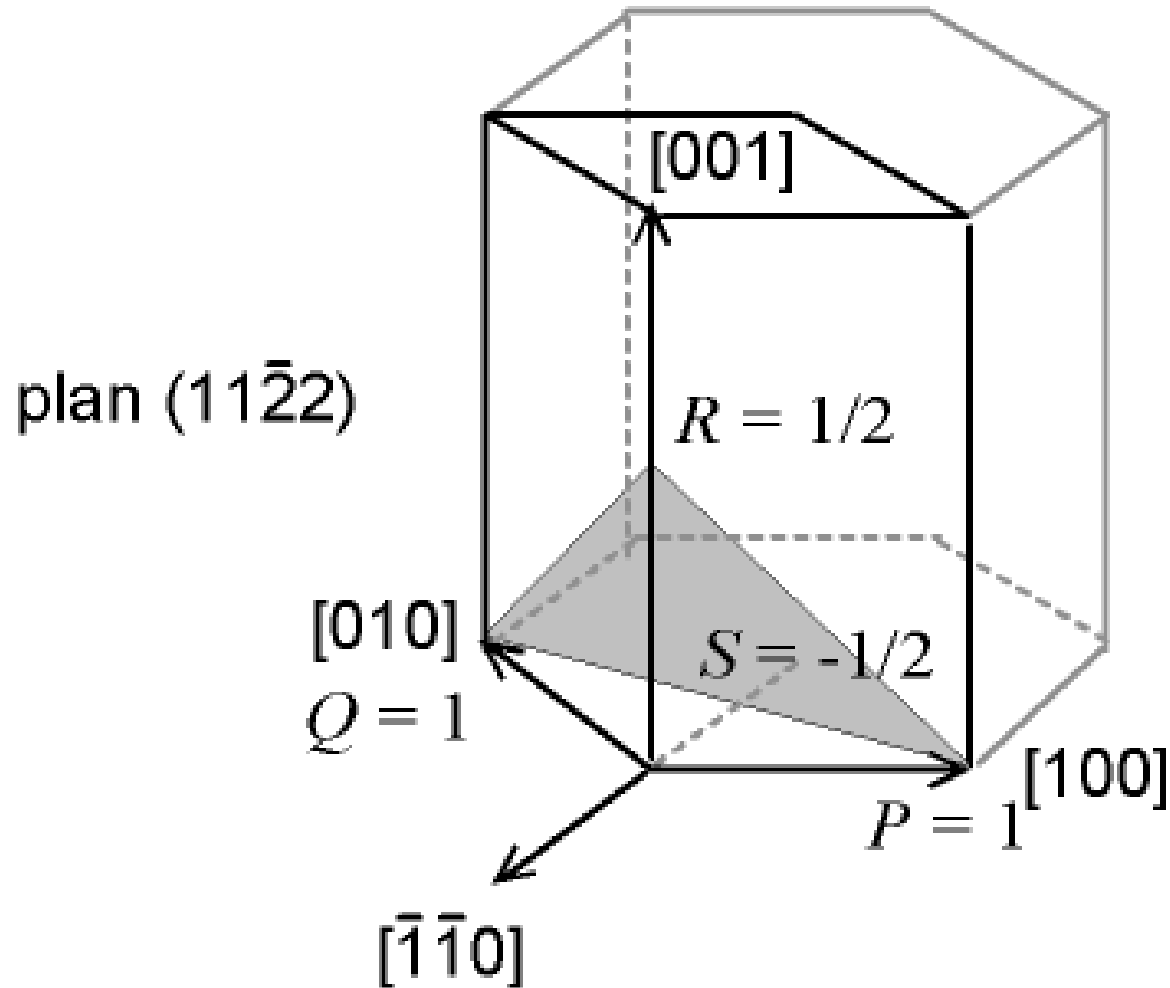
А если плоскость (200)?



(111) - биплоскости

# Индексы Миллера для гексагональных кристаллов

Индекс Миллера — Браве для гексагональной плотноупакованной решётки



В отличие от кубического кристалла направлений 4. Но первые три не независимы - в сумме они дают ноль!



# **Итак: Кристаллическая структура это Решётка + Базис**

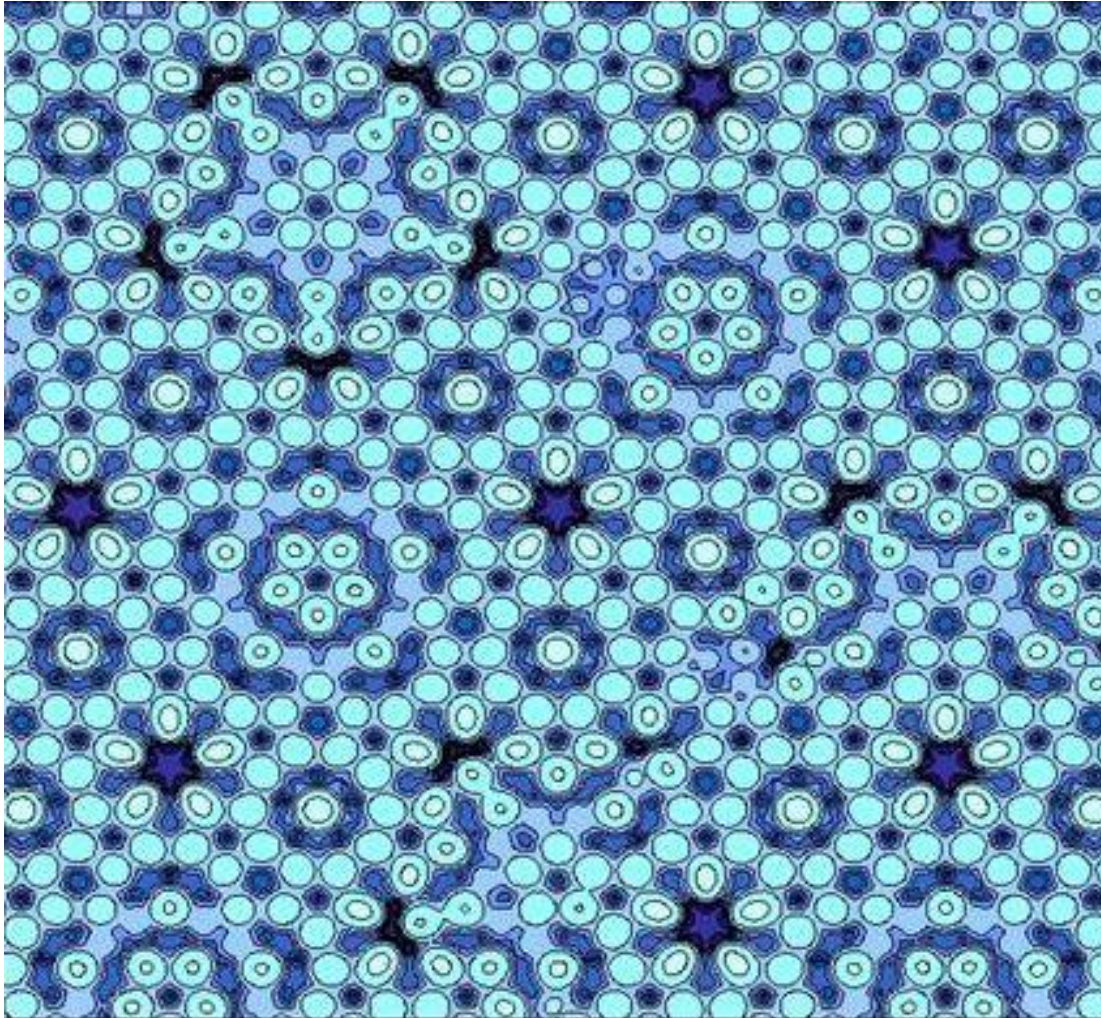
**Координационное число. От 4 до 12 – в трёхмерном случае. Плотность упаковки. Максимум 74%. Как соотносится с координационным числом? В кремнии 34%.**

**Радиус координационных сфер – первая, вторая и т.д.**

**Главное свойство кристаллов – трансляционная симметрия (дальний порядок) и анизотропия свойств.**

**Квазикристаллы. Дан Шехтман – Нобелевская премия по химии 2011 года (открыл в 1982 году).** <sup>15</sup>

# Оси симметрии какого порядка возможны в кристаллах?

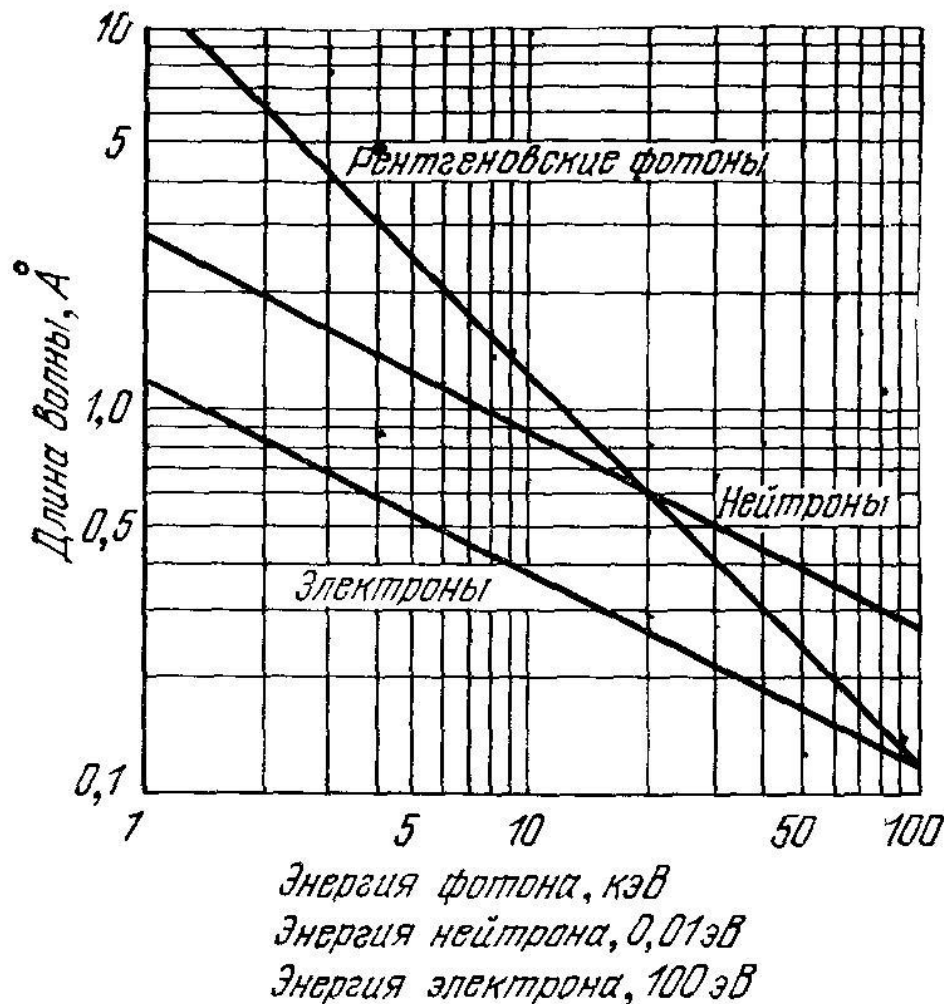


Атомная модель  
Al-Pd-Mn  
квазикристалла

# **Реальные кристаллы. Методы их роста и исследования структуры. Дефекты.**

- **Электронная микроскопия.**
- **Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах. Закон Брэгга.**
- **Обратная решётка. Зоны Бриллюэна. Выделенные (высокосимметричные) точки и направления в кристаллах с кубической симметрией.**
- **Дефекты кристаллов: точечные дефекты, комплексы дефектов, дислокации, примеси.**
- **Методы роста полупроводников и полупроводниковых плёнок.**

# Чем исследовать объекты расстояния между которыми доли нанометра?



Энергия фотона

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Длина волны электрона:

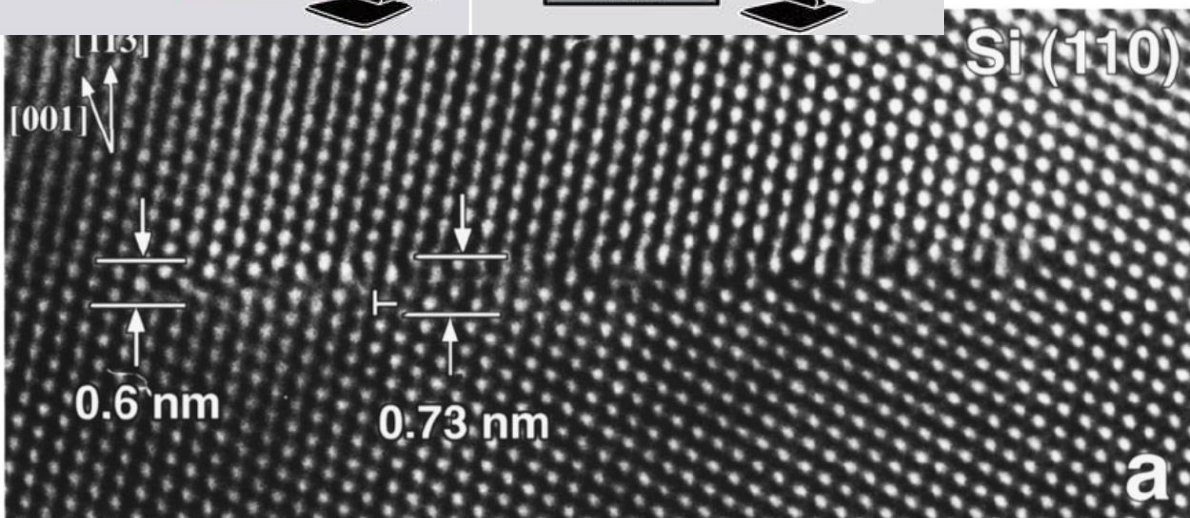
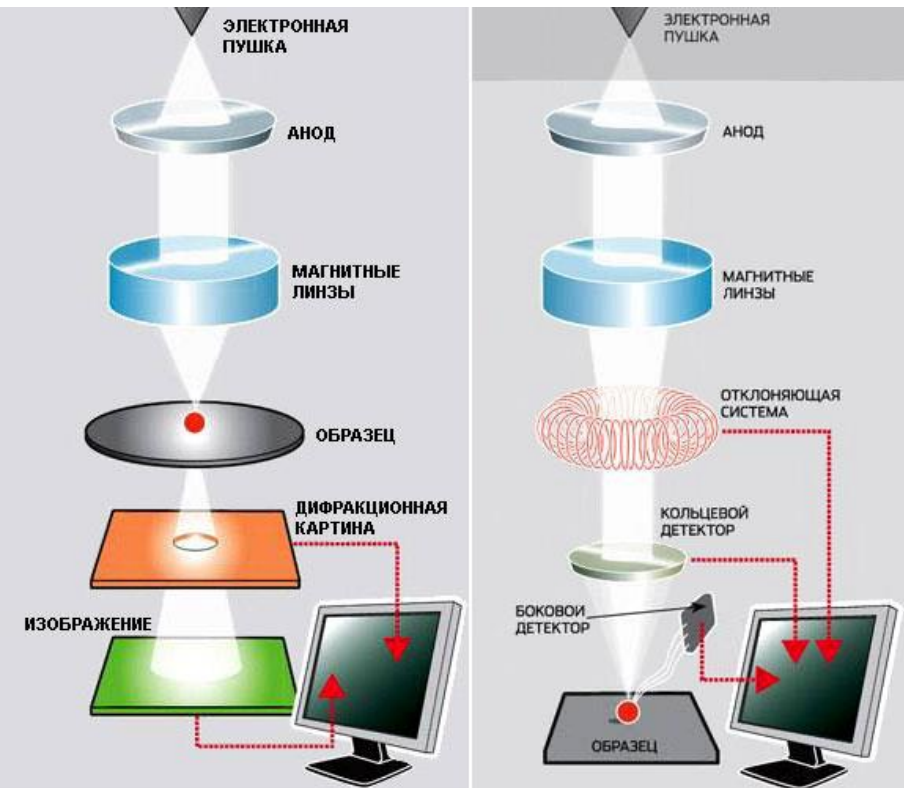
$$\lambda(\text{Å}) \cong 12 \cdot \varepsilon^{-1/2}(\text{эВ})$$

Эрнст Август Фридрих Руска  
– Нобелевская премия по  
физике 1986 г.

За фундаментальную работу по  
электронной оптике и за создание  
первого электронного микроскопа



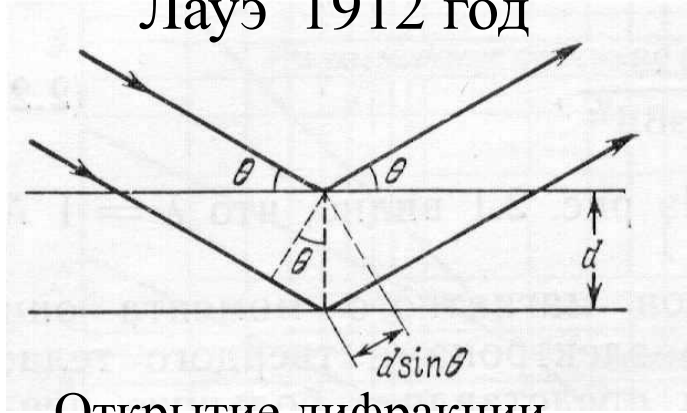
# Электронная микроскопия



Электронное изображение высокого разрешения гетероструктуры  $\text{Si}/\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ . Данные из работы Л. И. Феединой (Phys. Rev. B, v.61, p. 10336, 2000)

# Экспериментальные методы исследования структуры кристаллов.

Лауэ 1912 год

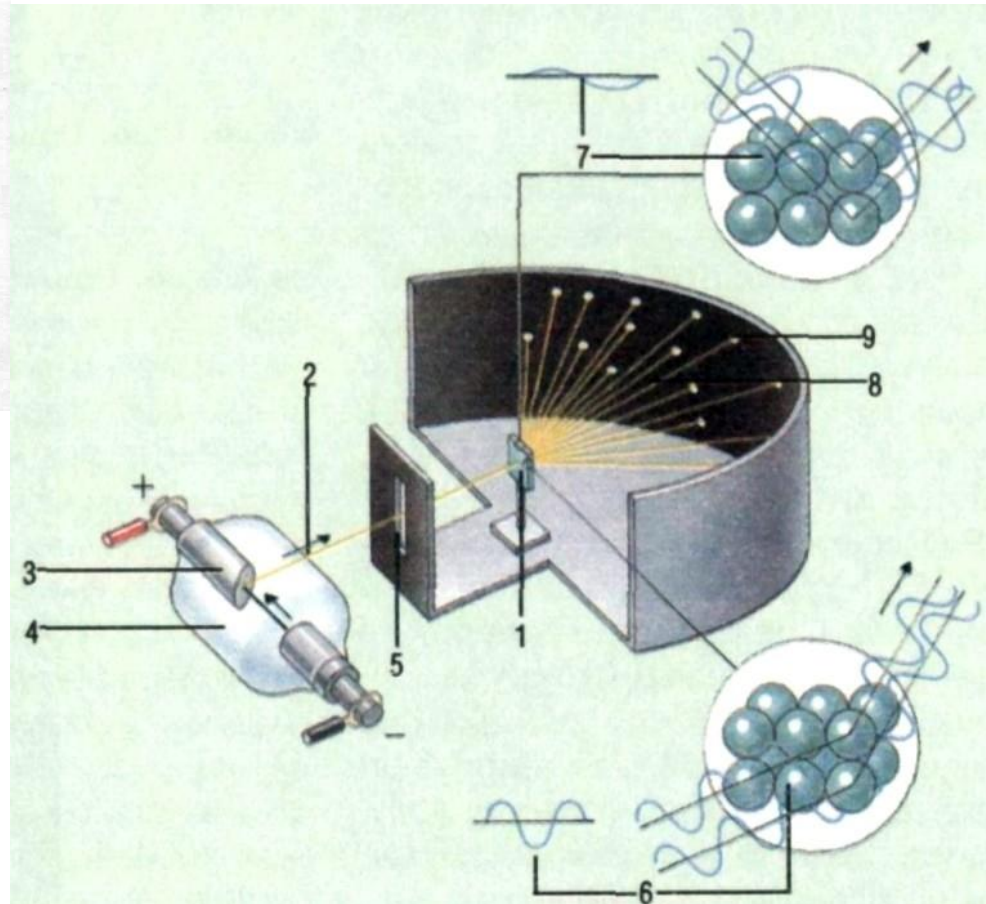


Открытие дифракции рентгеновских лучей, закон Брэгга.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Макс фон Лауэ – Нобелевская премия по физике 1914 г.

За открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах

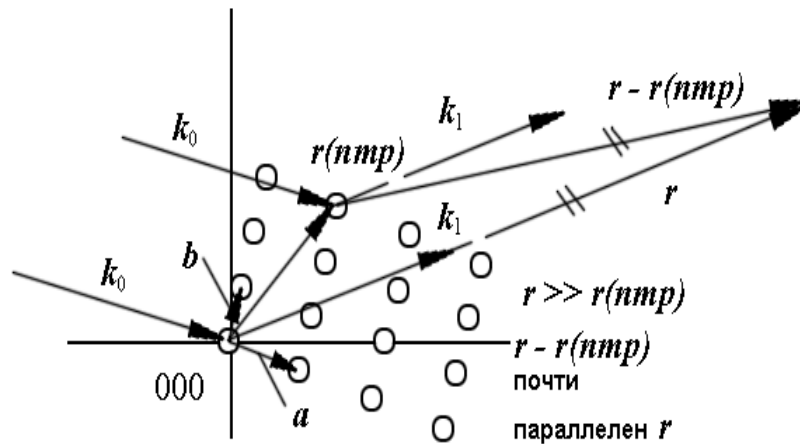


Уильям Генри Брэгг и Уильям Лоренс Брэгг – Нобелевская премия по физике 1915 г.

За заслуги в исследовании структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей



# Обратная решётка. Зоны Бриллюэна.



Условия максимумов при рассеянии рентгеновских лучей

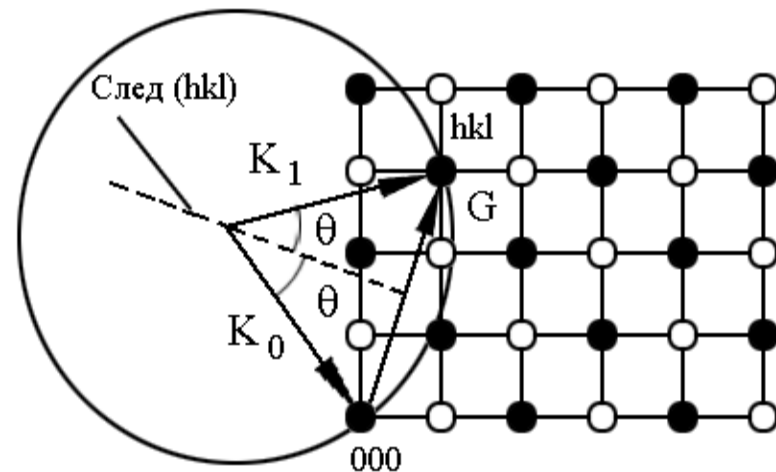
Векторы обратной решётки:

$$\vec{A} = 2\pi [\vec{b} \times \vec{c}] / (\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}])$$

Условие максимума в рассеянии  
(без вывода)

Надо просуммировать по всем узлам!

$$\Delta \vec{k} = n \vec{A} + m \vec{B} + l \vec{C}$$

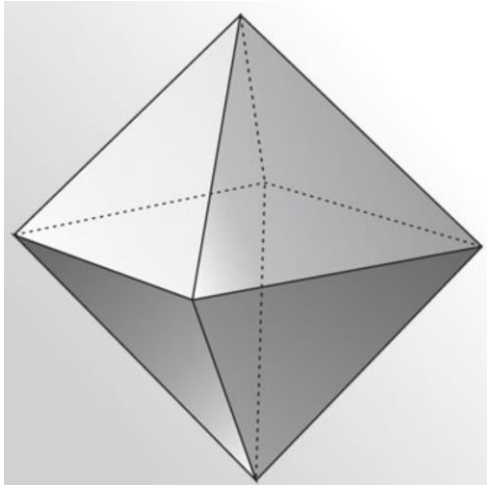


$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V_c}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V_c}, \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V_c}$$

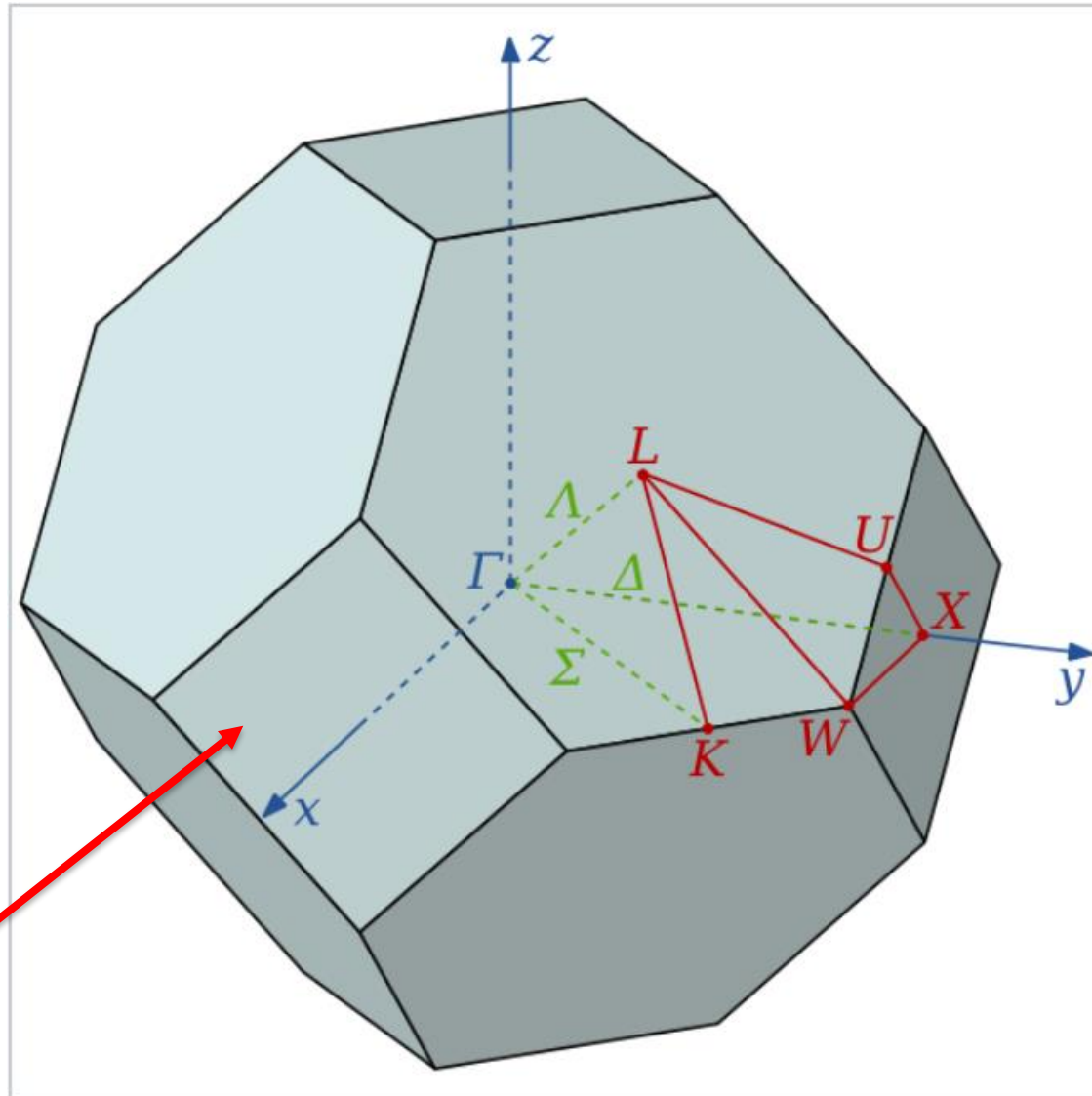
Сфера Эвальда – так как рассеяние упругое!

# Зона Бриллюэна- это примитивная ячейка Вигнера-Зейтца в обратном пространстве!

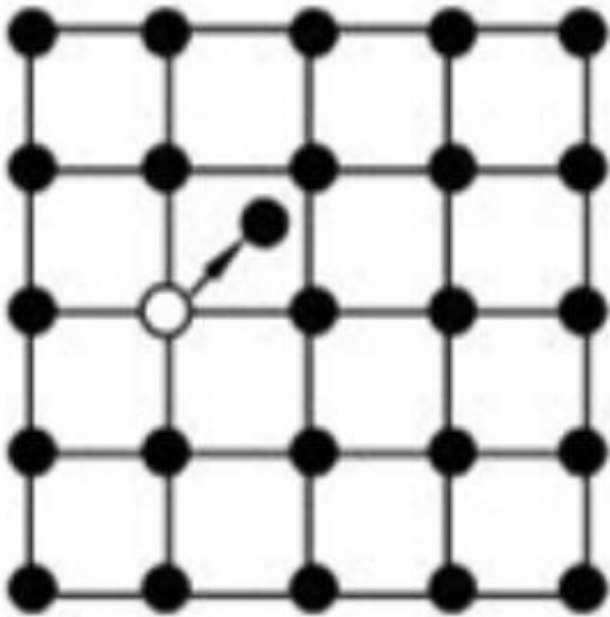
Главные точки и направления зоны Бриллюэна кремния (ГЦК решётка)



Форма – усечённый октаэдр (отсекли 6 вершин!)



# Реальные кристаллы. Точечные дефекты.



Вакансии и междоузлия. Пары Френкеля

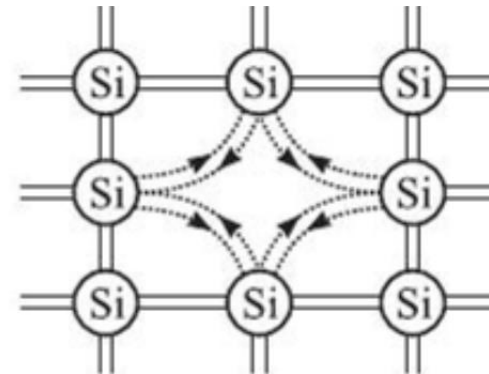
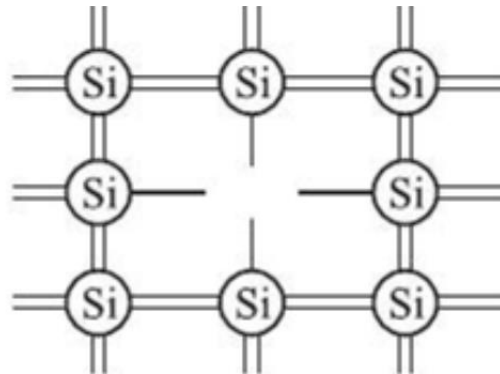
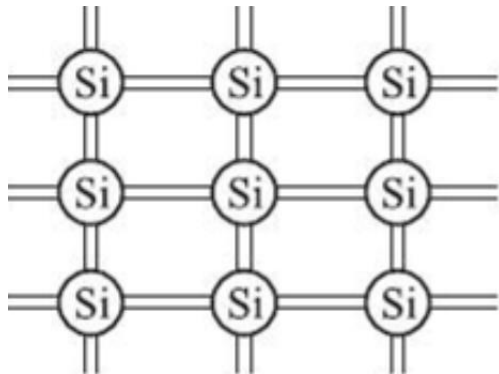
Зарядовое состояние вакансии.

Удельный объем вакансии.

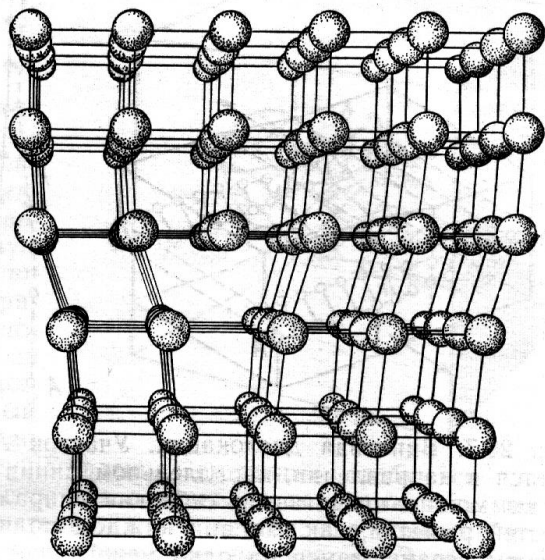
Поля механических напряжений вокруг вакансии.

Взаимодействие дефектов. Комплексы дефектов

Энергетический спектр дефектов. Примеси.

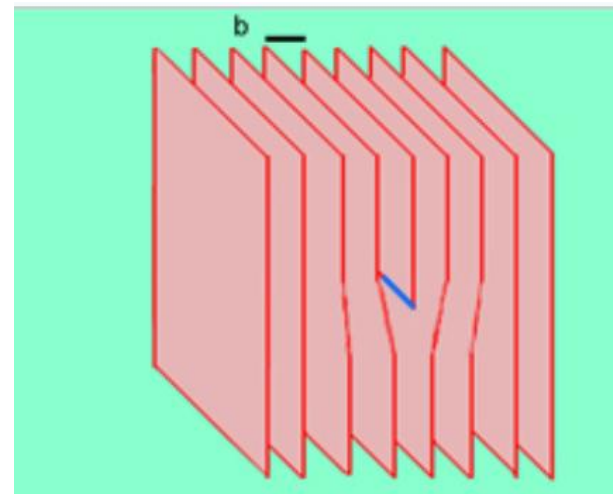


# Протяжённые дефекты. Дислокации

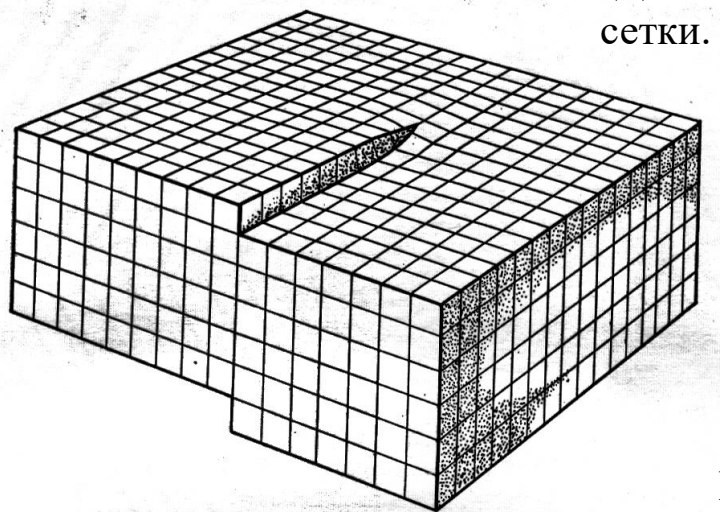


Краевая дислокация

- Вектор Бюргерса.
- Скольжение.
- Пластичность кристалла
- Поля упругих напряжений вокруг дислокаций.

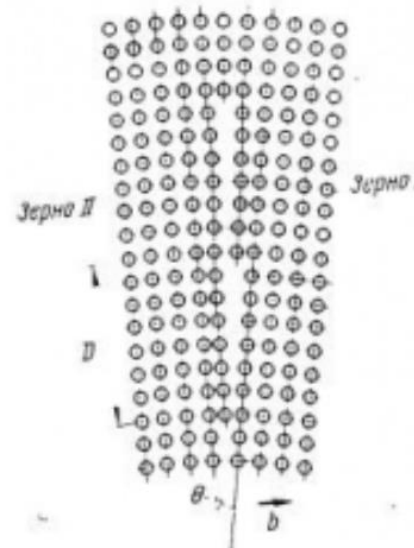


$b$  – вектор Бюргерса.



Винтовая дислокация

- Дислокационные сетки.

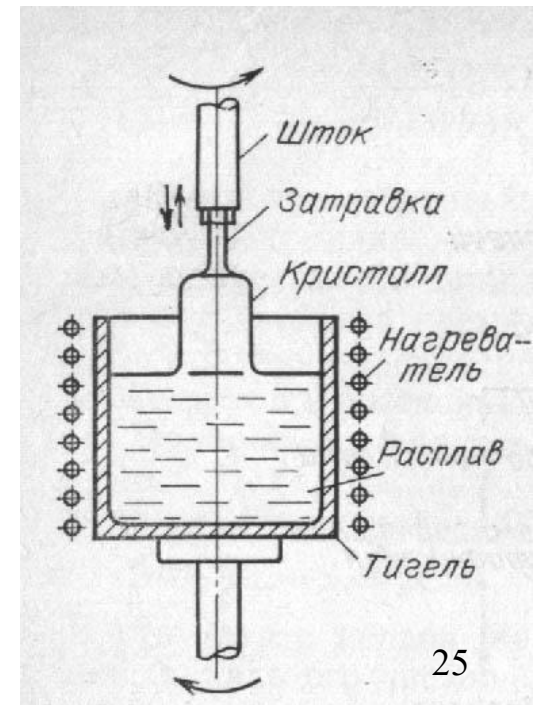
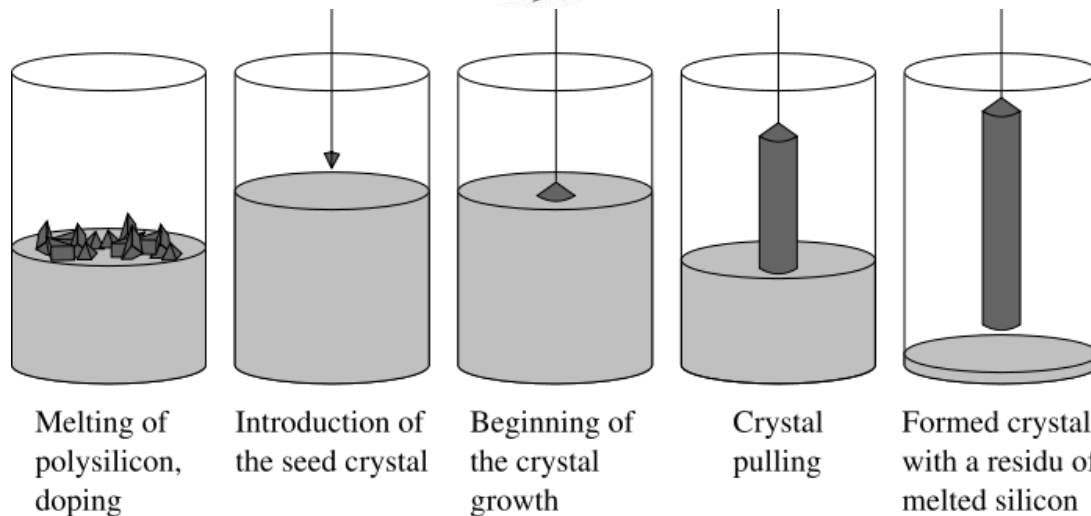
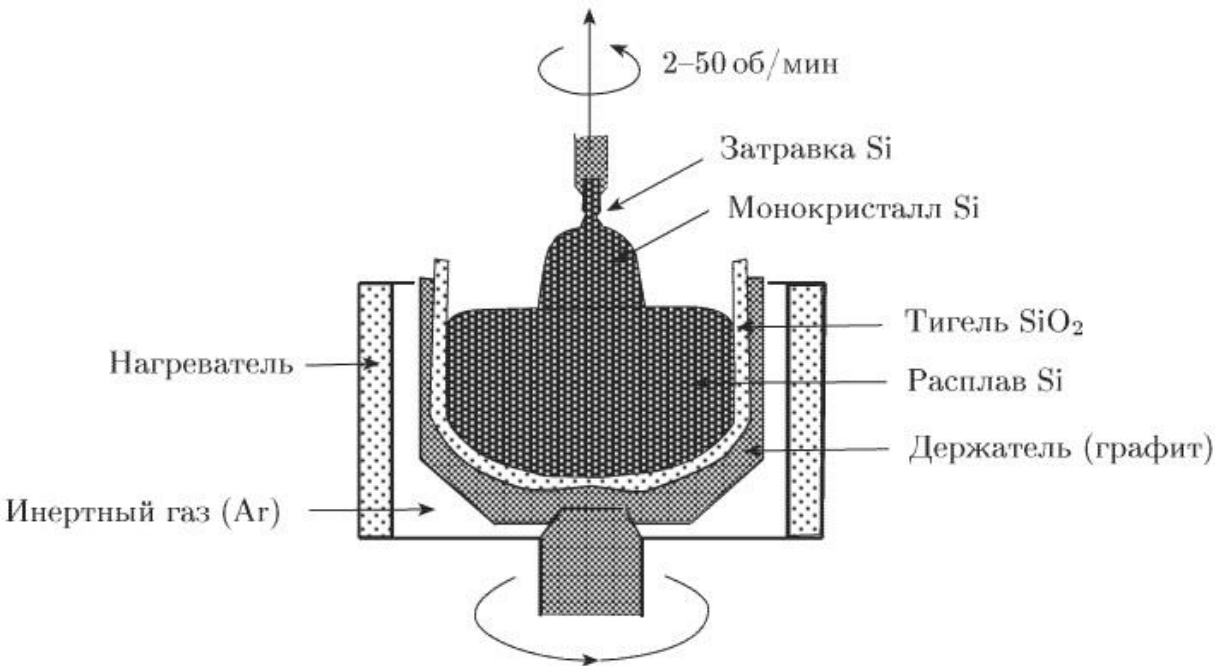


Граница зёрен в поликристалле с малым углом разориентировки

# Методы роста объёмных полупроводников и полупроводниковых плёнок

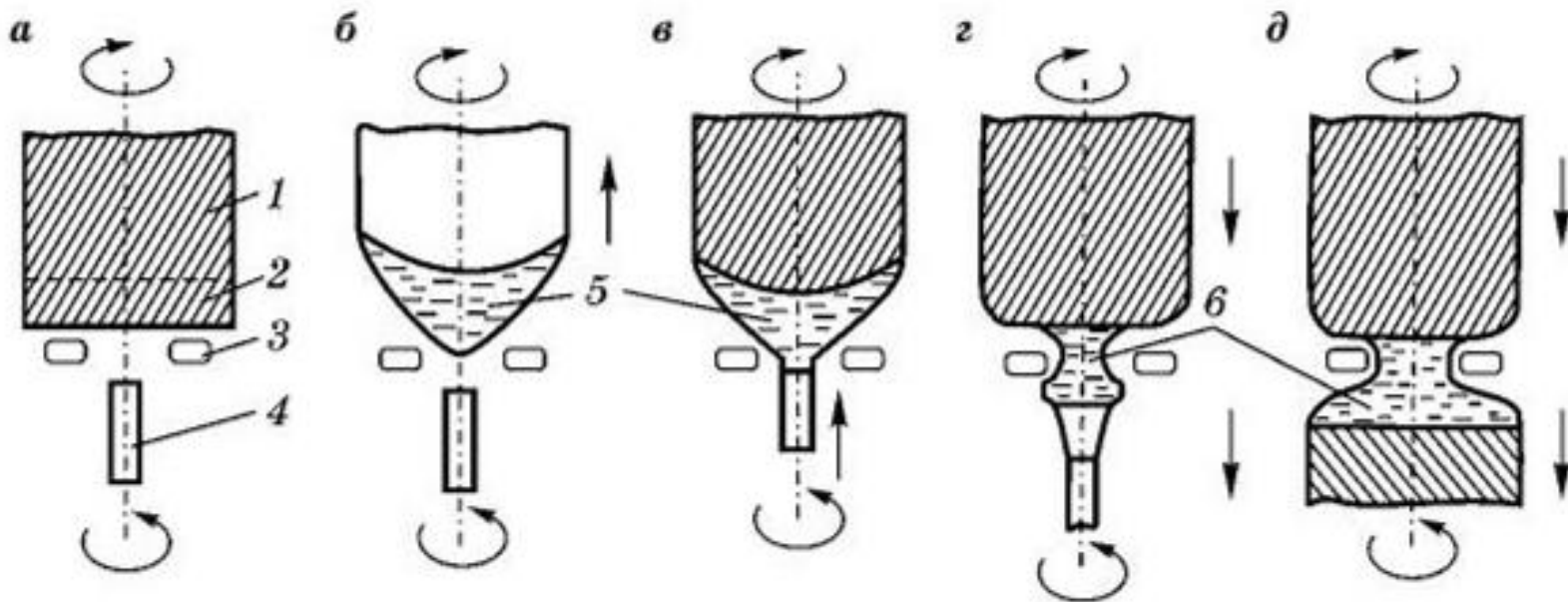
## Объёмные кристаллы

### 1. Метод Чохральского





## 2. Метод бестигельной зонной плавки



Кристалл не касается стенок тигля.  
Разогрев – СВЧ методом.





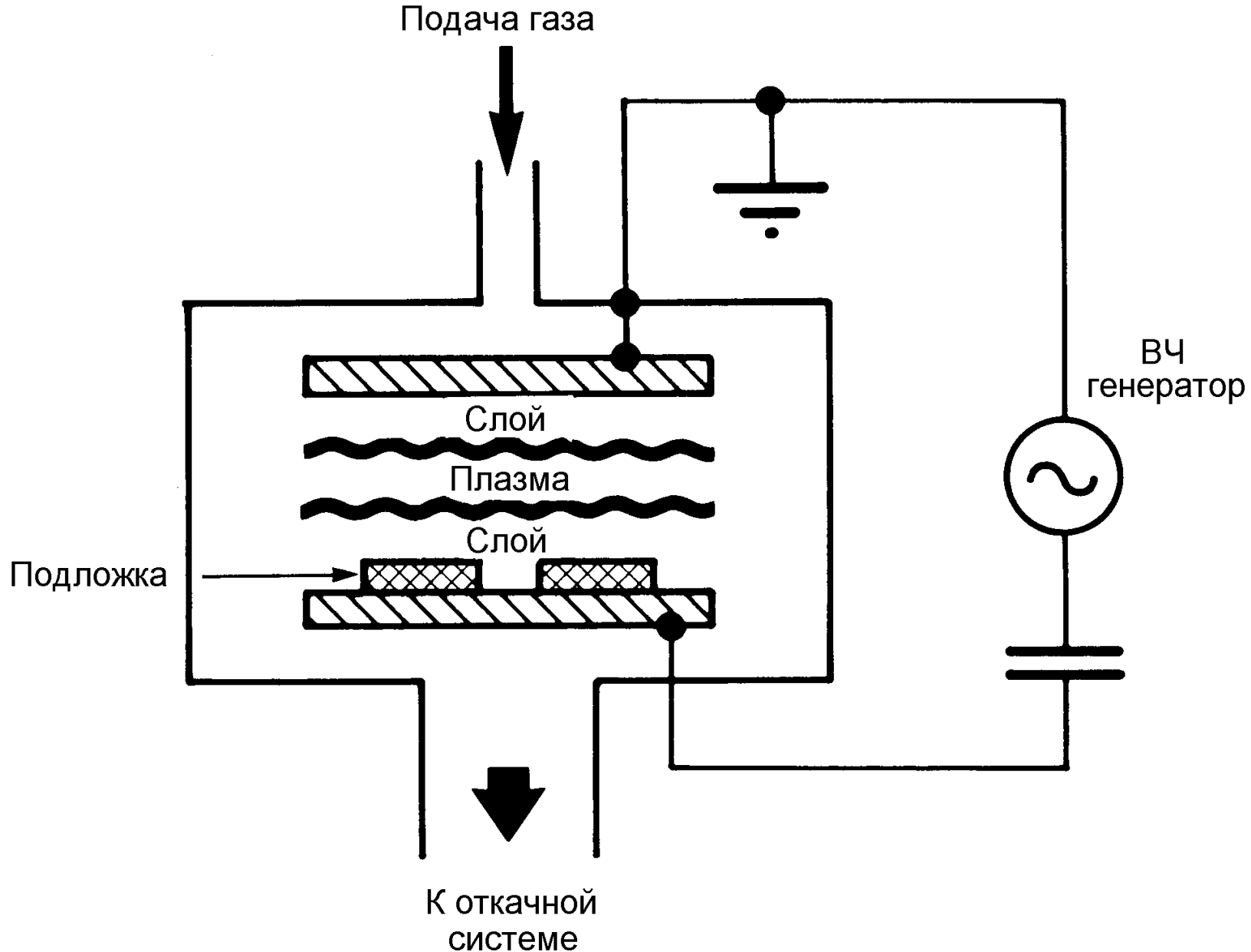
# Полупроводниковые плёнки

1. Жидко-фазная эпитаксия
2. Физическое распыление и осаждение
3. Химическое осаждение + химическое осаждение стимулированное плазмой

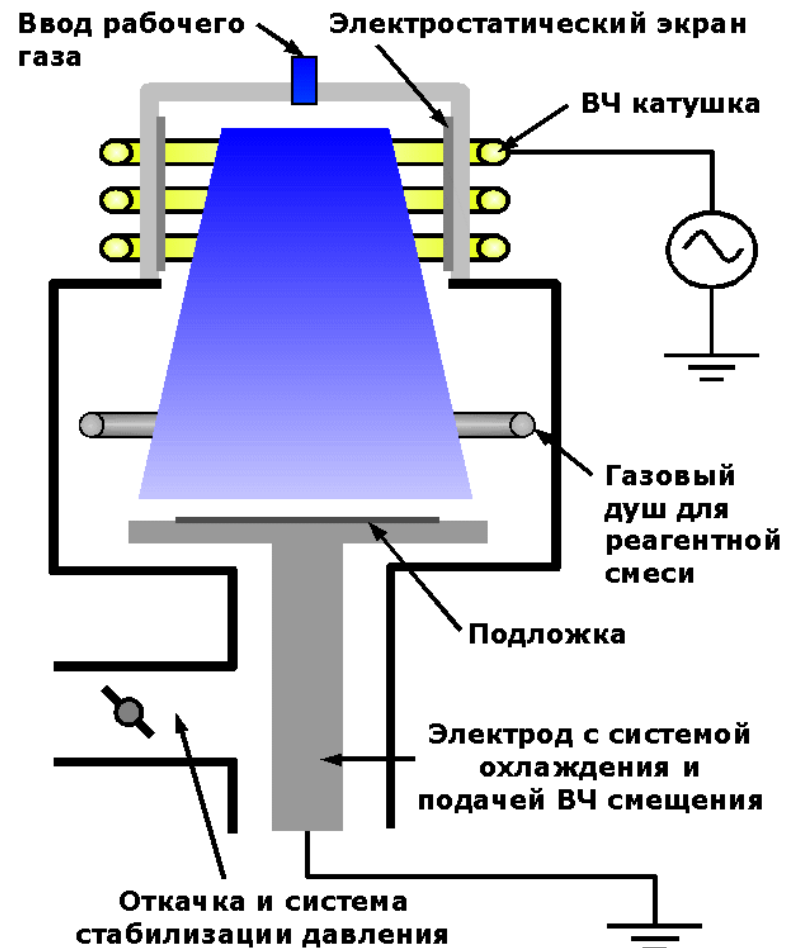
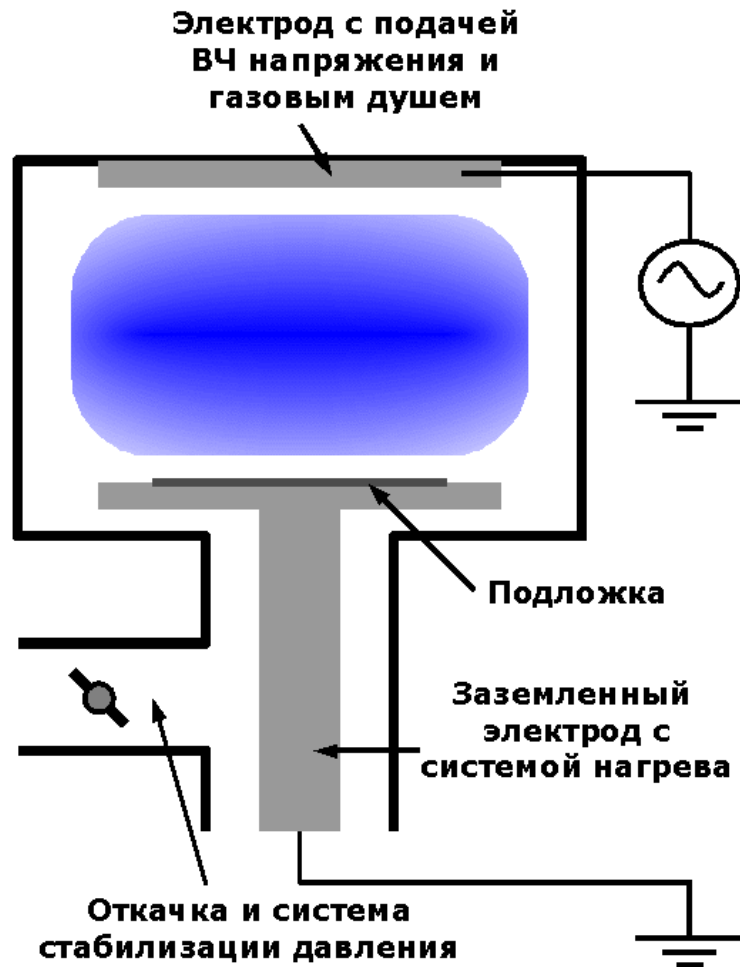


Плазмохимическая  
линия нанесения p-i-  
n структуры СЭ  
фирмы «Uni-Solar»  
(США)

# Химическое осаждение и ПХО

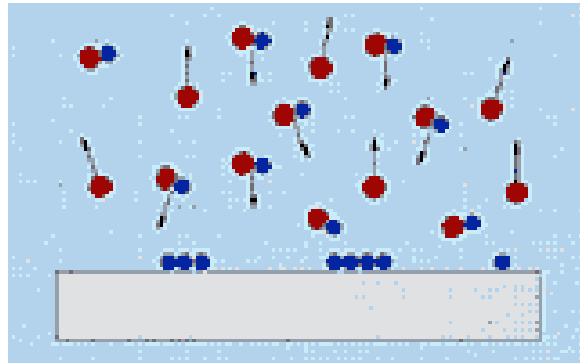
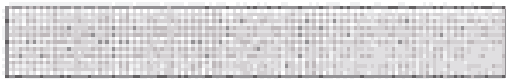


# Различные способы разряда



# Осаждение, стимулированное плазменным разрядом

Substrat



Deposited layer

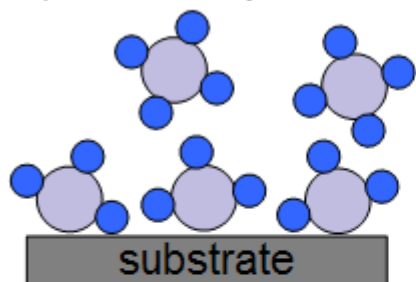


Возможно нанесение монослоев – ALD.

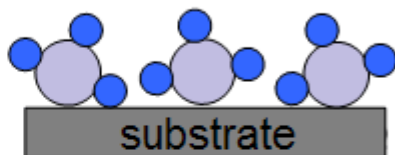
# Послойное осаждение - ALD

Чистка

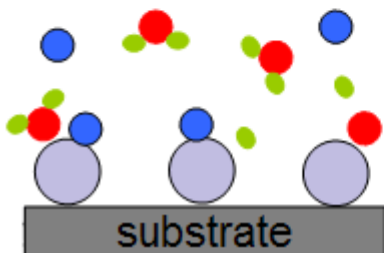
1) Precursor pulse



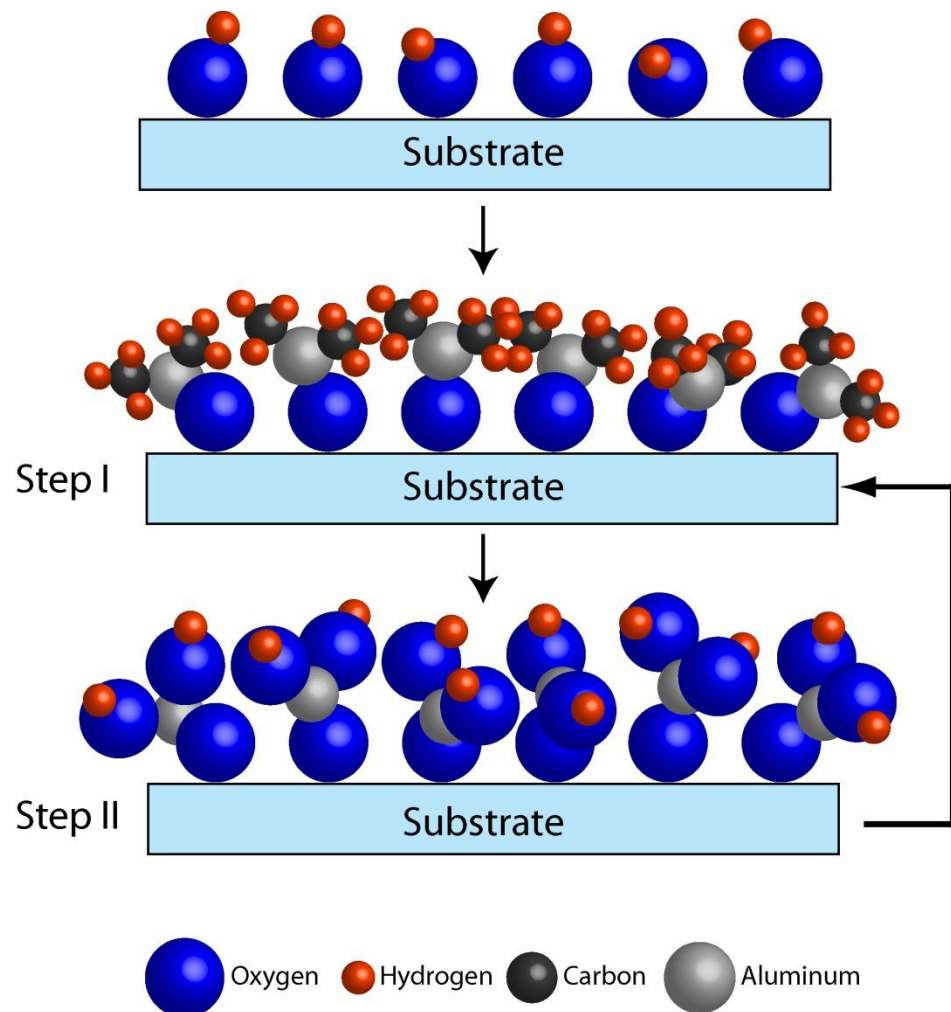
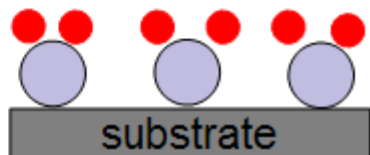
2) Purge



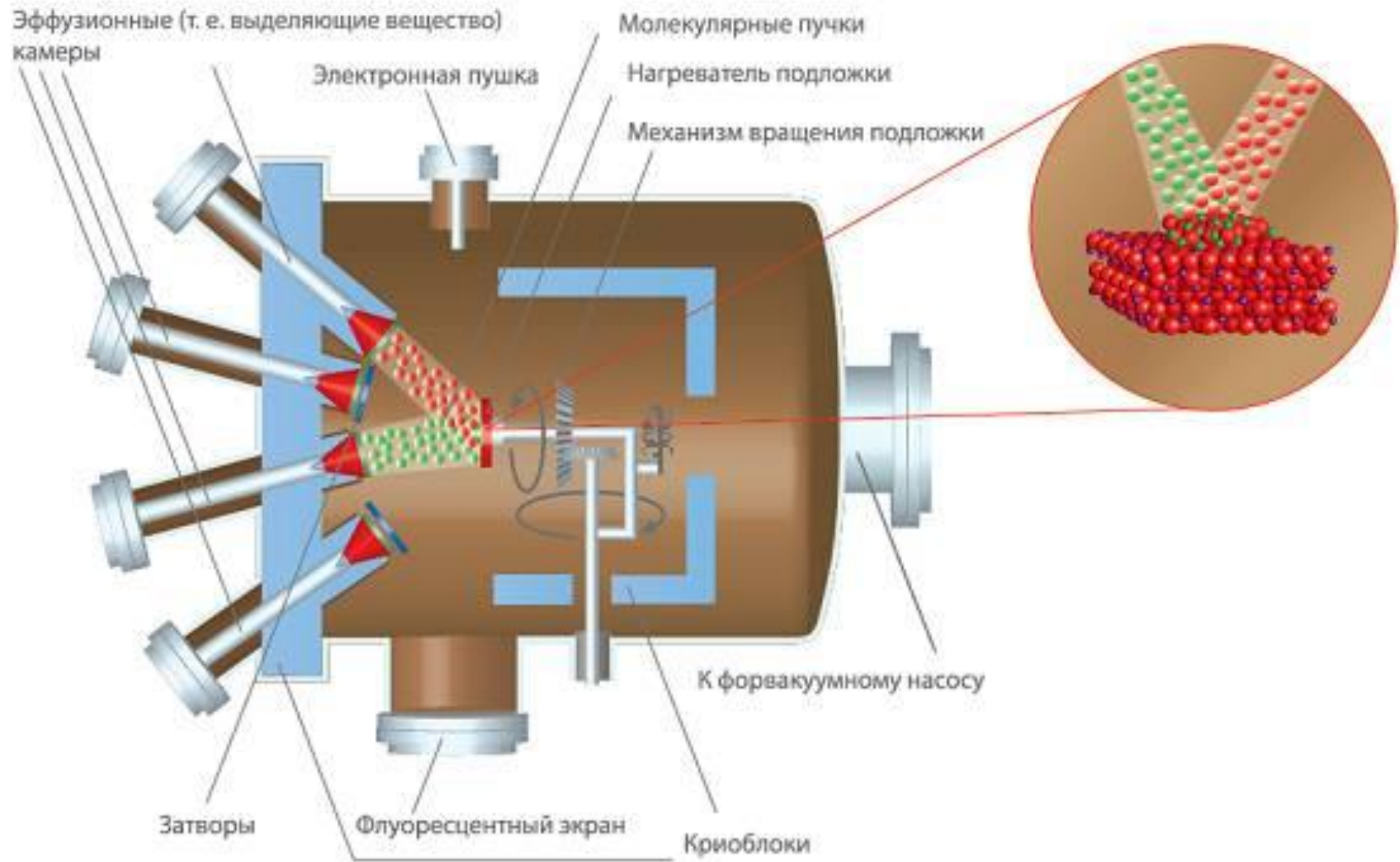
3) Oxidant pulse



4) Purge



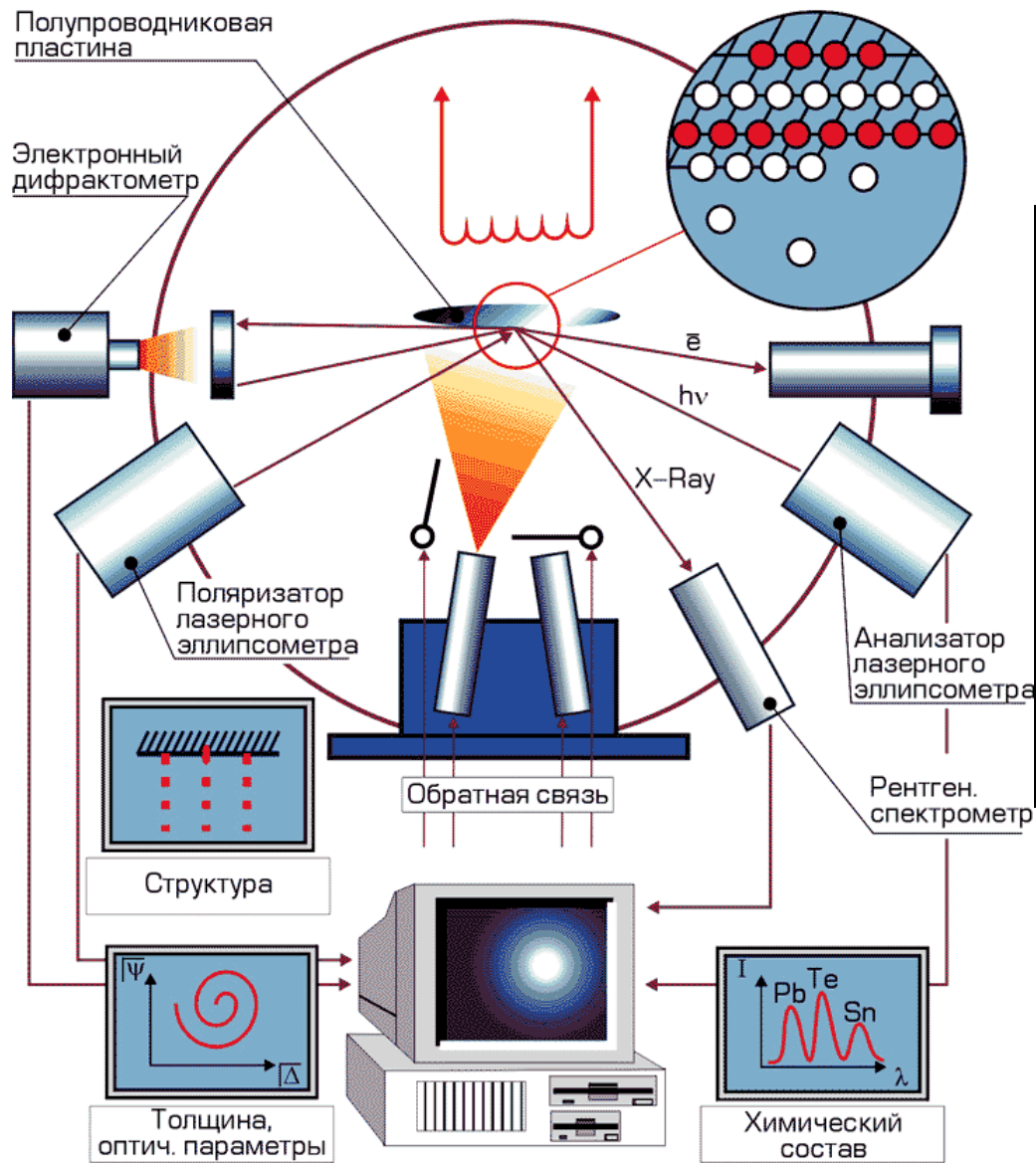
## 4. Молекулярно-лучевая эпитаксия



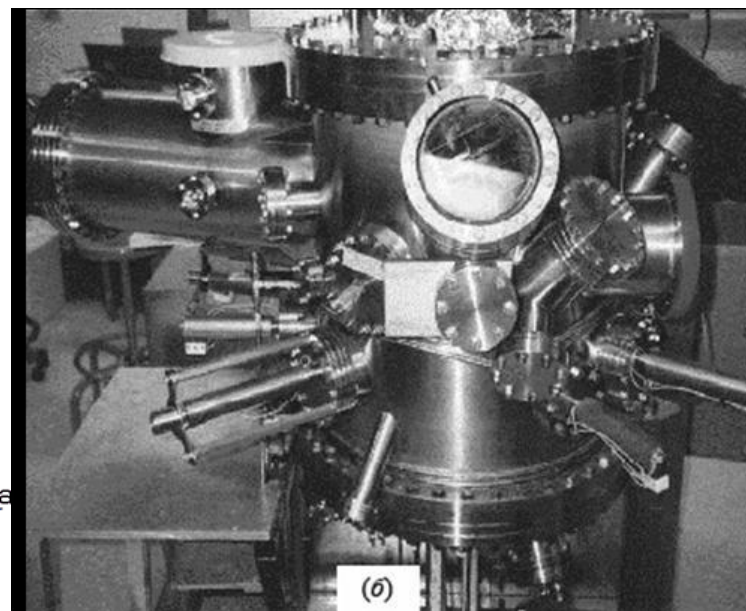


# РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ВЫРАЩИВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

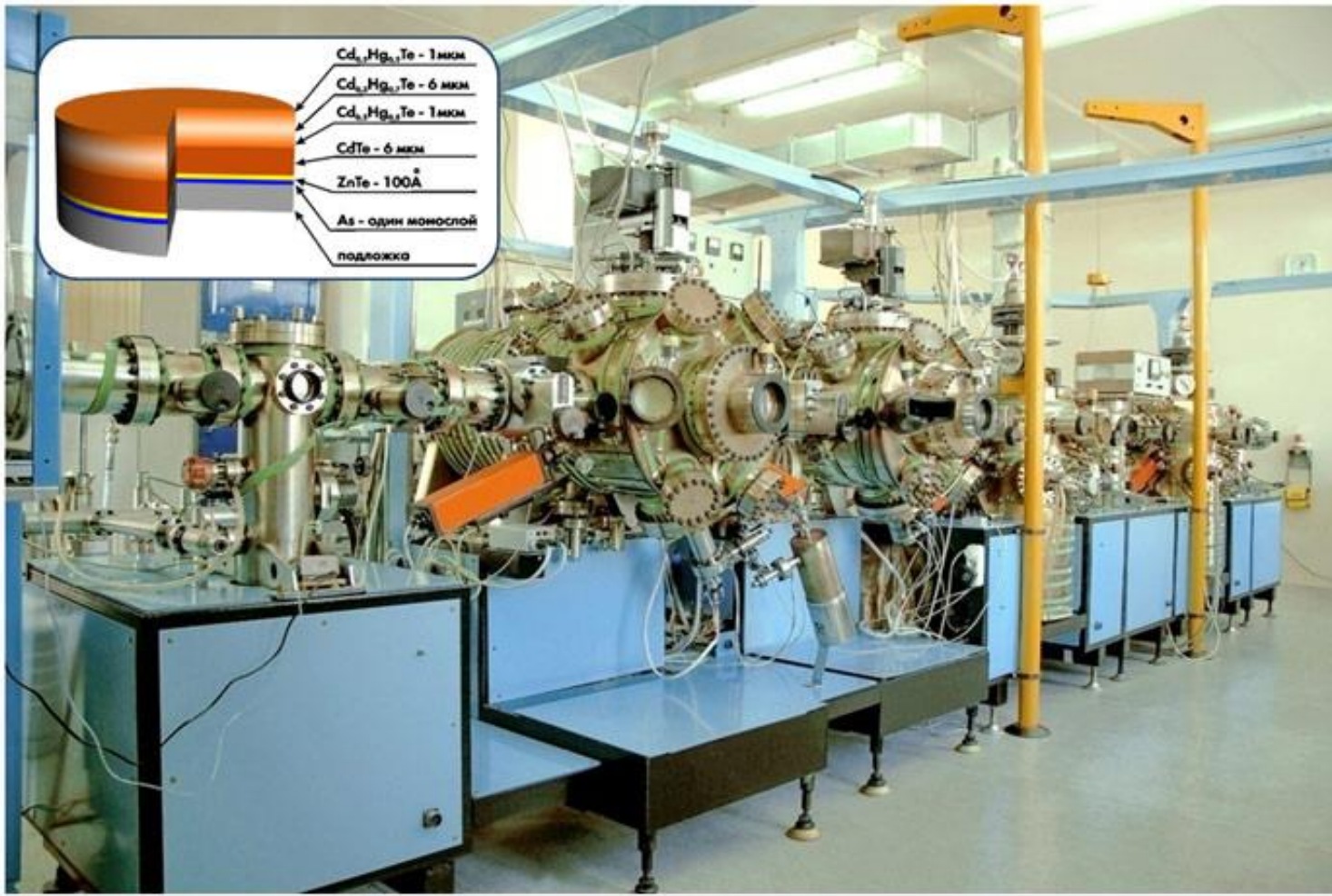
## Управляемый синтез полупроводниковых многослойных квантоворазмерных наноструктур



## МЛЭ в ИФП СО РАН



# Установки МЛЭ



Разработанная в Институте физики полупроводников СО РАН система выращивания гетероэпитаксиальных структур кадмий - ртуть – теллур методом молекулярно - лучевой эпитаксии

## **Вопросы на экзамене:**

**1. Структура кристаллов. Элементарная ячейка, примитивная ячейка, базис.**

**Индексы Миллера.**

**2. Экспериментальные методы исследования кристаллов. Закон Брэгга. Обратная решетка. Зоны Бриллюэна.**

**3. Дефекты в кристаллах. Методы роста полупроводников и полупроводниковых пленок.**