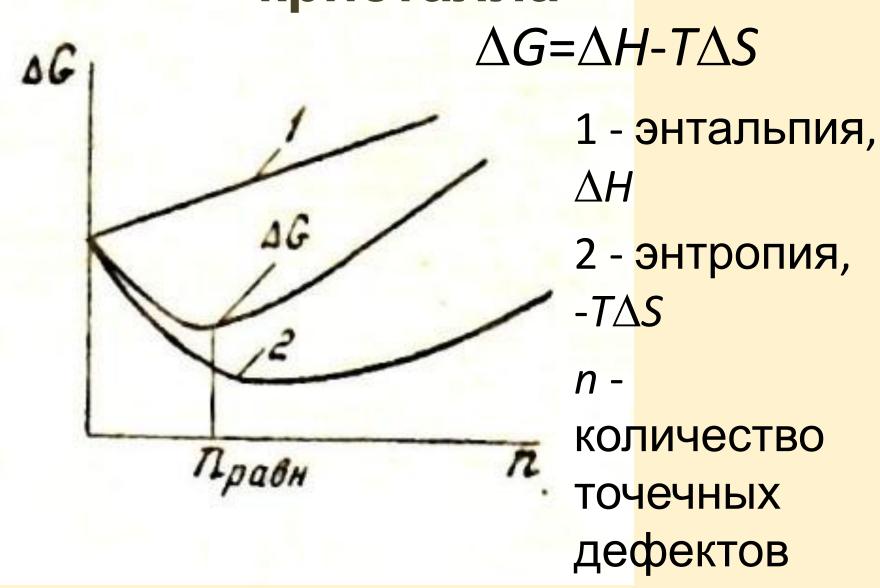
Точечные дефекты

- Собственные
- Примесные

Полностью упорядоченное состояние отвечает наиболее низкой энергии и поэтому устойчиво при абсолютном нуле $\Delta \textbf{\textit{G}} = \Delta \textbf{\textit{H-T}} \Delta \textbf{\textit{S}}$

Энтальпия Н любого кристалла, содержащего дефекты, всегда больше, чем идеального. Наличие двумерных дефектов всегда повышает свободную энергию кристалла G, а вот введение некоторого количества точечных

Свободная энергия кристалла



• Термодинамическая вероятность распределения n вакансий по N узлам решетки

 $W = \frac{N!}{n!(N-n)!}$

• Увеличение конфигурационной энтропии

$$\Delta S_{C} = k \cdot \ln W = k \cdot \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$
 • Изменение энтальпии

$$\Delta H = H_V \cdot n$$

• Изменение колебательной энтропии ΔS_{ν}

$$\Delta G = nH_V - T(\Delta S_C + n\Delta S_V) = nH_V - kT \cdot \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} - nT\Delta S_V$$

$$\Delta G = nH_V - kT \cdot \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} - nT\Delta S_V$$

$$\ln x! = x \cdot \ln x!$$

$$\Delta G = nH_V - kT \left[N \ln N - n \ln N - (N-n) \ln (N-n) \right] - nT\Delta S_V$$

Условие равновесной концентрации
$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n}$$
=0

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = H_V - kT \left[-\ln n - 1 + \ln(N - n) + 1 \right] - T\Delta S_V = 0$$

Отсюда
$$\ln \frac{n}{N-n} = \frac{\Delta S_V}{k} - \frac{H_V}{kT}$$

т.к. n << N, то считаем N - n = N

Тогда
$$n = N \cdot \exp(\frac{\Delta S_V}{k}) \cdot \exp(-\frac{H_V}{kT})$$

Аналогично для дефектов Френкеля

$$n = \sqrt{NN_i} \cdot \exp(\frac{\Delta S_i}{k}) \cdot \exp(-\frac{H_i}{kT})$$

- Энтальпия образования дефекта по Френкелю H_i
- Изменение колебательной энтропии ΔS_i
- Число возможных мест для междоузельных атомов N_i
- Число атомов, покинувших свои места *п*

Способность кристалла сохранять неравновесные точечные дефекты, образовавшиеся тем или иным способом, зависит от подвижности этих дефектов в кристалле.

обозначения

```
[V_{\stackrel{\sim}{M}}^{\times}] – концентрация нейтральных вакансий V_{\stackrel{\sim}{M}}^{\times}
V_{M}^{\ \ \times} – нейтральная вакансия атома M
M_i^{\times} – атом M находящийся в междоузлии
[M_{i}^{*}] – концентрация междоузельных атомов
M_{\scriptscriptstyle M}^{\phantom{M}^{\phantom{M}^{\phantom{M}^{\phantom{M}}}} – атом M_{\scriptscriptstyle P} находящийся в узле решетки
M_x^{\times} – атом M в узле решетки на месте X
X_M^{\ \ \times} – атом X в узле решетки на месте M
M_{\varsigma}^{\times} – атом M_{r} находящийся на поверхности
```

Образование дефекта по Шоттки (вакансии)

$$NM_M^{\times}+nM_S^{\times}\longleftrightarrow (N-1)M_M^{\times}+(n+1)M_S^{\times}+V_M^{\times}+M_M^{\times}-M_S^{\times}+V_M^{\times}$$

N – число объемных атомов

n – число атомов на поверхности

$$0 \longleftrightarrow V_M^{\times} + H_V$$

Константа равновесия квазихимической реакции

$$K_V = K_{VO} \cdot \exp(-\frac{H_V}{I_V}) = [V_M^{\times}]$$

Образование Френкелевой пары (вакансия и атом в междоузлии)

$$0 \longleftrightarrow M_i^{\times} + V_M^{\times} + H_{Mi}$$

Константа равновесия квазихимической реакции

$$K_{Mi} = K_{Mi0} \cdot \exp(-\frac{H_{Mi}}{kT}) = [M_i^{\times}] [V_M^{\times}]$$

Электронные дефекты

Процесс генерации-рекомбинации

$$0 \longleftrightarrow e^l + h^{\bullet} + Eg$$

Константа равновесия квазихимической реакции

$$K_i = K_{i0} \cdot \exp(-\frac{Eg}{kT}) = [e^t] \cdot [h^{\bullet}] = np = n_i^2$$

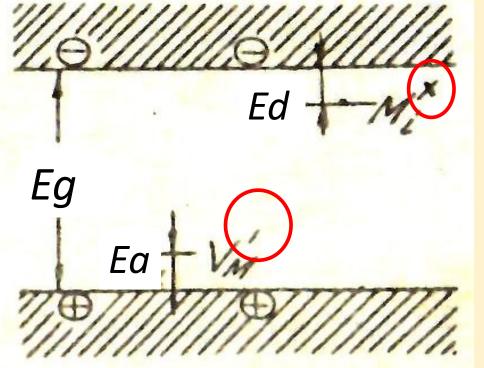
n_i — собственная концентрация свободных носителей заряда в полупроводнике

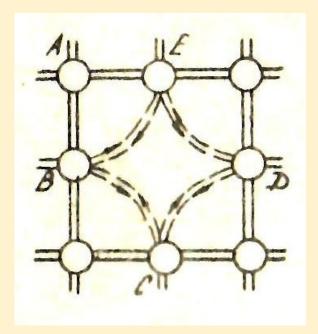
• Ионизация атома в междоузлии

$$M_i^{\times} \longleftrightarrow M_i^{\bullet} + e^I + Ed; \qquad K_d = \frac{[M_i^{\bullet}]n}{[M_i^{\times}]} = K_{d0} \cdot \exp(-\frac{Ed}{kT})$$

• Ионизация вакансии

$$V_M^{\times} \longleftrightarrow V_M^{\prime} + h^{\bullet} + Ea; \quad K_a = \frac{[V_M^{\prime}]p}{[V_M^{\times}]} = K_{a0} \cdot \exp(-\frac{Ea}{kT})$$





- Атом в междоузлии действует как донор, если его внешняя электронная оболочка заполнена не более чем наполовину. В противном случае дефект захватывает электрон, т.е. является акцептором.
- Вакансия действует как акцептор, если число неспаренных электронов вблизи вакансии не превышает половины числа валентных электронов в аналогичном месте бездефектного кристалла.

Концентрации <u>нейтральных</u> точечных дефектов при каждой данной температуре постоянны.

Для заряженных дефектов константой является **произведение концентраций**

$$K_a \cdot K_d = \frac{[V_M']p}{[V_M^{\times}]} \cdot \frac{[M_i^{\bullet}]n}{[M_i^{\times}]} = [V_M'][M_i^{\bullet}] \frac{K_i}{K_{Mi}}$$

$$[V_{M}'][M_{i}^{\bullet}] = K_{a} \cdot K_{d} \frac{K_{Mi}}{K_{i}} = K$$

Полное равновесие собственных

$$\mathring{0} \leftrightarrow V_M^{\times} + H_V;$$
 дефектов
$$K_V = [V_M^{\times}] = K_{V0} \cdot \exp(-\frac{H_V}{kT})$$

$$V_M^{\times} \longleftrightarrow V_M^{\prime} + h^{\bullet} + Ea; \quad K_a = \frac{[V_M^{\prime}]p}{[V_M^{\times}]} = K_{a0} \cdot \exp(-\frac{Ea}{kT})$$

$$0 \longleftrightarrow M_i^{\times} + V_M^{\times} + H_{Mi}; \quad K_{Mi} = [M_i^{\times}][V_M^{\times}] = K_{Mi0} \cdot \exp(-\frac{H_{Mi}}{kT})$$

$$M_i^{\times} \longleftrightarrow M_i^{\bullet} + e^I + Ed; \qquad K_d = \frac{[M_i^{\bullet}]n}{[M_i^{\times}]} = K_{d0} \cdot \exp(-\frac{Ed}{kT})$$

$$0 \leftrightarrow e' + h^{\bullet} + Eg; \qquad K_i = np = K_{i0} \cdot \exp(-\frac{Eg}{kT})$$

• условие электронейтральности

$$n+[V_M{}']=p+[M_i^{\bullet}]$$

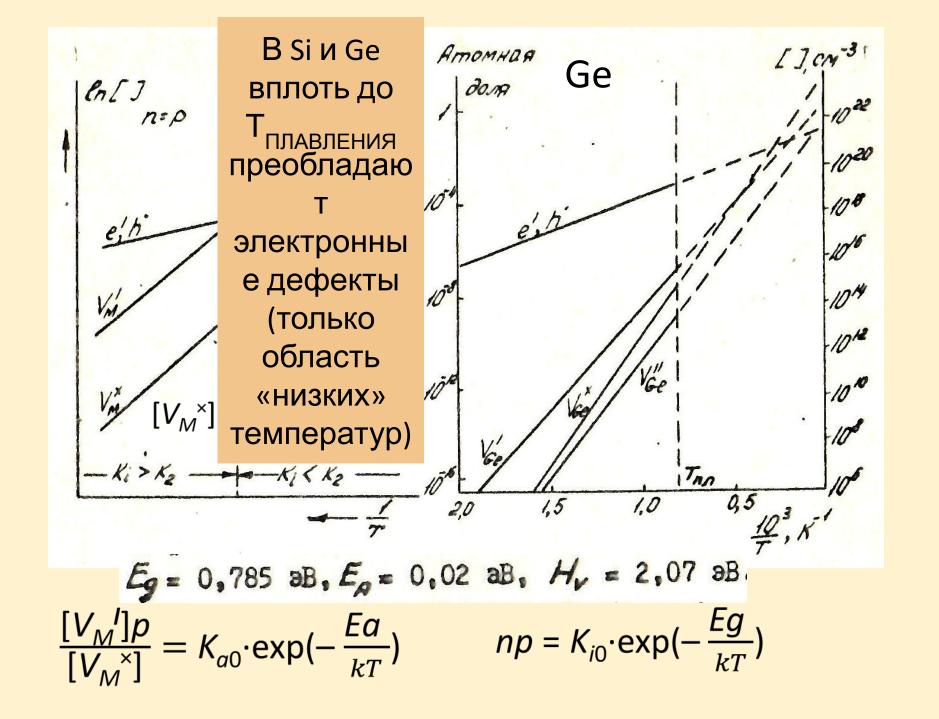
Логарифм константы равновесия, а значит и концентрация соответствующего дефекта, в функции от обратной температуры представляет собой прямую линию, наклон которой определяется величиной *H(E)*.

$$n + [V_M'] = p + [M_i^{\bullet}]$$

- 1. Выбирают доминирующий вид разупорядочения и учитывают только его
- Разбивают диапазон температур на области

Например в кристалле только вакансии область "низких" температур (К; >> K₂)

Область "высоких" температур ($K_i \ll K_2$) $np \ll [V_m]p; n \ll [V_m]. [V_m] \approx p$



Многократная ионизация

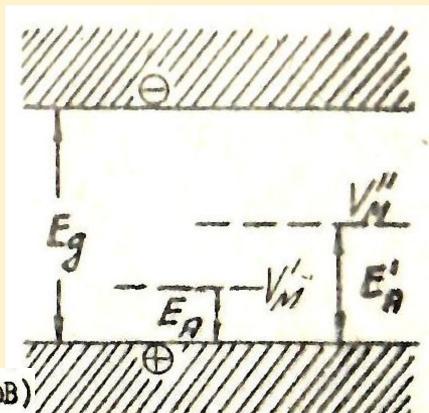
$$V_{M}' \longleftrightarrow V_{M}'' + h^{\bullet} + Ea'; \quad K_{a}' = \frac{[V_{M}'']p}{[V_{M}']} = K_{a0}' \cdot \exp(-\frac{Ea'}{kT})$$

 $n + [V_{M}'] + 2[V_{M}''] = p$

для германия

$$E_{A} = 0.02 \text{ aB}$$

$$E'_{a} = 0.6 \text{ aB (npu } E_{g} = 0.785 \text{ aB)}$$



В кристалле только вакансии

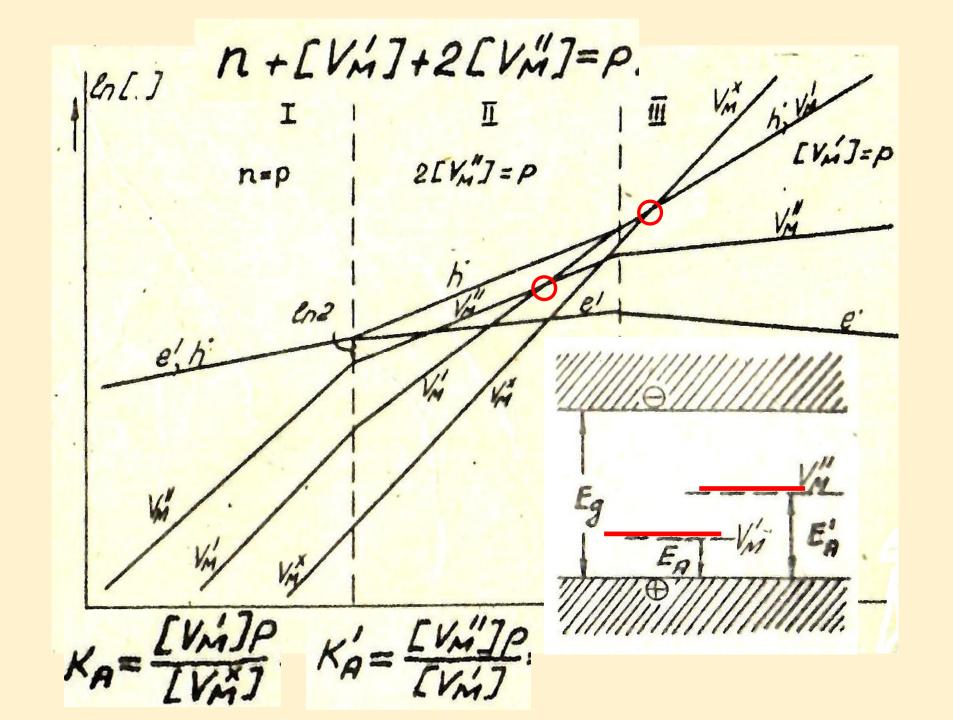
$$\overset{\bullet}{0} \iff V_{M}^{\times} + H_{V}; \qquad K_{V} = [V_{M}^{\times}] = K_{V0} \cdot \exp(-\frac{H_{V}}{kT})$$

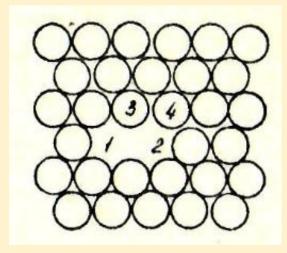
$$V_{M}^{\times} \iff V_{M}^{I} + h^{\bullet} + Ea; \qquad K_{a} = \frac{[V_{M}^{I}]p}{[V_{M}^{\times}]} = K_{a0} \cdot \exp(-\frac{Ea}{kT})$$

$$V_{M}^{I} \iff V_{M}^{II} + h^{\bullet} + Ea'; \qquad K_{a}^{I} = \frac{[V_{M}^{II}]p}{[V_{M}^{I}]} = K_{a0}^{I} \cdot \exp(-\frac{Ea'}{kT})$$

$$0 \iff e^{I} + h^{\bullet} + Eg; \qquad K_{i} = np = K_{i0} \cdot \exp(-\frac{Eg}{kT})$$

$$n + [V_M'] + 2[V_M''] = p$$





дивакансия



 $V+V=V_{\varrho}+H_{V_{\varrho}}$, $K=\frac{[V_{\varrho}]}{[V_{\varrho}]^2}=K^{\circ}\cos\varphi/-\frac{H_{V_{\varrho}}}{KT}/.$

$$H_{v2} = 2H_v - H_{ce}$$

H_{св} – энергия связи дивакансии

$$0 \leftrightarrow V_M^{\times} + H_V$$
;

$$V_M^{\times} \longleftrightarrow V_M^{\prime} + h^{\bullet} + Ea;$$

$$0 \leftrightarrow e^I + h^{\bullet} + Eg;$$

$$F_M^{\times} \leftrightarrow F_M^{\bullet} + e^I + Ed$$

$$F_{(\Gamma)} \leftrightarrow F_M^{\times} + E_F$$

$$K_V = [V_M^{\times}] = K_{V0} \cdot \exp(-\frac{H_V}{kT})$$

$$V_M^{\times} \longleftrightarrow V_M^{\prime} + h^{\bullet} + Ea; \quad K_a = \frac{[V_M^{\prime}]p}{[V_M^{\times}]} = K_{a0} \cdot \exp(-\frac{Ea}{kT})$$

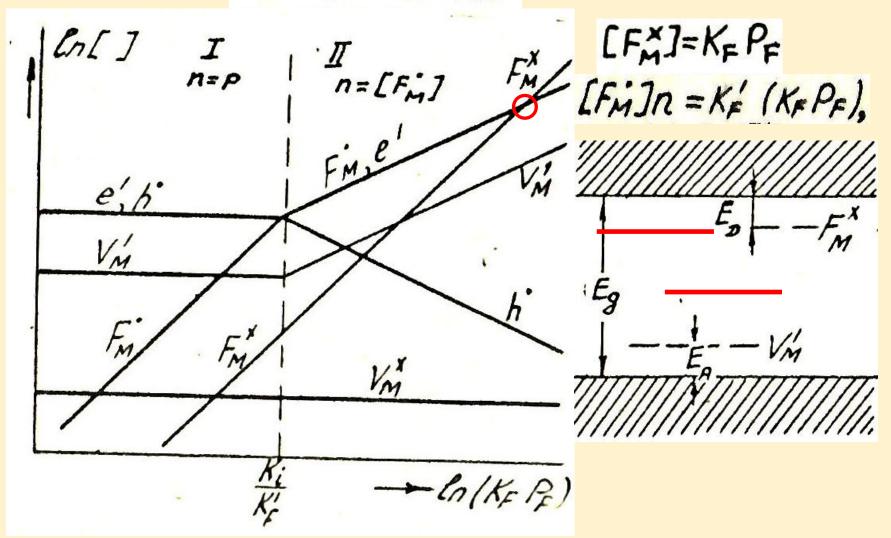
$$K_i = np = K_{i0} \cdot \exp(-\frac{Eg}{kT})$$

$$K_F' = \frac{[F_M^{\bullet}]n}{[F_M^{\times}]} = K_F'_0 \cdot \exp(-\frac{Ed}{kT})$$

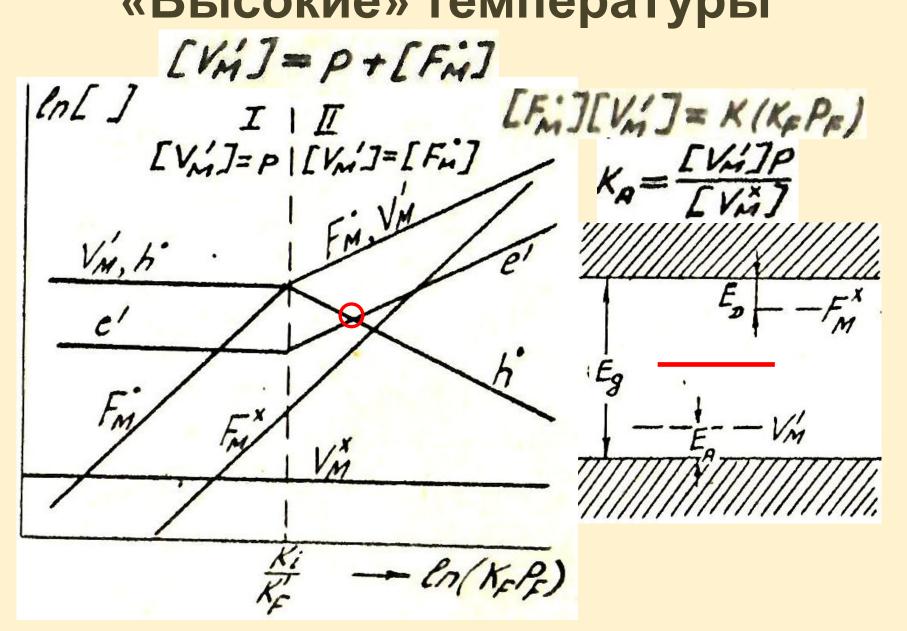
$$K_F = \frac{[F_M^*]}{P_F} = K_{F0} \cdot \exp(-\frac{E_F}{kT})$$

Рассматривают изменение концентрации дефектов в зависимости от парциального давления примеси в паровой фазе при постоянной температуре.

«Низкие» температуры



«Высокие» температуры



Акцепторная примесь

- Равновесие дефектов
- 1. «Низкие» температуры
 - a) «низкая» концентрация паров примеси
 - b) «высокая» концентрация паров примеси
- 2. «Высокие» температуры
 - a) «низкая» концентрация паров примеси
 - b) «высокая» концентрация паров примеси