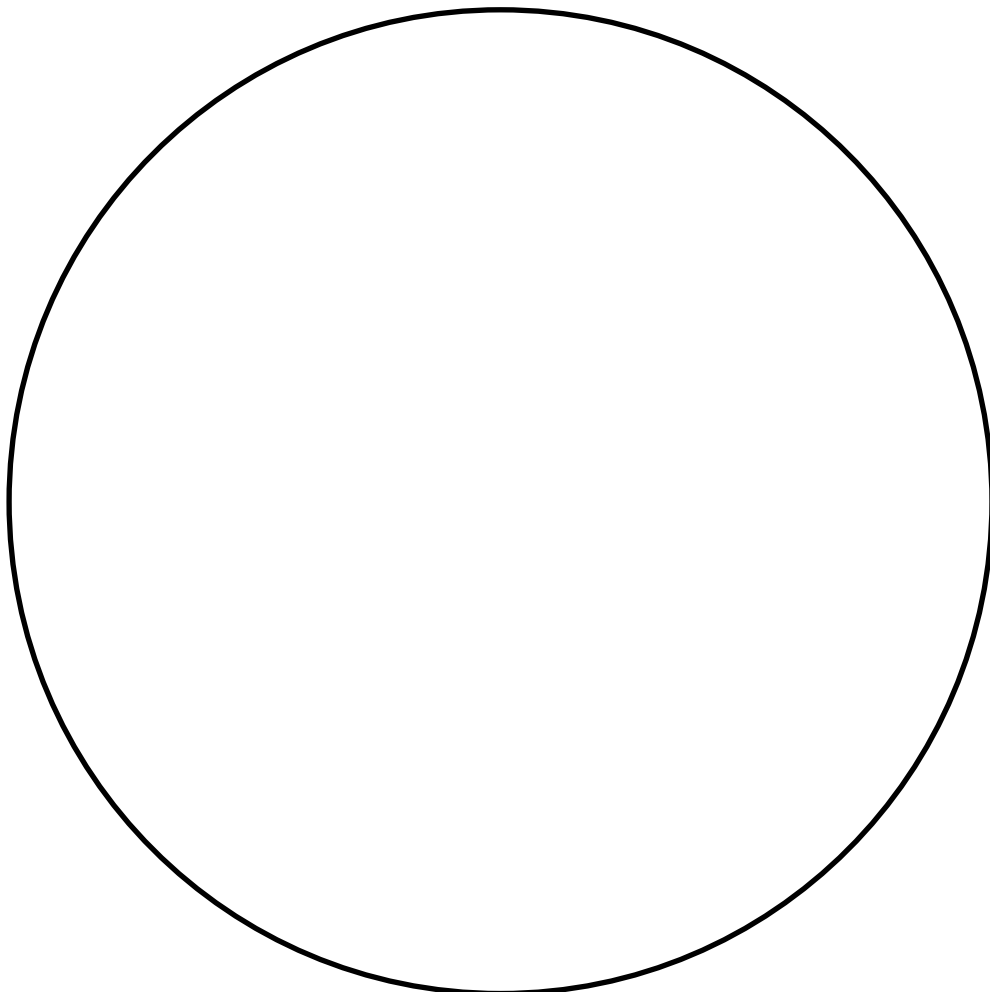


1. Growth of semiconductor crystals

Origin of the properties of matter is in the atomic structure, or in more details, both in how electrons bind the atoms and in quantum dynamics of the electrons or the quantum state.

Metals, semiconductors and several insulators/dielectrics are crystalline solid materials with a regular periodic crystal structure. The crystal structure plays a significant role in the properties of matter.



1.1. SEMICONDUCTOR MATERIALS

Conductivity of semiconductors depends on the temperature, doping and some other external factors (like light).

In general, the conductivity (or resistivity) depends on the charge carrier concentration (or density) and the mobility of charge carriers.

Charge carrier
concentration

Resistivity

metals semimetals semiconductors dielectrics

Elemental semiconductors are the ones in main group IV elements Si, Ge (ja C), ja *binäärisiä yhdistepuolijohteita* III–V-, II–VI- ja IV–IV-yhdisteet. *Ternäärisillä* ja *kvaternäärisillä* yhdisteillä voidaan saada puolijohteille haluttuja ominaisuuksia.

II

III

IV

V

VI

Alkuaine-pj.

IV–IV

III–V

II–VI

Puolijohteissa kuten eristeissäkin on miehitettyjen ja miehittämättömien sallittujen elektronitilojen välillä kielletty *energiarako* E_g (myös energia-aukko, engl. bandgap). Energiaraon yli tapahtuvan transition energia emittoituu tai absorboituu fotonina, jonka aallonpituus on λ .
Siten

$$E_g = hc / \lambda.$$

Huom! $(E / \text{eV}) (\lambda / \mu\text{m}) = 1.24$.

Yhdistepuolijohteiden seossuhteiden valinnan lisäksi puolijohteiden ominaisuuksia voidaan säätää myös *seostamalla* (engl. doping) hyvin pieniä määriä valittuja alkuaineita. Tällöin näitä aineita sanotaan *epäpuhtauksiksi* (engl. impurity).

1.2. KIDEHILAT (engl. crystal lattice)

1.2.1. Periodiset rakenteet

Kiteen atomit ovat asettuneet paikoilleen *jaksollisesti* riveihin, jonoihin ja kerroksiin. Kiteessä aineen **atomit ovat järjestyneet jaksollisesti kaikissa suunnissa**. Sen sijaan *amorfisena* aineen (engl. amorphous) atomeilla ei ole pitkän kantaman järjestystä. Tällaisia aineita ovat mm. lasit, tyypillisesti esim. SiO_2 . Monikiteinen aine (engl. polycrystalline) taas koostuu *rakeista* (engl. grain), joissa on kiderakenne, mutta rakeilla ei ole säännönmukaista järjestystä. *Erilliskiteeksi* (engl. single crystal) sanotaan makroskooppisen kokoista kidettä. Si- ja GaAs-kiekot ovat suuria erilliskiteitä.

Käytännössä kiteissä on aina *kidevikoja* (eli kidevirheitä, engl. defect). Niitä voidaan käyttää myös säätämään materiaalin ominaisuudet halutuiksi.

Kiteen atomien järjestys, *hila* (engl. crystal lattice), saadaan toistamalla jaksollisesti ns. *yksikkökoppia* (engl. unit cell). Yksikkökoppi määrittelee *kanta-vektorit* \mathbf{a} , \mathbf{b} ja \mathbf{c} ja niiden kokonaislukuiset yhdistelmät ovat *translaatiovektoreita*

$$\mathbf{r} = p \mathbf{a} + q \mathbf{b} + s \mathbf{c}, \quad (1-1)$$

jotka määrittelevät *hilapisteeet* (engl. lattice point).

Yksikkökoppi ei ole yksikäsitteinen, vaan se voidaan valita usealla eri tavalla. Pienin yksikkökoppi on *alkeiskoppi* (engl. primitive cell).

1.2.2. Kuutiolliset hilat

Tavallisimmat ja tärkeimmät rakenteet ovat kuutiolliset hilat:

- *yksinkertainen kuutiollinen* (sc)
- *tilakeskeinen kuutiollinen* (bcc)
- *pintakeskeinen kuutiollinen* (fcc)

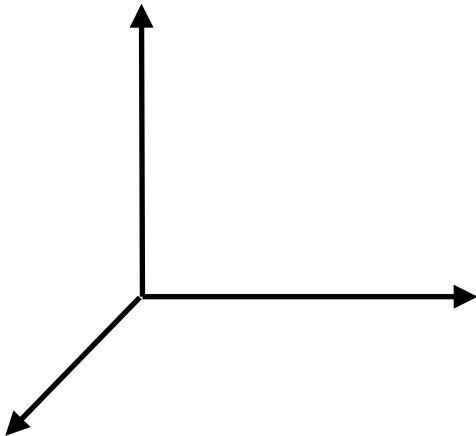
Yksikkökopin särmän pituutta sanotaan *hilavakioksi* a (engl. lattice constant).

Fcc-rakene on ns. *tiivispakkaus rakenne* (engl. close packed), jonka täyttösuhde on suurin mahdollinen, 74 % ($= \pi\sqrt{2} / 6$). Se on tavallinen metalleilla. Myös heksagoninen tiivispakkaus rakenne (engl. hexagonal close packed (hcp)) on tavallinen metalleilla.

1.2.3. Kidetasot ja -suunnat

Kiteen atomien muodostama tietty taso voidaan ilmaista ns. Millerin indekseillä.

Esim. 1–2



Tavallisimmat tasot ovat

$\{100\} =$

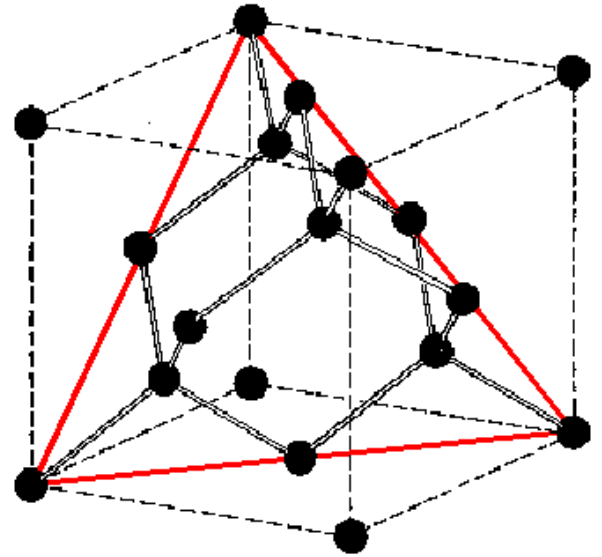
Vektorin $\mathbf{r} = p \mathbf{a} + q \mathbf{b} + s \mathbf{c}$ suunta on $[pqs]$.

$\langle 111 \rangle =$

Kuutiollisessa hilassa $(hkl) \perp [hkl]$.

1.2.4. Timanttihila

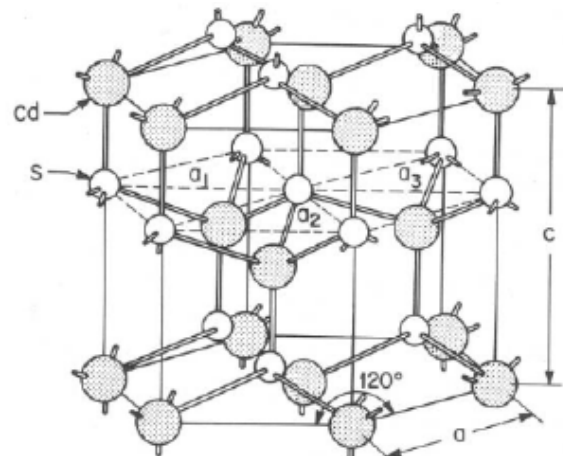
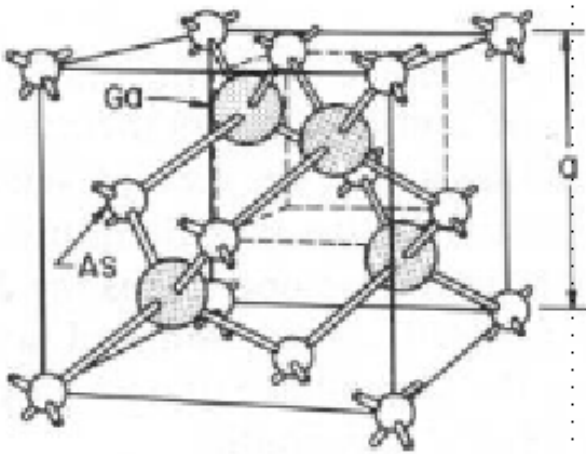
Puolijohdemateriaalien tavallisin kiderakenne on *timanttihila* (engl. diamond lattice) ja sen johdannainen sinkkivälkerakenne (engl. zincblende structure). Timanttihila saadaan asettamalla päällekkäin kaksi fcc-hilaa siten, että toinen on siirretty vektorin $(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) / 4$ verran ensimmäisen suhteen. *Sinkkivälke-* eli *sfaleriit-* *tirakenne* saadaan, kun em. fcc-hilat ovat eri alkuaineita.



Alkuainepuolijohteilla on timanttirakenne ja binäärisillä yhdistepuolijohteilla taas tavallisimmin sinkkivälkerakenne. Joillakin II–VI-yhdistepuolijohteilla on kuitenkin tavallisimmin *wurtsiittirakenne*. Useat yhdisteet voivat esiintyä molempina rakenteina.

III–V- ja II–VI-yhdisteissä voi olla kahdenlaisia anioneita tai kationeita portaattomasti säädettävissä seossuhteissa.

Esim. $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$, missä $0 \leq x \leq 1$ ja $0 \leq y \leq 1$.



1.3. KITEEN KASVATUS

Puolijohdeteknologiassa tarvitaan suuria ja puhtaita erilliskiteitä. Epäpuhtauksien osuus voidaan saada jopa luokkaan $1:10^{10}$.

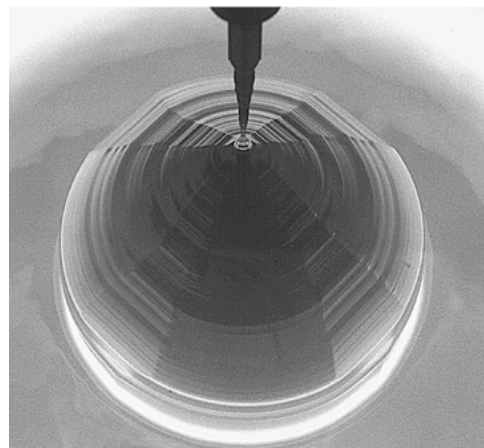
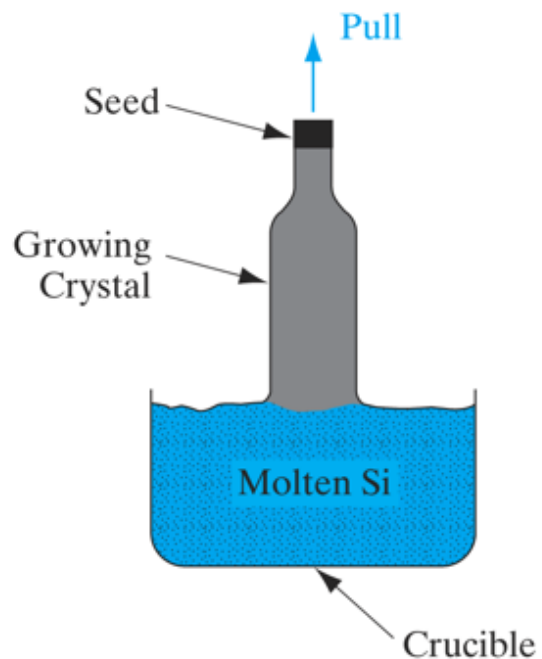
1.3.1. Materiaalit

Tarvittavat alkuaineet saadaan kemiallisesti erottamalla sopivista yhdisteistä. Piikiekkojen valmistamiseen tarvittava Si saadaan piidioksidista, SiO_2 (hiekkä).

1.3.2. Erilliskidetangon kasvatus

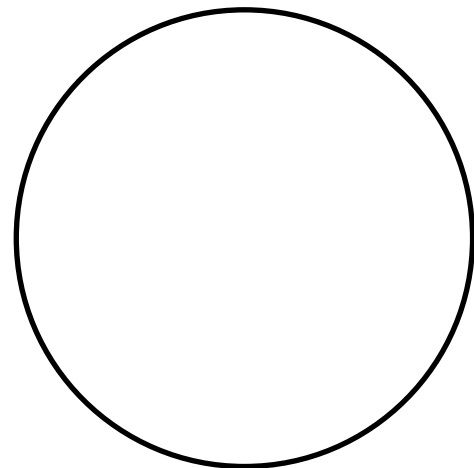
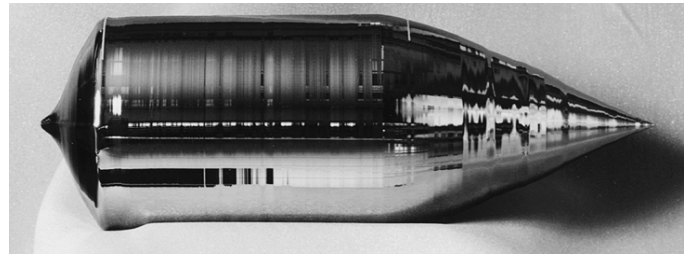
Erilliskiteisten puolijohdekiekkojen valmistamiseksi kasvatetaan sulasta materiaalista ns. *Czochralski-menetelmällä* tankoja (engl. ingot), jotka sitten leikataan kiekkoiksi (engl. wafer).

Yhdistepuolijohdeiden kasvatuksessa tarvitaan menetelmää oikean seossuhteen säilyttämiseksi, esim. "liquid-encapsulated Czochralski method".



1.3.3. Kiekot (engl. wafer)

Kasvatettu tanko prosessoidaan mekaanisesti haluttuihin määrämittoihin ja sahataan alle mm paksuisiksi (esim. 775 μm) kiekkoiksi. Tankojen kidesuunnat määritetään röntgenkristallografian avulla ja merkitään kiekkoihin viistämällä yksi reuna esim. [110]-tasoa pitkin.



Kiekkojen pinta, tavallisesti (100), käsitellään ja kiillotetaan mekaanisesti ja kemiallisesti.

1.3.4. Seostus (engl. doping)

Kiekkojen seostusta voidaan tehdä jo kasvatusvaiheessa. Tällöin halutun seostuksen saamiseksi on tunnettava ns. *[jakautumakerroin](#)*

$$k_d = C_S / C_L, \quad (1-6)$$

missä C_L ja C_S ovat sulan ja kiteytyneen materiaalin epäpuhtauskonsentraatiot.

Jakautumakerroin riippuu materiaaleista ja kasvatusolosuhteista. Esim. fosforille piissä se voi olla tietyissä olosuhteissa 0.35, ks. kirjan esimerkki 1–4.

1.4. EPITAKSIAALINEN KASVATUS

Komponenttien valmistuksen kannalta tärkeimpiä kasvatusmenetelmiä on valmiille kiekolle tapahtuva kasvatus siten, että kiekko toimii "siemenenä" eli mallina kasvavalle kiderakenteelle. Tätä sanotaan *epitaksiaaliseksi kasvatukseksi* (engl. epitaxial growth, epitaxy, suom. epitaksia).

Tällaisia menetelmiä ovat

CVD / VPE

LPE

MBE

1.4.1. Hilasovitus

Kun kasvatettava materiaali ja substraatti ovat eri yhdisteitä, on kyseessä *heteroepitaksia* (engl. heteroepitaxy). Tällöin tulee ottaa huomioon näiden materiaalien *hilasovitus* (engl. lattice matching, lattice fit). Valitsemalla yhdisteiden seossuhteet sopivasti saadaan rakenteiden jännitykset ja hilavirheet minimoiduksi, esim. $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ / InP. Ks. kuva 1–13.

Hyvin ohuita kerroksia (≤ 100 Å) voidaan kasvattaa myös "epäsovitetuina" (engl. lattice-mismatched), jolloin hallituilla jännityksillä voidaan virittää materiaalien ominaisuuksia.

Tällaisia kerroksia sanotaan *pseudomorfisiksi* (engl. pseudomorphic). Kun misfit-kerroksen paksuus ylittää kriittisen paksuuden t_c , on seurauksena kidevirheitä (misfit dislocations), joiden "kautta" hilaparametri muuttuu toiseksi.

"Strained-layer superlattice"-rakenteessa (SLS) on vuoroin puristus- ja vetojännityksessä olevia kerroksia.

