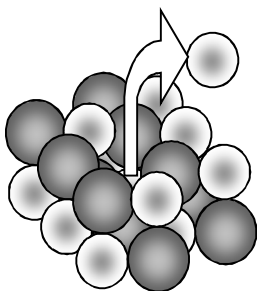


**Е.П. Николаева**

**Н.Н. Кошелева**

# **ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ**

**Учебное пособие**



**Воронеж 2016**

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
технический университет»

Е.П. Николаева

Н.Н. Кошелева

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ  
В КРИСТАЛЛАХ

Утверждено Редакционно-издательским советом  
университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2016

## УДК 536-3

Николаева Е.П. Точечные дефекты в кристаллах: учеб. пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (1,3 Мб) / Е.П. Николаева, Н.Н. Кошелева. - Воронеж: ФГБОУ ВО "Воронежский государственный технический университет", 2016. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) : цв. – Систем. требования : ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024x768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с экрана.

В учебном пособии рассмотрена термодинамика кристаллов с дефектами, образующимися в результате воздействия температуры, нарушения стехиометрии, введения в кристалл примесей. Показано влияние точечных дефектов на свойства кристалла и явления переноса.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению 11.03.04 «Электроника и микроэлектроника» (профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»), дисциплине «Термодинамика твердого состояния». Предназначено для студентов третьего курса.

Табл. 2. Ил. 12. Библиогр.: 6 назв.

Научный редактор д-р физ.-мат. наук, проф. С.И. Рембеза  
Рецензенты: кафедра физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета (зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. Е.Н. Бормонтон);  
канд. техн. наук, доц. Т.В. Свистова

© Николаева Е.П., Кошелева Н.Н.,  
2016

© Оформление. ФГБОУ ВО  
«Воронежский государственный  
технический университет», 2016

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C_p, C_v$  – теплоемкость при постоянных давлении, объеме;

$T$  – время;

$U$  – внутренняя энергия;

$H$  – энтальпия;

$F$  – энергия Гельмгольца;

$S$  – энтальпия;

$\Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G, \Delta S$  – соответственно изменения внутренней энергии. Энтальпии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, энтропии;

$\mu$  – химический потенциал;

$P_i, P_A, P_B, P_M, P_X$  – парциальные давления компонентов;

$k$  – постоянная Больцмана;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$A, M$  – элементарный полупроводник (например, Si, Ge);

$AB, MX$  – бинарный полупроводник (например, GaAs, CdS,  $A^{II}B^{VI}$ );

$A_1, B_1, M_1, X_1$  – межузельные атомы;

$A_1^+, B_1^-, M_1^-, X_1^+$  – ионизированные межузельные атомы (например,  $Ga_1^+, As_1^-$ );

$V_A, V_M$  и  $V_B, V_X$  – вакансии в подрешетках A, M, B, X (например,  $V_{Ga}, V_{As}$ );

$V_A^-, V_B^+$  и  $V_M^-, V_X^+$  – заряженные вакансии в соответствующих подрешетках;

$D, A$  – донорные и акцепторные атомы (например, B в Si или P в Si);

$D^+, A^-$  – донорные и акцепторные ионы (например,  $B^-$  в Si);

$e^-, n$  – электроны и концентрация электронов;

$e^+, p$  – дырки и концентрация дырок;

$N_M, N_X, N_V$  – концентрация дефектов, атомов;

$[M_1]$ ,  $[X_1]$ ,  $[V_1]$  – другое обозначение концентрации дефектов то же часто применяется в литературе по дефектам;  
“+”, “-“ или “•”, “|” – обозначения заряда частиц или квазичастиц, например,  $Al^{+3}$  или  $Al^{•••}$ ,  $V_A^{||}$ ,  $V_B^{••}$ ,  $Ga_{Cd}^{\bullet}$ ;

$\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны;

$\Delta E_{\text{деф}}$  – энергия ионизации дефекта;

$\Delta E_v$  – энергия ионизации вакансии;

$\Delta E_{M1}$  – энергия ионизации междоузельного атома;

$\Delta E_d$  – энергия ионизации донорной примеси;

$\Delta E_A$  – энергия ионизации акцепторной примеси;

$K$  – константа равновесия;

$K_{\text{деф}}$ ,  $K_{\text{ш}}$ ,  $K_{\text{ф}}$  – константа равновесия образования дефектов, дефектов по Шоттки, дефектов по Френкелю;

$D_v$ ,  $D_{M1}$  – коэффициенты самодиффузии при вакансионном и междоузельном механизме образования дефектов;

$D_{VO^{••}}$ ,  $D_{M^{||}}$  – коэффициент самодиффузии ионизированных дефектов, соответственно вакансии кислорода с эффективным зарядом +2, катиона  $M^{||}$  с эффективным зарядом -2.

## ВВЕДЕНИЕ

Реальные твердые тела неидеальны, так как всегда имеются нарушения периодической структуры кристалла.

Любые нарушения периодичности кристаллической решетки принято называть дефектами.

Некоторые физические свойства твердых тел, такие как плотность, упругость, решеточная теплоемкость и диэлектрическая проницаемость, малочувствительны к несовершенству кристаллической решетки и адекватно описываются в рамках модели идеального кристалла. Основные физические свойства твердых тел (электрические, магнитные, оптические, механические, тепловые), как правило, существенно зависят от степени несовершенства кристалла, т. е. являются структурно-чувствительными.

Анализ дефектообразования и влияния дефектов на физические свойства материалов является одной из ключевых проблем физики твердого тела. Особенно актуальна эта проблема для физики полупроводников, поскольку свойства полупроводниковых кристаллов в наибольшей степени по сравнению с другими кристаллами изменяются в зависимости от концентрации и типа дефектов.

# 1. СОБСТВЕННЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

## 1.1. Реальные кристаллы. Классификация дефектов

Классификацию дефектов обычно проводят по размерному признаку, а именно, по числу измерений макроскопической протяженности дефекта. Принято различать:

1) точечные (нульмерные) дефекты, вызванные нарушениями структуры, локализованными в ее отдельных точках, с размерами микроскопического масштаба, не превышающими нескольких периодов решетки по каждому из трех измерений;

2) линейные (одномерные) дефекты, имеющие макроскопическую протяженность только в одном измерении на расстояния, много большие периода решетки, с поперечными размерами микроскопического масштаба (порядка нескольких межатомных расстояний) - краевые и винтовые дислокации;

3) поверхностные (двухмерные) дефекты, имеющие макроскопическую протяженность в двух измерениях - границы зерен, межфазные границы, дефекты упаковки и свободная поверхность кристалла;

4) объемные (трехмерные) дефекты - пустоты и включения другой фазы.

По энергетическому состоянию принято различать равновесные и неравновесные дефекты. Точечные дефекты образуются, в частности, как результат тепловых колебаний решетки и поэтому существуют и в равновесных условиях, находясь в термодинамическом равновесии с кристаллической структурой. При облучении кристаллов фотонами и частицами высоких энергий появляются неравновесные точечные дефекты, называемые радиационными дефектами. Линейные, поверхностные и объемные дефекты также относятся к нерав-

новесным дефектам, так как они обычно возникают в неравновесных условиях, наряду с точечными дефектами, например, при кристаллизации и термической или механической обработке материалов.

Задача данного курса — изучение физических закономерностей, определяющих поведение точечных дефектов в кристаллах, и управление ими для целенаправленного изменения электрофизических свойств полупроводниковых материалов.

## 1.2. Точечные дефекты и физические свойства кристаллов

Точечными дефектами называют несовершенства периодической структуры кристалла, область силового влияния которых простирается по всем направлениям на расстояния в несколько периодов решетки. К точечным дефектам относятся:

- 1) собственные дефекты кристаллической структуры:
  - вакансии в виде незанятых атомами или ионами узлов кристаллической решетки,
  - междоузельные атомы в виде собственных атомов кристалла, находящихся в междоузельных пустотах решетки, антиструктурные дефекты кристаллических соединений (например, бинарных кристаллов  $MX$ ) в виде собственных атомов кристалла, занимающих несвойственные им узлы чужой подрешетки ( $Mx$  — атом  $M$  на месте атома  $X$  или  $Xm$  — атом  $X$  на месте атома  $M$ );
- 2) примесные дефекты кристаллической структуры:
  - примеси замещения в виде чужеродных атомов, заменяющих атомы в узлах решетки или заполняющих ее вакансии,
  - примеси внедрения в виде чужеродных атомов, занимающих междоузлия решетки или заменяющих собственные междоузельные атомы.



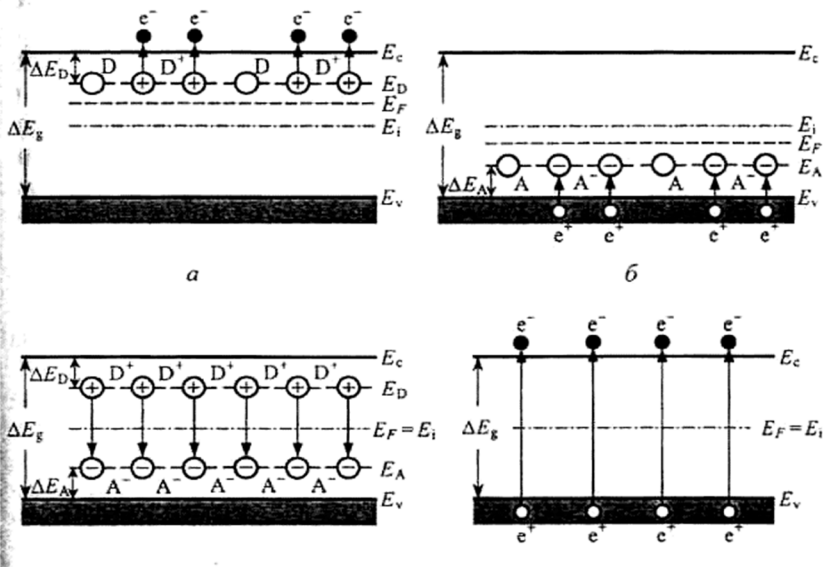
В результате хаотического распределения дефектов с увеличением их концентрации может возникать взаимодействие между ними, что приводит к образованию комплексов, состоящих из нескольких дефектов и называемых ассоциатами. По своим электронным свойствам они, как правило, отличаются от исходных простых дефектов, но по размерному признаку также относятся к разряду точечных.

Устойчивое местоположение дефекта в решетке определяется двумя факторами — энергетическим (как результат стремления системы к минимуму свободной энергии) и геометрическим (как необходимость выполнения определенных соотношений между эффективными размерами дефекта и соответствующего для него места в решетке).

Энергетический фактор зависит от соотношения сил притяжения и отталкивания, обусловленного близостью электронных конфигураций дефекта и атомов решетки. На этом основании примеси замещения в соединении  $MX$  стремятся занять узлы более близких к ним по химической природе атомов решетки: атомы металлов занимают узлы  $M$ , а атомы неметаллов - узлы  $X$ . Геометрический фактор может стать определяющим для атомов внедрения (примесных или собственных) в плотноупакованных решетках (гранцентрированной кубической и гексагональной), где объем междоузельных пустот относительно невелик.

Электрические свойства полупроводников (в частности, электропроводность) определяются в основном поведением мелких примесей, энергия ионизации которых ( $\Delta E_D$  для доноров и  $\Delta E_A$  для акцепторов) много меньше «теплого кванта»  $k_B T$  (равного  $0,026$  эВ) при  $300$  К. Это обеспечивает практически полную тепловую ионизацию мелких примесей.

Зонная диаграмма полупроводников  $n$ -типа,  $p$ -типа, компенсированных и собственных полупроводников приведены на рисунке.



Энергетические зонные диаграммы полупроводников п-типа (а), р-типа (б), компенсированных полупроводников (е) и собственных полупроводников (г)

Мелкая донорная примесь создает в запрещенной зоне локальный уровень с энергией  $E_D$  вблизи дна зоны проводимости  $E_c$  (рисунок, а). Аналогично мелкая акцепторная примесь создает локальный уровень с энергией  $E_A$  вблизи потолка валентной зоны  $E_v$  (рисунок, б). Тепловая ионизация примесных центров изображена на рисунке а и б направленными вверх стрелками, которые соответствуют электронным переходам:

а) для полупроводников п-типа - с уровня донора  $E_D$  в зону проводимости с образованием донорного иона  $D^+$  и электрона проводимости  $e^-$  (рисунок, а).

б) для полупроводников р-типа — из валентной зоны на уровень акцептора  $E_A$  с образованием акцепторного иона  $A^-$  и подвижной дырки  $e^+$  (рисунок, б).

Процессы, связанные с тепловым перебросом электронов на вышележащие уровни (что изображено стрелками, идущими снизу вверх), в равновесном состоянии уравниваются обратными переходами, что отображается стрелками, направленными сверху вниз (которые показаны на рисунке а и б). Такие переходы изображены на рисунке, в для так называемых компенсированных полупроводников, в которых донорные и акцепторные центры присутствуют примерно в одинаковых концентрациях. В этом случае электроны, стремясь к минимуму энергии, самопроизвольно переходят от донорных атомов к акцепторным (на энергетической диаграмме переходы сверху вниз, т.е. с донорного уровня на акцепторный), превращая их в ионы. При полной компенсации отсутствуют подвижные носители заряда, порожденные ионизацией доноров и акцепторов. По характеру изменения концентрации электронов и дырок в зависимости от температуры компенсированные полупроводники близки к собственным (бездефектным) полупроводникам, зонная диаграмма которых приведена на рисунке, г.

Для собственных полупроводников единственным источником подвижных носителей заряда является межзонное возбуждение. Так называется процесс «вырывания» электрона из валентной связи между основными атомами кристалла. Ему соответствуют стрелки, идущие вверх из валентной зоны в зону проводимости на рисунке, г, что характеризует парное возникновение электронов и дырок при межзонном возбуждении. Самопроизвольный процесс, обратный межзонному возбуждению, называют межзонной рекомбинацией. Понятно, что тепловое межзонное возбуждение имеет место во всех без исключения полупроводниках, т.е. на рисунке, а, б и в должны быть дополнительно изображены такие же стрелки, как и на рисунке г.

Глубина залегания энергетического уровня в запрещенной зоне отсчитывается от верхней (для доноров) или

нижней (для акцепторов) ее границы и равняется энергии ионизации примесного центра.

Для таких полупроводников, как германий, кремний и арсенид галлия, при  $T = 300$  К имеем:  $\Delta E_g = 0,67$  эВ (Ge), 1,12 эВ (Si) и 1,43 эВ (GaAs).

Примесная проводимость определяется концентрацией специально введенных примесей с целью получения заданных свойств исходных полупроводниковых материалов или легирования для получения p-n- переходов и других структур. Глубина залегания уровней легирующих примесей фосфора Р и бора В (наиболее часто используется при легировании кремния в качестве донора и акцептора)  $\Delta E_D = 0,044$  эВ, (Р в Si) и  $\Delta E_A = 0,046$  эВ (В в Si). В GaAs энергия ионизации практически для всех мелких доноров еще меньше и равно  $\Delta E_D \approx 0,006$  эВ. Отсюда следует, что при комнатной температуре  $T \approx 300$  К атомы простых доноров и акцепторов полностью ионизированы, притом 1 атом примеси дает 1 носитель заряда.

Влияние собственных равновесных дефектов определяется электронной структурой дефекта. Если в добавлении к необходимому для закрепления в решетке числу валентных электронов дефект имеет один или несколько избыточных электронов, локализованных около этого дефекта и слабо связанных с ним, то в результате тепловых колебаний решетки эти электроны могут быть оторваны от своего центра и обобщественны кристаллом, т.е. такие дефекты являются донорами. Если для закрепления дефекту недостает собственных электронов, то недостающие электроны он забирает из валентных связей между основными атомами кристалла с образованием дырок, т.е. такие дефекты являются акцепторами.

Общие правила, позволяющие в большинстве случаев предсказать электронные свойства собственных дефектов.

Можно сформулировать общие правила, позволяющие в большинстве случаев предсказать электронные свойства

примесных дефектов.

1. Атомы замещения (примесные и собственные в виде антиструктурных дефектов) действуют как доноры, если их валентность больше числа валентных электронов замещаемого атома, и как акцепторы — в противном случае. Например, в полупроводниковых кристаллах Si и Ge (элементы IV группы) атомы элементов V группы (P, As, Sb) и III группы (B, Al, Ga) являются соответственно донорами и акцепторами. В то же время атомы Si и Ge являются амфотерными примесями для полупроводникового соединения GaAs, выполняя функции донора при размещении в подрешетке галлия и акцептора при размещении в подрешетке мышьяка. В кристалле GaAs антиструктурный дефект  $\text{Ga}_{\text{As}}$  является двузарядным акцептором, а дефект  $\text{As}_{\text{Ga}}$  — двузарядным донором.

2. Атомы внедрения (примесные и собственные), занимающие междоузельные положения, действуют как доноры, если их внешняя электронная оболочка заполнена меньше, чем наполовину (что характерно для металлов), и как акцепторы — в противном случае (что характерно для неметаллов). Междоузельных доноров существует сравнительно много (Li в Si, Ge, GaSb, ZnO; Si в PbS и др.), тогда как междоузельных акцепторов довольно мало в природе.

3. Вакансии действуют как доноры, если число неспаренных электронов вблизи вакансии меньше половины числа валентных электронов, имеющих в аналогичном месте совершенного кристалла, и как акцепторы — в противном случае. Например, в кристалле GaAs насыщенная связь между Ga и As создается с помощью восьми валентных электронов. В результате вакансии галлия, окруженная пятью неспаренными электронами атомов мышьяка, для связывания с ними может принимать электроны, заряжаясь отрицательно и выполняя функции акцептора. Наоборот, вакансия мышьяка, окруженная тремя неспаренными электронами атомов галлия, является донором.

Как уже ранее отмечалось, в большинстве случаев зависимость физических свойств реального кристалла от дефектов оказывается настолько сильной, что в конечном итоге эти свойства определяются не столько исходной структурой твердого тела, сколько концентрацией и типом дефектов. В частности, сюда относятся такие структурно-чувствительные свойства, как электропроводность, люминесценция и термоэлектронная эмиссия, кратко описываемые ниже.

Наряду с дефектами, создающими мелкие уровни, в полупроводниках существуют также глубокие уровни, образованные, как правило, многозарядными дефектами. Эти уровни играют роль центров прилипания (или ловушек захвата) и центров рекомбинации (или рекомбинационных ловушек). Первые располагаются относительно близко от границ запрещенной зоны и могут захватывать только носители одного знака с последующим их тепловым высвобождением (электронные и дырочные центры прилипания). Вторые, располагаясь вблизи середины запрещенной зоны, поочередно захватывают носители обоих знаков, обеспечивая их рекомбинацию.

Оптические и люминесцентные свойства полупроводников определяются именно такими дефектами (примесными или собственными), имеющими глубоко залегающие энергетические уровни, поскольку их энергия ионизации или возбуждения близка к кванту  $h\nu$  «рабочего» оптического излучения. Вынужденные электронные переходы с нижележащих уровней (в том числе, из валентной зоны) на вышележащие уровни (включая зону проводимости), сопровождаемые генерацией неравновесных носителей, происходят при поглощении оптического кванта. Обратные переходы (спонтанные или индуцированные) обеспечивают соответствующее оптическое излучение — люминесценцию. Кроме фотолюминесценции при оптическом возбуждении, возможны также катодолюминесценция при возбуждении быстрыми электронами (катод-

ными лучами) и электролюминесценция при возбуждении электрическим полем (например, полем p-n-перехода). Независимо от способа возбуждения, обеспечивающего неравновесную концентрацию электронов в зоне проводимости или наличие электронов на верхних возбужденных уровнях дефекта (часто называемого активатором), структура люминесцентного излучения определяется обратными излучательными переходами.

Типичными представителями кристаллофосфоров с рекомбинационной люминесценцией являются халькогениды цинка и кадмия, например, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe и другие соединения типа  $A^{II}B^{VI}$ , а также соединения типа  $A^{III}B^V$ , такие как GaAs, GaP.

## **2. ТЕПЛОВОЙ БЕСПОРЯДОК В КРИСТАЛЛЕ. ТЕПЛОВЫЕ ДЕФЕКТЫ**

### **2.1. Феноменологическая характеристика тепловых дефектов**

В реальном кристалле возникновение точечных дефектов является следствием всегда неизбежного конфликта кристалла с окружающей средой и обмена с ней энергией или веществом. В случае обмена теплотой, например при нагревании кристалла, в нем появляются тепловые дефекты. В случае обмена веществом – дефекты нестехиометрии или дефекты, обусловленные посторонними примесями.

Впервые гипотезу о возникновении таких дефектов в кристаллической решетке сформулировал Я.И. Френкель (1926 г.). Он предположил, что при подводе теплоты к кристаллу отдельные частицы за счет тепловых флуктуаций могут приобрести энергию, достаточную для того, чтобы покинуть регулярный узел и сместиться в междоузлие.

Таким образом, дефект по Френкелю в сущности состоит из двух дефектов: вакансии в узле решетки и частицы в междоузлии.

Несколько позднее В. Шоттки постулировал другую модель теплового разупорядочивания: элементарная частица покидает узел, оставляя после себя вакансию, и уходит на поверхность кристалла, где достраивает решетку.

Еще одно нарушение периодичности проявляется в том, что частицы занимают не «свои» узлы в решетке. В бинарном кристалле допустим обмен местами частиц разного сорта лишь в том случае, если эти частицы не слишком сильно отличаются по своей химической природе, то есть, если величины электроотрицательности компонентов близки или равны. В частности, такой беспорядок наблюдается в интерметаллических соединениях. Этот вид дефектов получил назва-



ние антиструктурных. В трехкомпонентных соединениях антиструктурные дефекты возникают при обмене местами двух катионов, принадлежащих к различным подрешеткам кристалла.

## 2.2. Зависимость концентрации тепловых дефектов от температуры

Возникновение тепловых дефектов – процесс вероятностный. Если при абсолютном нуле их концентрация равна нулю, то при всякой другой температуре, отличной от нуля, в кристалле должна существовать некоторая среднестатистическая равновесная концентрация тепловых дефектов, определяемая этой температурой.

Если рассматривать кристалл как частично закрытую термодинамическую систему, в которой обмен веществом с окружающей средой исключен, а обмен энергией нет, то при температурах, близких к абсолютному нулю, когда вероятность ухода частиц из регулярных узлов еще очень мала, энергия Гиббса может быть представлена как

$$G = NH_0 + 3NkT \ln \frac{hv}{kT} - TS, \quad (2.1)$$

где  $N$  – общее число частиц в кристалле,  $H_0$  – энергия, приходящаяся на каждую частицу при абсолютном нуле, член  $3NkT \ln(hv/kT)$  представляет собой вклад в энергию Гиббса за счет колебания частиц в узлах решетки.

При повышении температуры тепловые флуктуации приводят к появлению тепловых дефектов: амплитуда колебания у некоторых частиц оказывается слишком большой, и они покидают регулярные узлы.

Рассмотрим тепловой беспорядок по Шоттки. Образование тепловых дефектов – процесс эндотермический. Его вклад в энтальпию системы составляет  $n \cdot \Delta H_{III}$ , где  $n$  – общее

число дефектов в кристалле,  $\Delta H_{III}$  – теплота образования одного дефекта. Тогда получаем

$$G = NH_0 + n\Delta H_{III} + 3NkT \ln \frac{h\nu}{kT} - TS. \quad (2.2)$$

Следует учесть, что образование вакансий в решетке приводит к изменению условий колебания частиц, расположенных в непосредственной близости с ними. Наличие "пустого" пространства по соседству создает условия для увеличения амплитуды и, следовательно, уменьшения частоты колебания частиц, являющихся ближайшими соседями к вакансии. Поскольку у таких частиц полностью оборванной окажется лишь одна связь, можно считать, что из трех степеней свободы колеблющейся частицы существенные изменения претерпит тоже только одна.

$$G = NH_0 + n\Delta H_{III} + (3N - np)kT \ln \frac{h\nu}{kT} + npkT \ln \frac{h\nu_1}{kT} - TS, \quad (2.3)$$

где  $p$  – число частиц – ближайших соседей одной вакансии,  $\nu_1$  – частота их колебаний.

Заметим, что третий и четвертый члены в уравнении (2.3) несут в себе информацию о той мере беспорядка в кристалле, который обусловлен колебаниями частиц в узлах решетки, то есть о колебательной энтропии. Мера же беспорядка, связанная с возникновением вакансий, находит свое отражение в последнем члене уравнения (2.3). Здесь  $S = k \ln(\Omega)$ , где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $\Omega$  – число способов размещения возникших вакансий в узлах решетки или, что тоже самое, число различных микросостояний кристалла с дефектами, равное термодинамической вероятности. В литературе такую энтропию называют конфигурационной. При образовании дефектов по Шоттки общее число узлов решетки возрастает до  $N + n$  (поскольку покидающие «свои» регулярные узлы части-

цы выходят на поверхность и там достраивают решетку), так что

$$\ln(\Omega) = \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}. \quad (2.4)$$

Для больших  $N$  верна формула Стирлинга:  $\ln N! = N \ln N - N$ . Тогда получим

$$\ln(\Omega) = (N+n) \ln(N+n) - N \ln(N) - n \ln(n).$$

Уравнение (2.3) преобразуется к виду:

$$G = NH_0 + n\Delta H_{III} + (3N - np)kT \ln \frac{h\nu}{kT} + npkT \ln \frac{h\nu_1}{kT} - kT[N \ln(N+n) + n \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] \quad (2.5)$$

Равновесная концентрация тепловых дефектов в кристалле, соответствующая данной температуре, может быть найдена из условия минимума энергии Гиббса, когда

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} = 0.$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} = \Delta H_{III} - pkT \ln \frac{h\nu}{kT} + pkT \ln \frac{h\nu_1}{kT} - kT \ln \frac{N+n}{n} = 0. \quad (2.6)$$

Тогда получаем

$$\frac{\Delta H_{III}}{kT} = p \ln \frac{h\nu}{kT} - p \ln \frac{h\nu_1}{kT} + \ln \frac{N+n}{n},$$

$$\ln \frac{n}{N+n} = -\frac{\Delta H_S}{kT} + p \ln \frac{v}{v_1}, \quad (2.7)$$

или

$$\frac{n}{N+n} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^p \exp\left(-\frac{\Delta H_{ш}}{kT}\right). \quad (2.8)$$

Отношение  $n/(N+n)$  – атомная доля вакансий в кристалле. Обозначим ее как  $X = n/(N+n)$ , а  $A = (v/v_1)^p$ . Тогда получим

$$X = A \exp\left(-\frac{\Delta H_{ш}}{kT}\right). \quad (2.9)$$

Как видно из (2.9), концентрация тепловых дефектов в кристалле является экспоненциальной функцией температуры, но при постоянной температуре она постоянна, так что (2.9) можно записать в виде

$$X_{ш} = A \exp\left(-\frac{\Delta H_{ш}}{kT}\right)$$

или

$$\ln X_{ш} = -\frac{\Delta H_{ш}}{kT} + \ln A, \quad (2.10)$$

где  $X_{ш}$  – атомная доля дефекта по Шоттки.

Химическая термодинамика широко оперирует соотношением, известным как уравнение изотермы реакции. Оно имеет вид

$$\Delta G = -kT \ln K, \quad (2.11)$$

где  $K$  – константа равновесия. Уравнение можно переписать  $\ln K = -(\Delta G/kT)$ . Но  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , тогда получим для дефектов по Шоттки константа равновесия равна

$$\ln K_{ш} = -\frac{\Delta H}{kT} + \frac{\Delta S}{k} = X_{ш}. \quad (2.12)$$

Сопоставление уравнений (2.10) и (2.12) показывает, что второй член в правой части уравнения (2.9) имеет смысл энтропии, деленной на константу Больцмана  $\ln A = \Delta S/k$  или  $p \ln(v/v_1) = \Delta S/k$ . Как видно из сравнения, речь идет о колебательной энтропии, которую можно представить как

$$\Delta S_{кол} = kp \ln \frac{v}{v_1} \quad (2.13)$$

Аналогичным образом можно получить уравнения зависимости концентрации тепловых дефектов от температуры для дефектов по Шоттки в бинарном кристалле АВ, при этом вакансии возникают в узлах обоего сорта

$$K_{ш} = \frac{n}{N+n} = A \exp\left(\frac{\Delta H_{ш}}{2kT}\right). \quad (2.14)$$

При беспорядке по Френкелю считаем, что  $n$  – число вакансий равно числу межузельных частиц и если  $\Delta H_{\phi}$  – теплота образования одного дефекта по Френкелю (вакансия плюс межузельная частица). Тогда аналогичным способом можно получить

$$K_{\phi} = X_{\phi} = \frac{n}{N} = A \exp\left(-\frac{\Delta H_{\phi}}{2kT}\right). \quad (2.15)$$

### 2.3. Термодинамическая и экспериментальная оценка концентрации тепловых дефектов

Полученные выше соотношения показывают, что концентрация тепловых дефектов может быть рассчитана для любой температуры, если известны теплота образования дефекта и колебательная энтропия. Наибольшую трудность представ-

ляет определение колебательной энтропии, поэтому при получении оценочных данных этой величиной пренебрегают, полагая, что в уравнениях (2.9), (2.15), (2.17) предэкспоненциальный множитель может быть взят равным единице.

Теплота образования теплового дефекта может быть оценена по закону Гесса. Пусть в бинарном кристалле АВ стехиометрического состава при тепловом воздействии на него возникают тепловые дефекты по Шоттки. Мысленно этот процесс можно разделить на две стадии:

1. разрыв связей частиц в объеме кристалла и удаление их в бесконечность. В этом случае в каждой из подрешеток кристалла – катионной и анионной – остается по одной вакансии.

$$(AB)_N = A_{N-1}B_{N-1} + V_A + V_B + A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}} + \Delta H_1, \quad (2.16)$$

где N – общее число частиц в кристалле;  $V_A$  и  $V_B$  – вакансии, соответственно в катионной и анионной подрешетках;  $\Delta H_1$  – теплота этого процесса;

2. конденсация высвободившихся частиц на поверхности кристалла. Это приводит к достраиванию кристалла и увеличению числа катионных и анионных узлов решетки.

$$A_{N-1}B_{N-1} + A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}} = (AB)_N - \Delta H_2, \quad (2.17)$$

где  $\Delta H_2$  – теплота конденсации обеих частиц на поверхности кристалла. Суммируя уравнения, получаем

$$0 = V_A + V_B + \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

Таким образом, теплота образования пары тепловых дефектов равна алгебраической сумме  $\Delta H_{\text{деф}} = \Delta H_1 - \Delta H_2$ . Можно допустить, что по абсолютной величине теплота  $\Delta H_2$  приблизительно вдвое меньше, чем  $\Delta H_1$ . Действительно, если уравнение (2.17) записать в обратном порядке, получим

$$(AB)_N = A_{N-1}B_{N-1} + A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}} + \Delta H_2. \quad (2.18)$$

Эта реакция характеризует испарение, не сопровождающееся образованием вакансий внутри кристалла, что возможно при удалении частиц только с поверхности. А так как у поверхностных частиц приблизительно половина связей оборвана, то  $\Delta H_2 \approx 0.5\Delta H_1$ . Тогда  $\Delta H_{\text{деф}} = 2\Delta H_2 - \Delta H_2 = \Delta H_2$ . Процесс (2.18) иногда называют атомизацией, а теплоту  $\Delta H_2$  – теплотой атомизации, она приблизительно равна теплоте образования дефекта Шоттки. Эта теплота может быть найдена по закону Гесса, если реакцию атомизации представить в виде следующего термодимического цикла:

$$AB_{\text{ТВ}} = A_{\text{ТВ}} + B_{\text{ТВ}} - \Delta H_{AB}$$

$$A_{\text{ТВ}} = A_{\text{газ}} + \Delta H_{A\text{газ}}$$

$$B_{\text{ТВ}} = \frac{1}{2} B_{2\text{газ}} + \frac{1}{2} \Delta H_{B2\text{газ}}$$

$$\frac{1}{2} B_{2\text{газ}} = B_{\text{газ}} + \frac{1}{2} \Delta H_B$$

---


$$\Delta H_{\text{ат}} = -\Delta H_{AB} + \Delta H_{A\text{газ}} + \frac{1}{2} \Delta H_{B2\text{газ}} + \frac{1}{2} \Delta H_B$$

Здесь  $\Delta H_{AB}$  – теплота образования  $AB_{\text{ТВ}}$  из элементов;  $\Delta H_{A\text{газ}}$  и  $\Delta H_{B2\text{газ}}$  – теплоты возгонки А и В,  $\Delta H_B$  – теплота диссоциации.

Оценим погрешность, которая получится, если такие расчеты теплот образования тепловых дефектов будут использованы для определения концентрации этих дефектов. Для этого оценим вклад колебательной энтропии в эту величину. Пусть в элементарном кристалле при беспорядке по Шоттки  $v/v_1 = 1,5$ . Для многих элементарных кристаллов эта величина близка к истинному значению. Тогда при  $p = 8$  (кубическая

объемно-центрированная решетка) предэкспоненциальный множитель в уравнении (2.9) составит  $(1,5)^8 \approx 25$ . Это и есть искомая погрешность. Для оценочных расчетов она не так уж велика, так как это означает, что если термодинамический расчет показывает такой уровень теплового беспорядка, когда, например, одна вакансия приходится на один миллион частиц, расположенных в регулярных узлах, то в действительности в этом миллионе узлов окажется не одно, а двадцать пять вакантных мест.

Для экспериментального определения концентрации тепловых дефектов выбирают такое свойство кристалла, где связь «свойство – концентрация» является близкой к линейной. Таким свойством является тепловое расширение кристаллов. При тепловом разупорядочении по Шоттки происходит увеличение объема кристалла.

Поскольку у частиц, расположенных на поверхности кристалла, меньше соседей и их связь с кристаллом ослаблена, именно с них должен начаться процесс разупорядочения при тепловом воздействии на кристалл.

Правда тепловое расширение кристалла происходит и тогда, когда вакансий в нем еще нет, но в этом случае выполняется соотношение

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta l}{l}, \quad (2.19)$$

где  $V$  – объем кристалла;  $l$  – длина кристалла.

В свою очередь, для кубической решетки выполняется равенство

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta a}{a}, \quad (2.20)$$



где  $\Delta l = l_T - l$  – изменение длины кристалла;  $\Delta a = a_T - a$  – изменение параметра решетки при тепловом воздействии на кристалл. Когда в кристалле появляются тепловые дефекты, равенство (2.20) не соблюдается. Тогда  $\Delta l/l > \Delta a/a$ , а разность  $A = \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a}$  пропорциональна концентрации вакансий в кристалле. При разупорядочении по Шоттки образовавшаяся вакансия сжимается соседями, вследствие чего усредненный параметр решетки становится меньше того, который был бы в кристалле без вакансий.  $\Delta V_{\text{яч}} = -f a^3$ , где  $f$  – поправочный коэффициент, учитывающий сжатие. То есть, если бы частицы, ушедшие из узлов, покидали кристалл, то его объем должен был бы уменьшаться.

$$\frac{\Delta V_I}{V} = -\frac{nfa^3}{Na^3} = -\frac{n}{N}f, \quad (2.21)$$

где  $N$  – число атомов в кристалле;  $n$  – число вакансий.

В действительности частицы, ушедшие из своих узлов, занимают новые узлы на поверхности кристалла, достраивая его. Тогда получим, что  $\Delta V = na^3 - nfa^3 = na^3(1 - f)$ . Относительное увеличение объема кристалла можно записать в виде

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{na^3(1 - f)}{Na^3} = \frac{n}{N}(1 - f). \quad (2.22)$$

Подставляя в (2.19), получим

$$\frac{n}{N}(1 - f) = 3\frac{\Delta l}{l}. \quad (2.23)$$

Чтобы выразить значение коэффициента  $f$  через отно-

сительное изменение параметра решетки, воспользуемся тем, что для относительного уменьшения объема кристалла, характеризуемого (2.21), справедливы соотношения (2.19) и (2.20), тогда

$$-\frac{n}{N}f = 3\frac{\Delta a}{a}; \quad f = -3\frac{\Delta a}{a} \frac{N}{n}. \quad (2.24)$$

Подставляя (2.24) в (2.23), получим

$$3\frac{\Delta l}{l} = \frac{n}{N} \left( 1 + 3\frac{\Delta a}{a} \frac{N}{n} \right) = \frac{n}{N} + 3\frac{\Delta a}{a},$$

откуда

$$\frac{n}{N} = 3 \left( \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right), \quad (2.25)$$

где  $n/N$  – атомная доля вакансий в кристалле.

Таким образом, концентрация тепловых дефектов по Шоттки в кристалле с кубической решеткой равна утроенной разности между относительным изменением длины кристалла и относительным изменением параметра его решетки. Обе величины ( $a$  и  $l$ ) доступны для измерения с такой точностью, которая позволяет проводить определение концентрации тепловых дефектов, когда их атомная доля достигает значения  $10^{-5}$ .

Изложенный способ позволяет рассчитать все термодинамические параметры процесса теплового разупорядочения. Так как  $N \gg n$ , то

$$N_{ш} = K_{ш} \approx \frac{n}{N} = 3 \left( \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right).$$

Тогда можно определить энергию Гиббса образования тепловых дефектов при температуре  $T$ .

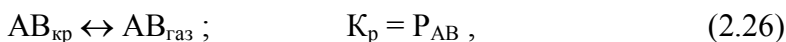
$$\Delta G = -kT \ln K_{III} = -kT \ln \frac{n}{N} = -kT \ln \left[ 3 \left( \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right) \right].$$

Если разность  $3(\Delta l/l - \Delta a/a)$  измерена при двух температурах, это дает возможность вычислить также энтальпию и энтропию образования тепловых дефектов. Если принять, что температурную зависимость  $\Delta G = f(T)$  можно приближенно представить в виде линейной зависимости, то есть  $\Delta G = a + bT$ , то, измерив  $n/N$  при двух температурах, можно вычислить коэффициенты  $a$  и  $b$  из системы уравнений  $\Delta G_{T1} = a + bT_1$ ,  $\Delta G_{T2} = a + bT_2$ . Тогда можно считать, что  $\Delta H = a$ ,  $\Delta S = -b$ .

## 2.4. Дефекты нестехиометрии

Представления о возникновении тепловых дефектов в бинарном кристалле, изложенные выше, основаны на том, что появление дефектов в кристалле есть результат тепловых флуктуаций в решетке, когда отдельные частицы приобретают энергию, достаточную для их ухода из регулярных узлов. На языке термодинамики это означает, что процесс образования дефектов рассматривается как гомогенная внутрикристаллическая реакция, не связанная с наличием других фаз. В действительности же другие фазы присутствуют. При описании состояния реального кристалла его нельзя рассматривать как закрытую однофазную термодинамическую систему, не учитывая присутствия других фаз и вызванного этим неизбежного обмена веществом между рассматриваемым кристаллом и этими фазами, то есть окружающей средой.

Если при рассмотрении процесса дефектообразования и определения равновесной концентрации дефектов использовать закрытую термодинамическую систему (а равновесная термодинамика имеет дело только с закрытыми системами), то такая система должна включать в себя как минимум, еще хотя бы одну фазу. Наиболее простым является случай, когда кристалл находится в равновесии с собственным паром. В этом случае система состоит из двух фаз: твердое тело и газ. Равновесие кристалл - пар может быть описано следующими реакциями:



Равновесие процессов (2.28) и (2.29) определяется законами распределения и можно записать  $X_A = L_A P_A$  ,  $X_B = L_B P_B$ , где  $X_A$  и  $X_B$  – концентрации растворенных в кристалле АВ компонентов А и В;  $L_A$  и  $L_B$  – коэффициенты пропорциональности, представляющие собой коэффициенты распределения А и В между газовой и твердой фазами. В общем случае они не равны друг другу  $L_A \neq L_B$ . Так что, если  $P_A = P_B$ , то  $X_A \neq X_B$ . Поэтому состав твердой фазы окажется не таким, какого требуют законы стехиометрии. Общее количество компонента А не будет равно количеству компонента В.

В рассмотренной схеме процесса мы считали, что из твердой фазы в газовую вещество переходит в виде молекул, которые затем диссоциируют, а образовавшиеся атомы распределяются между газовой и твердой фазами. Для выводов,

которые делает термодинамика, путь процесса не имеет значения. Рассмотрим другой путь. Пусть процесс начинается с распада вещества в твердой фазе.

$$AB_{\text{ТВ}} \leftrightarrow A_{\text{ТВ}} + B_{\text{ТВ}} ; \quad K_{AB} = X_A X_B ,$$

$$A_{\text{ТВ}} \leftrightarrow A_{\text{ГАЗ}} ; \quad K_A = P_A / X_A ,$$

$$B_{\text{ТВ}} \leftrightarrow B_{\text{ГАЗ}} ; \quad K_B = P_B / X_B .$$

Откуда получаем, что  $X_A = P_A / K_A$ ,  $X_B = P_B / K_B$ . Видно, что константы  $1/K_A$  и  $1/K_B$  имеют тот же смысл, что и  $L_A$  и  $L_B$ . В общем случае  $K_A \neq K_B$ , поэтому даже если  $P_A = P_B$   $X_A \neq X_B$ .

Таким образом, нарушение стехиометрии оказывается неизбежным. Следовательно, нестехиометрия представляет собой объективно существующее свойство химического соединения, проявляющееся в виде самопроизвольного нарушения численных соотношений между компонентами химического соединения по сравнению с теми соотношениями, которые реализуются законами стехиометрии.

### 3. КВАЗИХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ ДЕФЕКТОВ

#### 3.1. Квазихимический метод. Основные определения

В реальных условиях количество точечных дефектов (собственных и примесных) в полупроводниках относительно невелико, т.е. их концентрация много меньше числа основных атомов в единице объема. Так, для кремния имеем  $N_{Si} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , в то время как концентрация легирующих примесей обычно на несколько порядков ниже (от  $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$  для предельно очищенных материалов с естественным уровнем остаточных примесей до  $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для сильно легированных полупроводников). На этом основании реальные кристаллы полупроводников можно рассматривать как твердые растворы, близкие по свойствам к предельно разбавленным или идеальным растворам. Следовательно, для анализа поведения дефектов в полупроводниках можно использовать термодинамические соотношения из теории растворов с тем, чтобы процессы, связанные с образованием и исчезновением дефектов, описывать при помощи уравнений, аналогичных по форме с уравнениями для обычных химических реакций. Такой подход к описанию дефектообразования в кристаллах, базирующийся на основных положениях химической термодинамики, называется *квазихимическим методом*.

Квазихимический метод в применении к полупроводникам требует использования специальных обозначений для структурных элементов кристалла и их концентраций:

A, M – элементарный полупроводник (например, Si, Ge);

AB, MX – бинарный полупроводник (например, GaAs, CdS, A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>);

$A_1, B_1, M_1, X_1$  – межузельные атомы;  
 $A_1^+, B_1^-, M_1^-, X_1^+$  - ионизированные межузельные атомы  
 (например,  $Ga_1^+, As_1^-$ );  
 $V_A, V_M$  и  $V_B, V_X$  – вакансии в подрешетках А, М, В, Х  
 (например,  $V_{Ga}, V_{As}$ );  
 $V_A^-, V_B^+$  и  $V_M^-, V_X^+$  - заряженные вакансии в соответ-  
 ствующих подрешетках;  
 Д, А – донорные и акцепторные атомы (например, В в  
 Si или Р в Si);  
 $D^+, A^-$  – донорные и акцепторные ионы (например,  $B^-$  в  
 Si);  
 $e^-, n$  – электроны и концентрация электронов;  
 $e^+, p$  – дырки и концентрация дырок;  
 $N_M, N_X, N_V$  - концентрация дефектов, атомов;  
 $[M_1], [X_1], [V_1]$  – другое обозначение концентрации де-  
 фектов то же часто применяется в литературе по дефектам;  
 “+”, “-“ или “•”, “|” – обозначения заряда частиц или  
 квазичастиц, например,  $Al^{+3}$  или  $Al^{•••}, V_A^{//}, V_B^{••}, Ga_{Cd}^{\bullet}$ .

### 3.2. Принципы квазихимического метода

1. Принцип постоянства отношения количества разно-  
 сортных узлов кристаллической решетки.

Принцип формируется следующим образом: отношение  
 числа кристаллографических узлов разного сорта в решетке  
 соединения всегда постоянно.

Для бинарных кристаллов АВ или МХ это соответствую-  
 ет соотношению

$$\frac{N_A}{N_B} = const \text{ или } \frac{N_M}{N_X} = const ,$$

где  $N_A, N_M$  и  $N_B, N_X$  – число узлов в катионной и анионной  
 подрешетках.

В этом случае кристалл является стехиометрическим. Нестехиометрическим является кристалл, если отношение числа атомов разного сорта не равно отношению числа кристаллографических узлов разного сорта.

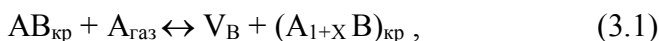
## 2. Принцип действующих масс.

Подобно тому, как равновесие химической реакции  $aA + bB = cC + dD$  может быть описано с помощью закона действующих масс

$$K = \frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b},$$

где  $K$  - константа равновесия.

По аналогии для равновесия реакций дефектов может быть использован принцип действующих масс. При этом вакансии и другие дефекты рассматриваются как полноправные химические индивиды. Например, для реакции



$$K = \frac{X_{VB} a_{A_{1+X}B}}{P_A a_{AB}}, \quad (3.2)$$

где  $X_{VB}$  – равновесная концентрация вакансий, образовавшихся в анионной подрешетке;  $P_A$  – давление компонента А;  $a_{AB}$  и  $a_{A_{1+X}B}$  – активности твердой фазы АВ начального состава и обогащенной компонентом А.

Когда нарушения стехиометрии невелики, эти величины мало отличаются друг от друга. Поэтому равенство (3.2) можно переписать в виде  $K = X_{VB}/P_A$ . То есть, при определении константы равновесия учитываются лишь концентрации тех частиц и квазичастиц, которые выступают как дефекты, и не принимаются во внимание все остальные компоненты, несмотря на то, что они участвуют в реакции. Все дефекты, как межузельные атомы, вакансии, примесные атомы, ионы (до-

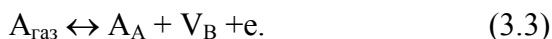


норные, акцепторные, амфотерные) совместно с электронами и дырками рассматривается как компоненты квазихимических реакций, регулярные атомы не пренимаются во внимание.

Реакцию (3.1) можно переписать как  $A_{\text{газ}} \leftrightarrow V_B$ . Однако такая запись не учитывает принципа эквивалентности узлов разного сорта. Чтобы это учесть в выражение вводят член, символизирующий занятые узлы, причем число последних должно быть эквивалентно числу возникших вакансий:  $A_{\text{газ}} \leftrightarrow A_A + V_B$ . При написании выражения для константы равновесия этот член не учитывается.

Принцип 3. Принцип электронейтральности кристалла с дефектами.

В обычных условиях любой кристалл, находящийся в равновесии с окружающей средой, электронейтрален. Предположим, что мы имеем ионный кристалл, окруженный парами компонента А, и что при переходе из паровой фазы в твердую частица А диссоциирует с образованием положительно заряженного иона и электрона  $A^0 \leftrightarrow A^+ + e^-$ . Возникшие ионы  $A^+$  занимают регулярные узлы в решетке. Таким образом, мы должны записать:



Из такой записи можно сделать вывод, будто в кристалле возникает избыток отрицательных зарядов, хотя в действительности кристалл остается электронейтральным. Это заблуждение возникает вследствие того, что регулярные частицы, несущие на себе реальные заряды, не учитываются при написании выражения принципа действующих масс. Чтобы избавиться от такого заблуждения Креггер ввел понятие "эффективный заряд дефекта". Не принимаемым в расчет регулярным частицам, независимо от их реального заряда, так же, как и междуузлиям, приписывается нулевой эффективный заряд, а под эффективным зарядом дефекта подразумевается за-

ряд по отношению к заряду того структурного элемента бездефектного кристалла, на месте которого этот дефект локализован. Например, любой ион, локализованный в междоузлии, будет иметь положительный или отрицательный эффективный заряд, так как в совершенном кристалле реальный заряд междоузлия равен нулю. Замена двухзарядного иона Ва в ВаО на двухзарядный ион стронция не изменит эффективный заряд последнего, он останется равным нулю. Однако, если вместо  $Va^{2+}$  в тот же узел поместить  $Al^{3+}$ , его эффективный заряд окажется равным +1. Введены специальные обозначения:

- + или • положительный эффективный заряд,
- или / отрицательный эффективный заряд,
- 0 – нулевой эффективный заряд.

Трудность, возникшую при написании последнего уравнения, можно преодолеть, если для компенсации заряда, который несет электрон, вакансии приписать противоположный по знаку эффективный заряд:



Является обязательным соблюдение принципа: сумма всех положительных эффективных зарядов должна быть равна сумме отрицательных. Это и есть принцип электронейтральности кристалла с дефектами.

Убедимся в том, что метод квазихимической аналогии пригоден для написания процессов дефектообразования. Рассмотрим тепловой беспорядок по Френкелю. Запишем реакцию образования дефектов:



Если кристалл содержит N атомов и  $N_i$  междоузлий, то при достижении равновесия, когда n частиц покинут свои узлы и перейдут в междоузлия, число частиц, оставшихся в уз-

лах, окажется равным  $N - n$ , а число незанятых междоузлий  $N_i - n$ . Тогда константа равновесия запишется в виде

$$K = \frac{nn}{(N - n)(N_i - n)}. \quad (3.6)$$

Это выражение для константы равновесия, в сущности, не отличается от того, которое было получено методом статистической термодинамики и так как

$$K_F = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_F}{kT}\right), \quad (3.7)$$

так как

$$\frac{nn}{(N - n)(N_i - n)} = \left(\frac{n}{N}\right)^2. \quad (3.8)$$

Таким образом,  $\frac{n}{N} = K_F^{1/2}$  - концентрация дефектов

по Френкелю и при записи константы равновесия  $K_F$  учитываются только дефекты атомы в междоузлие  $A_1$  и вакансии  $V_A$  и не учитываются регулярные частицы  $A_A$  и междоузлие  $V_1$ , таким образом реакцию образования дефектов по Френкелю можно записать  $0 = A_1 + V_A$ .

Учитывая, что  $N \gg n$ ,  $N_i \gg n$  и приравнивая  $N_i = \alpha N$ ,  $\Delta S/k = \ln A$ , получим  $n = N\alpha^{1/2} A^{1/2} \exp(-\Delta H_F/2kT)$ . Это выражение идентично выражению, полученному методом статистической термодинамики.

При квазихимическом описании теплового разупорядочения по Шоттки следует рассматривать равновесие реакции между частицами в регулярных узлах и незанятыми узлами на поверхности кристалла:

$$A_A + V_S \leftrightarrow A_S + V_A, \quad (3.9)$$

$$K_{III} = \frac{n_{A_S} n_{V_A}}{n_{V_S} (N - n_{V_A})} = \frac{n}{N} = \frac{\Delta G}{RT} = \\ = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{RT}\right) = A \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{RT}\right). \quad (3.10)$$

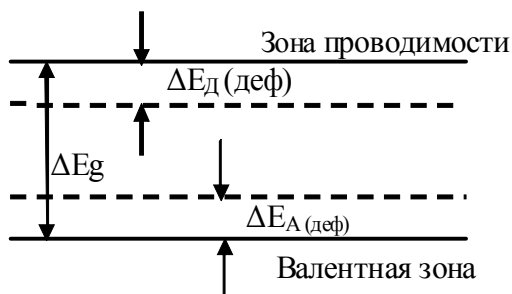
Так как  $n_{A_S} = n_{V_S}$ ,  $n_{V_A} = n$  и  $N \gg n$ , то  $K_S = n/N$ . Это выражение идентично уравнению, полученному методом статистической термодинамики. Как видим, квазихимический метод дает те же результаты, что и метод статистической термодинамики, а реакцию образования дефектов по Шоттки без учета регулярных частиц ( $A_A$ ,  $V_S$ ,  $A_S$ ) можно записать:  $0 = V_A$ .

### 3.3. Отображение реакций дефектов на зонной диаграмме кристалла

Рассмотрим следующий процесс  $A_{\text{газ}} \leftrightarrow A_A + V_B^\bullet + e$ . Под воздействием сил, удерживающих частицы кристалла, атомы компонента А, переходящие из газовой фазы в твердую, меняют степень окисления, отдавая свои валентные электроны кристаллу. Для веществ с сильно выраженной ионной связью такой процесс чаще всего заканчивается локализацией электронов на образовавшихся при этом анионных вакансиях, поскольку они окружены положительным зарядом. Однако связь таких электронов с решеткой будет гораздо менее прочной по сравнению с теми электронами, которые локализованы на анионах. По этой причине их часто называют квазисвободными электронами.

Рассмотрим зонную модель ионного кристалла (рисунок). Об энергии связи электронов, локализованных на анионах, можно судить по ширине запрещенной зоны, так как перевод электрона из валентной зоны в зону проводимости

означает, что эта связь утрачена. Для этой цели нужна энергия  $\Delta E_g$ . Энергетический уровень, характеризующий квазисвободные электроны, располагается в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости.



Зонная диаграмма беспримесного кристалла с отображением энергетических уровней, образованных ионизацией дефектов

Для перевода таких электронов в зону проводимости требуется небольшая энергия  $E_d$ . Этот уровень называется донорным, поскольку он является поставщиком электронов в зону проводимости. Переход электрона с дефекта в зону проводимости может быть осуществлен, например, за счет теплового воздействия на кристалл. В таких случаях процесс  $V_B \leftrightarrow V_B^* + e$  называется термической ионизацией дефекта.

Пусть тот же кристалл находится в парах компонента В. Тогда происходит следующая реакция:  $V_{\text{газ}} \leftrightarrow V_B + V_A^- + e^+$ . Если частицы В достраивают анионную подрешетку, они должны приобрести отрицательный заряд. Поставщиком электронов для этой цели является валентная зона. Покидая ее, электроны оставляют после себя положительные дырки. Чтобы обеспечить условие электронейтральности, приходится образовавшимся катионным вакансиям приписать отрица-

тельный эффективный заряд. Энергетический уровень, на который переводится электрон из валентной зоны, называемый акцепторным уровнем, также расположен в запрещенной зоне, но ближе к потолку валентной зоны.

Свободные электроны и дырки в кристалле могут образоваться также при переходе электронов из валентной зоны в зону проводимости. Квазихимическая реакция, описывающая этот процесс, будет следующей:  $0 \leftrightarrow e + e^+$ . Ноль в левой части равенства символизирует, что при сдвиге равновесия влево кристалл становится бездефектным.

### **3.4. Равновесие собственных (тепловых) дефектов с учетом их ионизации**

Избавиться от посторонних примесей полностью нельзя, но современная техника позволяет довести очистку до такого уровня, когда их концентрация является пренебрежимо малой и не оказывает существенного влияния на общее равновесие дефектов.

Будем считать такие кристаллы свободными от посторонних примесей, тогда концентрация примесей  $X_{пр} = 0$ .

Пусть элементарный кристалл представляет собой металл. В металле узлы решетки заняты ионами, которые погружены в электронный газ. Большинство металлов обычно кристаллизуются в кубической, гексагональной или тетрагональной сингонии, образуя решетку с плотной упаковкой. Поэтому при дефектообразовании смещение иона в междоузлие маловероятно. Если такое смещение все же произошло, существенного влияния на электрофизические свойства это не окажет, даже если допустить, что все междоузельные частицы, присоединив электроны, превратятся в нейтральные атомы. Не окажет заметного влияния на электрофизические свойства и другая, более вероятная форма теплового беспорядка металлического кристалла – вакансионная.

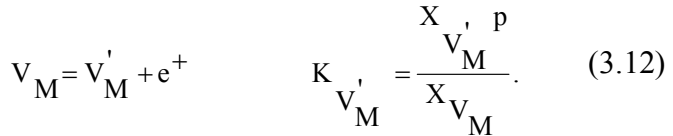
Все происходит совсем по-другому, если кристалл является полупроводником. К этому классу элементарных веществ обычно относят двенадцать элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Все они являются р-элементами. Причем четыре находятся в четвертой группе (углерод, кремний, германий, олово), по три – в пятой (фосфор, мышьяк, сурьма) и в шестой (сера, селен, теллур) и по одному – в третьей (бор) и седьмой (йод). Большинство элементарных полупроводников имеет решетку алмаза, в которой плотность упаковки атомов, по сравнению с металлами, существенно ниже, а вероятность перехода атомов в междоузлия выше. Важной особенностью полупроводников является то, что валентные электроны пространственно локализованы. В идеальном полупроводниковом кристалле, свободном от посторонних примесей, зона проводимости пуста, появление проводимости связано с возникновением собственных дефектов. Наиболее простой формой собственного теплового беспорядка является переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. Вероятность этого процесса тем выше, чем уже запрещенная зона.

Рассмотрим полупроводник теллур ( $E_g = 0,32$  эВ). Из-за малой ширины запрещенной зоны процесс межзонного возбуждения начинает развиваться при низких температурах (ниже комнатной). В таком процессе концентрации электронов и дырок одинаковы. Но поскольку подвижность дырок существенно ниже подвижности электронов, следует ожидать, что теллур должен обладать электронной проводимостью. Действительно, как показывает опыт, при низких температурах чистые кристаллы Те имеют n-тип проводимости. При повышении температуры до 500К знак проводимости Те меняется – он превращается в полупроводник р-типа. Это может быть объяснено, если считать, что вследствие теплового беспорядка в кристалле возникают вакансии, ионизация которых приводит к появлению дырок.

Свойства кристаллов зависят от механизма образования вакансий. Если возникает беспорядок по Шоттки:



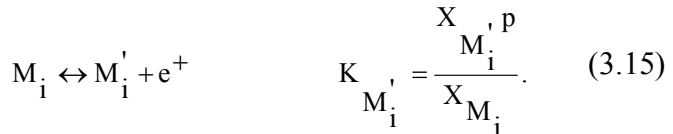
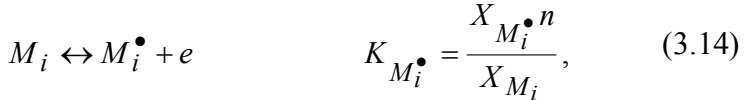
то ионизацию вакансий проще всего представить схемой



Если возникает беспорядок по Френкелю:



то при ионизации возможно появление как электронов, так и дырок:



Для теллура предпочтительнее оказывается беспорядок по Шоттки, и при отсутствии посторонних примесей его полупроводниковые свойства определяются выражением (3.12). Здесь вакансия выступает в роли акцептора электрона, принимая его от одного из соседних атомов.

Рассмотрим германий ( $E_g = 0,67$  эВ) и кремний ( $E_g = 1,12$  эВ). Более широкая запрещенная зона этих полупроводников понижает вероятность процесса межзонного



возбуждения. Поэтому при комнатной температуре удельное сопротивление этих полупроводников является значительным и составляет  $\rho_{\text{Ge}} = 50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ,  $\rho_{\text{Si}} = 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и р-тип проводимости определяется процессом ионизации вакансий акцепторного типа (3.12). Оба полупроводника имеют структуру алмаза. Из-за более низкой, чем у металлов, плотности упаковки атомов и наличия пустот в решетке вероятность процесса (3.13) не является величиной малой. У междоузельных атомов способность к принятию и отдаче электронов приблизительно одинакова. В полупроводниках, свободных от посторонних примесей, такие атомы чаще всего нейтральны. Вакансии у германия при любой температуре отрицательно заряжены. В кремнии при низких температурах вакансии в основном нейтральны. При наличии в кристаллах кремния дополнительного источника генерации дырок, например, акцепторной примеси, вакансии могут приобрести и положительный эффективный заряд. В беспримесном кристалле кремния повышение температуры все же сдвигает равновесие (3.12) вправо, вследствие чего вблизи  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  концентрации нейтральных и заряженных вакансий выравниваются, а при более высокой температуре в кремнии преобладают отрицательно заряженные вакансии.

### **3.5. Определение температурной зависимости концентрации собственных дефектов квазихимическим методом**

#### **1. Дефекты по Шоттки**

В элементарном полупроводнике М атом  $M_M$ , находящийся в своем узле, из приповерхностного слоя переходит на поверхность кристалла в форме атома  $M_s$ , а на его месте возникает вакансия  $V_M$ . Созданная таким образом вакансия диффундирует вглубь кристалла как результат встречного движения атомов по вакансиям. Этот процесс записывается в виде

квазихимического уравнения

$$M_m \leftrightarrow M_s + V_m \text{ или } 0 \leftrightarrow V_m. \quad (3.16)$$

Вторая форма записи в (3.16) получена из первой путем сокращения  $M_m$  и  $M_s$ , являющихся обозначением одного и того же атома. Эта форма носит название реакции растворения вакуума и ей соответствует закон действующих масс в следующем виде:

$$K_{ш}(T) = N_{vm}. \quad (3.17)$$

Выразим константу равновесия через потенциал Гиббса.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta G; \Delta G = -RT \ln K_p \quad (3.18)$$

тогда, 
$$N_{vm} = K_{ш} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ш}}{RT}\right), \quad (3.19)$$

где  $N_{vm}$  – относительная концентрация дефектов.

В полупроводниковом соединении  $MX$  с ионными связями вакансии по механизму Шоттки возникают одновременно в двух подрешетках (катионной и анионной). В противном случае, при выходе на поверхность ионов только одного знака она (поверхность) оказалась бы заряженной. Квазихимическая реакция растворения вакуума для бинарного полупроводника и соответствующий закон действующих масс имеют вид

$$0 \leftrightarrow V_m + V_x, \quad K_{ш} = N_{vm} \cdot N_{vx} \quad (3.20)$$

Уравнение реакции (3.20) отражает парное возникновение вакансий в обеих подрешетках, что сохраняет стехиометрию полупроводникового соединения  $MX$  при  $N_{vm} = N_{vx}$ , тогда  $K_{ш} = N_{vm}^2 = N_{vx}^2$ . И выражая константу равновесия через потенциал Гиббса (Гельмольца) получим

$$\Delta G_{ш} = -RT \ln K_{ш}; \ln K_{ш} = -\frac{\Delta G_{ш}}{RT} \quad (3.21)$$

$$N_{vm} = N_{vx} = K_{ш}^{1/2} = \exp\left(\frac{\Delta S_{ш}}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{ш}}{2RT}\right), \quad (3.22)$$

$$N_{vm} = N_{vx} = N_{ош} \exp\left(-\frac{\Delta H_{ш}}{2RT}\right). \quad (3.23)$$

Выражение для константы равновесия по Шоттки:

$$K_{ш}(T) = K_{шо} \exp\left(-\frac{\Delta H_{ш}}{RT}\right). \quad (3.24)$$

## 2. Дефекты по Френкелю

В элементарном полупроводнике М возникает одновременно вакансия  $V_M$  и междоузельный атом  $M_i$ . Квазихимическая реакция и соответствующий закон действующих масс имеют вид

$$0 \leftrightarrow M_i + V_M, \quad K_{фм}(T) = N_{vm} \cdot N_{M_i} \quad (3.25)$$

Выразим константу равновесия через потенциал Гиббса (Гельмольца):

$$\ln K_{фм}(T) = -\Delta G_{фм}/RT = -(\Delta H_{фм} - T\Delta S_{фм})/RT, \quad (3.26)$$

следовательно

$$N_{vm} = N_{M_i} = K_{фм}^{1/2} = \exp\left(\frac{\Delta S_{фм}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{фм}}{2RT}\right), \quad (3.27)$$

$$N_{vm} = N_{M_i} = N_{оф} \exp\left(-\frac{\Delta H_{фм}}{2RT}\right). \quad (3.28)$$

В полупроводниковых соединениях МХ дефекты по Френкелю возникают в двух подрешетках. Для подрешетки М справедлива та же квазихимическая реакция (3.25), что и для элементарного полупроводника М. В подрешетке Х механизм по Френкелю управляется аналогичными соотношениями:

$$0 \leftrightarrow X_i + V_x, \quad K_{\text{фх}}(T) = N_{x_1} \cdot N_{v_x} \quad (3.29)$$

В силу парного возникновения вакансий и междоузельных атомов из закона действующих масс (3.13) получаем их равные концентрации

$$N_{v_M} = N_{M_1} \quad (3.30)$$

Таким образом, для полупроводникового соединения МХ константа равновесия  $K_{\text{фм}}$ ,  $K_{\text{фх}}$  для подрешетки М и Х соответственно выразим через потенциал Гиббса:

$$K_{\text{фм}} = -\Delta G_{\text{фм}}/RT = -(\Delta H_{\text{фм}} - T\Delta S_{\text{фм}})/RT, \quad (3.31)$$

$$K_{\text{фх}} = -\Delta G_{\text{фх}}/RT = -(\Delta H_{\text{фх}} - T\Delta S_{\text{фх}})/RT, \quad (3.32)$$

тогда

$$N_{v_M} = N_{M_1} = K_{\text{фм}}^{1/2} = K_{\text{офм}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{фм}}}{2RT}\right), \quad (3.33)$$

$$N_{v_x} = N_{x_1} = K_{\text{фх}}^{1/2} = K_{\text{офх}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{фх}}}{2RT}\right), \quad (3.34)$$

где  $\Delta H_{\text{фм}}$ ,  $\Delta H_{\text{фх}}$  – теплота, затрачиваемая на переход атома из узла в междоузелье

Сравнения формул (3.27) и (3.34) дает выражение для константы равновесия по Френкелю:

$$K_{\phi}(T) = K_{\phi 0} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\phi}}{2RT}\right), \quad (3.35)$$

где  $\Delta H_{\phi}$ ,  $\Delta H_{\phi m}$ ,  $\Delta H_{\phi x}$  – энергия, затрачиваемая на переход атома из узла в междоузельное положение, т.е. образования парного дефекта (атом в междоузлье и вакансия).

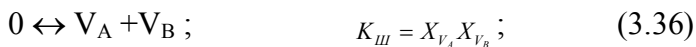
Механизм генерации дефектов по Шоттки (реакции (3.28) и (3.30)) наиболее вероятен, поскольку отсутствует геометрический фактор, который может стать определяющим при возникновении дефектов по Френкелю (реакции (3.25) и (3.29)), особенно в плотноупакованных решетках. В этом случае размер атома должен быть достаточно малым для размещения его в междоузлии решетки.

### 3.6. Зависимость равновесной концентрации дефектов в кристалле от давления паров над кристаллом

Мы рассмотрели тепловые дефекты и дефекты нестехиометрии. В общем случае концентрация различных дефектов в реальном кристалле является функцией температуры и давления  $X_{\text{деф}} = f(T, P)$ . Найдем зависимость равновесной концентрации дефектов от давления собственного пара при фиксированной температуре. Напишем квазихимические уравнения всех возможных реакций разупорядочения на примере бинарного кристалла АВ.

а) тепловое равновесие.

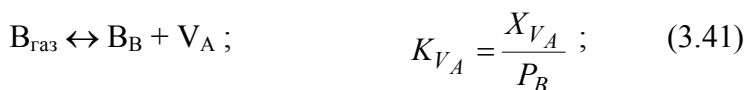
Беспорядок по Шоттки:



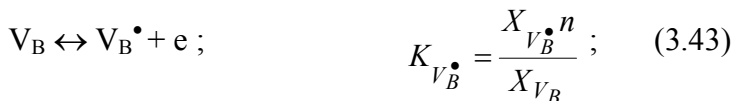
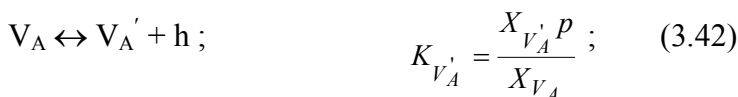
Беспорядок по Френкелю:



б) равновесие распределения: твердое тело – газ.



в) термическая ионизация дефектов.



г) переход электронов из валентной зоны в зону проводимости.



Как видим, в одном и том же кристалле могут возникать дефекты разного сорта. Для заданных температуры и давления равновесная концентрация каждого из них опреде-

ляется соответствующей константой равновесия. Вместе с тем, концентрации разных сортов дефектов взаимосвязаны, и любую из указанных констант можно выразить через другие константы. Например, комбинирование уравнений (3.36), (3.37) и (3.38) – (3.45) позволяет получить выражения для констант равновесия, характеризующих гомогенный процесс разупорядочения для случая, когда этот процесс сопровождается возникновением заряженных дефектов:

$$0 \leftrightarrow V_A' + V_B^\bullet ; \quad K_S' = X_{V_A'} X_{V_B^\bullet} ; \quad (3.46)$$

$$0 \leftrightarrow A_i^\bullet + V_A' \quad K_F' = X_{A_i^\bullet} X_{V_A'} . \quad (3.47)$$

Умножив (3.36), (3.42), (3.43) и разделив на (3.45), получим

$$\frac{K_S K_{V_A'} K_{V_B^\bullet}}{K_i} = X_{V_A'} X_{V_B^\bullet} = K_S' , \quad (3.48)$$

аналогично

$$\frac{K_F K_{V_A'} K_{A_i^\bullet}}{K_i} = X_{A_i^\bullet} X_{V_A'} = K_F' . \quad (3.49)$$

Описанные квазихимические процессы приводят к образованию восьми видов дефектов:  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $A_i$ ,  $V_A'$ ,  $V_B^\bullet$ ,  $A_i^\bullet$ ,  $e$ ,  $h$ , причем пять из них имеют определенный эффективный заряд, а три являются нейтральными. На основании принципа электронейтральности кристалла необходимо, чтобы число отрицательных эффективных зарядов в кристалле было равно числу положительных. При беспорядке по Шоттки:

$$X_{V_A'} + n = X_{V_B^\bullet} + p , \quad (3.50)$$

при беспорядке по Френкелю:

$$X_{V_A}' + n = X_{A_i}^\bullet + p. \quad (3.51)$$

Комбинирование уравнений позволяет получить выражения для концентрации всех видов дефектов в зависимости от давления пара любого из двух компонентов системы. Для нейтральных дефектов при беспорядке по Шоттки эти выражения даются уравнениями (3.40), (3.41), полностью описывающими образование дефектов в кристалле лишь в том случае, если равновесие реакций (3.42), (3.43) сильно сдвинуто влево. Общим случаем является тот, когда в кристалле существуют все виды дефектов как заряженных, так и нейтральных. Он характеризуется константами равновесия  $K_{V_A}', K_{V_B}^\bullet, K_S', K_F'$ . Можно вывести уравнения, описывающие зависимость концентрации дефектов всех сортов, возникающих в кристалле АВ, от давления пара компонентов. Возможны три случая:  $P_A \ll P_B$ ,  $P_A \approx P_B$ ,  $P_A \gg P_B$ . При  $P_A \ll P_B$  условия для возникновения вакансий в анионной подрешетке неблагоприятные. Кристалл будет обогащаться катионными вакансиями. Процессом (3.43) можно пренебречь. В кристалле будут доминировать два вида заряженных дефектов: отрицательно заряженные катионные вакансии и дырки. Условие электронейтральности может быть приближенно записано так:

$$X_{V_A}' = p. \quad (3.52)$$

При  $P_A \gg P_B$  условия благоприятны для возникновения вакансий в анионной подрешетке. Если в кристалле возникает беспорядок по Френкелю, это приведет к возрастанию концентрации междоузельных атомов А. Условие электронейтральности при беспорядке по Шоттки запишется в виде



$X_{V_B^\bullet} = n$ , а при беспорядке по Френкелю  $X_{A_i^\bullet} = n$ . Когда  $P_A \approx P_B$ , условия для возникновения вакансий в обеих подрешетках приблизительно одинаковы и должны выполняться условия (3.51) или (3.52).

Рассмотрим случай, когда  $P_A \ll P_B$ . Из (3.44), используя (3.52), получим  $X_{V_A'} = p = K_{V_A'}^{1/2} X_{V_A}^{1/2}$ . Из

$X_{V_A} = K_{V_A} P_B$ , тогда  $X_{V_A'} = \left( K_{V_A'} K_{V_A} \right)^{1/2} P_B^{1/2}$ . Из (3.39)

$P_B = \frac{K_P}{P_A}$ , тогда  $X_{V_A'} = \left( K_{V_A'} K_{V_A} K_P \right)^{1/2} P_A^{-1/2}$ . Из равенства

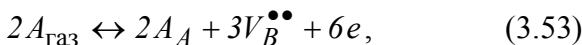
(3.46) получаем  $X_{V_B^\bullet} = \frac{K_{III}'}{X_{V_A'}}$ , следовательно

$X_{V_B^\bullet} = \left( \frac{K_{III}'}{K_{V_A'} K_{V_A} K_P} \right)^{1/2} P_A^{1/2}$ . Таким образом можно получить за-

висимости концентраций дефектов всех видов от давления паров над кристаллом. Найденные зависимости концентраций различных дефектов в кристалле от давления пара в общем случае могут быть записаны в виде  $X = KP^{\pm 1/m}$ .

### 3.7. Физический смысл показателя степени в уравнении зависимости равновесной концентрации дефектов от давления пара

Пусть кристалл  $A_2V_3$  находится в парах компонента А:



$$K_{V_B^{\bullet\bullet}} = \frac{X^3 V_B^{\bullet\bullet} n^6}{P_A^2}. \quad (3.54)$$

С учетом того, что  $2X_{V_B^{\bullet\bullet}} = n$ , получим

$$X_{V_B^{\bullet\bullet}} = K_{V_B^{\bullet\bullet}}^{1/9} 2^{-2/3} P_A^{2/9}. \quad (3.55)$$

В общем случае можно записать  $X_i = K_{\text{деф}} P_i^{1/m}$ . Числитель в показателе степени при  $P_i$  показывает число частиц, внедрившихся из газовой фазы в кристалл, а знаменатель – число частиц и (или) квазичастиц, образовавшихся вследствие взаимодействия внедрившихся частиц с кристаллом.

Константу равновесия реакции дефектообразования можно записать в виде  $K_{\text{деф}} = \exp(-\Delta G_{\text{деф}}/kT)$ . Тогда

$$X_i = P_i^{1/m} \exp(-\Delta G_{\text{деф}}/kT), \quad (3.56)$$

или

$$X_i = P_i^{1/m} \exp(\Delta S_{\text{деф}}/k) \exp(-\Delta H_{\text{деф}}/kT). \quad (3.57)$$

Это уравнение является универсальным. Оно пригодно для описания зависимости от давления и температуры концентрации любых дефектов, обусловленных нарушениями стехиометрии, как заряженных, так и нейтральных.

## 4. БЕСПОРЯДОК В КРИСТАЛЛЕ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ПОСТОРОННИМИ ПРИМЕСЯМИ

### 4.1. Неизбежность загрязнения кристалла посторонними примесями

Если кристаллы с посторонними примесями рассматривать как твердые растворы, то решение вопроса о том, неизбежно ли загрязнение кристалла посторонними примесями, сводится к выявлению тенденции в изменении энергии Гиббса, сопровождающей процесс образования указанных растворов.

В термодинамике растворов изменение энергии Гиббса называется энергией смешения. Если энергия смешения отрицательна, то процесс образования твердого раствора термодинамически выгоден и, следовательно, загрязнение неизбежно.

Для энергии Гиббса одного моля твердого раствора можно записать:

$$G = X_1\mu_1 + X_2\mu_2 + \dots + X_i\mu_i, \quad (4.1)$$

где  $X_1, X_2, X_i$  – молярные доли компонентов раствора;  $\mu_1, \mu_2, \mu_i$  – их химические потенциалы.

Пусть мы имеем дело с кристаллом, состоящим из частиц А, находящимся в контакте с фазой, содержащей компонент В. Если частицы В попадают в кристалл А, то энергия Гиббса твердого раствора равна:

$$G = X_A\mu_A + X_B\mu_B, \quad (4.2)$$

где  $X_A$  и  $X_B$  – молярные доли компонентов А и В;  $\mu_A$  и  $\mu_B$  – их химические потенциалы.

Для каждого химического потенциала верны соотношения:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(X_i), \quad \mu_i^0 = H_i^0 - TS_i^0.$$

В этих выражениях  $\mu_i^0$  – стандартный химический потенциал (химический потенциал  $i$ -го компонента в чистой фазе), а  $H_i^0$  и  $S_i^0$  – стандартные парциальные (приходящиеся на один моль) энтальпия и энтропия. Тогда уравнение (4.2) можно представить в виде

$$\begin{aligned} G &= X_A H_A^0 - X_A T S_A^0 + X_A R T \ln(X_A) + X_B H_B^0 - X_B T S_B^0 + \\ &+ X_B R T \ln(X_B) = X_A H_A^0 + X_B H_B^0 - X_A T S_A^0 - X_B T S_B^0 + \\ &+ R T [X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)] \end{aligned} \quad (4.3)$$

Так как  $X_A + X_B = 1$ , то  $X_A = 1 - X_B$ , и выражение (4.3) примет вид

$$\begin{aligned} G &= (1 - X_B) H_A^0 + X_B H_B^0 - (1 - X_B) T S_A^0 - X_B T S_B^0 + \\ &+ R T [(1 - X_B) \ln(1 - X_B) + X_B \ln(X_B)]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Возьмем частную производную от  $G$  по  $X_B$ , имея в виду, что  $H_i^0$ ,  $S_i^0$ ,  $T$  – величины постоянные.

$$\frac{\partial G}{\partial X_B} = -H_A^0 + H_B^0 + T S_A^0 - T S_B^0 + R T \ln \frac{X_B}{1 - X_B}. \quad (4.5)$$

С учетом того, что  $X_B \ll 1$ , уравнение (4.5) упрощается

$$\frac{\partial G}{\partial X_B} = -H_A^0 + H_B^0 + T S_A^0 - T S_B^0 + R T \ln(X_B). \quad (4.6)$$

При малых концентрациях компонента В в кристалле, то есть при  $X_B \ll 1$ ,  $\ln(X_B) \ll 0$  и производная будет отрица-

тельной. Это значит, что при увеличении  $X_B$  энергия Гиббса твердого раствора уменьшается, то есть энергия смешения является отрицательной, и процесс растворения компонента В в кристалле А должен быть самопроизвольным. Загрязнение кристалла А компонентом В оказывается термодинамически выгодным.

## **4.2. Равновесие дефектов в однокомпонентном кристалле, обогащенном посторонними примесями**

### **4.2.1. Условия, благоприятствующие образованию твердых растворов**

Рассматривая кристалл с дефектами (примесями), мы будем считать, что при достижении равновесия дефекты статистически равномерно распределены в объеме кристалла и не взаимодействуют между собой. Могут существовать два типа твердых растворов: твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения. В кристалле реализуется тот тип раствора, образование которого энергетически более выгодно. Для образования твердых растворов внедрения необходимо, чтобы размеры междоузлий были больше размеров внедряющихся атомов. Для того чтобы образовался твердый раствор замещения необходимо, чтобы:

а) атомные (ионные) радиусы частиц примеси и частиц основного вещества, образующего кристалл, не слишком различались между собой;

б) решетки, в которых кристаллизуются растворитель и растворяющаяся примесь, были одинаковы;

в) химическая природа растворителя и растворенного вещества была близкой.

Чтобы узнать, какие дефекты будут преобладать при введении в кристалл посторонней примеси, необходимо рас-

смотреть общее равновесие дефектов как собственных, так и обусловленных посторонними примесями.

#### 4.2.2. Однокомпонентные кристаллы с одной посторонней примесью

Наличие контакта между беспримесным кристаллом и фазой, несущей в себе примеси, приводит к возникновению градиентов химических потенциалов компонентов системы, что и приводит к переносу компонентов из одной фазы в другую. Перенос идет до тех пор, пока химические потенциалы компонентов в контактирующих фазах не станут равными. Рассмотрим равновесие кристалла с газовой фазой. Допустим, что в кристалле М растворяющаяся примесь П образует твердый раствор замещения. Если бы растворенные атомы не терпели никаких изменений, то общее условие равновесия можно было бы записать как

$$P_{\text{газ}} \leftrightarrow P_{\text{М}}, \quad K_{\text{ПМ}} = \frac{X_{\text{ПМ}}}{P_{\text{П}}},$$

а зависимость концентрации растворенного компонента от давления имела бы вид:  $X_{\text{ПМ}} = K_{\text{ПМ}} P_{\text{П}}$ . Однако такой случай является редким. Чаще всего частицы, взаимодействуя с кристаллом, приобретают определенный эффективный заряд. Пусть атом примеси занимает узел в кристалле и отдает ему электрон, то есть является донором.

$$D_{\text{газ}} \leftrightarrow D_{\text{М}} \quad K_{D_{\text{М}}} = \frac{X_{D_{\text{М}}}}{P_{D}}, \quad (4.7)$$

$$D_M = D_M^{\bullet} + e \qquad K_{D_M^{\bullet}} = \frac{X_{D_M^{\bullet}} n}{X_{D_M}}, \quad (4.8)$$

где D – донорная примесь.

Если же атомы примеси являются акцепторами

$$A_{газ} \leftrightarrow A_M \qquad K_{A_M} = \frac{X_{A_M}}{P_A}, \quad (4.9)$$

$$A_M \leftrightarrow A_M^{\prime} + e^+ \qquad K_{A_M^{\prime}} = \frac{X_{A_M^{\prime}} p}{X_{A_M}}, \quad (4.10)$$

где A – акцепторная примесь.

Как видим, среди продуктов реакций (4.8) и (4.10) есть электроны и дырки, которые также возникают при тепловом беспорядке. Это обстоятельство не может не сказаться на общем равновесии дефектов, устанавливаемом в кристалле, обогащенном посторонней примесью.

Если в кристалле присутствует беспорядок по Шоттки, и он находится в равновесии с фазой, содержащей компонент D, то условие электронейтральности запишется в виде

$$X_{V_M^{\prime}} + n = X_{D_M^{\bullet}} + p.$$

Если при низких температурах происходят процессы межзонного возбуждения  $e^- + e^+ = 0$ , то доминирующими дефектами являются электроны и дырки. Если при высоких температурах доминируют процессы ионизации вакансий  $0 = V_M$ ,  $V_M = V_M^{\prime} + e^+$ , то в кристалле преобладают отрицательно заряженные вакансии и дырки. Тогда для кристалла, свободного от посторонних примесей, условие электронейтральности в

первом случае запишется в виде:  $n = p$ , а во втором:  $X_{V_M} = p$ .

Зафиксируем температуру и посмотрим, как будет формироваться равновесие дефектов в первом случае, когда кристалл начнет обогащаться посторонней примесью D. При низких давлениях  $P_D$  влияние процессов  $D_M = D_M^+ + e$  на общий уровень разупорядочения кристалла незначительно, этот уровень будет определяться процессом  $0 + e + e^+$ , при котором доминирующими дефектами являются электроны и дырки. Так как температура является постоянной, то  $n = p = \text{const}$ ,  $X_{V_M} = \text{const}$ . По мере повышения давления роль процессов (4.7) и (4.8) будет возрастать, и наступит момент, когда они окажутся преобладающими. Условие электронейтральности приобретет вид:  $X_{D_M^\bullet} = n$ , и в соответствии с условием  $D_M = D_M^+ + e$ , получим

$$n = \sqrt{K_{D_M^\bullet} X_{D_M}} = \sqrt{K_{D_M} K_{D_M^\bullet} P_D}, \quad (4.11)$$

то есть концентрация электронов возрастает пропорционально корню квадратному из давления. А поскольку, согласно  $(0 + e + e^+)$ ,  $p = K_i / n$ , концентрация дырок начнет убывать по этому же закону. Так как процессы дефектообразования в кристалле взаимосвязаны, то убыль концентрации дырок, обусловленная возрастанием концентрации электронов, сдвигает равновесие реакции  $V_M = V_M^- + e^+$  вправо и тем самым вызывает возрастание концентрации отрицательно заряженных вакансий. На рис. 4.1 показана зависимость равновесной концентрации дефектов в однокомпонентном кристалле M, обогащенном донорной примесью D, от давления ее пара, когда преобладающими собственными дефектами являются электроны и дырки.



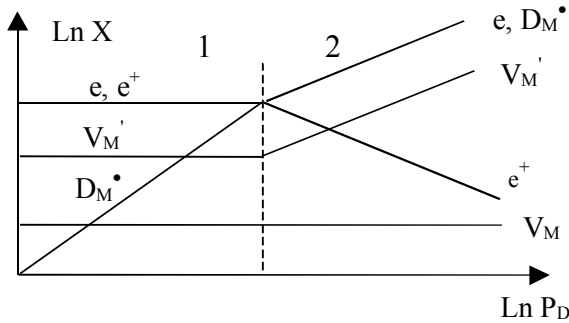


Рис. 4.1. Зависимость равновесной концентрации дефектов от давления донорной примеси  $P_D$  в однокомпонентном кристалле  $M$  когда преобладающими собственными дефектами являются электроны и дырки ( $0 = e + e^+$ )

В области 1 свойства кристалла определяются разупорядоченностью  $0 \leftrightarrow e + h$ , а в области 2 – концентрацией посторонней примеси  $D$  в кристалле.

Повысим температуру так, чтобы в кристалле, свободном от посторонних примесей, преобладающими собственными дефектами оказались вакансии и дырки, а условие электронейтральности определялось соотношением  $X_{V_M} = p$ . Посмотрим, как изменятся равновесные концентрации дефектов в кристалле при введении в него донорной примеси, когда давление  $P_D$  изменяется при постоянной температуре.

В области 1, где влиянием посторонней примеси  $D$  можно пренебречь, кристалл будет проявлять собственную дырочную проводимость из-за более высокой подвижности дырок по сравнению с вакансиями. При переходе в область 2 решающим в формировании свойств кристалла окажется процесс растворения посторонней примеси  $D_{\text{газ}} \leftrightarrow D_M^{\bullet} + e$ , вследствие которого равновесная концентрация электронов в кристалле, как и в предыдущем случае, станет возрастать, а

концентрация дырок уменьшится. Это приведет к тому, что вместо собственной дырочной проводимости кристалл приобретет примесную электронную проводимость. На рис. 4.2 приведена зависимость равновесной концентрации дефектов в однокомпонентном кристалле М, обогащенном примесью D, от давления пара примеси при условии, что преобладающими собственными тепловыми дефектами являются вакансии и дырки.

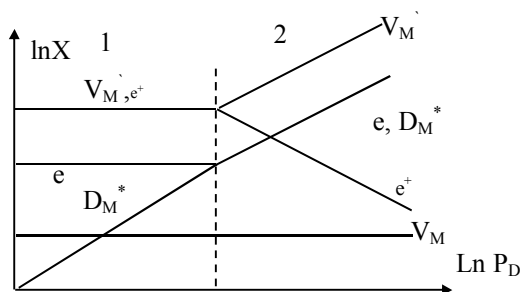


Рис. 4.2. Зависимость равновесных концентрации дефектов в однокомпонентном кристалле М, обогащенном донорной примесью от давления пара примеси при условии, что преобладающими собственными тепловыми дефектами являются электроны и дырки

Заменим донорную примесь на акцепторную. При малых концентрациях такой примеси, когда общее равновесие дефектов будет определяться соотношениями (4.11), (4.7), (4.8), сколько-нибудь существенных изменений в свойствах кристалла не обнаружится. Они появятся, когда преобладающими окажутся дефекты, стимулированные процессами (4.9), (4.10). Уравнение электронейтральности для этого случая имеет вид  $X_{A_M}^{\cdot} = p$ , а зависимость концентраций от давления такова:

$$p = X_{A_M} = \sqrt{K_{A_M} P_A}, \quad n = \frac{K_i}{p} = K_i K_{A_M}^{-1/2} P_A^{-1/2}.$$

На рис. 4.3 приведено равновесие дефектов в однокомпонентном кристалле М, обогащенном акцепторной примесью А, в зависимости от давления пара этой примеси, когда доминирующими дефектами являются: а) электроны и дырки, б) вакансии и дырки.

Рассмотренные закономерности позволяют сделать следующие выводы:

– если в элементарном кристалле уровень собственного беспорядка высок, а концентрация дефектов, обусловленных посторонней примесью, по сравнению с ним, мала, то свойства такого кристалла определяются тепловыми дефектами. Эти свойства зависят от температуры и при постоянной температуре не изменяются. Область 1 – это та область, где никакая посторонняя примесь существенного влияния на равновесие дефектов в элементарном кристалле не оказывает;

– в области 2 при введении примеси только концентрация нейтральных дефектов остается неизменной. Равновесие же ионизованных дефектов всегда существенно меняется. Введение донорной примеси всегда приводит к повышению концентрации отрицательно заряженных вакансий и электронов и понижению концентрации дырок, тогда как акцепторная примесь всегда стимулирует уменьшение концентрации отрицательно заряженных вакансий и электронов и увеличение концентрации дырок.

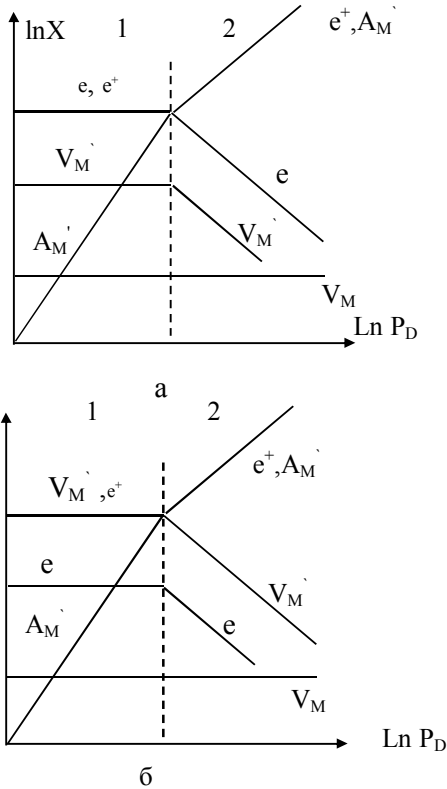


Рис. 4.3. Зависимость равновесной концентрации дефектов в однокомпонентном кристалле М, обогащенном акцепторной примесью от давления пара этой примеси, когда преобладающими дефектами являются: а) электроны и дырки; б) вакансии и дырки

Посмотрим, как отразится введение посторонних примесей на междоузельных атомах. Поскольку в кристаллах, свободных от посторонних примесей, они являются в основном нейтральными, это значит, что равновесие реакции



сильно сдвинуто влево. Введение акцепторной примеси должно сдвигать это равновесие вправо, так как развитие процесса



создает обстановку для аннигиляции электронов  $e + h \leftrightarrow 0$ . Введение донорной примеси сдвигает равновесие реакции (4.17) влево, так как приводит к дополнительному появлению электронов



Акцепторные свойства междоузельных атомов можно выразить реакцией



Таким образом, амфотерность междоузельных атомов в элементарных полупроводниках проявляется в том, что в кристаллах, обогащенных акцепторной примесью, они имеют донорные свойства, в кристаллах, обогащенных донорной примесью, – акцепторные, а в кристаллах, свободных от посторонних примесей, междоузельные атомы являются нейтральными.

### **4.3. Равновесие дефектов в бинарных кристаллах, обогащенных посторонними примесями**

При растворении посторонней примеси в бинарном кристалле нужно иметь в виду, что кристаллическую решетку бинарного кристалла всегда можно разделить на две подрешетки – катионную и анионную. В зависимости от химической природы атомы растворяющейся в кристалле примеси займут уз-

лы в соответствующих подрешетках: катионы – в катионной, а анионы в анионной. Растворяющаяся примесь может быть изовалентной с частицами, из которых построена соответствующая подрешетка, или иметь другую валентность. Образующиеся при этом твердые растворы называют: в первом случае – изовалентными, а во втором – гетеровалентными.

При изовалентном замещении валентность атома замещающей примеси не отличается от валентности атома основного вещества, например:  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ,  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}$  и т.д. Если размеры замещающих атомов не слишком сильно отличаются от размеров замещаемых частиц, растворимость может быть неограниченной. Если размеры атомов отличаются достаточно сильно, или отличаются кристаллическая природа либо химическая природа растворителя и примеси, тогда растворимость имеет ограниченный характер, и область гомогенности оказывается тем уже, чем больше эти нарушения.

Образование твердых растворов с изовалентным замещением вызывает большой практический интерес, в первую очередь, в связи с тем, что оно сопровождается изменением ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны является функцией состава, это позволяет создавать кристаллы с желаемой шириной запрещенной зоны. Например, светодиоды видимого диапазона имеют состав  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ , красные светодиоды –  $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ .

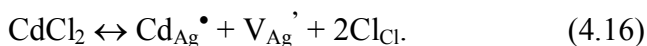
Если выполняются условия, благоприятствующие образованию твердых растворов замещения, то изовалентное замещение как будто не должно приводить к появлению донорных или акцепторных уровней в запрещенной зоне. Однако они могут появиться тогда, когда отличается химическая природа замещающего и замещаемого атомов. О химической природе элемента часто судят по его электроотрицательности ( $X$ ), характеризующей тенденции атомов к присоединению или отдаче электронов. Количественно эта величина может быть представлена как сумма первого ионизационного потен-

циала (I) и электронного сродства (E). Первый ионизационный потенциал – энергия, требуемая для отрыва электрона от нейтрального атома. Электронное сродство – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому. Итак, по определению  $X = I + E$ . Следовательно, чем больше электроотрицательность, тем выше тенденция атома к присоединению «чужого» электрона и тем труднее он отдает «свой» электрон. Когда у двух взаимодействующих атомов электроотрицательности не слишком резко отличаются и дело не доходит до перехода электрона от одного атома к другому, такое взаимодействие приводит лишь к поляризации атомов и образованию молекулы с ионно-ковалентной связью. Если электроотрицательность примесных атомов меньше, чем основных, значит способность к отдаче электронов у них больше. Это равносильно появлению в решетке квазисвободных электронов. Другими словами, примесные атомы в этом случае должны приобрести донорные свойства. Действительно, при замещении в CdS серы теллуром, последний выступает как глубокий донор, так как электроотрицательность теллура составляет 2,1 условных единиц, а электроотрицательность серы 2,6 условных единиц.

При гетеровалентном замещении посторонняя примесь, растворенная в кристалле, проявляет степень окисления (валентность), отличную от степени окисления (валентности) тех частиц, места которых в кристаллической решетке она занимает. В случае изовалентного замещения эффективный заряд растворенных примесных частиц всегда равен нулю, а в случае гетеровалентного замещения эффективный заряд всегда отличен от нуля. Несмотря на это, кристалл всегда остается электронейтральным.

Допустим, что в кристалле хлорида серебра некоторая часть катионов замещена кадмием. Такой раствор, в частности, можно получить спеканием хлорида серебра с дихлоридом кадмия. Вследствие постоянства отношения различных

узлов кристаллической решетки добавление двух новых узлов в анионной подрешетке, занимаемых хлором, требует появления двух узлов в катионной подрешетке, один из которых будет занят кадмием, а другой окажется вакантным. При этом двухвалентный кадмий, заняв узел в подрешетке серебра, приобретет эффективный заряд, равный +1, а вакансия –1, что и обеспечит электронейтральность кристалла.



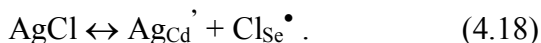
Принцип компенсации зарядов формулируется следующим образом. Если при гетеровалентном замещении частицы примеси приобретают определенный эффективный заряд, то независимо от их природы, в кристалле всегда возникают процессы, приводящие к компенсации этих зарядов, и в равновесном состоянии кристалл всегда является нейтральным.

Введение в кристалл двух посторонних гетеровалентных примесей, несущих разные по знаку эффективные заряды, очень часто используется для создания так называемых компенсированных полупроводников. Если одна из примесей обладает свойствами донора, а другая – акцептора, и концентрации этих примесей близки, кристаллы могут оказаться непроводящими, то есть изоляторами. Такие свойства приобретают кристаллы сульфида кадмия (CdS) при одновременном введении в них трехвалентного галлия и одновалентной меди.



Оба растворившихся металла занимают узлы в катионной подрешетке, галлий выступает в качестве донора, а медь – акцептора. Такой же эффект компенсации может быть получен и тогда, когда посторонние примеси располагаются в разных подрешетках. Примером может служить селенид кадмия (CdSe), активированный хлоридом серебра.

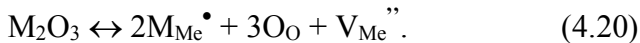




Для определения того, какая из двух посторонних примесей является донором, а какая – акцептором, пользуются следующим правилом. Если в растворах замещения на внешней оболочке посторонней примеси число электронов больше, чем у частиц, места которых в решетке она занимает, то такая примесь всегда является донором и имеет положительный эффективный заряд, в противном случае – акцептором.

Если атомы примеси располагаются в междоузлиях, образуя твердые растворы внедрения, то используют другое правило. Атомы примеси, находящиеся в междоузлиях, являются донорами, если их внешняя оболочка заполнена меньше, чем наполовину, и акцепторами – если больше.

Рассмотрим общее равновесие дефектов, устанавливающееся в бинарном кристалле при введении в него примеси в виде химического соединения, один из компонентов которого является общим с кристаллом, а другой – посторонним, причем последний имеет валентность, отличную от валентности тех частиц, места которых в решетке он занимает. Например, в оксид металла  $\text{MeO}$  может быть введен примесный катион как в виде  $\text{M}_2\text{O}$ , так и в виде  $\text{M}_2\text{O}_3$ .



Если бы катион вводился в элементарном виде, это всегда влекло бы за собой появление вакансий только в анионной подрешетке. Между тем, такие вакансии возникают только тогда, когда вводимый в виде оксида катион имеет валентность, меньшую, чем валентность основного катиона. В противном случае возникают вакансии в катионной подрешетке. Таким образом, в рассматриваемых реакциях лишь исходный

продукт имеет стехиометрический состав, этот состав меняется по мере обогащения кристалла посторонней примесью. Таким образом, в рассматриваемых кристаллах могут быть два источника дефектов в кристаллической решетке: собственный тепловой беспорядок и беспорядок, обусловленный введением посторонней примеси.

Нетрудно убедиться, что когда валентность примесного катиона окажется ниже валентности основного катиона, эффект окажется обратным. Действительно, если в бинарный кристалл  $A^{II}B^{VI}$  вводится одновалентная примесь  $M$ , то по аналогии с (4.19) и (4.20) получим



Введение примеси приводит к возникновению вакансий в анионной подрешетке. Развитие процесса (4.22) должно привести к сдвигу равновесия (4.21) влево и к падению концентрации катионных вакансий.

#### 4.4. Основные квазихимические уравнения и зонные диаграммы в кристалле, обусловленные посторонними примесями

На зонной диаграмме реального кристалла должны быть отображены следующие процессы:

1. Квазихимическая реакция межзонного возбуждения – рекомбинация, при этом концентрации электронов и дырок равны ( $n_i = p_i$ )

$$\begin{aligned} 0 &= e^- + e^+; \\ K_i &= n \cdot p; \end{aligned} \quad (4.23)$$

2. Квазихимические уравнения образования дефектов по Шоттки

$$\begin{aligned} 0 &= V_M, \quad 0 = V_A + A_i; \\ 0 &= V_M + V_x, \quad 0 = V_x + X_i; \end{aligned} \quad (4.24)$$

3. Квазихимическая реакция ионизации примесных (донорных, акцепторных) атомов

$$\begin{aligned} D &= D^+ + e^-, \quad K_{DM} = \frac{N_{DM}^+ \cdot n}{N_{DM}}; \\ A &= A^- + e^+, \quad K_{AM} = \frac{N_{MA}^- \cdot p}{N_{AM}}; \end{aligned} \quad (4.25)$$

4. Квазихимическая реакция ионизации вакансий (дефекты по Шоттки)

$$\begin{aligned} V_M &= V_M^- + e^+, \quad K_{VM}^- = \frac{N_{VM}^- \cdot p}{N_{DM}}; \\ V_x &= V_x^+ + e^-, \quad K_{Vx}^+ = \frac{N_{Vx}^+ \cdot n}{N_{xV}}; \end{aligned}$$

5. Квазихимическая реакция ионизации дефектов по Френкелю

$$\begin{aligned} M_i &= M_i^+ + e^-, \quad K_{Mi} = \frac{N_{M1}^+ \cdot n}{N_{M1}}; \\ X_i &= X_i^- + e^+, \quad K_{Mx1} = \frac{N_{x1}^- \cdot p}{N_{x1}}; \end{aligned}$$

При ионизации межузельных атомов образуются, как правило, глубокие уровни.

6. Квазихимические уравнения равновесия твердое тело – газ

$$A_{\text{газ}} = A_A + V_B, K_{VB} = \frac{N_{VB}}{P_A},$$

$$B_{\text{газ}} = B_B + V_A, K_{VA} = \frac{N_{VA}}{P_B},$$

7. Квазихимические уравнения равновесия твердое тело – примесь в газовой фазе

$$D_{\text{газ}} = D_M, K_{DM} = \frac{N_{DM}}{P_D},$$

$$A_{\text{газ}} = A_M, K_{AM} = \frac{N_{AM}}{P_A},$$

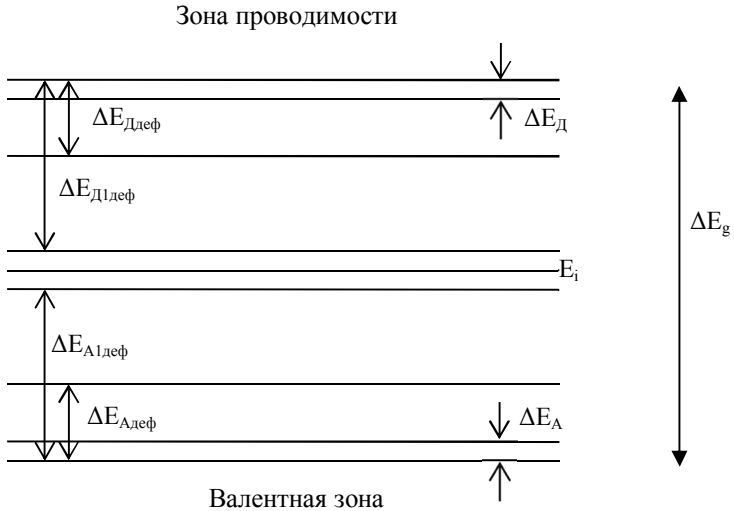


Рис. 4.4. Зонная диаграмма кристалла с дефектами:

$\Delta E_D, \Delta E_A$  – донорные и акцепторные уровни, обусловленные примесями;  $\Delta E_{Dдеф}, \Delta E_{Aдеф}$  – мелкие донорные и акцепторные уровни, обусловленные ионизированными дефектами;  $\Delta E_{D1деф}, \Delta E_{A1деф}$  – глубокие донорные и акцепторные уровни, обусловленные ионизацией межузельных атомов

## 5. АССОЦИАТЫ

### 5.1. Общие представления

До сих пор мы рассматривали закономерности возникновения в кристаллах элементарных точечных дефектов – электронов и дырок, вакансий, сверхстехиометрических или внедренных в кристалл примесных атомов, полагая при этом, что вакансии, междоузельные атомы и другие дефекты распределены в объеме кристалла статистически равномерно и не взаимодействуют друг с другом. Однако такой подход допустим не всегда. В последнее время появляется все больше фактов, что некоторые свойства (например, фотопроводимость, люминесценция) связаны с более сложными образованиями. В литературе такого рода образования часто называют фоточувствительными и люминесцентными центрами.

Ассоциаты (кластеры) – комплексы, состоящие из нескольких взаимосвязанных частиц и (или) квазичастиц.

Рассматривая термодинамику образования элементарных тепловых дефектов, мы установили, что их появление всегда связано с ростом энтальпийной составляющей энергии Гиббса, и так как процесс идет самопроизвольно, то условие  $\Delta G < 0$  обеспечивается за счет увеличения энтропийного члена. Однако если объединение элементарных дефектов в ассоциаты рассматривать как некоторую форму их упорядочения, то в таком случае изменение их энтропии не может обеспечить выполнения указанного условия (энтропия будет уменьшаться).

И если допустить, что процесс возникновения ассоциатов является самопроизвольным, то это означает, что реализация условия  $\Delta G < 0$  обеспечивается за счет убыли энтальпии. Таким образом, если в дефектном кристалле с растущей разупорядоченностью, а значит и возрастающей энтальпией,

складывается обстановка, позволяющая избавиться от некоторой части запасенной кристаллом энергии, образование ассоциатов оказывается термодинамически выгодным.

Природа сил, обуславливающих процессы рассматриваемого взаимодействия, может быть различной. Выделим три вида таких сил: силы обменного химического взаимодействия, именно с ними связана ассоциация однотипных нейтральных дефектов; деформационные силы, возникающие обычно в кристалле при внедрении в него двух сортов посторонних атомов, когда размеры атомов одного сорта больше, а другого – меньше, стремление кристалла уменьшить появляющиеся при этом локальные деформации решетки создают тенденцию к их сближению и объединению; такие дефекты могут быть как нейтральными, так и заряженными; электростатические силы, обуславливающие взаимодействие дефектов с различными по знаку эффективными зарядами.

## 5.2. Ассоциаты с электростатическим взаимодействием

Как отмечалось ранее, появление в кристалле элементарных дефектов с различными по знаку эффективными зарядами приводит к компенсации этих зарядов. Образуется или нет ассоциат, зависит от следующих условий:

- от величины эффективных зарядов, локализованных на взаимодействующих дефектах;
- от расстояния между дефектами;
- от свойств окружающей среды (кристалла).

Энергия двух взаимодействующих дефектов, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, равна

$$E = - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon r},$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  – эффективные заряды взаимодействующих дефек-

тов,  $e$  – заряд электрона,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды. Знак «–» обусловлен тем, что один из двух зарядов всегда отрицателен.

Таким образом, энергия взаимодействия двух дефектов, находящихся на сравнительно большом расстоянии друг от друга –  $r_\infty$ , составляет

$$E_1 = - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon r_\infty},$$

а после образования ассоциата

$$E_2 = - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon r_0}.$$

Изменение энергии может быть записано как

$$\Delta E_{acc} = - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon} \cdot \left( \frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_\infty} \right).$$

### 5.3. Взаимодействие нейтральных дефектов

Для начала рассмотрим взаимодействие однотипных нейтральных дефектов. Такая ситуация характерна для газовой фазы, когда в составе паров брома доминируют молекулы  $\text{Br}_2$ , а в случае серы наряду с молекулами  $\text{S}_2$  существуют молекулы  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_6$  и так далее. Для приведенных примеров могут быть составлены реакции взаимодействия





Равновесия (5.1) и (5.2) настолько существенно сдвинуты вправо, что атомные серу и бром считают практически не существующими. Аналогично почти в любой жидкости можно обнаружить вполне организованные скопления частиц, удерживаемые силами обменного или ионного взаимодействия.

Закономерности, определяющие характер существования частиц газа в пространстве и дефектов в кристалле, едины. Их суть состоит в следующем: хаотическое и в то же самое время равномерное распределение частиц в объеме.

Предположим, что мы имеем дело с нестехиометрической фазой соединения АВ, в котором равновесная концентрация избыточного компонента А при температуре  $T_1$  определяется величиной  $X_{\text{изб}(1)A}$ . В случае беспорядка по Шоттки этой величине соответствует концентрация вакансий в анионной подрешетке  $X_{\text{VB}(1)}$ . Допустим далее, что с изменением температуры до  $T_2$  их равновесная концентрация равна  $X_{\text{VB}(2)}$ . При  $T_2 < T_1$   $X_{\text{VB}(2)} < X_{\text{VB}(1)}$ .

Рассматривая равновесную нестехиометрическую фазу как насыщенный твердый раствор избыточного компонента в основном веществе, мы должны ожидать, что изменение температуры от  $T_1$  до  $T_2$  приведет к пересыщению раствора на величину  $\Delta X_{\text{VB}} = X_{\text{VB}(1)} - X_{\text{VB}(2)}$ .

Можно ожидать, что избыток вакансий  $\Delta X_{\text{VB}}$  стечет на поверхность кристалла (или другие протяженные дефекты). Это означает, что поверхность обогатится компонентом А. Опыт показывает, что такое обогащение имеет место. В конечном итоге этот процесс приводит к частичному распаду твердого раствора и к возникновению второй фазы.

Вместе с тем, экспериментально найдено, что кристаллические твердые растворы могут сохранять стабильность, несмотря на кажущееся пересыщение. Если равновесие до-



стигнуто, то это можно объяснить, допустив, что в кристалле образуются ассоциаты. Далее мы покажем, что их взаимодействие приводит к увеличению растворимости избыточных компонентов, вследствие чего пересыщение как бы исчезает, оно становится кажущимся.

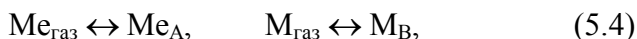
Наиболее простым примером взаимодействия разнотипных нейтральных дефектов является взаимодействие двух нейтральных вакансий. Для бинарного соединения АВ такая ассоциация может быть записана в виде квазихимической реакции:



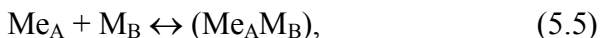
Такой процесс является термодинамически выгодным, что вытекает из следующих рассуждений. Образование любой вакансии в кристалле связано с его локальной деформацией. Из теории упругости следует, что если два центра деформации объединяются, то общая энергия деформации понижается. Поэтому процесс (5.3) должен быть экзотермическим.

Более важным в практическом отношении является взаимодействие с участием нейтральных посторонних примесей. Дефекты такого типа возникают, когда образуются изовалентные растворы замещения. Рассмотрим случай, когда в кристалл вводятся две изовалентные посторонние примеси, одна из которых является катионной, а другая – анионной. Хотя образованию таких растворов благоприятствует близость размеров растворяющихся частиц с размерами частиц основного вещества, однако, на практике часто необходимо введение частиц с иными размерами, что неизбежно связано с локальными искажениями кристаллической решетки. В таких случаях введение примесей в кристалл затруднено, и их предельная растворимость оказывается невысокой. Однако при необходимости ее увеличение может быть достигнуто следующим образом: если радиус примесного катиона больше, а примес-

ного аниона меньше соответствующих радиусов основных частиц кристалла, тогда возникающие деформационные силы способствуют ассоциации примесных дефектов, что неизбежно приводит к некоторой компенсации объемов, ослаблению искажений. Энергия, затраченная на деформацию решетки при введении примесей, освобождается, вследствие чего процесс ассоциации оказывается энергетически выгодным. Таким образом, если реакции растворения посторонних примесей  $Me$  и  $M$  в кристалле АВ условно представить как



а реакцию образования ассоциата как



то ясно, что развитие процесса (5.5) должно способствовать также развитию реакций (5.4), сдвигая их равновесие вправо. Именно это делает возможным увеличение пределов растворимости посторонних примесей.

#### **5.4. Физико-химические основы управления процессами ассоциации**

Управлять процессом ассоциации – значит поддерживать степень превращения элементарных дефектов в ассоциаты на заданном (желаемом) уровне за счет изменения тех параметров, от которых она зависит.

Ограничимся рассмотрением явлений взаимодействия лишь в одной фазе – твердой. В этих условиях из трех термодинамических параметров (давления, температуры, концентрации) практическое значение приобретают лишь два – температура и концентрация. Таким образом, задача сводится к

тому, чтобы найти связь степени превращения элементарных дефектов в ассоциаты с этими двумя параметрами.

Если рассматривать ассоциаты как обычные точечные дефекты, то следует ожидать, что с изменением температуры их концентрация должна изменяться.

Процесс образования ассоциатов анионных вакансий можно представить уравнением:



$$K_{(V_B)_n} = \frac{X_{(V_B)_n}}{X_{V_B}^n} \quad (5.7)$$

Если в кристалле с нарушенной стехиометрией в сторону избытка катиона ассоциаты отсутствуют, то при беспорядке по Шоттки

$$X_{A \text{ изб.}} = X_{V_B} \quad (5.8)$$

При наличии же ассоциатов уравнение баланса между концентрацией избытка аниона и концентрацией анионных дефектов принимает вид

$$X_{A \text{ изб.}} = X_{V_B} + 2X_{(V_B)_2} + 3X_{(V_B)_3} + \dots + nX_{(V_B)_n} \quad (5.9)$$

Когда температура высока и вероятность образования ассоциатов мала, всеми членами, кроме первого в правой части уравнения (5.9) можно пренебречь. Тогда из (5.7) и (5.8) концентрация ассоциатов определяется выражением

$$X_{(V_B)_n} = K_{(V_B)_n} \cdot X_{A \text{ изб.}}^n$$

Константу равновесия можно записать в виде:

$$K_{(V_B)_n} = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{(V_B)_n}}{kT}\right),$$

где

$$K^0 = \exp\left(\frac{\Delta S_{(V_B)_n}}{k}\right).$$

Образование ассоциатов идет с убылью энтальпии, т.е.  $\Delta H_{(V_B)_n} < 0$ .

Степень превращения или, что то же самое, степень ассоциации может быть выражена через константу равновесия и исходную концентрацию элементарных дефектов. Пусть в кристалл введены два сорта примесных дефектов А и В с одинаковой исходной концентрацией  $C_A = C_B = C$ , а их взаимодействие приводит к образованию ассоциата АВ, и в равновесных условиях оказывается ассоциированной доля  $\alpha$  дефектов, так что равновесная концентрация ассоциатов  $C_{AB} = \alpha C$ . Тогда константа равновесия процесса ассоциации может быть записана как

$$K_{acc} = \frac{C_{AB(равн.)}}{C_{A(равн.)} \cdot C_{B(равн.)}} = \frac{\alpha C}{(1-\alpha)C \cdot (1-\alpha)C} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2 C}$$

или

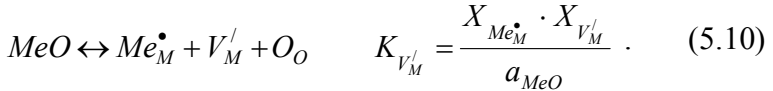
$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = K_{acc} \cdot C,$$

где  $C$  – исходная концентрация каждой из введенных примесей, а  $\alpha = C_{acc}/C_{исх}$ . Константа ассоциации является функцией температуры

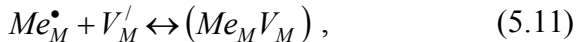
$$K_{acc} = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{acc}}{kT}\right).$$

Если  $K^0$  и  $\Delta H_{acc}$  известны, а концентрация примеси фиксирована, то управление степенью ассоциации элементарных дефектов сводится к регулированию температуры.

Посмотрим, каким образом может быть изменена степень ассоциации  $\alpha$  за счет изменения концентрации исходной примеси. Пусть в кристалле  $M_2O$  введена примесь двухвалентного металла в виде  $MeO$ . Тогда процесс дефектообразования может быть описан следующим квазихимическим уравнением



Взаимодействие разноименных дефектов приводит к их ассоциации



$$K_{acc} = \frac{X_{(Me_M V_M)}}{X_{Me_M^\bullet} \cdot X_{V_M'}}. \quad (5.12)$$

Если температура фиксирована, то равновесие (5.11) может быть сдвинуто вправо за счет изменения концентрации  $a_{MeO}$ .

Сдвиг равновесия справа налево означает распад ассоциатов, их разрушение может быть охарактеризовано константой распада, представляющей собой величину, обратную  $K_{acc}$ :

$$K_p = \frac{1}{K_{acc}} = \frac{X_{Me_M \bullet} \cdot X_{V_M'} }{X_{(Me_M V_M)}}. \quad (5.13)$$

Пусть  $X_{Me(S)}$  – суммарная концентрация введенной примеси.

$$X_{Me(S)} = X_{Me_M \bullet} + X_{(Me_M V_M)}, \quad (5.14)$$

$$X_{Me_M \bullet} = X_{V_M'}, \quad (5.15)$$

$$X_{Me_M \bullet} \cdot X_{V_M'} = K_p X_{(Me_M V_M)}. \quad (5.16)$$

Подставив в выражение (5.16)  $X_{(Me_M V_M)}$  из (5.14), а  $X_{Me_M \bullet}$  из (5.15), получим  $X_{V_M'} \cdot X_{V_M'} = K_p (X_{Me(S)} - X_{V_M'})$ , откуда

$$X_{V_M'}^2 - K_p X_{Me(S)} + K_p X_{V_M'} = 0; \quad (5.17)$$

$$X_{V_M'} = \frac{K_p}{2} \left( -1 \pm \sqrt{1 + 4 \frac{X_{Me(S)}}{K_p}} \right). \quad (5.18)$$

Пусть  $X_{Me(S)}$  – суммарная концентрация введенной примеси, мала. Тогда равновесия (5.10) и (5.11) сдвинуты влево и условия для образования ассоциатов неблагоприятны. Так как константа распада для данной температуры величина постоянная, то сдвиг равновесия (5.11) справа налево означает, что  $X_{Me(S)} \ll K_p$ .

$$X_{V'_M} = \frac{K_p}{2} \left( -1 + \left( 1 + 2 \frac{X_{Me(S)}}{K_p} \right) \right) = X_{Me(S)} \quad (5.19)$$

Следовательно, в этом случае примесь в основном расходуется на образование вакансий  $V'_M$  и сама находится в кристалле в виде дефектов  $Me_M^\bullet$ .

Пусть  $X_{Me(S)} \gg K_p$ .

$$X_{V'_M} = \frac{1}{2} \left( -K_p + \sqrt{K_p^2 + 4X_{Me(S)} \cdot K_p} \right) \approx \sqrt{K_p X_{Me(S)}} \quad (5.20)$$

Так как величина  $K_p$  мала, для выполнения (5.20) должно выполняться неравенство  $X_{Me(S)} \gg X_{V'_M}$  или, что тоже  $X_{Me(S)} \gg X_{Me_M^\bullet}$ . В этих условиях большая часть введенной в кристалл посторонней примеси находится в виде нейтральных ассоциатов.

Таким образом, поддержание в кристалле желательной концентрации ассоциатов при фиксированной температуре можно обеспечить, задавая концентрацию посторонней примеси. Однако увеличение концентрации примеси не может быть беспредельным и ограничивается ее равновесной растворимостью в кристалле  $X_{пред}$ . При гетеровалентном замещении она, как правило, невелика. Если температура постоянна, то постоянна и предельная растворимость. В этих условиях число дефектов, не связанных в ассоциаты, должно представлять собой постоянную величину.

## 6. ВНУТРЕННЕЕ РАВНОВЕСИЕ СОБСТВЕННЫХ И ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ

### 6.1. Реальные кристаллы

Модель совершенного кристалла является физической идеализацией. Эта модель даже в пренебрежении примесями нереализуема при конечных температурах решетки. Наряду с тем, что все атомы совершают тепловые колебательные движения (что само по себе рассматривается как один из видов дефектности, приводящей к генерации квазичастиц, называемых фононами), некоторые из них нарушают идеальный порядок в заселении узлов кристаллической решетки. Именно такие дефекты в виде вакансий, междоузельных атомов и атомов в антиструктурных положениях называются собственными дефектами.

Равновесная концентрация собственных дефектов обусловлена тем обстоятельством, что ее возрастание до определенного уровня приводит к уменьшению свободной энергии Гельмгольца  $F$  в условиях постоянства объема кристалла. Если создание одного дефекта (например, вакансии) требует затраты энергии  $\Delta E_V$ , то при их концентрации  $N_V = [V]$  увеличение внутренней энергии единицы объема кристалла равняется  $\Delta U = N_V \Delta E_V$ . Наряду с этим возрастает энтропия кристалла на величину  $\Delta S = \Delta S_{\text{кон}} + N_V \Delta S_{\text{кол}}$ , состоящую из двух вкладов. Первый вклад  $\Delta S_{\text{кон}}$  называемый конфигурационной энтропией, представляет собой не что иное, как энтропию смешения, возникающую в результате статистического распределения дефектов (вакансий) по всем доступным узлам решетки. Второй вклад, называемый колебательной энтропией, вызван понижением частоты колебаний атомов, окружающих одиночную вакансию, по сравнению с аналогичной частотой до образования вакансии, поэтому всегда  $\Delta S_{\text{кол}} > 0$ . Как



было показано ранее концентрация дефектов по Шоттки определяется уравнением

$$N_V \equiv [V] = N \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_V}{k_B T}\right). \quad (6.1)$$

Концентрация дефектов по Френкелю определяется уравнением

$$N_V = N_I = (NN')^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_I}{2k_B T}\right), \quad (6.2)$$

где  $\Delta E_I$  - энергия, необходимая для перевода атома из узла в междоузлие,  $N'$  - число междоузлий в единице объема кристалла до образования дефектов по Френкелю.

Следовательно, при любой конечной температуре устойчивому состоянию соответствует дефектный кристалл, содержащий вакансии и междоузельные атомы, концентрация которых, экспоненциально возрастает с увеличением температуры. Это служит подтверждением ранее высказанного утверждения о практической нереализуемости модели идеального кристалла. Целью данного раздела является изучение равновесия собственных и примесных дефектов.

## **6.2. Взаимное влияние заряженных собственных и примесных дефектов**

Представляет интерес выяснение вопроса о взаимном влиянии собственных и примесных дефектов кристалла в процессе их образования в бинарном кристалле.

Рассмотрим бинарный полупроводник  $\text{MX}$ , из собственных дефектов которого будем учитывать только вакансии в подрешетках  $\text{M}$  и  $\text{X}$ , возникающие по механизму Шотт-

ки в соответствии с квазихимической реакцией. В реальной ситуации существенными могут оказаться также дефекты по Френкелю, антиструктурные дефекты, бивакансии и комплексы с участием собственных и примесных атомов. Это естественно усложняет задачу, но принципиально не изменяет порядок ее рассмотрения.

Запишем необходимые квазихимические реакции и соотношения. Сюда относятся:

- реакция генерации вакансий по Шоттки
 
$$0 = V_M + V_X, K_{\text{Ш}} = N_{\text{XM}} \cdot N_{\text{VX}}; \quad (6.3)$$

- реакция ионизации вакансий в подрешетке М
 
$$V_M \leftrightarrow V_M^- + e^+, K_{V_M}(T) = N_{V_M^-} \cdot p / N_{V_M}; \quad (6.4)$$

- реакция ионизации вакансий в подрешетке Х
 
$$V_X \leftrightarrow V_X^+ + e^-, K_{V_X}(T) = N_{V_X^+} \cdot n / N_{V_X}; \quad (6.5)$$

- реакция ионизации донорных атомов D
 
$$D \leftrightarrow D^+ + e^-, K_D(T) = N_{D^+} \cdot n / N_D; \quad (6.6)$$

- реакция ионизации акцепторных атомов А
 
$$A \leftrightarrow A^- + e^+, K_A(T) = N_{A^-} \cdot p / N_A; \quad (6.7)$$

- реакция межзонного возбуждения
 
$$0 = e^- + e^+; \quad (6.8)$$

- условие электронейтральности
 
$$n + N_{A^-} + N_{V_M^-} = p + N_{D^+} + N_{V_X^+}; \quad (6.9)$$

- условие сохранения общего числа донорных атомов, введенных в кристалл
 
$$N_D^0 + N_{D^+} = N_D; \quad (6.10)$$

- условие сохранения общего числа акцепторных атомов, введенных в кристалл
 
$$N_A^0 + N_{A^-} = N_A; \quad (6.11)$$

- условие сохранения стехиометрии полупроводникового кристалла
 
$$N_{V_M} + N_{V_M^-} = N_{V_X} + N_{V_X^+}. \quad (6.12)$$

Система из уравнений (6.3)-(6.12) принципиально разрешима относительно искомым концентраций  $n$ ,  $p$ ,  $[N_{V_M}]$ ,  $[N_{V_M^-}]$ ,  $[N_{V_X}]$ ,  $[N_{V_X^+}]$ ,  $[N_D]$ ,  $[N_{D^+}]$ ,  $[N_A]$ ,  $[N_{A^-}]$ , характеризую-

щих равновесное состояние полупроводника при разных температурах. Для этого нужно знать степень легирования полупроводника (путем задания  $N_D = \text{const}$  и  $N_A = \text{const}$ ) и температурную зависимость всех констант равновесия, входящих в законы действия масс. Термодинамические величины, необходимые для расчета констант равновесия реакций образования дефектов, на практике рассчитываются в рамках вполне определенных приближений с использованием экспериментальных данных по межфазовым равновесиям.

Для качественного анализа запишем общую концентрацию вакансий с помощью уравнений (6.3) и (6.4):

$$N_{VM} = N_{VM}^o + N_{VM}^- = \left[ N_{VM}^o \left( 1 + \frac{K_{VM}}{p} \right) \right], \quad (6.13)$$

$$N_{VX} = N_{XX}^o + N_{VX}^+ = \left[ N_{VX}^o \left( 1 + \frac{K_{VX}}{n} \right) \right]. \quad (6.14)$$

Если в кристалл MX вводится донорная примесь D, то концентрация электронов  $n$  возрастает, а дырок  $p = n_i^2/n$  снижается. Тогда на основании выражений (6.13) и (6.14) при  $T = \text{const}$  концентрация вакансий в подрешетке M должна увеличиться, а в подрешетке X уменьшиться. Противоположное заключение можно сделать в отношении акцепторной примеси, вводимой в кристалл с вакансиями.

Полученный результат позволяет сформулировать общее правило взаимного влияния заряженных собственных и примесных дефектов в кристаллах: растворимость дефекта (как примесного, так и собственного) в ионной форме возрастает, если присутствуют ионизованные дефекты противоположного знака, если же ионизованные дефекты имеют заряды одного знака, то они взаимно снижают растворимость друг друга.

### 6.3. Растворимость примесей в полупроводниках с учетом ионизации примесных атомов

Цель рассмотрения — нахождение закономерностей взаимного влияния примесей при легировании полупроводников из газовой фазы и анализ температурного хода растворимости легирующих примесей при ионном механизме растворения. Полная концентрация примесей считалась заданной и неизменной ( $N_D = \text{const}$ ,  $N_A = \text{const}$ ), в данном случае предполагается равновесие между полупроводником и газовой фазой, содержащей легирующую примесь с заданным парциальным давлением; при этом величины  $N_D$  и  $N_A$  подлежат определению.

Для определенности будем рассматривать донорную примесь, имеющую парциальное давление  $p_D$  в газовой фазе. Пусть это давление создается газом в атомарной форме  $D^g$ , который растворяется в твердой фазе с превращением в  $D^T$ , что записывается в виде квазихимической реакции с соответствующим законом действия масс:

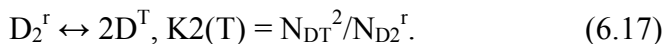


Считая заданным парциальное давление  $p_D = [D^g]RT$ , находим концентрацию растворенных атомов в твердой фазе:

$$N_D = S_D(T)p_D, \quad (6.16)$$

где  $S_D(T) = K_1(T)/RT$  — коэффициент растворимости.

Пусть газ имеет молекулярную форму  $D_2^g$ , тогда атомарное растворение в твердой фазе сопровождается диссоциацией двухатомных молекул на атомы по реакции:



Аналогично сделанному выше, при парциальном давлении  $p_D = [D_2^r]RT$  в газовой фазе, получаем атомарную растворимость в твердой фазе:

$$N_D = S_D(T)p_D^{1/2}, \quad (6.18)$$

где  $S_D(T) = [K_2(T)/RT]^{1/2}$  - коэффициент растворимости.

Таким образом, равновесная концентрация донорных атомов, растворенных в полупроводнике в нейтральном состоянии, однозначно определяется соответствующим парциальным давлением в газовой фазе, согласно законам Генри и Сивертса.

Тепловая ионизация донорных атомов  $D$  порождает ионы  $D^+$  в соответствии с квазихимической реакцией. Из закона действия масс для этой реакции получаем равновесную концентрацию донорных ионов

$$N_D^+ = N_D \cdot K_D/n. \quad (6.19)$$

Общая растворимость донорной примеси (в виде атомов и ионов) равняется

$$N_D \equiv N_D^0 + \frac{N_D \cdot K_D}{n} \approx \frac{N_D \cdot K_D}{n}. \quad (6.20)$$

Аналогично можно записать общую растворимость акцепторной примеси

$$N_A \equiv N_A^0 + \frac{N_A \cdot K_A}{p} \approx \frac{N_A \cdot K_A}{p}. \quad (6.21)$$

Если в полупроводник, содержащий примеси с концентрациями  $N_D$  и  $N_A$  вводить другие донорные атомы при  $T = \text{const}$ , то в силу ионизации последних концентрация электронов  $n$  увеличивается, а дырок  $p = n_i^2/n$  уменьшается. Тогда

растворимость исходной донорной примеси падает при величине  $N_D$ , поддерживаемой постоянной с помощью внешней газовой фазы, в которой  $p_D = \text{const}$ . В то же время растворимость акцепторной примеси растет при  $p_A = \text{const}$  в газовой фазе.

Следовательно, примеси одного типа (или доноры, или акцепторы) при растворении в полупроводнике взаимно уменьшают растворимость друг друга, а растворимость примесей противоположного типа (доноров и акцепторов) взаимно увеличивается.

Исследуем температурную зависимость растворимости  $N_D(T)$ , считая, что полупроводник n-типа находится в равновесии с газовой фазой, содержащей донорную примесь при парциальном давлении  $p_D = \text{const}$ .

Область низких температур, где все атомы примеси практически неионизованы ( $[D^+] \ll [D]$ ), следовательно

$$N_D \approx N_D^0 = s_D(T)p_D^m. \quad (6.22)$$

В этом случае примеси растворяются в неионизованной форме либо по закону Генри ( $m = 1$ ), либо по закону Сивертса ( $m = 1/2$ ).

**Область средних и высоких температур**, где практически вся примесь ионизована ( $[D^+] \gg [D]$ ) справедливо соотношение

$$N_D \approx N_D^+ = N_D K_D / n = s_D(T) K_D(T) p_D^m / n. \quad (6.23)$$

Обычно теплота растворения  $\Delta U_D$  для атомов примеси относительно невелика, т. е.  $\Delta U_D / N_A \ll \Delta E_D$ . Поэтому вкладом температурной зависимости коэффициента растворимости можно пренебречь и учитывать только температурный ход константы равновесия  $K_D(T)$ .

Воспользуемся общим условием электронейтральности, которое для рассматриваемого полупроводника n-типа принимает следующий вид

$$n = N_D^+ + p \approx N_D + n_i^2/n, \quad (6.24)$$

где использовано условие электронно-дырочного равновесия. Выражая  $n$ , получаем уравнение для нахождения  $N_D$ , откуда следует, что

$$N_D \approx N_D^+ = N_D^0 K_D / (N_D^0 K_D + n_i^2)^{1/2}. \quad (6.25)$$

Температурную зависимость проанализируем для двух частных случаев.

1. Средние температуры обеспечивают малый вклад процесса межзонного возбуждения в концентрацию подвижных носителей заряда, так что  $n_i^2 \ll N_D K_D$ . В этом случае  $p \approx 0$  и условие электронейтральности принимает вид  $n \approx N_D^+$ . Температурный ход ионной растворимости выражается

$$N_D(T) \approx (N_D K_D(T))^{1/2} = K_{D_0}^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{2k_B T}\right) \quad (6.26)$$

где использовано выражение для константы равновесия  $K_D(T)$ . С ростом температуры растворимость  $N_D \approx N_D^+$  увеличивается, что изображено в виде начального участка кривой на рис. 6.1.

2. Высокие температуры обеспечивают определяющий вклад процесса межзонного возбуждения в концентрацию подвижных носителей заряда. В этом случае вся примесь хоть и ионизована, но  $N_D^+ \ll p$ , так что условие электронейтральности принимает вид  $n \approx p \approx n_i$ . Это означает, что  $N_D K_D \ll n_i^2$  в результате чего

$$N_D \approx \frac{N_D^0 K_D(T)}{n_i(T)} = K_{D0} K_{i0}^{-1/2} \exp\left(\frac{\Delta E_g / 2 - \Delta E_D}{k_B T}\right). \quad (6.27)$$

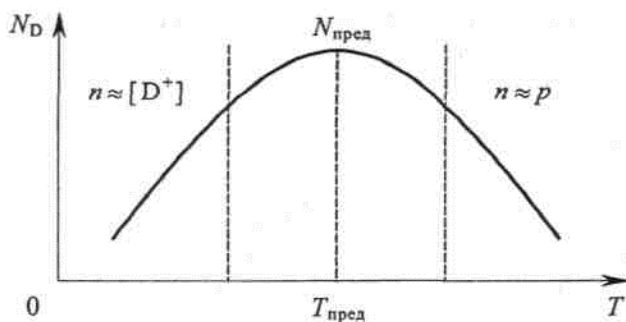


Рис. 6.1. Качественный вид ретроградного хода температурной зависимости ионной растворимости примесей в полупроводниках

Здесь применены выражения для констант равновесия  $K_D(T)$  и  $K_i(T) = n_i^2(T)$ . Так как  $\Delta E_D < \Delta E_g / 2$ , то величина  $N_D(T)$ , уменьшается с ростом температуры, что изображено в виде конечного участка кривой на рис. 6.1.

Таким образом, температурный ход ионной растворимости примесей отличается от законов Генри и Сивертса, характеризующихся монотонной зависимостью от температуры. В данном случае, как показывает рис. 6.1, температурная зависимость не является монотонной и называется ретроградным ходом кривой растворимости. Термин «ретроградный» означает возврат с ростом температуры к значениям ионной растворимости, уже имевшим место при более низких температурах.

Для каждой пары примесь-полупроводник при вполне определенной температуре  $T_{пред}$  существует предельная растворимость  $N_{пред}$ , выше которой невозможно обеспечить кон-



центрацию данной примеси в полупроводнике. Так, для кремния с температурой плавления  $T_{пл} = 1420$  °С донорная примесь фосфора имеет  $N_{пред} = 1 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> при  $T_{пред} = 1180$  °С, а акцепторная примесь бора имеет  $N_{пред} = 6 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> при  $T_{пред} = 1250$ °С.

#### **6.4. Управление собственными дефектами путем отжига кристаллов в парогазовой среде**

В предыдущих параграфах было рассмотрено внутреннее равновесие дефектов в полупроводниковом соединении МХ в отсутствие его контакта с окружающей средой. В этом случае возникающие собственные дефекты не нарушают стехиометрический состав соединения. Желаемое отклонение от стехиометрии можно получить путем управляемого обмена атомами между полупроводником и внешней газовой фазой. Это достигается в процессе высокотемпературного отжига кристалла МХ в газе, содержащем избыточные компоненты М или Х (последний чаще в молекулярной форме  $X_2$ ).

Обычно компонент Х является более летучим, что изначально приводит к нарушению стехиометрии за счет преобладания вакансий  $V_x$ . Поэтому длительная выдержка кристалла в атмосфере газа  $X_2$  при высокой температуре (отжиг для установления равновесной концентрации дефектов) и последующее быстрое охлаждение до комнатной температуры (закалка для сохранения требуемой дефектности кристалла) позволяют управлять нестехиометричностью кристалла путем заполнения вакансий атомами газа и тем самым регулировать величину и тип проводимости полупроводника. Возникшее замороженное состояние дефектов является неравновесным, однако устойчивым, поскольку при комнатной температуре диффузионные перемещения атомов настолько медленные, что практически исключается миграция дефектов и сохраня-

ется нестехиометричность кристалла, достигнутая на этапе отжига.

Рассмотрим термодинамическое равновесие в системе, состоящей из бинарного соединения  $\text{MX}$  (например, оксида или халькогенида типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ) и двух газообразных компонентов  $\text{M}(\text{r})$  и  $\text{X}_2(\text{r})$ . Сначала пренебрежем влиянием примесей и будем считать, что среди собственных дефектов преобладающую роль играют дефекты по Шоттки  $\text{V}_\text{M}$  и  $\text{V}_\text{X}$ , причем  $\text{V}_\text{M}$  действует как акцептор, а  $\text{V}_\text{X}$  - как донор. Равновесные концентрации электронов, дырок и вакансий подчиняются системе уравнений, включающей:

- уравнение генерации вакансий по механизму Шоттки,
 
$$0 \leftrightarrow \text{V}_\text{M} + \text{V}_\text{X}, K_\text{Ш}(T) = N_\text{V}_\text{M}N_\text{V}_\text{X}; \quad (6.28)$$

- уравнение ионизации вакансий в подрешетке M,
 
$$\text{V}_\text{M} \leftrightarrow \text{V}_\text{M}^- + e^+, K_\text{V}_\text{M}(T) = N_\text{V}_\text{M}^- p / N_\text{V}_\text{M}; \quad (6.29)$$

- уравнение ионизации вакансий в подрешетке X,
 
$$\text{V}_\text{X} \leftrightarrow \text{V}_\text{X}^+ + e^-, K_\text{V}_\text{X}(T) = N_\text{V}_\text{X}^+ n / N_\text{V}_\text{X}; \quad (6.30)$$

- уравнение межзонного возбуждения,
 
$$0 \leftrightarrow e^- + e^+, n_i^2(T) = np; \quad (6.31)$$

- уравнение электронейтральности,
 
$$n + N_\text{V}_\text{M}^- = p + N_\text{V}_\text{X}^+; \quad (6.32)$$

- уравнение равновесия кристалла с газом, имеющим избыточные атомы M,

$$\text{M}_\text{M} \leftrightarrow \text{M}(\text{r}) + \text{V}_\text{M}, K_\text{M}(T) = p_\text{M} N_\text{V}_\text{M}; \quad (6.33)$$

- уравнение равновесия кристалла с газом, имеющим избыточные атомы X,

$$\text{X}_\text{X} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{X}_2(\text{r}) + \text{V}_\text{X}, K_\text{X}(T) = P_\text{X}_2^{1/2} N_\text{V}_\text{X}. \quad (6.34)$$

Комбинация квазихимических реакций (6.33) и (6.34) с учетом (6.28) дает общую реакцию диссоциации твердого вещества  $\text{MX}$  на газовые компоненты:

$$\text{MX} \leftrightarrow \text{M}(\text{r}) + \frac{1}{2} \text{X}_2(\text{r}), K_\text{MX}(T) = P_\text{M} P_\text{X}_2^{1/2}. \quad (6.35)$$

Следовательно, при  $T = \text{const}$  нельзя независимо регулировать парциальные давления  $p_M$  и  $p_{X_2}$ , т.е. управляемым параметром является одно из этих давлений. Тогда шесть уравнений принципиально позволяют рассчитать искомые концентрации  $n$ ,  $p$ ,  $N_{VM}$ ,  $N_{VM}^-$ ,  $N_{VX}$ ,  $N_{VX}^+$  при условии, что известны соответствующие константы равновесия.

Исследуем качественно влияние парциального давления  $p_{X_2}$  на концентрацию электронов и дырок в полупроводнике при его изотермическом отжиге в среде, содержащей газ  $X_2$ .

Сначала рассмотрим кристалл  $MX$ , помещенный в запаянную ампулу, внутри которой в результате диссоциации соединения и  $T = \text{const}$  формируется газовая фаза с равновесными давлениями  $P_M^I$  и  $P_{X_2}^I$ , связанными между собой законом действия ее (6.35). В этом случае сохраняется стехиометрия кристалла, к как парная генерация вакансий в подрешетках обеспечивает равные концентрации  $N_{VM} = N_{VX} = K_{ш}^{1/2}(T)$ . Такая ситуация отвечает компенсированному полупроводнику с условием электронейтральности (6.32) в форме  $n = p$ , которая аналогична собственному полупроводнику.

Пусть в газовую фазу вводится избыток компонента  $X_2$  под давлением  $P_{X_2} > P_{X_2}^I$ . Тогда из закона действия масс (6.34) слет, что концентрация  $N_{VX}$  вакансий донорного типа уменьшается, а для вакансий акцепторного типа их концентрация  $N_{VM}$ , согласно (6.28), увеличивается. В этом случае стехиометрия динения нарушается, так как  $N_{VM} > N_{VX}$ , что обеспечивает явенство  $p > n$ , т. е. кристалл превращается в полупроводник  $p$ -типа. При введении в газовую фазу избытка компонента  $M$  давлением  $P_M > P_M^I$  из (6.35) получаем  $P_{X_2} < P_{X_2}^I$ . Ситуация становится прямо противоположной:  $N_{VX} > N_{VM}$  и  $n > p$ , что соответствует полупроводнику  $n$ -типа.

Иллюстрация вышеизложенного качественно изображена на рис. 6.2 в виде зависимости  $|n - p|$  от парциального давления. Поскольку эти величины на практике изменяются в

широких пределах, то используется логарифмический масштаб.

Рассмотренный случай отсутствия легирующих примесей иллюстрируется средней кривой в форме «птички», который соответствует высокоомному компенсированному полупроводнику, в котором  $N_{VM} \approx N_{VX}$  и  $n \approx p$ . По обе стороны от этого участка компенсация нарушается за преобладающего действия вакансий в одной из подрешеток: слева  $N_{VX} > N_{VM}$  и  $n \approx N_{VX}^+$ , а справа  $N_{VM} > N_{VX}$  и  $p \approx N_{VM}^-$ . Выясним характер зависимости концентрации дырок  $p$  от  $P_{X2}$  в области высоких давлений, где  $p \approx N_{VM}^-$ . Из закона действия масс (6.29) получаем  $p^2 = K_{VM}N_{VM}$ , при этом последнее равенство записано с учетом (6.28). Найдя из уравнения (6.34) значение  $N_{VX}$  и подставив его в предыдущее равенство, окончательно получаем искомое выражение:

$$p = \left( \frac{K_u(T)K_{VM}(T)}{K_X(T)} \right)^{1/2} P_{X2}^{1/4}. \quad (6.36)$$

Следовательно, в области высоких давлений концентрация дырок  $p$  нарастает как  $p \approx P_{X2}^{1/4}$ . Аналогично можно показать, что в области низких давлений концентрация электронов падает как  $n \approx P_{X2}^{-1/4}$ .

Покажем, что если в полупроводник с дефектами по Шоттки вводятся примеси, то они смещают кривую в направлении стрелок на рис. 6.2: вправо для донорной примеси и влево для акцепторной примеси.

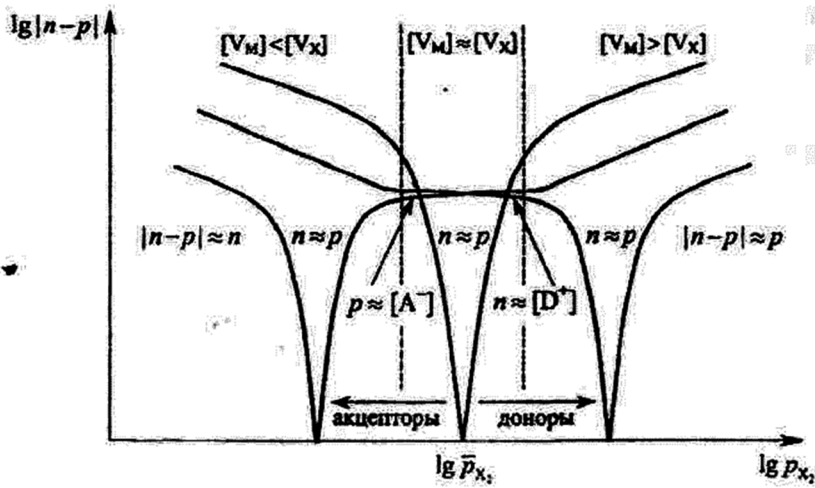


Рис. 6.2. Качественный вид зависимости концентрации носителей заряда в бинарном полупроводнике  $MX$  от парциального давления  $P_{X_2}$  в газовой фазе: центральная кривая соответствует отсутствию легирующих примесей; горизонтальными стрелками показано направление смещения центральной кривой при наличии легирующей примеси: для доноров кривая смещается вправо, для акцепторов – влево

Действительно, когда наблюдается полная взаимная компенсация вкладов вакансий, полупроводник с мелкими донорами, для которых  $N_D \approx N_D^+$ , сохраняет электронную проводимость за счет ионизации доноров, тогда  $n \approx N_D^+$ . В этом случае компенсация может быть достигнута за счет преобладающего влияния вакансий  $V_M$  акцепторного типа. Это означает, что при введении донорной примеси «носик птички» смещается вправо, так что при давлении  $P_{X_2}^I$  располагается ее «электронное крыло». Аналогично при наличии акцепторной примеси в кристалле, когда  $p \approx N_A^-$  расположено «дырочное крыло птички», а ее «носик» смещен влево.

Именно это и показано на рис. 6.2 в виде двух кривых, смещенных относительно средней кривой. В центральной части, ограниченной вертикальными пунктирными линиями, условие электронейтральности  $n \approx p$  для компенсированного полупроводника без примесей (средняя кривая) заменяется на условия  $n \approx N_D^+ = \text{const}$  и  $p \approx N_A^- = \text{const}$ , соответственно, для доноров и акцепторов (две крайние кривые). По этой причине возникает асимметрия «крыльев» для этих кривых на рис. 6.2: в центральной части соответствующего «крыла» наблюдается близкий к горизонтальному ход, который в дальнейшем переходит в зависимость типа  $n \approx P_{x2}^{-1/4}$  (для левого «электронного крыла – донорной птички») или  $p \approx P_{x2}^{-1/4}$  (для правого «дырочного крыла акцепторной птички»).

### **6.5. Распределение амфотерной примеси в кристаллической решетке полупроводников**

Известно, что в определенных случаях одна и та же примесь может занимать различные места в решетке полупроводника и соответственно находиться в разных ионизационных состояниях, выполняя функцию либо донора, либо акцептора, т.е. является амфотерной примесью. Например, медь, расположенная в междоузлиях германия или кремния, служит донором электронов, а при нахождении в узлах решетки является акцептором с кратностью ионизации, равной трем.

Другим примером амфотерного поведения примеси служит кремний в кристаллической решетке арсенида галлия. Кристалл GaAs состоит из двух подрешеток: одна построена из атомов галлия Ga (элемент III группы), другая — из атомов мышьяка As (элемент V группы). Кремний Si (элемент IV группы) может занимать узлы в обеих подрешетках GaAs, выполняя либо функцию донора на месте галлия, либо функцию акцептора на месте мышьяка. Термодинамический анализ та-

кой системы требует применения следующей системы уравнений:

$$\text{Si} = \text{Si}_{\text{Ga}}^+ + e^-, K_{\text{SiGa}} = N_{\text{Ga}}^+ \cdot n / N_{\text{Si}}, \quad (6.37)$$

$$\text{Si} = \text{Si}_{\text{As}}^- + e^+, K_{\text{SiAs}} = N_{\text{As}}^- \cdot p / N_{\text{Si}}. \quad (6.38)$$

То есть кремний в подрешетке Ga является донорным, а в подрешетке As – акцептором.

Исследования показали, что Si замещает Ga и является донором и с увеличением концентрации кремния концентрация электронов проводимости в арсениде галлия растет пропорционально степени легирования его кремнием. Такая картина сохраняется вплоть до значений  $N_{\text{Si}} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , как показано на рис. 4.6.

По мере дальнейшего увеличения  $N_{\text{Si}}$  возрастание концентрации электронов  $n$  вызывает настолько существенное снижение концентрации дырок  $p$ , что реакция (6.38) заметным образом смещается вправо, обеспечивая рост концентрации  $N_{\text{SiAs}}^-$ . Из равенства следует, что с уменьшением концентрации  $p$  величина  $N_{\text{SiAs}}^-$  возрастает. Это означает, что при достаточном увеличении общей концентрации вводимого кремния, он начинает размещаться в подрешетке мышьяка, где является акцептором. Поэтому на рис. 6.3 рост концентрации электронов  $n$  замедляется и, начиная со значений  $N_{\text{Si}} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , полностью прекращается, обеспечивая предельную растворимость  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для кремния как донора.

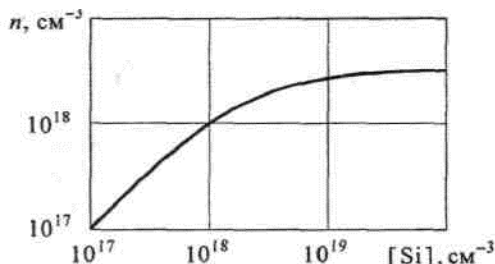


Рис. 6.3. Концентрация электронов проводимости как функция содержания Si в арсениде галлия

Если в арсенид галлия ввести другую донорную примесь (например, Te или Se), то возрастает растворимость кремния в подрешетке мышьяка, а при введении акцепторной примеси (например, Zn или Cd) растет его растворимость в подрешетке галлия.

Мы рассмотрели простейший вариант задачи с амфотерным поведением кремния в арсениде галлия. Реальная ситуация в этом случае (как, впрочем, и во многих других) оказывается значительно сложнее. При высокой концентрации кремния не все его атомы располагаются в узлах галлиевой и мышьяковой подрешеток с образованием мелких доноров  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  и акцепторов  $\text{Si}_{\text{As}}$ . Оставшиеся атомы кремния образуют между собой ассоциаты (например, донорно-акцепторного типа  $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{As}}$ ) или комплексы совместно с собственными дефектами решетки и с неконтролируемыми примесями, которые всегда присутствуют в реальном кристалле.

Модельное описание таких комплексов зачастую трудно осуществить, что усложняет задачу анализа, и обычно она решается экспериментальным путем. Так, экспериментально установлено, что один из комплексов, образованный с участием Si, дает акцепторный уровень с энергией ионизации  $\Delta E_{\text{A}} \approx 0,1$  эВ. Концентрация этих акцепторных комплексов зависит от ряда факторов и, в частности, увеличиваясь с ростом пол-



ной концентрации Si, может превзойти концентрацию мелких доноров  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ . В результате этого происходит инверсия проводимости арсенида галлия от электронного типа к дырочному. Описанная ситуация изменяет ход кривой на рис. 6.3 в области больших концентраций Si. Инверсия типа проводимости GaAs за счет комплексообразования с участием амфотерных атомов Si используется на практике при выращивании светодиодных p - n-структур методом жидкофазной эпитаксии. При этом управление инверсией проводимости осуществляется выбором температуры эпитаксиального роста, которая зависит не только от количества примеси кремния, введенной в жидкий раствор-расплав Ga-As, но и от других технологических факторов.

## 7. ЯВЛЕНИЕ ПЕРЕНОСА В КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТАМИ

### 7.1. Общие положения

Перенос вещества в кристаллических телах всегда связан с дефектностью этих тел. Именно дефекты обуславливают перенос. Чтобы охарактеризовать явления переноса, нужно выяснить: какие виды материи претерпевают перенос и в каком количестве, в каком направлении идет перенос и за какое время.

Случайные тепловые флуктуации, возникающие при тепловом воздействии на кристалл, приводят к случайному смещению частиц в любом направлении. Если кристалл не испытывает при этом никаких других воздействий, то при достижении равновесия в таком кристалле перенос частиц и квазичастиц окажется хаотическим.

Число же сместившихся частиц в единицу времени является функцией температуры. Такой процесс называют хаотической самодиффузией.

При разупорядочении, обусловленном примесями, как собственными, так и посторонними, на явления переноса окажут влияние, кроме температуры, давление и активность второй фазы, то есть факторы, которые определяют концентрацию примесных дефектов в кристалле.

Однако при достижении равновесия и в этом случае перенос частиц будет хаотическим. В этом случае мы имеем дело с собственной хаотической самодиффузией, если перенос связан с нарушениями стехиометрии, или несобственной, если разупорядочение обусловлено посторонними примесями.

Направленный перенос частиц и квазичастиц возникает в том случае, если кристалл выведен из равновесия и в нем возникли силы в виде градиентов концентрации или температуры. Такой вид переноса сохранится до тех пор, пока кри-

сталл не достигнет равновесного состояния и градиенты не исчезнут.

Наложение на равновесный кристалл электрического поля также приводит к направленному переносу заряженных частиц и квазичастиц, так как воздействие поля также выводит кристалл из равновесия. И в этом случае мерой движущей силы процесса является градиент, например, градиент электрического поля.

Градиент концентрации (или градиент химического потенциала) обуславливает движение в заданном направлении любых частиц и квазичастиц – как нейтральных, так и несущих на себе определенный эффективный заряд.

Градиент электрического поля определяет направление движения лишь заряженных частиц и квазичастиц.

При любых потоках заряженных частиц обычно действуют два сорта движущих сил: силы, обусловленные разностью химических потенциалов, и силы электрического поля. Такие потоки называют электрохимическим переносом.

Мы рассмотрим три вида переноса: под действием градиента химического потенциала; вызванного электрическим полем; электрохимического переноса.

## 7.2. Диффузия

Перенос вещества, обусловленный точечными дефектами, часто называют объемной диффузией в отличие от переноса по протяженным дефектам, который называют поверхностной диффузией.

Среди возможных механизмов объемной диффузии чаще всего выделяют три.

– вакансионный механизм, при котором частица, соседствующая с вакансией, покидая «свой» узел, занимает вакантное место, а на ее месте образуется вакансия. Это равносильно перемещению вакансии в направлении, обратном перемещению частицы. Таким образом, в этом случае существует два

взаимосвязанных вида переноса: перенос реальных частиц и перенос квазичастиц – вакансий;

– междоузельный механизм, при котором перенос частиц осуществляется по междоузлиям;

– механизм вытеснения, иногда называемый эстафетным. Примером такого механизма является перенос частиц в нестехиометрическом кристалле, у которого избыточные против стехиометрии частицы располагаются в междоузлиях. В этом случае междоузельная частица может поменяться местами с частицей, локализованной в соседнем узле. Причиной, побуждающей обмен, является тепловая флуктуация. Если одна из регулярных частиц, окружающих междоузельную частицу, получив в результате очередной флуктуации необходимый запас энергии, переходит в соседнее междоузлие, то локализованная по соседству междоузельная частица может занять ее место.

Доминирующим в кристалле всегда является тот механизм диффузии, который оказывается энергетически наиболее выгодным, т.е. требует наименьших затрат энергии для переноса вещества. При этом формирование доминирующего механизма переноса находится в прямой связи с механизмом дефектообразования. Если, например, в кристалле размер междоузлий меньше размера неупорядоченных частиц, доминирующим окажется вакансионный механизм диффузии. По этой причине образование дефектов по Френкелю в кристалле затруднено и преобладает беспорядок по Шоттки.

### **7.3. Хаотическая самодиффузия**

Поле, связывающее частица кристалла, имеет такую же периодическую структуру, как и решетка кристалла. Для диффундирующей частицы существуют периодические потенциальные барьеры, препятствующие ее движению по кри-

сталлу. Преодолеть такой барьер способна лишь частица с необходимой энергией, приобретенной в результате тепловой флуктуации. Поэтому движение частицы можно представить в виде отдельных скачков, каждый из которых приводит к преодолению одного барьера.

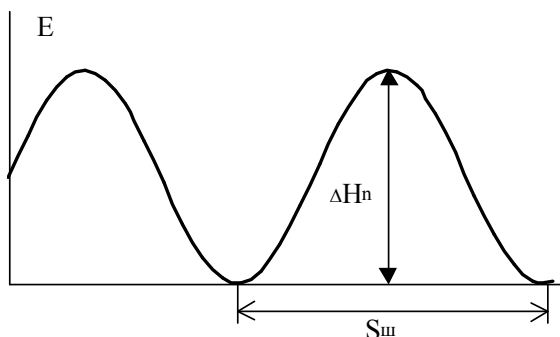


Рис. 7.1. Энергетический профиль силового поля, преодолеваемого диффундирующей частицей ( $\Delta H_n$  – высота потенциального барьера)

При вакансионном механизме такой скачок представляет собой перескок частицы из одного узла в другой, при межузельном – скачок из одного междоузлия в другое. Частица при этом совершает путь, длина которого равна либо параметру решетки, либо величине, близкой к нему. Будем рассматривать такой перескок как элементарный акт самодиффузии.

В кристалле, находящемся в равновесном состоянии, такие перескоки носят случайный, хаотический характер. Тем не менее, частицы перемещаются, вследствие чего происходит их смещение, т.е. диффузия (от латинского *diffusio* – распространение). Из-за беспорядочного смещения общий путь, совершаемый частицей в единицу времени, оказывается намного больше ее реального смещения от первоначального

положения.

На основании теории случайных блужданий суммарное среднеквадратичное смещение частицы

$$\bar{R}^2 = S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2,$$

где  $S_1, S_2, \dots, S_n$  – длины элементарных путей.

Примем для простоты  $S_1 = S_2 = \dots = S_n = S$ , тогда  $\bar{R}^2 = nS^2$ , где  $n$  – число скачков, совершаемых частицей за определенный промежуток времени. Величина  $\bar{R}^2$  учитывает возможное смещение частиц из начального положения во всех шести направлениях. Лишь шестую часть этой величины можно отнести к одному направлению перемещения

$$R_j^2 = \frac{1}{6} \bar{R}^2 = \frac{1}{6} nS^2.$$

С другой стороны, среднеквадратичное смещение является функцией времени

$$\bar{R}^2 = Dt,$$

где  $t$  – общее время дрейфа частицы,  $D$  – коэффициент пропорциональности, введенный для соблюдения размерности (коэффициент диффузии).

Выясним физический смысл коэффициента диффузии

$$Dt = \frac{1}{6} nS^2;$$

$$D = \frac{1}{6} \frac{n}{t} S^2,$$

где  $n/t$  – число элементарных скачков частицы в единицу времени. Введем величину  $\tau = t/n$  – время между очередными скачками частицы.

$$D = \frac{1}{6} \frac{S^2}{\tau}.$$

Таким образом коэффициент диффузии представляет собой отношение квадрата длины элементарного скачка к времени оседлой жизни частицы, отнесенное к одному из шести возможных направлений ее хаотического блуждания. Если  $S$  выразить в сантиметрах, а  $\tau$  – в секундах, то размерность  $D$  –  $\text{см}^2/\text{с}$ . Таким образом,  $D$  показывает, как быстро со временем смещаются хаотически блуждающие частицы.

Коэффициент хаотической самодиффузии можно определить как величину, характеризующую способность атомов данного вещества к взаимному перемешиванию при отсутствии в кристалле каких-либо градиентов.

Величина  $n/t$  определяется несколькими факторами. Прежде всего, она зависит от того, как долго частице придется ждать очередной флуктуации (времени оседлой жизни). Это время связано с общим уровнем беспорядка в кристалле: чем выше этот уровень, тем меньше  $\tau$ , т.е. больше  $n/t$  (чем выше уровень беспорядка в кристалле, тем менее прочны связи между атомами). Таким образом, этот фактор, имея, в сущности, ту же природу, что и тепловое разупорядочение в кристалле, должны быть экспоненциальной функцией температуры. Кроме того, он должен зависеть от «обычной» (дебаевской) частоты колебаний частицы, равновесной для данных условий, а также энергии, необходимой для преодоления частицей потенциального барьера

$$\omega = v \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{kT}\right),$$

где  $\omega$  – характеризует вклад в частоту перескоков за счет тепловых флуктуаций,  $\nu$  – частота колебаний частицы при данных равновесных условиях,  $\Delta G_n$  – энергия активации диффузии, представляющая собой изменение свободной энергии Гиббса при переходе частицы из равновесного в активированное состояние

$$\omega = \nu \exp \frac{\Delta S_n}{k} \exp \left( - \frac{\Delta H_n}{kT} \right),$$

где  $\Delta H_n$  – высота потенциального барьера.

Однако, для того, чтобы произошел элементарный акт диффузии, необходимо наличие вблизи узла вакансии (при вакансионном механизме) или вакантного междоузлия (при междоузельном механизме диффузии). С другой стороны, вероятность занятия вакансией или междоузлий соседними частицами зависит от числа таких соседей: чем их больше, тем больше вероятность обмена местами – после того, как какая-нибудь из них в результате тепловой флуктуации получит запас энергии, достаточной для перескока.

$$\frac{n}{t} = XZ\omega,$$

где  $X$  – концентрация вакансий для незанятых междоузлий,  $Z$  – число соседних узлов, занятых частицами или число соседних междоузлий.

Если концентрацию незанятых междоузлий выразить в молярных долях, то можно принять  $X = 1$ . Тогда для междоузельного механизма переноса имеем

$$\frac{n}{t} = Z\omega.$$



При вакансионном механизме диффузии концентрация вакансий составляет величину порядка  $10^{-5} - 10^{-4}$  (не выше). Т.е., если при переходе от одного механизма к другому  $Z$  и  $\omega$  не слишком сильно меняют свои значения, то оказывается, что

$$\left(\frac{n}{t}\right)_i \gg \left(\frac{n}{t}\right)_v.$$

Это приводит к существенному различию коэффициентов диффузии для различных механизмов переноса. Таким образом, можно ожидать, что при прочих равных условиях  $D_i \gg D_v$ .

Если длину элементарного скачка в кубической решетке выразить через ее параметр, то

$$D = \alpha a^2 X \omega, \quad (7.1)$$

где коэффициент  $\alpha$  (геометрический фактор) учитывает различие между длиной скачка и периодом решетки.

Для междоузельного механизма переноса  $X = 1$  и имеет место соотношение  $D = \alpha a^2 \omega$ .

#### **7.4. Влияние температуры на коэффициент хаотической самодиффузии**

В выражении (7.1) не только  $\omega$  является экспоненциальной функцией температуры. От температуры зависит и вероятность  $X$ :

$$X_V = \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{kT}\right).$$

Для междоузельного механизма переноса  $X = 1$

$$D_i = \alpha a^2 v \exp \frac{\Delta S_n}{k} \exp \left( - \frac{\Delta H_n}{kT} \right), \quad (7.2)$$

Для вакансионного механизма переноса

$$D_V = \alpha a^2 v \exp \frac{\Delta S_n + \Delta S_V}{k} \exp \left( - \frac{\Delta H_n + \Delta H_V}{kT} \right). \quad (7.3)$$

При вакансионном механизме хаотической самодиффузии частица совершит элементарный скачок лишь если:

– сама она в результате флуктуации получит запас энергии, достаточный для преодоления потенциального барьера  $\Delta H_n$ ;

– если в непосредственной близости от нее образуется вакансия.

Обычно уравнения (7.2) и (7.3) записывают в виде

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{Q}{kT} \right), \quad (7.4)$$

где  $Q$  – энергия активации диффузии, а предэкспоненциальный множитель  $D_0$ , называемый фактором частоты, описывается соотношениями:

а) для междоузельного механизма переноса

$$D_{0(i)} = \alpha a^2 v \exp \left( \frac{\Delta S_n}{k} \right);$$

б) для вакансионного механизма переноса

$$D_{0(V)} = \alpha a^2 v \exp \left( \frac{\Delta S_n + \Delta S_V}{k} \right).$$

Уравнение (7.4) часто называют уравнением Аррениуса.

## 7.5. Коэффициент собственной хаотической самодиффузии в кристаллах с нарушенной стехиометрией

Если избыточные против стехиометрии частицы расположены в междоузлиях, то есть в кристалле преобладает Френкелевский беспорядок и перенос идет по междоузлиям, существенного влияния на коэффициент хаотической самодиффузии это не оказывает. Дело в том, что обычно концентрация междоузлий значительно выше концентрации сверхстехиометрических межузельных частиц. Без большой погрешности можно принять, что коэффициент хаотической самодиффузии, например для кубической решетки будет описываться соотношением (7.1). Дело обстоит иначе при Шоттковском беспорядке. В этом случае перенос частиц осуществляется по вакансиям, и коэффициент хаотической самодиффузии является функцией их концентрации, которая теперь уже зависит не только от температуры, но и от других факторов, определяющих величину нарушения стехиометрии.

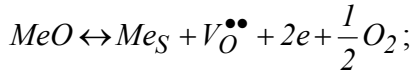
Ранее мы установили, что зависимость концентрации вакансий в бинарном кристалле от давления пара одного из компонентов и температуры может быть описана следующим соотношением

$$X_V = P^{\pm \frac{l}{n}} \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{kT}\right),$$

где  $P$  – давление пара одного из компонентов кристалла,  $\Delta G_V$  – энергия Гиббса образования вакансии,  $l, n$  – эмпирические константы. Тогда

$$D_V = \alpha \alpha^2 \omega P^{\pm \frac{l}{n}} \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{kT}\right).$$

Напишем выражение для коэффициента самодиффузии  $D_V$  в кристалле оксида типа  $MeO$  с нарушением стехиометрии в сторону избытка металла. Если процесс обогащения такого кристалла избыточным  $Me$  представить в виде



$$K_{V_{\ddot{O}}} = X_{V_{\ddot{O}}} P_{O_2}^{1/2} X_e^2 = 4 X_{V_{\ddot{O}}}^3 P_{O_2}^{1/2},$$

так как

$$2X_{V_{\ddot{O}}} = X_e.$$

Тогда

$$X_{V_{\ddot{O}}} = \left[ \frac{K_{V_{\ddot{O}}}}{4} \right]^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}.$$

Поскольку

$$K_{V_{\ddot{O}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{V_{\ddot{O}}}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_{V_{\ddot{O}}}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_{\ddot{O}}}}{kT}\right),$$

то получим

$$X_{V_{\ddot{O}}} = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \exp\left(\frac{\Delta S_{V_{\ddot{O}}}}{3k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_{\ddot{O}}}}{3kT}\right) P_{O_2}^{-1/6}.$$

Тогда

$$D_{V_{O_2}} = \alpha \alpha^2 v \left( \frac{1}{4} \right)^{1/3} \exp \left( \frac{1/3 \Delta S_{V_{O_2}} + \Delta S_n}{k} \right) \exp \left( - \frac{1/3 \Delta H_{V_{O_2}} + \Delta H_n}{kT} \right) P_{O_2}^{-1/6},$$

где сумма  $1/3 \Delta H_{V_{O_2}} + \Delta H_n = Q_{V_{O_2}}$  – энергия активации диффузии. Обозначив

$$\alpha \alpha^2 v \left( \frac{1}{4} \right)^{1/3} \exp \left( \frac{1/3 \Delta S_{V_{O_2}} + \Delta S_n}{k} \right) = D_0,$$

получим

$$D_{V_{O_2}} = D_0 \exp \left( - \frac{Q_{V_{O_2}}}{kT} \right) P_{O_2}^{-1/6}.$$

При нарушении стехиометрии в сторону избытка кислорода имеем обратную картину: с увеличением давления коэффициент самодиффузии возрастает пропорционально корню шестой степени из  $P_{O_2}$ .

$$\frac{1}{2} O_2 = O_O + V_{Me}^{//} + 2h;$$

$$K_{V_{Me}^{//}} = \frac{X_{V_{Me}^{//}} \cdot X_h^2}{\frac{1}{P_{O_2}^2}} = \frac{4 X_{V_{Me}^{//}}^3}{\frac{1}{P_{O_2}^2}}.$$

$$X_{V_{Me}^{//}} = \left(\frac{I}{4}\right)^{\frac{1}{3}} K_{V_{Me}^{//}}^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{\frac{1}{6}};$$

$$D_{V_{Me}^{//}} = \alpha \cdot a^2 \cdot \omega \left(\frac{I}{4}\right)^{\frac{1}{3}} K_{V_{Me}^{//}}^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{6}}.$$

Заменяя  $\omega$  и  $K_{V_{Me}^{//}}$  соответствующими величинами, получаем

$$D_{V_{Me}^{//}} = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{V_{Me}^{//}}}{kT}\right) P_{O_2}^{\frac{1}{6}}.$$

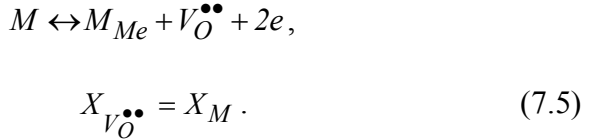
## 7.6. Влияние посторонних примесей на коэффициент самодиффузии. «Несобственная» самодиффузия

Влияние посторонних примесей на коэффициент самодиффузии должно зависеть от способа размещения посторонней примеси в кристалле. Если примесь располагается в междоузлиях, то при малых ее концентрациях она не будет оказывать существенного влияния на коэффициент самодиффузии собственных частиц.

Однако когда примесь образует растворы замещения, то в кристаллах сложного состава это может привести – и в большей части случаев действительно приводит – к возникновению вакансий, общая равновесная концентрация которых изменится, что неизбежно должно отразиться на вакансионном переносе частиц, то есть на величину  $D_V$ .

Пусть в стехиометрическом кристалле типа  $MeO$  содержится катионная примесь  $M$  – двухвалентный металл, концентрация которой при температуре  $T$  соизмерима с концентра-

цией дефектов, обусловленных тепловым беспорядком, и проследим, как будет меняться коэффициент самодиффузии  $D_V$  при изменении температуры.



Если при изменении температуры содержание примеси останется неизменным, то и концентрация порождаемых ею вакансий также должна оставаться постоянной.

Тепловое разупорядочение также приводит к появлению вакансий (в обеих подрешетках),



причем их равновесная концентрация определяется температурой. Так как  $K_{III} = X_{V_{Me}^{\prime\prime}} \cdot X_{V_O^{\bullet\bullet}}$ , то

$$X_{V_O^{\bullet\bullet}} = K_{III}^{\frac{1}{2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{def}}{kT}\right). \quad (7.7)$$

Таким образом, при понижении температуры роль теплового источника вакансий должна экспоненциально убывать до тех пор, пока при некоторой температуре  $T_1$  она не окажется пренебрежимо малой по сравнению с тем влиянием, которое оказывают вакансии, полученные в результате введения примеси. В этом случае равновесная концентрация вакансий будет определяться главным образом соотношением (7.5). Поскольку коэффициент диффузии при вакансионном переносе

описывается выражением (7.1), для рассматриваемого случая можно записать

$$D_{V(np)} = \alpha \cdot a^2 X_M v \exp \frac{\Delta S_n}{k} \exp \left( -\frac{\Delta H_n}{kT} \right). \quad (7.8)$$

Уравнение (7.8) показывает зависимость коэффициента самодиффузии  $D_{V(np)}$  от концентрации посторонней примеси в кристалле. Этот коэффициент иногда называют коэффициентом несобственной диффузии. В действительности же, он характеризует самодиффузию собственных частиц кристалла, в данном случае кислорода, по кислородным вакансиям. Сами же вакансии в этом случае обязаны своим происхождением посторонней примеси.

Повышение температуры делает при некоторой температуре  $T_2$  преобладающим источником вакансий реакцию (7.6). В этой области появление вакансий связано с собственным беспорядком, поэтому ее называют областью собственной самодиффузии (рис. 7.2). При этом возрастают концентрации анионных и катионных вакансий, т. к. в этой области температур  $X_{VO^{\bullet\bullet}} = X_{V_{Me}^{\prime\prime}}$ . Это делает благоприятной обстановку не только для диффузии анионов, но и катионов, в том числе и посторонней катионной примеси.

Таким образом, несобственная примесь становится диффузионно-активной как раз в области собственной самодиффузии. Поскольку собственных частиц в кристалле всегда много больше, чем посторонних, то и вероятность встречи с катионными вакансиями и обмена местами с ними у первых много больше, чем у вторых. Поэтому в общей сумме хаотических блужданий и в этой области доминирующая роль принадлежит собственным частицам.



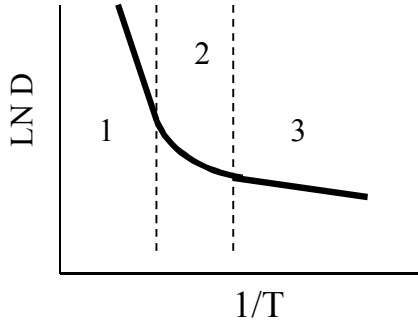


Рис. 7.2. Переход от собственной к «несобственной» самодиффузии при изменении температуры: 1 – область собственной самодиффузии, 2 – переходная область, 3 – область «несобственной» самодиффузии

Рассмотрим хаотические блуждания собственных частиц по анионным вакансиям. Так как концентрация вакансий определяется выражением (7.7), получим

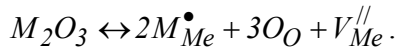
$$D_{V_O^{\bullet\bullet}} = \alpha a^2 v \exp \frac{\Delta S_n + \frac{1}{2} \Delta S_V}{k} \exp \left( - \frac{\Delta H_n + \frac{1}{2} \Delta H_V}{kT} \right). \quad (7.9)$$

Введем в кристалл MeO иновалентные примеси: сначала примесь, имеющую меньшую степень окисления, а затем – большую. Введение примеси с меньшей валентностью приводит к возникновению вакансий в анионной подрешетке:



При изменении температуры механизм диффузии в собственной и «несобственной» температурных областях остается таким же, как и при изовалентном замещении.

При вводе примеси с большей валентностью вакансии возникают в катионной подрешетке.



Такое замещение обеспечивает условия для переноса как собственных, так и примесных катионов, причем диффузия собственных катионов окажется преобладающей в области высоких температур, а несобственных – низких.

Если посторонняя примесь располагается в междоузлиях, то при низких температурах, когда ее концентрация преобладает над концентрацией тепловых дефектов, именно ее перемещение окажется доминирующим в хаотическом блуждании частиц и квазичастиц в кристалле. В этом случае самодиффузию можно назвать несобственной. Повышение температуры, стимулируя рост собственного беспорядка в кристалле, приведет к понижению вклада посторонней примеси в хаотических блужданиях и к уменьшению ее роли в формировании области собственной самодиффузии.

### 7.7. Направленная диффузия. Законы Фика

При наличии градиента концентрации поток через некоторое сечение  $\Omega$  в течение бесконечно малого времени  $dt$  в направлении координаты  $x$ , то он должен быть пропорционален градиенту концентрации вакансий вдоль этой координаты:

$$\frac{dn_V}{dt \cdot \Omega} = -D \frac{dC}{dx} \quad (7.10)$$

или

$$j_V = -D \cdot \text{grad}C,$$

где  $j_V$  – плотность потока.

Уравнение (7.10) сохраняет свой вид и при описании направленной диффузии реальных частиц; вместо градиента концентрации вакансий в него войдет градиент концентрации реальных частиц.

В литературе равенство (7.10) известно как закон Фика. В этом уравнении физический смысл коэффициента  $D$  следующий: при  $\text{grad}C = 1$ ,  $dt = 1$ ,  $\Omega = 1$ ,  $dn_V = D$ , то есть коэффициент  $D$  показывает, какое число частиц или квазичастиц проходит в единицу времени через единичное сечение поверхности при градиенте концентрации равном единице.

Для нестационарных потоков:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (7.11)$$

Уравнение (7.11) – математическое выражение 2-го закона Фика. Оно верно для нестационарных потоков, когда концентрация меняется во времени. Для описания переноса во всех трех направлениях уравнение (7.11) используется в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}.$$

## 8. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Если термодинамической системе сообщается извне бесконечно малое количество теплоты  $dQ$ , то изменение энтропии системы составляет

$$dS \geq dQ/T, \quad (8.1)$$

где  $T$  – абсолютная температура. Знак « $\geq$ » соответствует обратимым процессам, знак « $>$ » – необратимым процессам. Это второе начало термодинамики.

В соответствии с таким определением энтропия является мерой необратимости процесса. При самопроизвольных процессах, протекающих в изолированной системе, энтропия может только возрастать, достигая максимального значения при установлении термодинамического равновесия.

Рассмотрим причины, приводящие к изменению энергии системы. В соответствии с законом сохранения энергии таких причин может быть три:

- а) теплота  $dQ$ , сообщаемая системе извне;
- б) работа  $dA$ , совершаемая системой над внешними телами;
- в) переход некоторого числа частиц  $dN_i$  в систему из окружающей среды.

Таким образом, изменение энергии системы определяется выражением

$$dU = dQ - dA + \sum_i \frac{\partial U}{\partial N_i} dN_i. \quad (8.2)$$

Это первое начало термодинамики. Здесь производные  $\mu_i = \partial U / \partial N_i$  берутся при  $dQ = dA = 0$  и носят название химических потенциалов  $i$  - частиц.

Предположим, что работа может совершаться только силами давления:  $dA = PdV$ , тогда объединение первого начала (8.3) и второго начала (8.1) приводит к основному уравнению термодинамики

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (8.3)$$

Введем следующие функции: энтальпию  $H = U + PV$ , изохорно-изотермический, или, сокращенно, изохорный потенциал  $F = U - TS$  и изобарно-изотермический, или, сокращенно, изобарный потенциал  $G = U - TS + PV$ . Дифференцируя эти функции, находим

$$dH = dU + PdV + VdP,$$

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP.$$

Учитывая уравнение (8.3), получим

$$dH \leq TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (8.4)$$

$$dF \leq -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (8.5)$$

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (8.6)$$

Уравнения (8.3) – (8.6) показывают направления самопроизвольных процессов в системах с постоянным числом частиц. Действительно, при  $N_i = \text{const}$ , эти уравнения принимают вид

$$dU \leq 0 \quad (S, V = \text{const}),$$

$$dH \leq 0 \quad (S, P = \text{const}),$$

$$dF \leq 0 \quad (T, V = \text{const}),$$

$$dG \leq 0 \quad (T, P = \text{const}). \quad (8.7)$$

Это означает, что в системе с постоянным числом частиц могут протекать лишь такие необратимые процессы, которые приводят к уменьшению соответствующих потенциалов  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ , или же обратимые процессы, при которых эти потенциалы не меняются.

Если число частиц в системе может изменяться, то направление самопроизвольных процессов можно проследить на следующем примере. Приведем в контакт друг с другом две системы, содержащие частицы одного сорта, но с различными химическими потенциалами. Для определенности будем считать, что химический потенциал в первой фазе  $\mu'$  выше, чем во второй  $\mu''$ . Пусть при постоянных температуре и давлении из первой фазы во вторую перешло  $dN$  частиц. Тогда в соответствии с уравнением (8.6) изменение изобарного потенциала первой фазы составляет  $dG' \leq -\mu'dN$ , а второй фазы  $dG'' \leq +\mu''dN$ , так что изменение изобарного потенциала объединенной системы равно  $dG = dG' + dG'' \leq (\mu'' - \mu')dN$  и отрицательно, так как  $\mu' > \mu''$ . Но число частиц в объединенной системе осталось неизменным, так что к ней можно применить критерий (8.7), который в случае  $dG < 0$  означает необратимость и, следовательно, самопроизвольность процесса. Таким образом, при наличии систем с различными химическими потенциалами вещество переходит самопроизвольно из фазы с большим химическим потенциалом в фазу с меньшим. Термин «химический потенциал» введен именно в связи с этим обстоятельством по аналогии с электрическими явлениями, где положительный заряд переходит из областей с большим

электростатическим потенциалом в области с меньшим потенциалом. Аналогично тому, как электрическое поле является движущей силой для зарядов, гравитационное поле – для масс, температурное поле – для теплоты, "химическое" поле является движущей силой для данного вещества. Выведем некоторые свойства химических потенциалов, предполагая, что в системе могут протекать лишь обратимые процессы. В этом случае в (8.3) – (8.6) остается знак равенства. Для химического потенциала  $i$  - частиц

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P,N_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (8.8)$$

Таким образом, химический потенциал можно определять как производную по числу частиц от любой из функций  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ , однако при этом он будет выражен через различные переменные. Большая часть физических и химических экспериментов проводится при постоянных температуре и давлении, поэтому из введенных характеристических функций наиболее удобно пользоваться изобарным потенциалом.

Рассмотрим некоторую термодинамическую однофазную систему с массой  $M$ . Увеличим при постоянных температуре и давлении число частиц каждого сорта так, чтобы состав системы не изменился, то есть, чтобы относительное увеличение числа частиц  $dN_i/N_i$  было одинаковым для всех сортов частиц и равно относительному увеличению массы системы  $dM/M$ . Тогда изменение изобарного потенциала системы в соответствии с уравнением (8.6) составит

$$G = \sum_i \mu_i N_i \cdot \quad (8.9)$$

Таким образом, химический потенциал частиц  $i$  есть изобарный потенциал, приходящийся на одну частицу сорта  $i$ . Другими словами, химический потенциал совпадает с парциальным изобарным потенциалом  $i$  – частиц

$$\mu_i = g_i = u_i - Ts_i + pv_i, \quad (8.10)$$

где  $g_i$ ,  $u_i$ ,  $s_i$ ,  $v_i$  – парциальные величины: изобарный потенциал, внутренняя энергия, энтропия и объем, приходящиеся на одну частицу сорта  $i$ .



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенностью предложенного курса является описание свойств кристаллических веществ с позиций микроскопического подхода. Через характеристики дефектов анализируются макроскопические параметры твердого тела, такие как самодиффузия, электропроводность, концентрация вакансий. При этом рассмотрение ведется на языке квазихимических реакций, формально оформляющих проявление фундаментальных законов сохранения. Этот формализм успешно применяется в самых различных разделах современного естествознания для конкретизации процессов, наиболее существенных в каждом конкретном случае. Естественно, что многообразие взаимодействий между компонентами твердого тела, делает общую картину его свойств весьма сложной и неоднозначной. В связи с этим необходимо понимать, что описание реального объекта всегда будет иметь вероятностный характер, а верификация любого предполагаемого механизма взаимодействия скорее всего потребует дополнительных экспериментальных проверок. Но при этом общие закономерности, освещенные в настоящем учебном пособии, будут, безусловно, выполняться.

Несмотря на то, что фундаментальные представления о дефектах в твердом теле окончательно сформировались в первой половине прошлого столетия, нет оснований считать, что такая важнейшая характеристика, как энтальпия образования вакансий количественно является однозначно определенной. До настоящего времени ведутся споры о величинах энергии активации миграции собственных междоузельных атомов в совершенных монокристаллах кремния. В связи с этим любая трактовка экспериментальных данных опять имеет вероят-

ностный характер даже для совершенных объемных материалов.

В последнее десятилетие интенсивно развивается новая область материаловедения – свехрешетки и наноразмерные композиты. Рассмотрение этой области выходит за рамки учебного пособия, однако изучение закономерностей формирования межфазных границ и их влияния на перераспределение точечных дефектов несомненно окажет влияние на развитие термодинамики. При этом на первый план выйдут задачи прогнозирования долговечности исходно неравновесных структур. Возможно, что подходы к рассмотрению поведения точечных дефектов при этом претерпят качественные изменения.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Контрольная работа по дисциплине «Термодинамика твердого состояния»

Контрольная работа состоит из трех частей: ответ на 2 вопроса, написание квазихимической реакции, решение задачи.

Номер первого вопроса в первой части контрольной работы выбирается по последней цифре номера зачетной книжки, для определения номера второго вопроса к номеру первого вопроса прибавляется 10.

Номер квазихимической реакции определяется по последней цифре номера зачетной книжки.

Номер варианта задачи выбирается по последней цифре номера зачетной книжки.

#### 1. Вопросы

1. Понятие о тепловых дефектах. Зависимость концентрации вакансий от температуры для дефектов по Шоттки.

2. Зависимость концентрации дефектов от температуры (для дефектов по Френкелю).

3. Экспериментальная и термодинамическая оценка концентрации тепловых дефектов.

4. Неизбежность нарушения стехиометрических законов в кристаллических веществах.

5. Квазихимический метод исследования реакций дефектов.

6. Физический смысл показателя степени в уравнении зависимости равновесной концентрации дефектов от давления.

7. Неизбежность загрязнения кристалла посторонними примесями.

8. Зависимость равновесной концентрации дефектов в однокомпонентном кристалле, обогащенном донорной примесью, от давления ее пара.

9. Зависимость равновесной концентрации дефектов в однокомпонентном кристалле, обогащенном акцепторной примесью, от давления ее пара.

10. Изовалентное и гетеровалентное замещение.

11. Кристаллы квазистехиометрического состава с одной посторонней примесью.

12. Ассоциаты. Физико-химические основы управления процессами ассоциации.

13. Явления переноса. Механизмы диффузии.

14. Хаотическая самодиффузия.

15. Коэффициент собственной хаотической самодиффузии в кристаллах с нарушенной стехиометрией.

16. Влияние посторонних примесей на коэффициент самодиффузии.

17. Направленная диффузия. Законы диффузии Фика.

18. Электрическая проводимость. Уравнение Нернста – Эйнштейна.

19. Зависимость электрической проводимости от давления и температуры.

20. Электрохимический перенос.

## 2. Задания

1. Написать квазихимическую реакцию взаимодействия примеси в виде соединения  $MO$  с кристаллом  $Me_2O_3$ .

2. Написать квазихимическую реакцию взаимодействия примеси в виде соединения  $M_2O$  с кристаллом  $Me_2O_3$ .

3. Написать квазихимическую реакцию взаимодействия примеси в виде соединения  $MO$  с кристаллом  $Me_2O$ .

4. Написать квазихимическую реакцию взаимодействия примеси в виде соединения  $M_2O_3$  с кристаллом  $Me_2O$ .

5. Написать квазихимическую реакцию взаимодействия трехвалентного металла  $M$  с кристаллом  $MeO$ .

6. Написать квазихимическую реакцию взаимодействия одновалентного металла  $M$  с кристаллом  $MeO$ .

7. Написать квазихимическую реакцию взаимодействия двухвалентного металла  $M$  с кристаллом  $Me_2O$ .

8. Написать квазихимическую реакцию взаимодействия двухвалентного металла  $M$  с кристаллом  $Me_2O$ .

9. Написать квазихимическую реакцию взаимодействия одновалентного металла  $M$  с кристаллом  $Me_2O_3$ .

10. Написать квазихимическую реакцию взаимодействия трехвалентного металла  $M$  с кристаллом  $Me_2O$ .

### 3. Задачи

Дана зависимость концентрации вакансий от температуры. Построить график зависимости  $\ln(N)$  от  $1/T$ . Определить энергию образования вакансий.

Таблица 1

T, K	N, $cm^{-3}$				
	1	2	3	4	5
200	$9,12 \cdot 10^{16}$	$8,31 \cdot 10^{11}$	7587186	69,20	0,000631
300	$4,37 \cdot 10^{18}$	$1,91 \cdot 10^{15}$	$8,32 \cdot 10^{11}$	$3,63 \cdot 10^8$	158522
400	$3,02 \cdot 10^{19}$	$9,12 \cdot 10^{16}$	$2,75 \cdot 10^{14}$	$8,32 \cdot 10^{11}$	$2,51 \cdot 10^{09}$
500	$9,64 \cdot 10^{19}$	$9,29 \cdot 10^{17}$	$8,95 \cdot 10^{15}$	$8,63 \cdot 10^{13}$	$8,32 \cdot 10^{11}$
600	$2,09 \cdot 10^{20}$	$4,37 \cdot 10^{18}$	$9,12 \cdot 10^{16}$	$1,91 \cdot 10^{15}$	$3,98 \cdot 10^{13}$
700	$3,63 \cdot 10^{20}$	$1,32 \cdot 10^{19}$	$4,79 \cdot 10^{17}$	$1,74 \cdot 10^{16}$	$6,31 \cdot 10^{14}$
800	$5,5 \cdot 10^{20}$	$3,02 \cdot 10^{19}$	$1,66 \cdot 10^{18}$	$9,12 \cdot 10^{16}$	$5,01 \cdot 10^{15}$
900	$7,59 \cdot 10^{20}$	$5,75 \cdot 10^{19}$	$4,37 \cdot 10^{18}$	$3,31 \cdot 10^{17}$	$2,51 \cdot 10^{16}$
1000	$9,82 \cdot 10^{20}$	$9,64 \cdot 10^{19}$	$9,46 \cdot 10^{18}$	$9,29 \cdot 10^{17}$	$9,12 \cdot 10^{16}$
1100	$1,21 \cdot 10^{21}$	$1,47 \cdot 10^{20}$	$1,78 \cdot 10^{19}$	$2,16 \cdot 10^{18}$	$2,62 \cdot 10^{17}$

Таблица 2

T, K	N, см <sup>-3</sup>				
	6	7	8	9	10
200	$5,76 \cdot 10^{-9}$	$5,25 \cdot 10^{-14}$	$4,79 \cdot 10^{-19}$	$4,37 \cdot 10^{-24}$	$3,98 \cdot 10^{-29}$
300	69,20	0,03	$1,32 \cdot 10^{-05}$	$5,76 \cdot 10^{-09}$	$2,51 \cdot 10^{-12}$
400	7587186	22913,64	69,20	0,21	$6,31 \cdot 10^{-04}$
500	$8,02 \cdot 10^9$	77281461	744879,60	7179,54	69,20
600	$8,32 \cdot 10^{11}$	$1,74 \cdot 10^{10}$	$3,63 \cdot 10^8$	$7,59 \cdot 10^6$	$1,59 \cdot 10^5$
700	$2,29 \cdot 10^{13}$	$8,32 \cdot 10^{11}$	$3,02 \cdot 10^{10}$	$1,10 \cdot 10^9$	$3,98 \cdot 10^7$
800	$2,75 \cdot 10^{14}$	$1,51 \cdot 10^{13}$	$8,32 \cdot 10^{11}$	$4,57 \cdot 10^{10}$	$2,51 \cdot 10^9$
900	$1,91 \cdot 10^{15}$	$1,45 \cdot 10^{14}$	$1,10 \cdot 10^{13}$	$8,32 \cdot 10^{11}$	$6,31 \cdot 10^{10}$
1000	$8,95 \cdot 10^{15}$	$8,79 \cdot 10^{14}$	$8,63 \cdot 10^{13}$	$8,47 \cdot 10^{12}$	$8,31 \cdot 10^{11}$
1100	$3,18 \cdot 10^{16}$	$3,85 \cdot 10^{15}$	$4,67 \cdot 10^{14}$	$5,66 \cdot 10^{13}$	$6,86 \cdot 10^{12}$

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ФОРМУЛЫ

1. Объединенные уравнения I и II начала термодинамики

$$dU \leq Tds - PdV + \sum \mu_i dN_i ;$$

2. Концентрация дефектов (общее уравнение)

$$N_{\text{деф}} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{деф}}}{kT}\right) ;$$

3. Концентрация дефектов по Шоттки (вакансии) в однокомпонентном кристалле

$$N_v = N_{\text{Ш}} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Ш}}}{kT}\right) ;$$

4. Концентрация дефектов по Шоттки (вакансии) в бинарном кристалле

$$N_v = N_{\text{Ш}} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Ш}}}{2kT}\right) ;$$

5. Концентрация дефектов по Френкелю в однокомпонентном кристалле

$$N_v = N_{\text{Ф}} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Ф}}}{2kT}\right) ;$$

6. Концентрация дефектов по Френкелю ( $V_M + M1$ ) в подрешетке М бинарного кристалла

$$N_{vM} = N_{\text{Ф}M1} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Ф}M1}}{2kT}\right) ;$$

7. Зависимость концентрации различных дефектов в кристалле в общем случае от давления пара над кристаллом

$$N_{\text{деф}} = K \cdot P^{\pm e/m} ;$$

8. Константа равновесия реакции дефектообразования в зависимости от температуры

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{деф}}}{kT}\right) ;$$

9. Константа равновесия реакции дефектообразования в зависимости от температуры и давления паров компонента  $P_i$  над кристаллом

$$K_i = P_i^{\pm e/m} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{деф}}}{kT}\right) \text{ или}$$

$$K_i = P_i^{\pm e/m} \exp\left(-\frac{\Delta S_{\text{деф}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{деф}}}{kT}\right);$$

10. Квазихимическая реакция межзонного возбуждения – рекомбинация, при этом концентрации электронов и дырок равны ( $n_i = p_i$ )

$$0 = e^- + e^+;$$

$$K_i = n \cdot p;$$

11. Квазихимические уравнения образования дефектов по Шоттки

$$0 = V_M, \quad 0 = V_A + A_i;$$

$$0 = V_M + V_x, \quad 0 = V_x + X_i;$$

12. Квазихимическая реакция ионизации примесных (донорных, акцепторных) атомов

$$D = D^+ + e^-, \quad K_{DM} = \frac{N_{DM}^+ \cdot n}{N_{DM}};$$

$$A = A^- + e^+, \quad K_{AM} = \frac{N_{MA}^- \cdot p}{N_{AM}};$$

13. Квазихимическая реакция ионизации вакансий (дефекты по Шоттки)

$$V_M = V_M^- + e^+, \quad K_{VM}^- = \frac{N_{VM}^- \cdot p}{N_{DM}};$$

$$V_X = V_X^+ + e^-, \quad K_{VX}^+ = \frac{N_{VX}^+ \cdot n}{N_{xV}};$$

14. Квазихимическая реакция ионизации дефектов по Френкелю

$$M_1 = M_1^+ + e^-, \quad K_{M1}^+ = \frac{N_{M1}^+ \cdot n}{N_{M1}};$$

$$X_1 = X_1^- + e^+, \quad K_{Mx1}^- = \frac{N_{x1}^- \cdot p}{N_{x1}};$$

15. Квазихимические уравнения равновесия твердое тело – газ

$$A_{\text{газ}} = A_A + V_B, \quad K_{VB} = \frac{N_{VB}}{P_A};$$

$$B_{\text{газ}} = B_B + V_A, \quad K_{VA} = \frac{N_{VA}}{P_B};$$

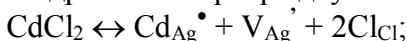


16. Квазихимические уравнения равновесия твердое тело – примесь в газовой фазе

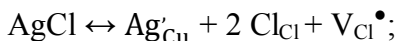
$$D_{\text{газ}} = D_M, \quad K_{DM} = \frac{N_{DM}}{P_D},$$

$$A_{\text{газ}} = A_M, \quad K_{AM} = \frac{N_{AM}}{P_A},$$

17. Квазихимическая реакция при гетеровалентном замещении узлов в подрешетке серебра двухвалентным кадмием



18. Квазихимическая реакция при гетеровалентном замещении узлов в подрешетке кадмия одновалентным серебром



19. Квазихимическая реакция замещения сульфида кадмия при одновременном введении в них трехвалентного галлия и одновалентной меди (эффект компенсации)



20. Квазихимическое уравнение при гетеровалентном замещении в решетке оксида металла MeO примесным катионом в виде M<sub>2</sub>O



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П.В. Ковтуненко. М.: Высш. шк., 1993. 352 с.
2. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела / В.Н. Чеботин. М.: Химия, 1982. 319 с.
3. Термодинамика и материаловедение полупроводников / под ред. В.М. Глазова. М.: Металлургия, 1992. 391 с.
4. Дамаск А. Точечные дефекты в металлах: пер. с англ. / А. Дамаск, Дж. Динс. М.: Мир, 1966. 291 с.
5. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: в 2-х кн. / В.И. Фистуль. М.: Металлургия, 1995. Т.1. 480 с. Т. 2. 320 с.
6. Барыбин А. А. Физико-технологические основы макро-, микро-, наноэлектроники / А.А. Барыбин, В.И. Томилин, В.И. Шаповалов. Москва: Физматлит, 2010, 774 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Условные обозначения	3
Введение	5
1. Собственные и примесные дефекты в кристаллах	6
1.1. Реальные кристаллы. Классификация дефектов	6
1.2. Точечные дефекты и физические свойства кристаллов	7
2. Тепловой беспорядок в кристалле. Тепловые дефекты	15
2.1. Феноменологическая характеристика тепловых дефектов	15
2.2. Зависимость концентрации тепловых дефектов от температуры	16
2.3. Термодинамическая и экспериментальная оценка концентрации тепловых дефектов	20
2.4. Дефекты нестехиометрии	26
3. Квазихимический метод описания дефектов	29
3.1. Квазихимический метод. Основные определения	29
3.2. Принципы квазихимического метода	30
3.3. Отображение реакций дефектов на зонной диаграмме кристалла	35
3.4. Равновесие собственных (тепловых) дефектов с учетом их ионизации	37
3.5. Определение температурной зависимости концентрации собственных дефектов квазихимическим методом	40
3.6. Зависимость равновесной концентрации дефектов в кристалле от давления паров над кристаллом	44
3.7. Физический смысл показателя степени в уравнении зависимости равновесной концентрации	48

дефектов от давления пара	
4. Беспорядок в кристалле, обусловленный посторонними примесями	50
4.1. Неизбежность загрязнения кристалла посторонними примесями	50
4.2. Равновесие дефектов в однокомпонентном кристалле, обогащенном посторонними примесями	52
4.2.1. Условия, благоприятствующие образованию твердых растворов	52
4.2.2. Однокомпонентные кристаллы с одной посторонней примесью	53
4.3. Равновесие дефектов в бинарных кристаллах, обогащенных посторонними примесями	60
4.4. Основные квазихимические уравнения и зонные диаграммы в кристалле, обусловленные посторонними примесями	66
5. Ассоциаты	68
5.1. Общие представления	68
5.2. Ассоциаты с электростатическим взаимодействием	69
5.3. Взаимодействие нейтральных дефектов	70
5.4. Физико-химические основы управления процессами ассоциации	73
6. Внутреннее равновесие собственных и примесных дефектов	79
6.1. Реальные кристаллы	79
6.2. Взаимное влияние заряженных собственных и примесных дефектов	80
6.3. Растворимость примесей в полупроводниках с учетом ионизации примесных атомов	83
6.4. Управление собственными дефектами путем отжига кристаллов в парогазовой среде	88
6.5. Распределение амфотерной примеси в кристаллической решетке полупроводников	93

7. Явление переноса в кристаллах с дефектами	97
7.1. Общие положения	97
7.2. Диффузия	98
7.3. Хаотическая самодиффузия	99
7.4. Влияние температуры на коэффициент хаотической самодиффузии	104
7.5. Коэффициент собственной хаотической самодиффузии в кристаллах с нарушенной стехиометрией	106
7.6. Влияние посторонних примесей на коэффициент самодиффузии. «Несобственная» самодиффузия	109
7.7. Направленная диффузия. Законы Фика	113
8. Некоторые сведения из химической термодинамики	115
Заключение	120
Приложение	122

Учебное издание

Николаева Елена Петровна  
Кошелева Наталья Николаевна

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ  
В КРИСТАЛЛАХ

В авторской редакции

Компьютерная верстка Н.Н. Кошелевой

Подписано к изданию 11.03.2016.  
Объем данных 1,3 Мб

ФГБОУ ВО "Воронежский государственный  
технический университет"

394026 Воронеж, Московский просп., 14