

## 4.5 Квазихимический метод описания дефектов.

$$N_{\text{деф.}} \ll N_{\text{соб.ат.}}$$

$$N_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$$

$$N_{\text{прим}} = 10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ для предельно очищенных материалов}$$

$$N_{\text{прим}} = 10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ для сильно легированных полупроводников.}$$

Реальные кристаллы полупроводников можно рассматривать как твердые растворы, близкие по свойствам к предельно разбавленным или идеальным растворам.

Квазихимический метод - описание дефектообразования в кристаллах, на основе положений химической термодинамики.

## Квазихимический метод (система обозначений)

$M$  — элементарный полупроводник (например Ge, Si);

$MX$  — бинарный полупроводник типа  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$  (ZnS, GaAs);

$M_I$  и  $X_I$  — междоузельные атомы  $M$  и  $X$  (например,  $Ga_I$  и  $As_I$ );

$[M_I]$  и  $[X_I]$  — концентрация междоузельных атомов  $M$  и  $X$  ( $[Ga_I]$  и  $[As_I]$ );

$M_I^+$  и  $X_I^-$  — ионизованные междоузельные атомы  $M$  и  $X$ ;

$[M_I^+]$  и  $[X_I^-]$  — концентрация ионизованных междоузельных атомов  $M$  и  $X$ ;

$V_M$  и  $V_X$  — вакансии в подрешетках  $M$  и  $X$  (например,  $V_{Ga}$  и  $V_{As}$ );

$[V_M]$  и  $[V_X]$  — концентрация вакансий в подрешетках  $M$  и  $X$ ;

$V_M^-$  и  $V_X^+$  — заряженные вакансии в подрешетках  $M$  и  $X$  ( $V_{Ga}^-$  и  $V_{As}^+$ );

$[V_M^-]$  и  $[V_X^+]$  — концентрация заряженных вакансий в подрешетках  $M$  и  $X$ ;

**D и A — донорный и акцепторный атомы (например, P и B в Si);**

**[D] и [A] — концентрация донорных и акцепторных атомов;**

**D<sup>+</sup> и A<sup>-</sup> — донорный и акцепторный ионы (например, P<sup>+</sup> и B<sup>-</sup> в Si);**

**[D<sup>+</sup>] и [A<sup>-</sup>] — концентрация донорных и акцепторных ионов;**

**[e<sup>-</sup>] ≡ n — концентрация электронов;**

**[e<sup>+</sup>] ≡ p — концентрация дырок.**

Процессы ионизации донорного атома  $D$  с образованием неподвижного иона  $D^+$  и подвижного электрона  $e^-$



константа равновесия процессов ионизации донора

$$K_D(T) = \frac{[D^+]_n}{[D]}$$

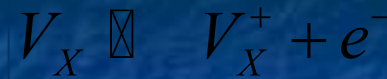
Процессы ионизации акцепторного атома  $A$  с образованием неподвижного иона  $A^-$  и подвижной дырки  $e^+$



константа равновесия процесса ионизации акцептора

$$K_A(T) = \frac{[A^-]_p}{[A]}$$

## Процесс ионизации вакансий



## константы равновесия процессов ионизации вакансий

$$K_{V_M}(T) = \frac{[V_M^-] p}{[V_M]}$$

$$K_{V_X}(T) = \frac{[V_X^+] n}{[V_X]}$$

## Процесс ионизации собственного атома кристалла находящегося в междоузлье



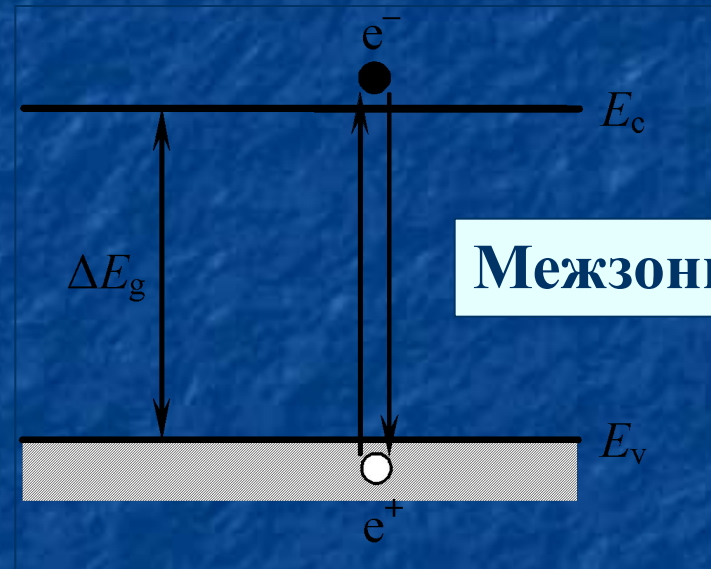
## константа равновесия процессов ионизации атома кристалла находящегося в междоузлье

$$K_{M_I}(T) = \frac{[M_I^+] n}{[M_I]}$$

$$K_{X_I}(T) = \frac{[X_I^-] p}{[X_I]}$$

## 4.5 Электронно-дырочное равновесие в полупроводниках

### Собственный полупроводник



Межзонное возбуждение

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

$$K_i(T) = n_i p_i$$

Условие электронейтральности

$$n + N_{A^-} = p + N_{D^+}$$

$$n_i = p_i$$

$$K_i(T) = n_i^2(T) \equiv p_i^2(T)$$

## определим собственную концентрацию носителей заряда

$V_{\text{крист.}} = \text{const} \rightarrow$  тепловая генерация носителей заряда в п/п происходит в изохорно-изотермических условиях (объём кристалла постоянен)

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_c(T)$$

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_i(T)$$

$$\Delta F_T^0 = \Delta U_T^0 + T \Delta S_T^0$$

$$K_i(T) \equiv \exp\left(-\frac{\Delta F_T^0}{RT}\right) = K_{i0} \exp\left(-\frac{\Delta U_T^0}{RT}\right)$$

$$K_{i0} = \exp\left(\frac{\Delta S_T^0}{R}\right)$$

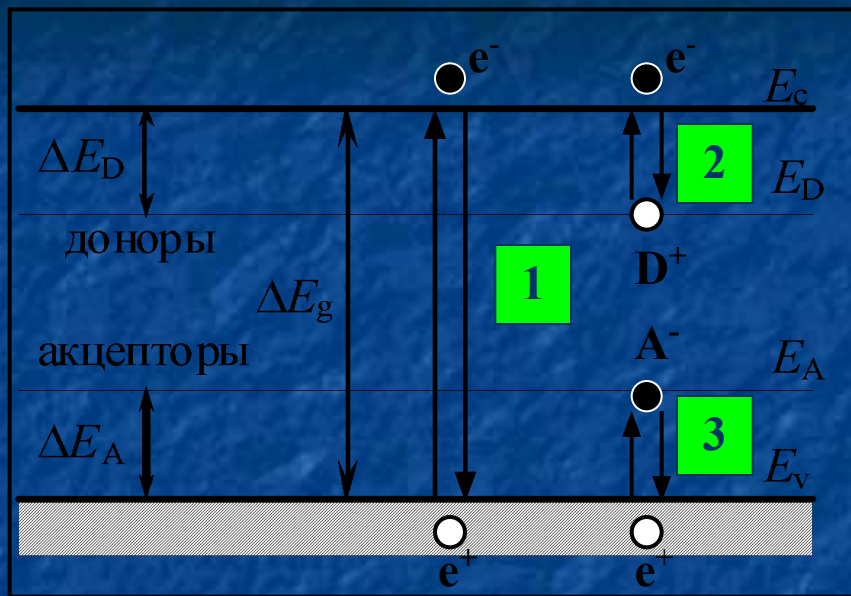
$$\Delta U_T^0 = \Delta E_g N_A$$

$$K_i(T) = K_{i0} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{kT}\right) = n_i^2$$

Собственная концентрация носителей заряда является параметром конкретного полупроводника, зависящим только от температуры.

$n_i = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (Ge),  $n_i = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  (Si) и  $n_i = 1,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$  (GaAs)

# Примесный полупроводник



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

$$D = D^+ + e^-$$

$$A = A^- + e^+$$

**1** — тепловое межзонное возбуждение с одновременным («парным») возникновением электрона и дырки

**2** — ионизация донорной примеси с образованием только электрона в зоне проводимости (без «парной» дырки) в результате его отрыва от донорного центра;

**3** — ионизация акцепторной примеси с образованием только дырки в валентной зоне (без «парного» электрона) в результате захвата электрона акцепторным центром.



$$K_i(T) \equiv n_i^2(T) = np$$

$$K_D(T) = [D^+] n / [D]$$

$$K_A(T) = [A^-] p / [A]$$

$$K_i(T) = K_{i0} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{kT}\right)$$

$$K_D(T) = K_{D0} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right)$$

$$K_A(T) = K_{A0} \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{kT}\right)$$

$$\Delta E_D = E_c - E_D$$

$$\Delta E_A = E_A - E_v$$

глубина залегания донорного и акцепторного уровней.

$$\Delta E_D > 0$$

$$\Delta E_A > 0$$



При  $T \uparrow$   $K_D(T)$  и  $K_A(T) \uparrow$

скорость нарастания  $K_D(T)$  и  $K_A(T)$  меньше, чем  $K_i(T)$ , т.к.  $\Delta E_D$  и  $\Delta E_A < \Delta E_g$ .

$$n + [A^-] = p + [D^+]$$

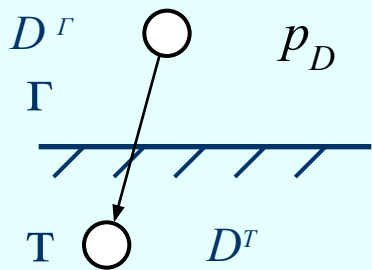
$$[D] + [D^+] = N_D$$

$$[A] + [A^-] = N_A$$

## 4.6 Растворимость примесей в полупроводниках с учетом ионизации примесных атомов

найдем закономерности:

- взаимного влияния примесей при легировании п/п из газовой фазы,
- влияние температуры на растворимость легирующих примесей при ионном механизме растворения.



$$K_1(T) = \frac{[D^T]}{[D^{\Gamma}]}$$

$$p_D = [D^{\Gamma}] RT$$

$$[D] = s_D(T) p_D$$

где  $s_D(T) = K_1(T) / RT$  — коэффициент растворимости - закон Генри



$$K_2(T) = \frac{[D^T]^2}{[D_2^{\Gamma}]}$$

$$p_D = [D_2^{\Gamma}] RT$$

$$[D] = s_D(T) p_D^{1/2}$$

$$s_D(T) = [K_2(T) / RT]^{1/2}$$

**закон Сиверста**

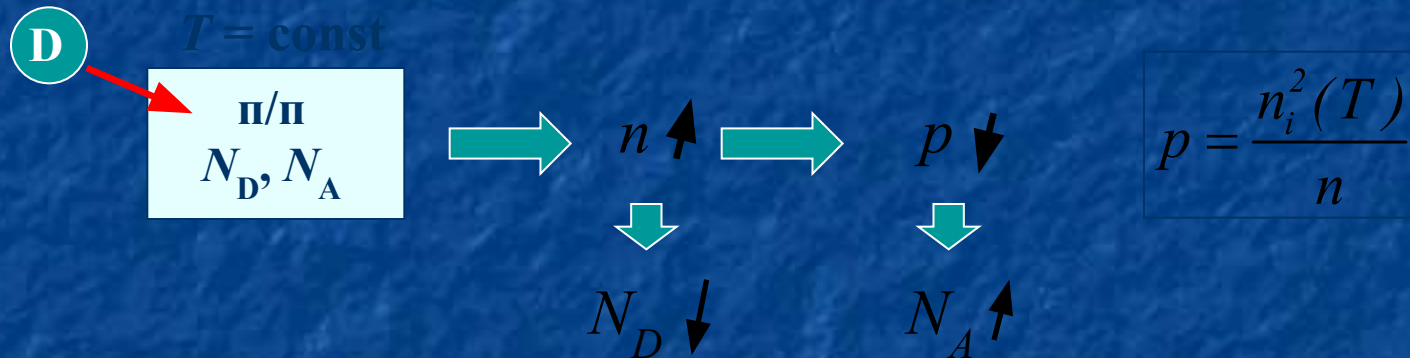
# Тепловая ионизация донорных центров порождает ионы $D^+$



$$[D^+] = [D] \frac{K_D(T)}{n}$$

$$N_D \equiv [D] + [D^+] = [D] \left( 1 + \frac{K_D(T)}{n} \right) \quad \mathbf{1}$$

$$N_A \equiv [A] + [A^-] = [A] \left( 1 + \frac{K_A(T)}{p} \right)$$



примеси одного типа (или доноры, или акцепторы) при растворении в полупроводнике взаимно уменьшают растворимость друг друга, а растворимость примесей противоположного типа взаимно увеличивают

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

1. **Область низких температур** - все атомы примеси практически неионизованы  $[D^+] \ll [D]$  Растворимость описывается законами Генри и Сиверста

2. **Область средних и высоких температур** - практически вся примесь ионизована  $[D] \ll [D^+]$

$$N_D = [D] + [D^+] \approx [D^+] = [D] \frac{K_D(T)}{n}$$

$$n = [D^+] + p$$

$$p = \frac{n_i^2(T)}{n}$$

$$n = N_D + \frac{n_i^2}{n}$$

$$n = \frac{[D]K_D(T)}{N_D}$$

$$\frac{[D]K_D}{N_D} = N_D + \frac{n_i^2 N_D}{[D]K_D} = N_D \left( 1 + \frac{n_i^2}{[D]K_D} \right)$$

$$N_D \cong [D^+] = \frac{[D]K_D}{\sqrt{[D]K_D + n_i^2}}$$

2

Температурную зависимость, описываемую общей формулой (2), проанализируем для двух частных случаев.

## 1. Средние температуры

Средние температуры вносят малый вклад процесса межзонного возбуждения в концентрацию подвижных носителей заряда

$$n_i^2 \ll [D] K_D$$

$$p \approx 0$$

$$n \approx [D^+]$$

$$K_{D0} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right) = K_D(T)$$

$$N_D(T) \approx \sqrt{[D] K_D(T)}, \quad K_D^{1/2} = K_{D0}^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right)$$

с ростом температуры растворимость  $N_D$  увеличивается

## Высокие температуры

Высокие температуры обеспечивают определяющий вклад процесса межзонного возбуждения в концентрацию подвижных носителей заряда

$$[D^+] \ll p$$

$$n = [D^+] + p$$



$$n \approx p \approx n_i$$

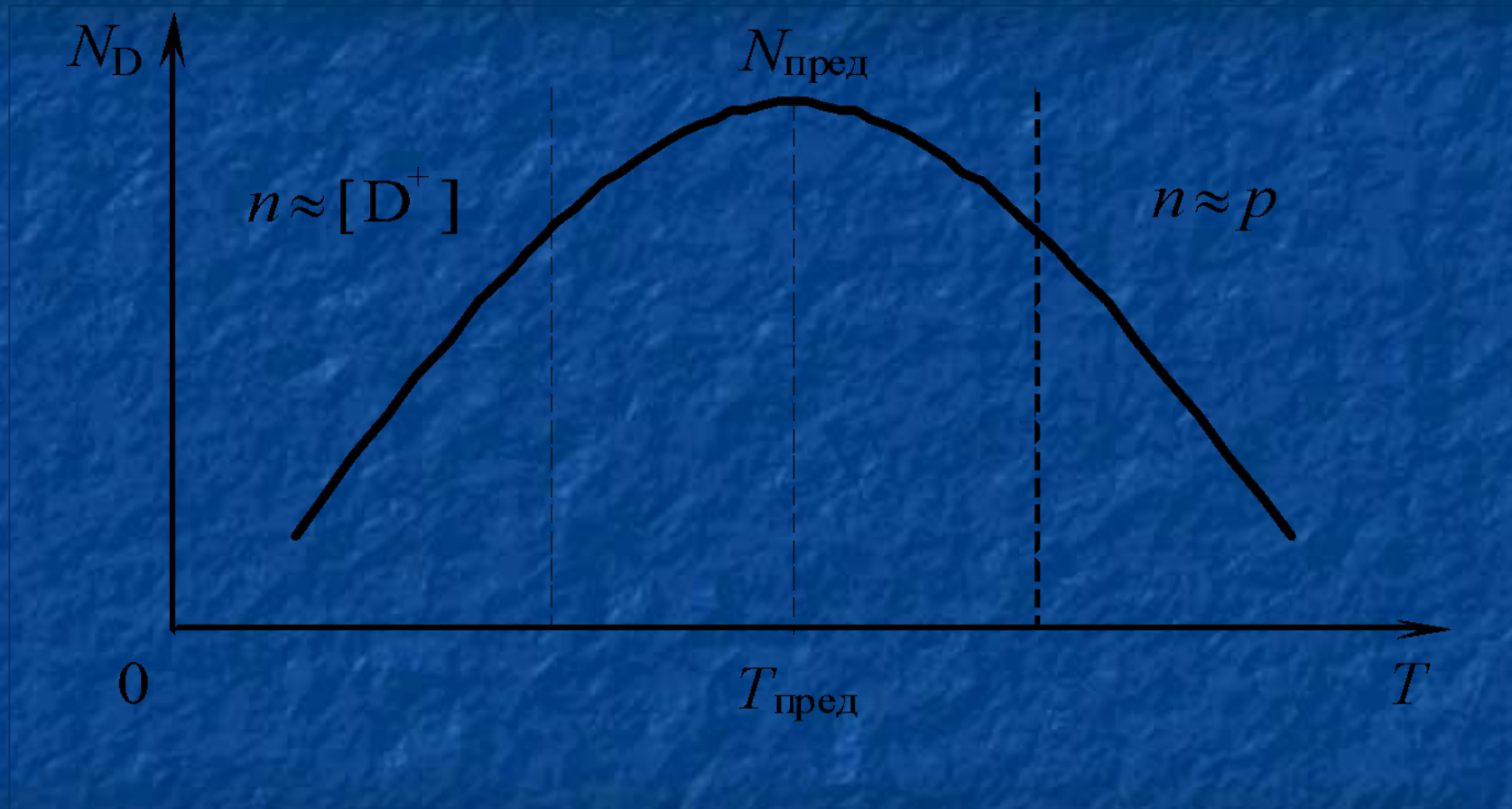
$$N_D \cong [D^+] = \frac{[D]K_D}{\sqrt{[D]K_D + n_i^2}}$$

$$[D]K_D \ll n_i^2$$

$$N_D(T) \approx \frac{[D]K_D(T)}{n_i(T)}$$

$$\frac{K_D(T)}{n_i(T)} = \frac{K_{D0} \exp\left(\frac{\Delta E_g/2 - \Delta E_D}{kT}\right)}{\sqrt{K_{i0}}}$$

Так как  $\Delta E_D < \Delta E_g / 2$ , то величина  $N_D(T)$  уменьшается с ростом температуры



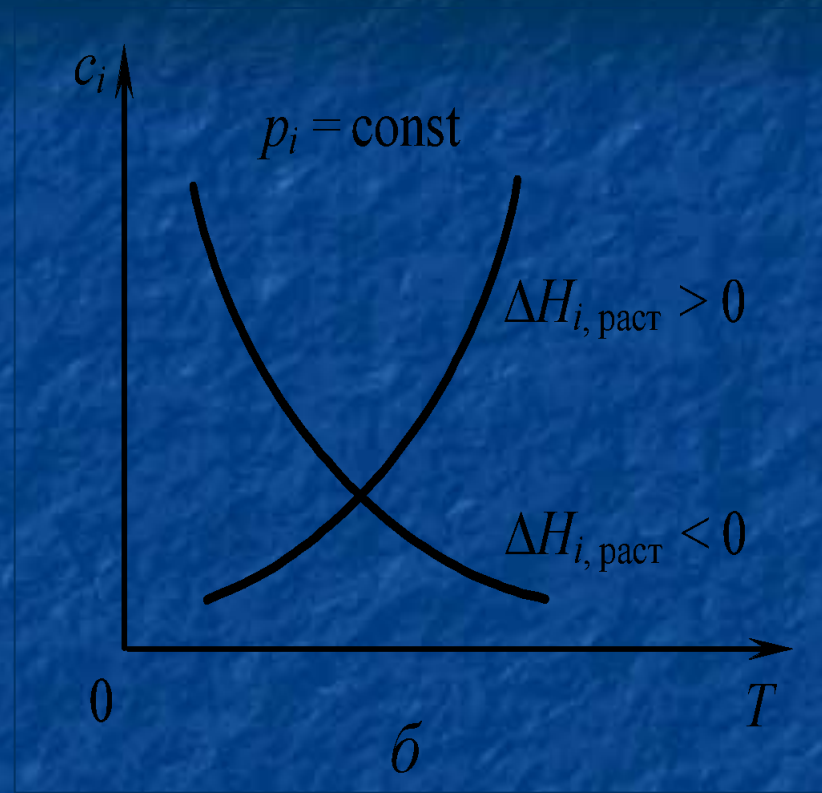
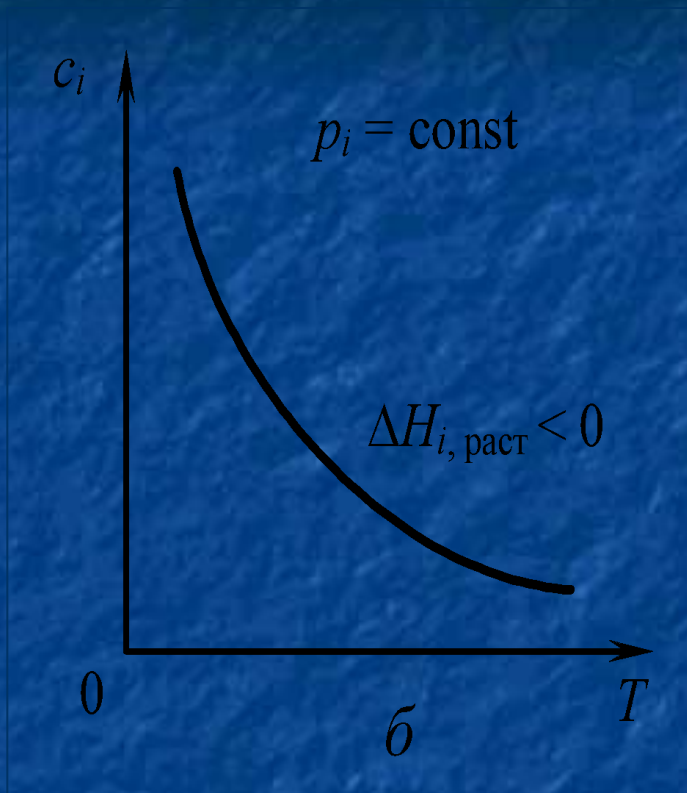
Для каждой пары примесь–полупроводник при определенной температуре  $T_{\text{пред}}$  существует предельная растворимость  $N_{\text{пред}}$ , выше которой невозможно обеспечить концентрацию данной примеси в полупроводнике.

Рассмотрим Si с температурой плавления  $T_{\text{пл}} = 1420 \text{ }^\circ\text{C}$

P (донорная примесь) имеет  $N_{\text{пред}} = 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  при  $T_{\text{пред}} = 1180 \text{ }^\circ\text{C}$

B (акцепторная примесь) имеет  $N_{\text{пред}} = 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при  $T_{\text{пред}} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$





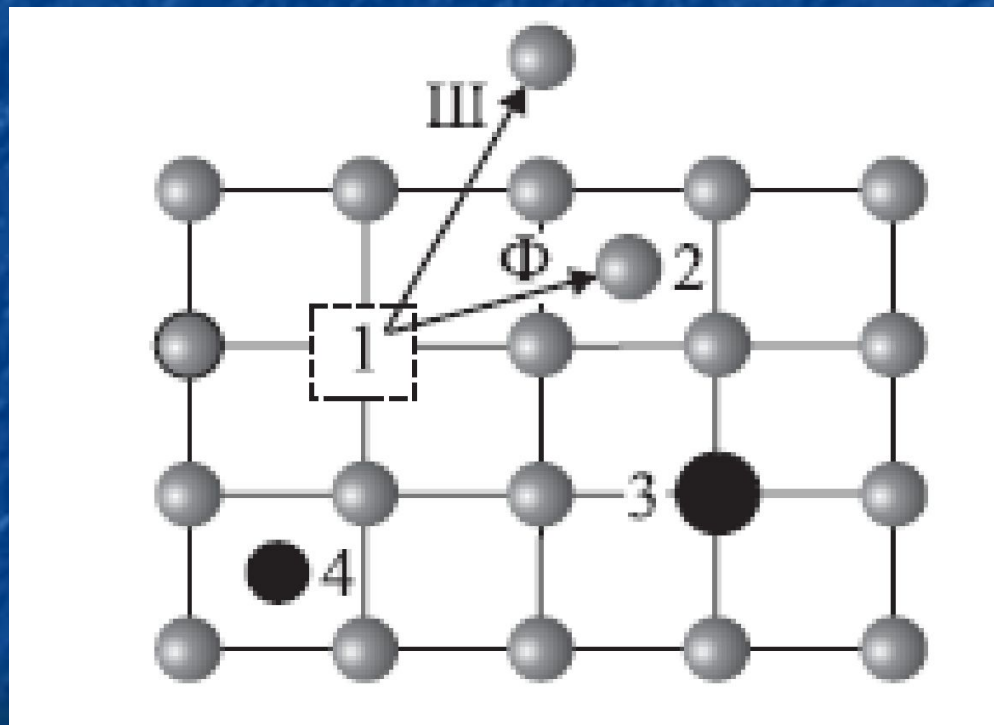
**Молекулярное (з-н Генри) и атомарное (з-н Сиверста) растворение газа в конденсированной среде**

## 4.7 Внутреннее равновесие собственных и примесных дефектов

Механизмы формирования собственных дефектов.

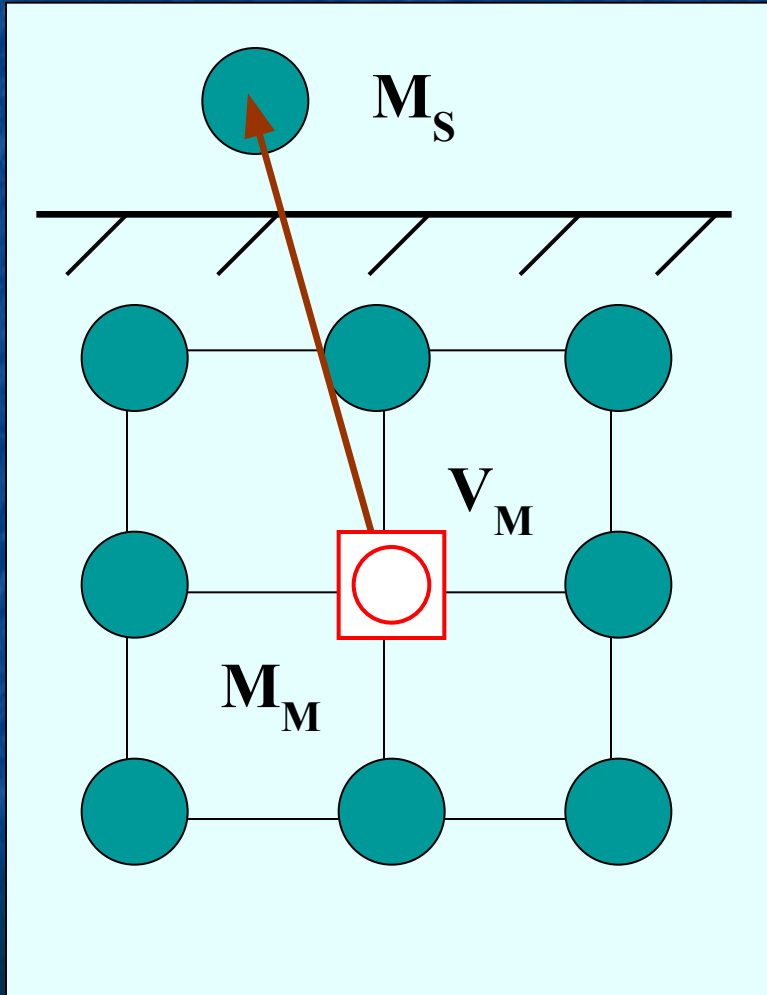
Механизм Шоттки

Механизм Френкеля



В реальных кристаллах ввиду плотной упаковки кристаллической решетки преобладает механизм Шоттки

# Механизм Шоттки



реакции растворения вакуума

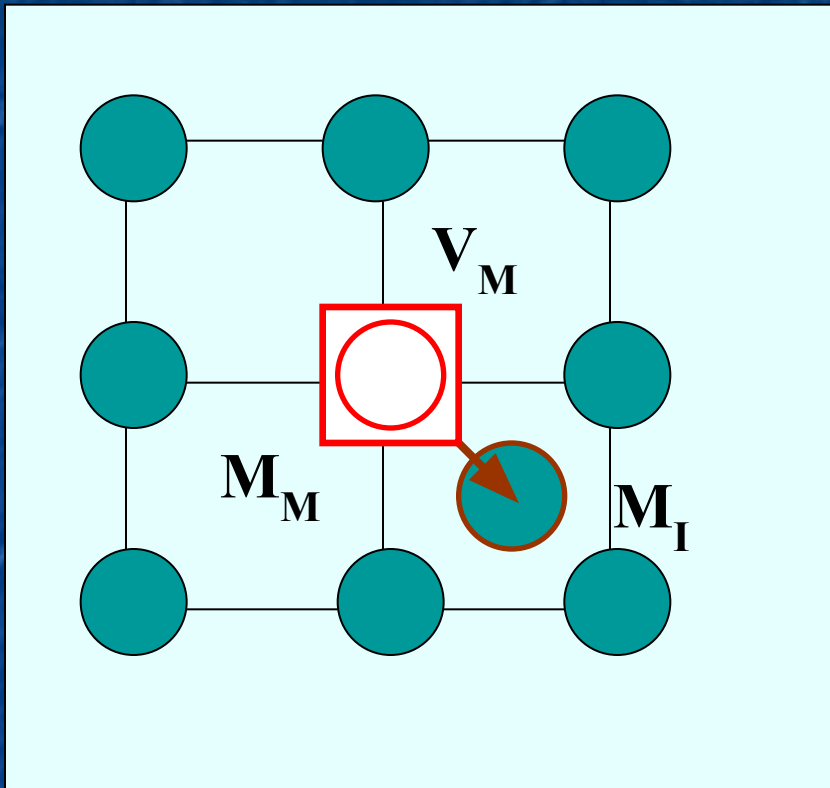
$$K_{Ш}(T) = [V_M]$$

**В полупроводниковом соединении MX с ионными связями вакансии по механизму Шоттки возникают одновременно в двух подрешетках (катионной и анионной).**



$$K_{Ш}(T) = [V_M][V_X]$$

# Механизм Френкеля



$$K_{\Phi M}(T) = [M_I][V_M]$$

В бинарном п/п соединении  $MX$   
дефекты по Френкелю  
возникают в двух подрешетках



$$K_{\Phi X}(T) = [X_I][V_X]$$

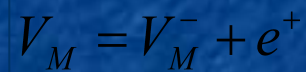
$$K_{\Phi X}(T)^{1/2} = [V_M] = [V_X]$$

Рассмотрим бинарный полупроводник МХ, из собственных дефектов которого будем учитывать только вакансии в подрешетках М и Х, возникающие по механизму Шоттки.



$$K_{Ш}(T) = [V_M][V_X]$$

реакция ионизации вакансий в подрешетке М



$$K_{V_M}(T) = \frac{[V_M^-] p}{[V_M]}$$

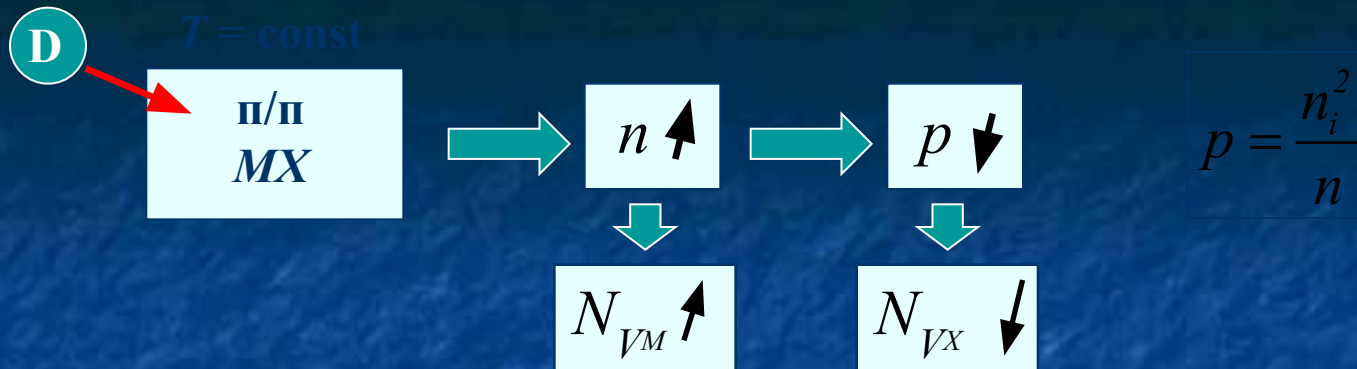
реакция ионизации вакансий в подрешетке Х



$$K_{V_X}(T) = \frac{[V_X^+] n}{[V_X]}$$

$$N_{V_M} \equiv [V_M] + [V_M^-] = [V_M] \left( 1 + \frac{K_{V_M}(T)}{p} \right)$$

$$N_{V_X} \equiv [V_X] + [V_X^+] = [V_X] \left( 1 + \frac{K_{V_X}(T)}{n} \right)$$



**Увеличение концентрации донорных примесей приводит к уменьшению концентрации донорных вакансий и увеличению концентрации акцепторных вакансий.**

**Общее правило взаимного влияния заряженных собственных и примесных дефектов в кристаллах:**

**- концентрация ионизованной примеси или собственного дефекта возрастает, когда присутствуют ионизованные дефекты противоположного знака, при этом повышается концентрация этих дефектов;**

**- если дефекты имеют заряды одного знака, то их равновесные концентрации взаимно снижаются.**

В реальной ситуации существенными могут оказаться также дефекты по Френкелю, антиструктурные дефекты, бивакансии и комплексы с участием собственных и примесных атомов.

реакция ионизации донорных атомов D



реакция ионизации акцепторных атомов A



реакция межзонного возбуждения



условие электронейтральности

$$n + [A^-] + [V_M^-] = p + [D^+] + [V_X^+]$$

условие сохранения общего числа доноров, введенных в кристалл

$$[D] + [D^+] = N_D$$

условие сохранения общего числа акцепторов, введенных в кристалл

$$[A] + [A^-] = N_A$$

условие сохранения стехиометрии полупроводникового кристалла

$$[V_M] + [V_M^-] = [V_X] + [V_X^+]$$