4.5 Квазихимический метод описания дефектов.

$$N_{деф.} \ll N_{соб.ат.}$$

$N_{Si} = 5 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$

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

$N_{прим} = 10^{19} \div 10^{20}$ см$^{-3}$ 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^+ и A^- — донорный и акцепторный ионы (например, P^+ и B^- в Si);

$[D^+]$ и $[A^-]$ — концентрация донорных и акцепторных ионов;

$[e^-] \equiv n$ — концентрация электронов;

$[e^+] \equiv p$ — концентрация дырок.

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

$$D \rightleftharpoons D^+ + e^-$$

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^+

$$A \rightleftharpoons A^- + e^+$$

константа равновесия процесса ионизации акцептора

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

Процесс ионизации вакансий

$$V_M \rightleftharpoons V_M^- + e^+ \qquad V_X \rightleftharpoons V_X^+ + e^-$$

константы равновесия процессов ионизации вакансий

$$K_{V_M}(T) = \frac{[V_M^-]\,p}{[V_M]} \qquad K_{V_X}(T) = \frac{[V_X^+]\,n}{[V_X]}$$

Процесс ионизации собственного атома кристалла находящегося в междоузлье

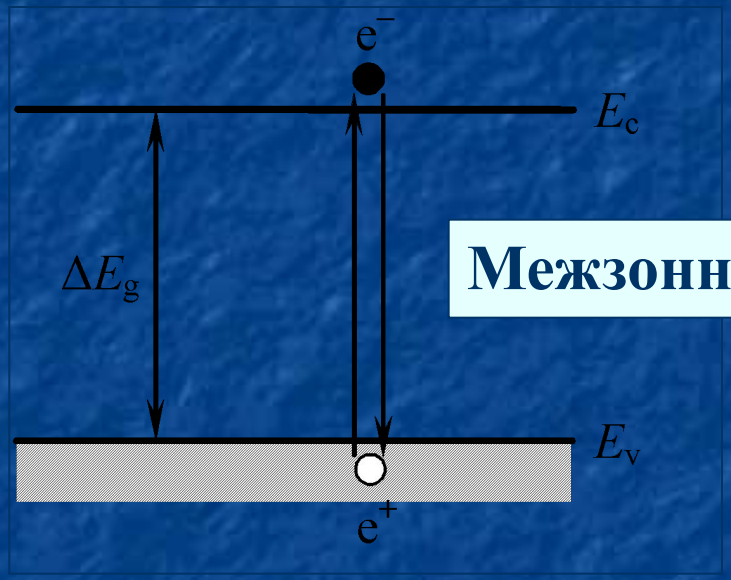
$$M_I \rightleftharpoons M_I^+ + e^- \qquad X_I \rightleftharpoons X_I^- + e^+$$

константа равновесия процессов ионизации атома кристалла находящегося в междоузлье

$$K_{M_I}(T) = \frac{[M_I^+]\,n}{[M_I]} \qquad K_{X_I}(T) = \frac{[X_I^-]\,p}{[X_I]}$$

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

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

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

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

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

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

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

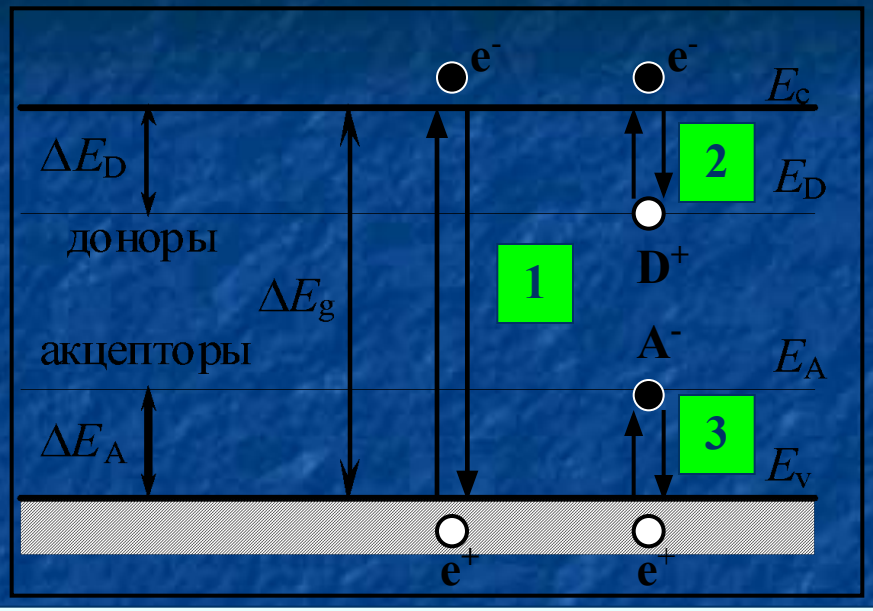
$$\Delta U_T^0 = \Delta E_g N_A$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta E_D = E_c - E_D$$
$$\Delta E_A = E_A - E_v$$

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. ΔE_D и $\Delta E_A < \Delta E_g$.

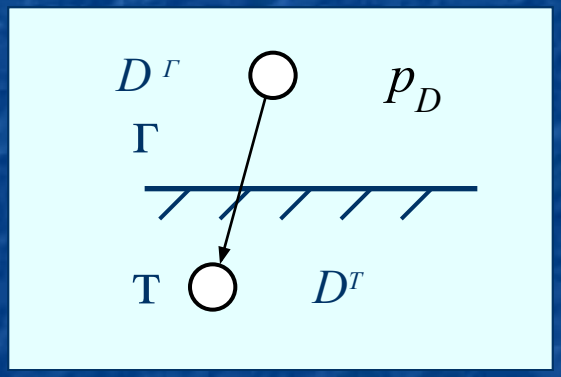
$$n + [A^-] = p + [D^+]$$

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

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

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.



$$D^{Г} \rightleftharpoons D^{Т}$$

$$K_1(T) = \frac{[D^{Т}]}{[D^{Г}]}$$

$$p_D = [D^{Г}]\,RT$$

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

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

$$D_2^{Г} \rightleftharpoons 2D^{Т}$$

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

$$p_D = [D_2^{Г}]\,RT$$

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

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

закон Сиверста

Тепловая ионизация донорных центров порождает ионы D^+

$$D \rightleftarrows D^+ + e^-$$

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

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

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

D

T = const

п/п

N_D, N_A

$n \uparrow \Rightarrow p \downarrow$

$N_D \downarrow$ $\quad$ $N_A \uparrow$

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

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 = const.

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

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

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

$$n = [D^+] + p \qquad p = \frac{n_i^2(T)}{n} \qquad n = N_D + \frac{n_i^2}{n} \qquad n = \frac{[D]K_D(T)}{N_D}$$

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

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

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

$$n_i^2 << [D]K_D \qquad p \approx 0 \qquad n \approx [D^+]$$

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

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

с ростом температуры растворимость N_D увеличивается

Высокие температуры

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

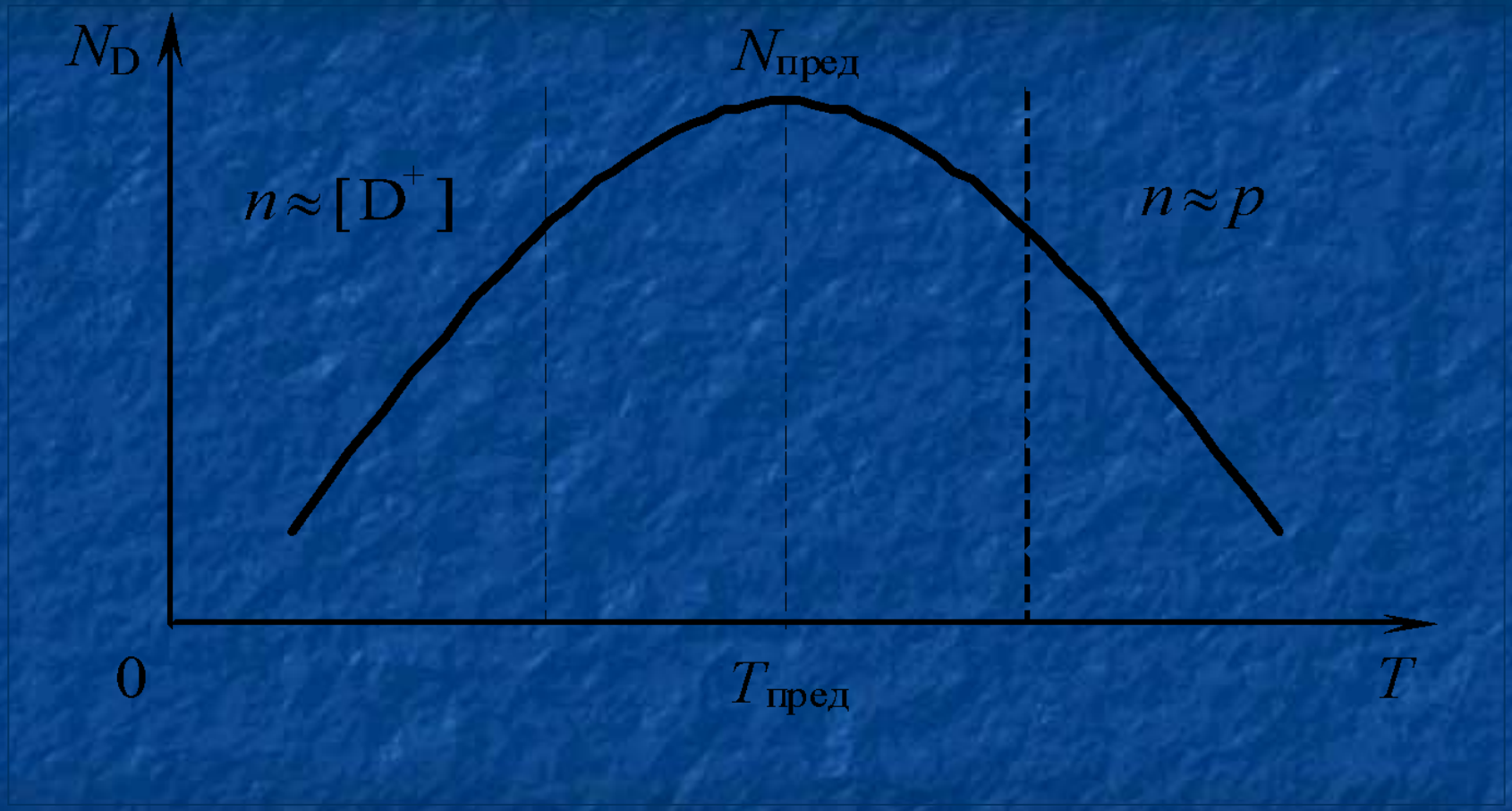
$$[D^+] << p \qquad n = [D^+] + p \;\Rightarrow\; n \approx p \approx n_i$$

$$N_D \cong \left[D^+\right] = \frac{[D]K_D}{\sqrt{[D]K_D + n_i^2}}. \qquad [D]K_D << n_i^2$$

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

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

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

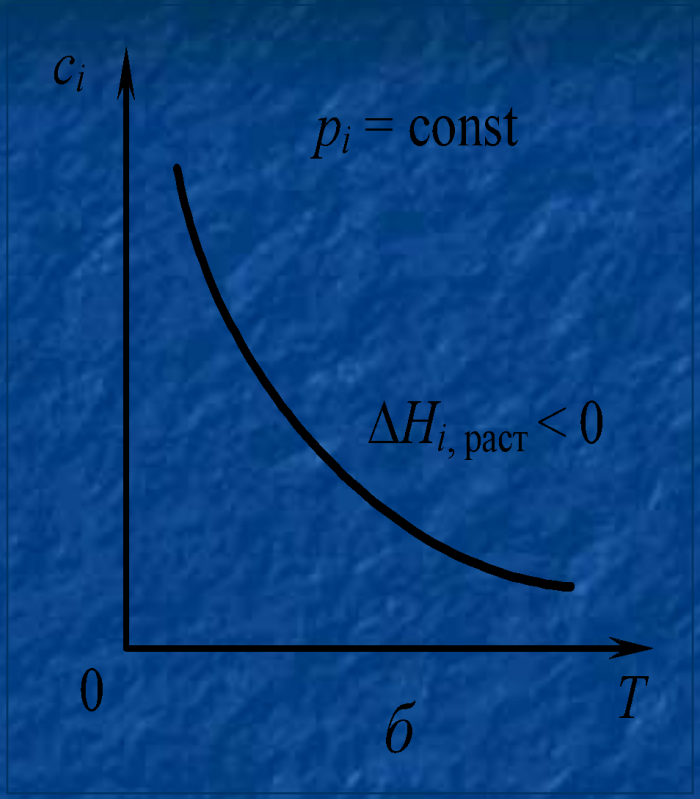

N_D
$N_{пред}$
$n \approx [D^+]$
$n \approx p$
0
$T_{пред}$
T

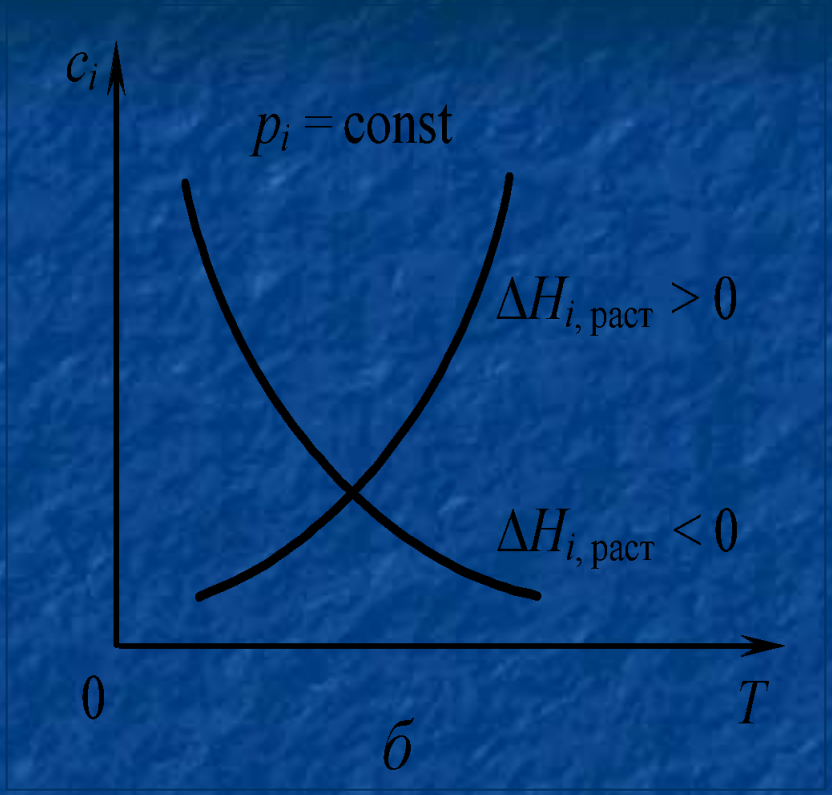
Для каждой пары примесь–полупроводник при определенной температуре $T_{пред}$ существует предельная растворимость $N_{пред}$, выше которой невозможно обеспечить концентрацию данной примеси в полупроводнике.

Рассмотрим Si с температурой плавления $T_{пл}$ = 1420 °C

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

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





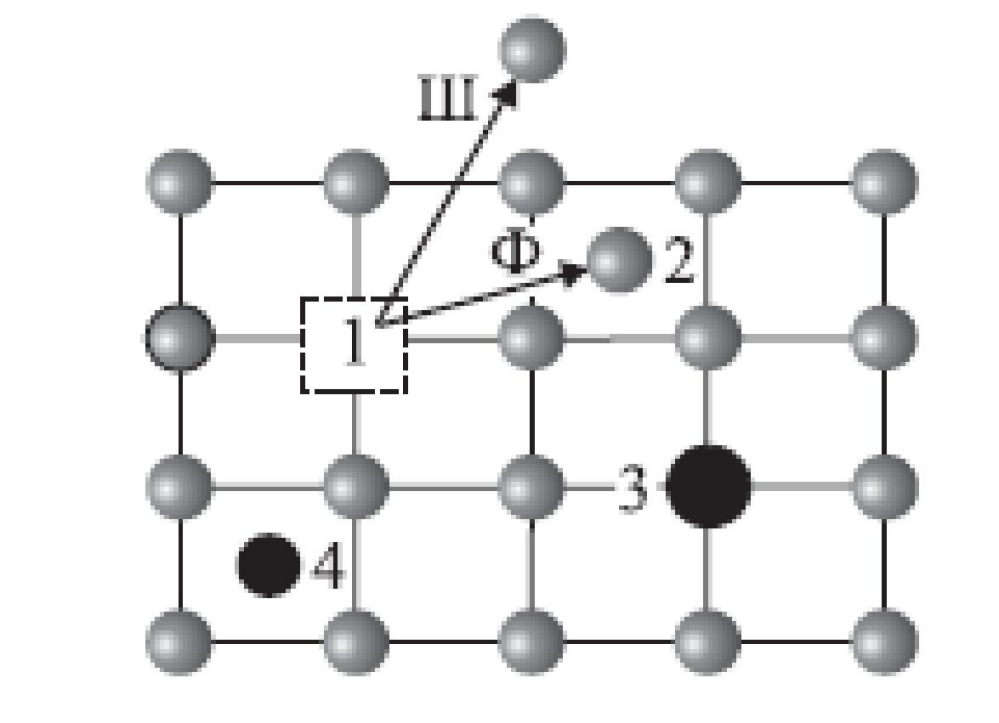
Молекулярное (з-н Генри) и атомарное (з-н Сиверста) растворение газа в конденсированной среде

4.7 Внутреннее равновесие собственных и примесных дефектов

Механизмы формирования собственных дефектов.

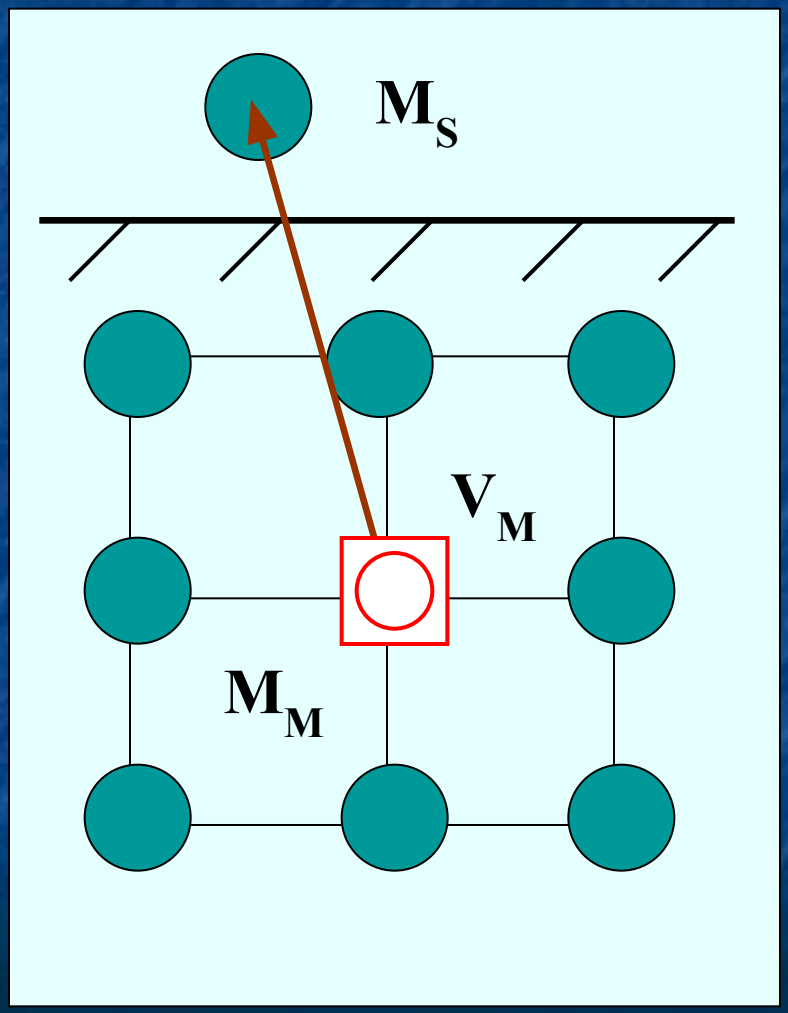
Механизм Шоттки

Механизм Френкеля



В реальных кристаллах ввиду плотной упаковки кристаллической решетки преобладает механизм Шоттки

Механизм Шоттки



$$M_M \rightleftharpoons M_S + V_M$$

$$0 \rightleftharpoons V_M$$

реакции растворения вакуума

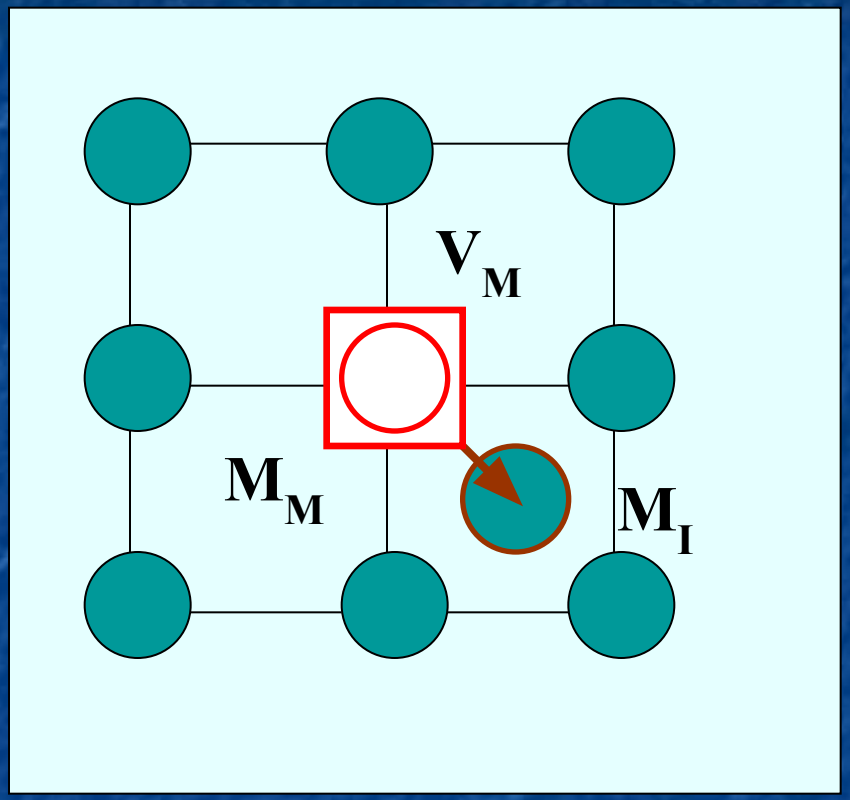
$$K_{Ш}(T) = [V_M]$$

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

$$0 \rightleftharpoons V_M + V_X$$

$$K_{Ш}(T) = [V_M][V_X]$$

Механизм Френкеля



$$0 \rightleftharpoons V_M + M_I$$

$$K_{ФМ}(T) = [M_I][V_M]$$

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

$$0 \rightleftharpoons V_X + X_I \qquad 0 \rightleftharpoons V_M + M_I$$

$$K_{ФХ}(T) = [X_I][V_X]$$

$$K_{ФХ}(T)^{1/2} = [V_M] = [V_X]$$

Рассмотрим бинарный полупроводник MX, из собственных дефектов которого будем учитывать только вакансии в подрешетках M и X, возникающие по механизму Шоттки.

$$0 \rightleftharpoons V_M + V_X$$

$$K_{Ш}(T) = [V_M][V_X]$$

реакция ионизации вакансий в подрешетке M

$$V_M = V_M^- + e^+$$

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

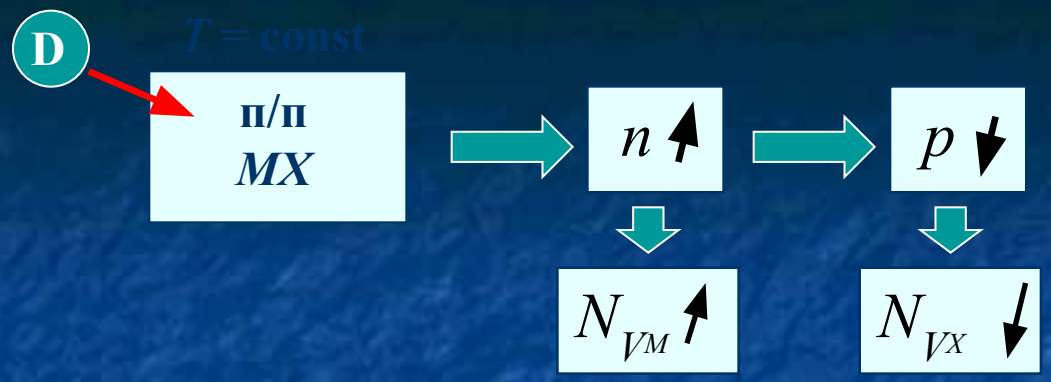
реакция ионизации вакансий в подрешетке X

$$V_X = V_X^+ + e^-$$

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

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

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



$$p = \frac{n_i^2}{n}$$

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

$$D \rightleftharpoons D^{+} + e^{-}$$

реакция ионизации акцепторных атомов A

$$A \rightleftharpoons A^{-} + e^{+}$$

реакция межзонного возбуждения

$$0 \rightleftharpoons e^{+} + e^{-}$$

условие электронейтральности

$$n + \left[A^{-}\right] + \left[V_{M}^{-}\right] = p + \left[D^{+}\right] + \left[V_{X}^{+}\right]$$

условие сохранения общего числа доноров, введенных в кристалл

$$\left[D\right] + \left[D^{+}\right] = N_{D}$$

условие сохранения общего числа акцепторов, введенных в кристалл

$$\left[A\right] + \left[A^{-}\right] = N_{A}$$

условие сохранения стехиометрии полупроводникового кристалла

$$\left[V_{M}\right] + \left[V_{M}^{-}\right] = \left[V_{X}\right] + \left[V_{X}^{+}\right]$$