

# Точечные дефекты

- **Собственные**
- **Примесные**

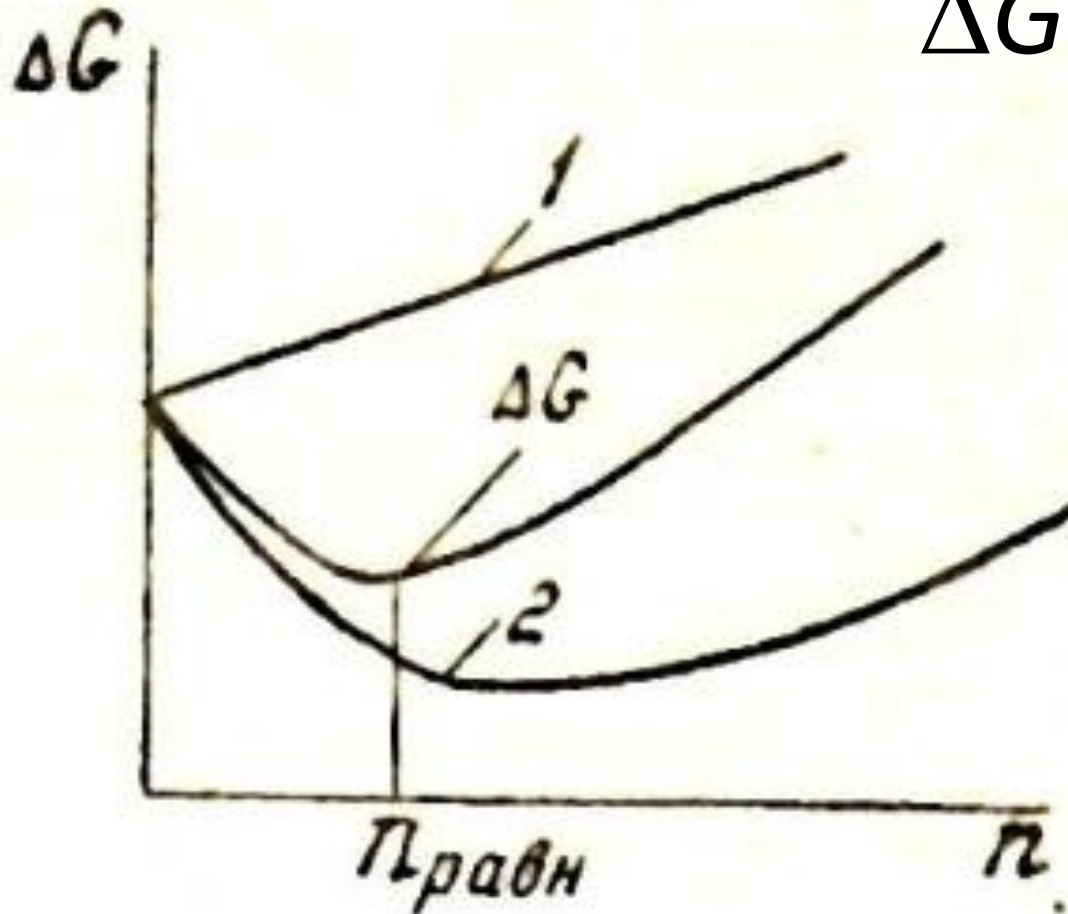
Полностью упорядоченное состояние отвечает наиболее низкой энергии и поэтому устойчиво при абсолютном нуле

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

# Свободная энергия кристалла

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



1 - энтальпия,  
 $\Delta H$

2 - энтропия,  
 $-T\Delta S$

$n$  -

КОЛИЧЕСТВО  
ТОЧЕЧНЫХ  
ДЕФЕКТОВ

- 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  $\Delta S_V$

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

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

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

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

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

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

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

т.к.  $n \ll N$ , то считаем  $N-n=N$

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

• Аналогично для дефектов Френкеля

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

- Энтальпия образования дефекта по Френкелю  $H_i$
- Изменение колебательной энтропии  $\Delta S_i$
- Число возможных мест для междоузельных атомов  $N_i$
- Число атомов, покинувших свои места  $n$

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

# обозначения

$V_M^x$  – нейтральная вакансия атома  $M$

$[V_M^x]$  – концентрация нейтральных вакансий

$V_M^{M_x}$

$M_i^x$  – атом  $M$  находящийся в междоузлии

$[M_i^x]$  – концентрация междоузельных атомов

$M$

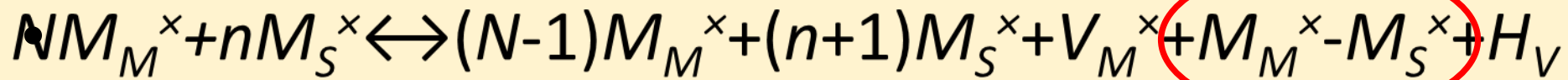
$M_M^x$  – атом  $M$ , находящийся в узле решетки

$M_X^x$  – атом  $M$  в узле решетки на месте  $X$

$X_M^x$  – атом  $X$  в узле решетки на месте  $M$

$M_S^x$  – атом  $M$ , находящийся на поверхности

# Образование дефекта по Шоттки (вакансии)



$N$  – число объемных атомов

$n$  – число атомов на поверхности

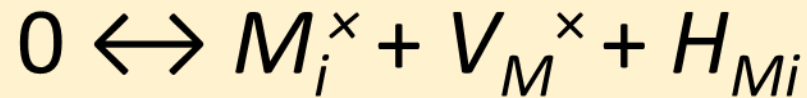


Константа равновесия квазихимической реакции

$$K_V = K_{V/n} \cdot \exp\left(-\frac{H_V}{kT}\right) = [V_M^x]$$



# Образование Френкелевой пары (вакансия и атом в междоузлии)

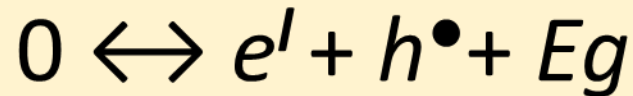


Константа равновесия квазихимической  
реакции

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

# Электронные дефекты

Процесс генерации-рекомбинации



Константа равновесия квазихимической реакции

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

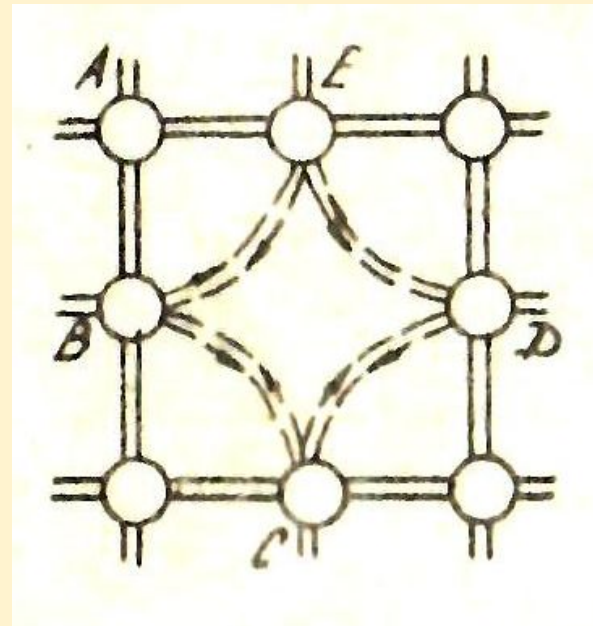
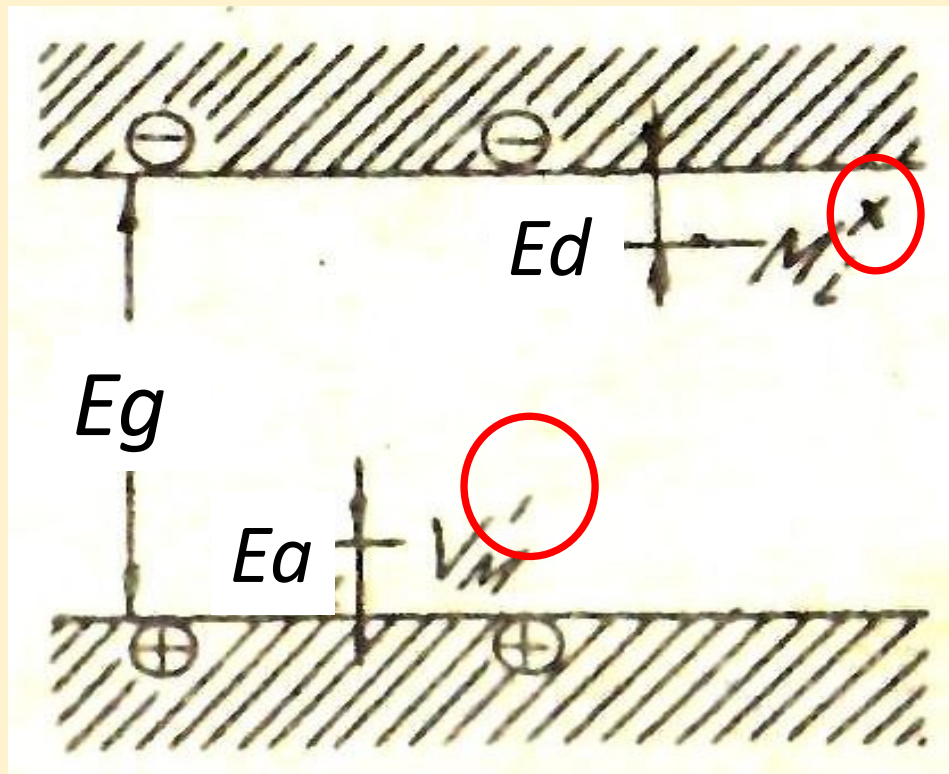
$n_i$  – собственная концентрация свободных носителей заряда в полупроводнике

- Ионизация атома в междоузлии

$$M_i^x \leftrightarrow M_i^\bullet + e' + Ed; \quad K_d = \frac{[M_i^\bullet]n}{[M_i^x]} = K_{d0} \cdot \exp\left(-\frac{Ed}{kT}\right)$$

- Ионизация вакансии

$$V_M^x \leftrightarrow V_M' + h^\bullet + Ea; \quad K_a = \frac{[V_M']p}{[V_M^x]} = K_{a0} \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right)$$



- 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 нейтральных точечных дефектов при каждой данной температуре постоянны.

Для заряженных дефектов константой является **произведение концентраций**

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

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

# Полное равновесие собственных дефектов

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

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

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

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

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

- условие электронейтральности

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

$$K = K^0 e^{-\frac{H(E)}{kT}}$$

$$\ln K = \ln K^0 - \frac{H(E)}{kT}$$

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
2. Разбивают диапазон температур на области

Например в кристалле только вакансии

Область "низких" температур ( $K_1 \gg K_2$ )

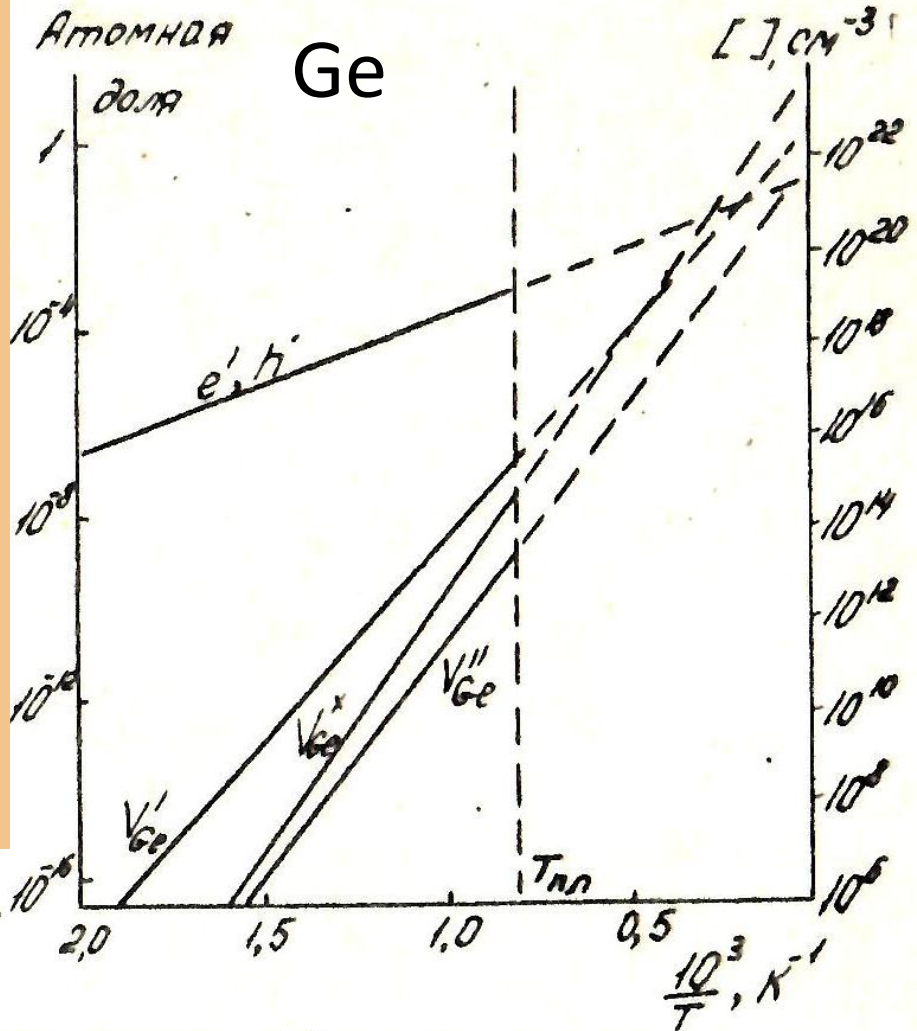
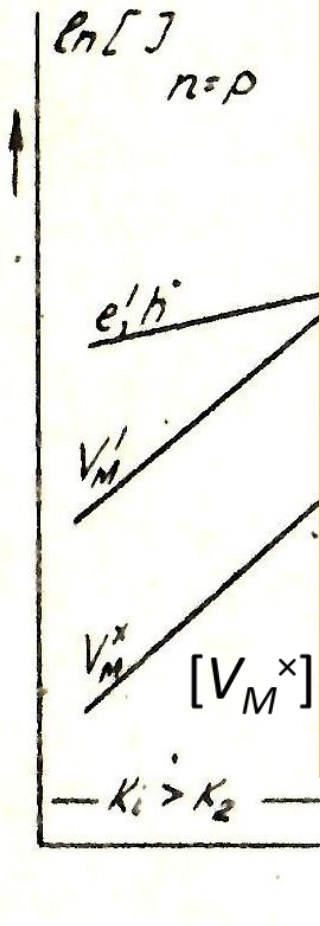
$$np \gg [V_M']p, \text{ т.о. } n \gg [V_M'], \quad n \approx p$$

Область "высоких" температур ( $K_1 \ll K_2$ )

$$np \ll [V_M']p; \quad n \ll [V_M'], \quad [V_M'] \approx p$$



В Si и Ge  
вплоть до  
 $T_{\text{плавления}}$   
преобладаю  
т  
электронны  
е дефекты  
(только  
область  
«НИЗКИХ»  
температур)



$$E_g = 0,785 \text{ эВ}, E_A = 0,02 \text{ эВ}, H_V = 2,07 \text{ эВ}.$$

$$\frac{[V_M^i]p}{[V_M^x]} = K_{a0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

$$np = K_{i0} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

# Множественная ионизация

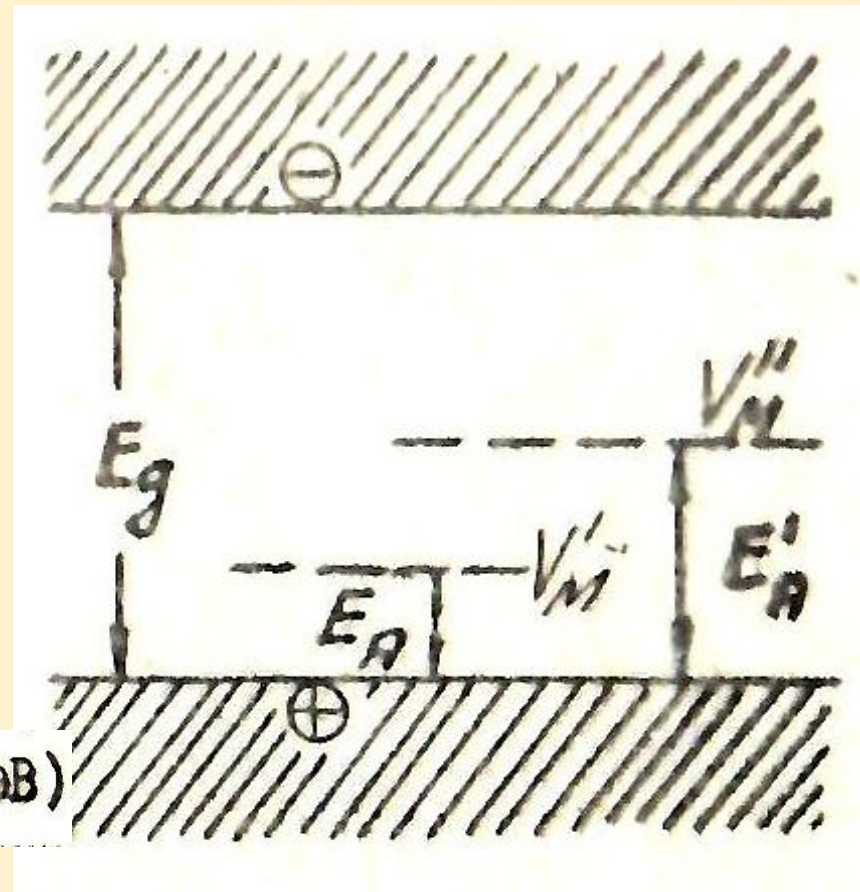
$$V_M^I \leftrightarrow V_M^{II} + h^\bullet + E_d^I; \quad K_a^I = \frac{[V_M^{II}]p}{[V_M^I]} = K_{a0}^I \cdot \exp\left(-\frac{E_d^I}{kT}\right)$$

$$n + [V_M^I] + 2[V_M^{II}] = p$$

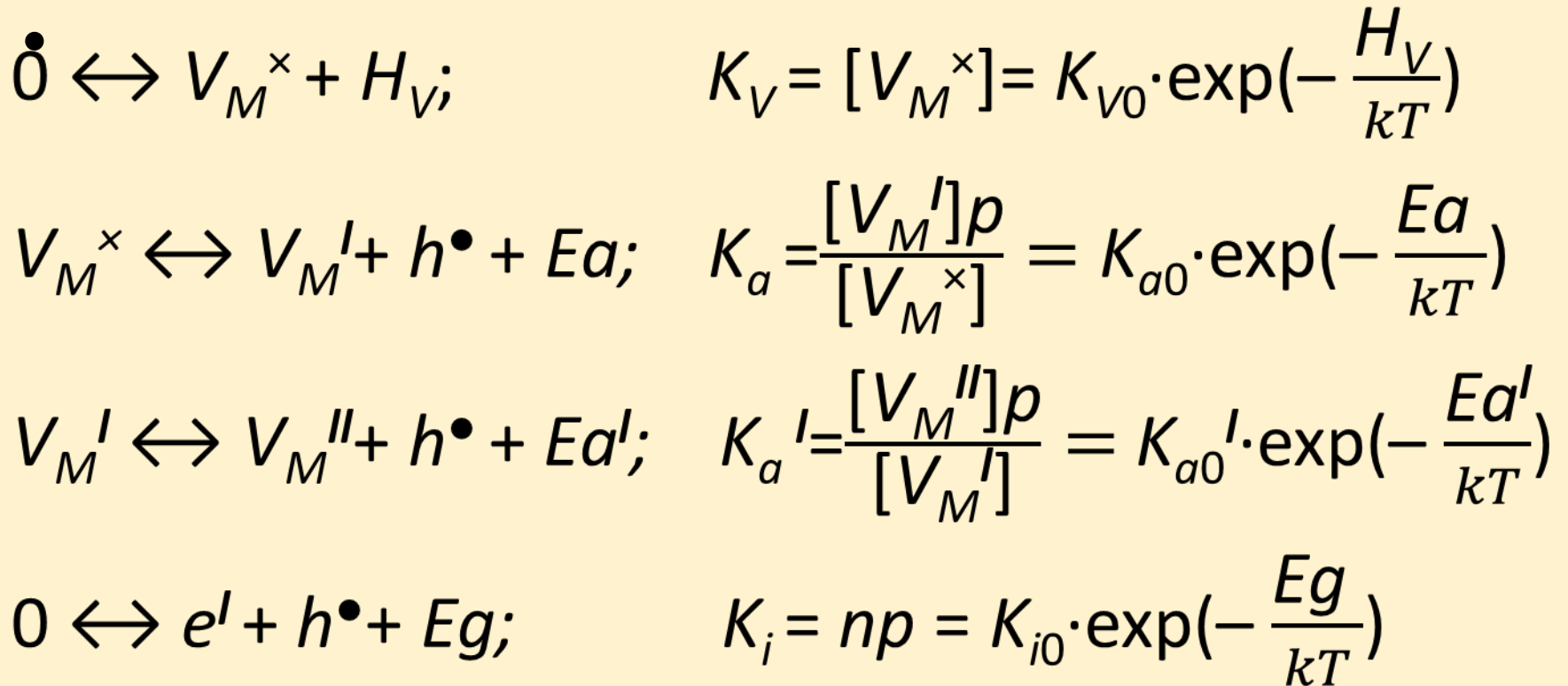
для германия

$$E_d = 0,02 \text{ эВ}$$

$$E_d^I = 0,6 \text{ эВ (при } E_g = 0,785 \text{ эВ)}$$

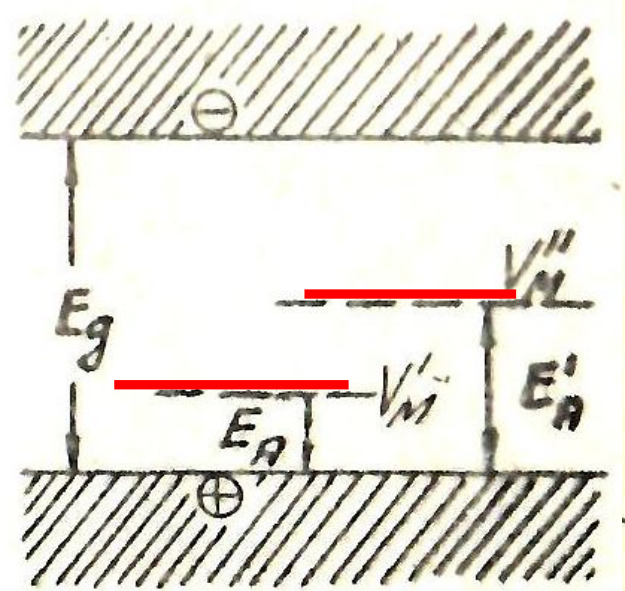
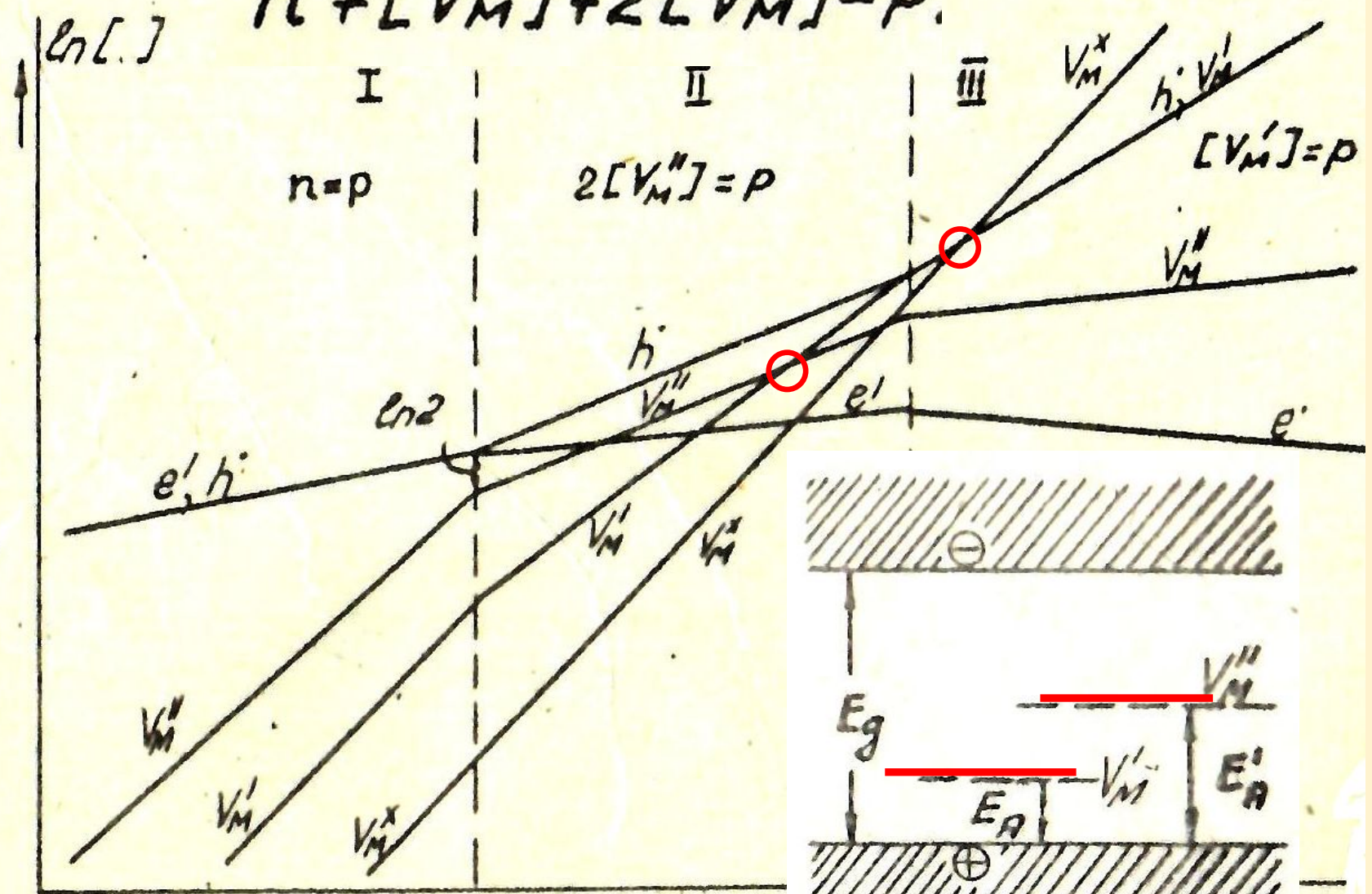


# В кристалле только вакансии



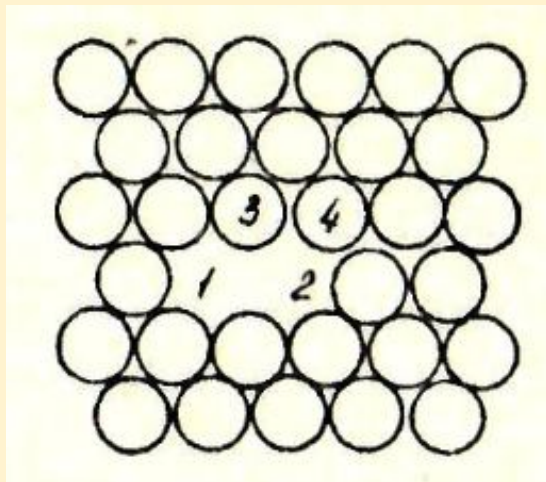
$$n + [V_M^I] + 2[V_M^{II}] = p$$

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

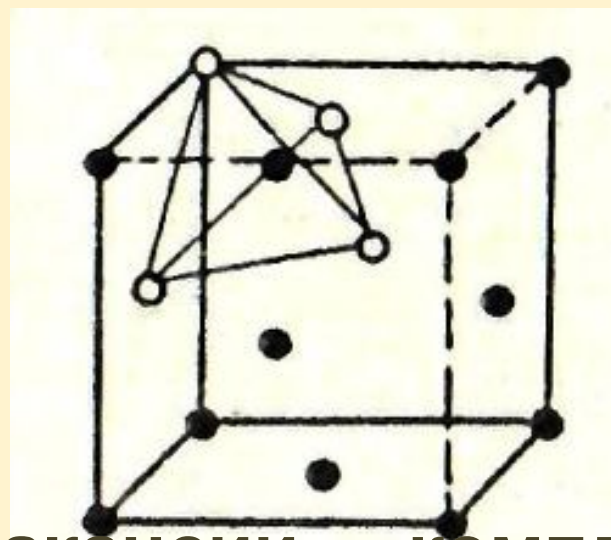


$$K_A = \frac{[V_M']P}{[V_M^x]}$$

$$K_A' = \frac{[V_M'']P}{[V_M']}$$



дивакансия



Три вакансии → комплекс из четырех вакансий и смещенного атома

$$V + V = V_2 + H_{V_2}, \quad K = \frac{[V_2]}{[V]^2} = K^0 \exp\left(-\frac{H_{V_2}}{KT}\right)$$

$$H_{V_2} = 2H_v - H_{св}$$

$H_{св}$  – энергия связи дивакансии

$$[V_2] = K^0 [V]^2 \exp\left(-\frac{H_{V_2}}{KT}\right) = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{2H_v}{KT}\right) \exp\left(-\frac{H_{V_2}}{KT}\right)$$

$$0 \leftrightarrow V_M^x + H_V;$$

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

$$V_M^x \leftrightarrow V_M^l + h^\bullet + Ea;$$

$$K_a = \frac{[V_M^l]p}{[V_M^x]} = K_{a0} \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right)$$

$$0 \leftrightarrow e^l + h^\bullet + Eg;$$

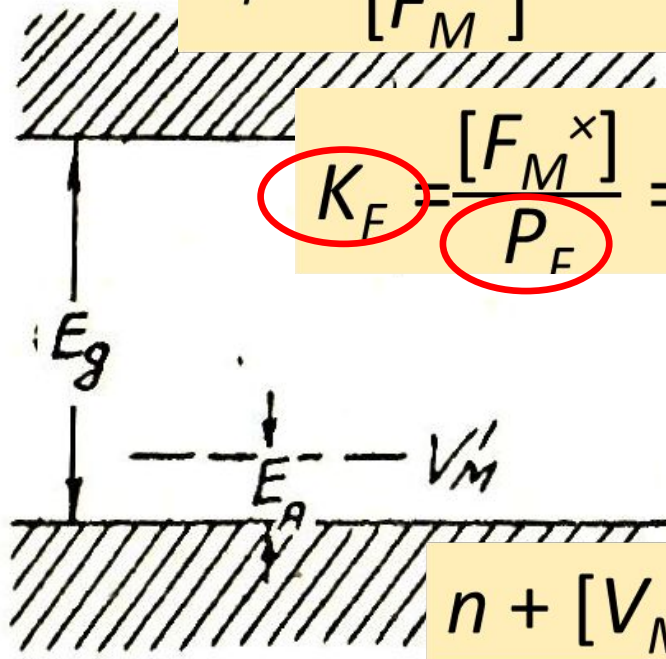
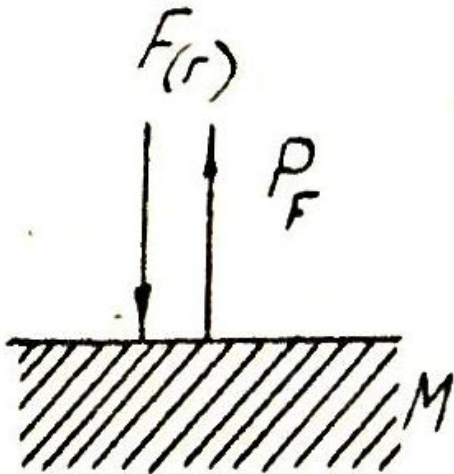
$$K_i = np = K_{i0} \cdot \exp\left(-\frac{Eg}{kT}\right)$$

$$F_M^x \leftrightarrow F_M^\bullet + e^l + Ed$$

$$K_F^l = \frac{[F_M^\bullet]n}{[F_M^x]} = K_{F0}^l \cdot \exp\left(-\frac{Ed}{kT}\right)$$

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

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



$$n + [V_M^l] = p + [F_M^\bullet]$$

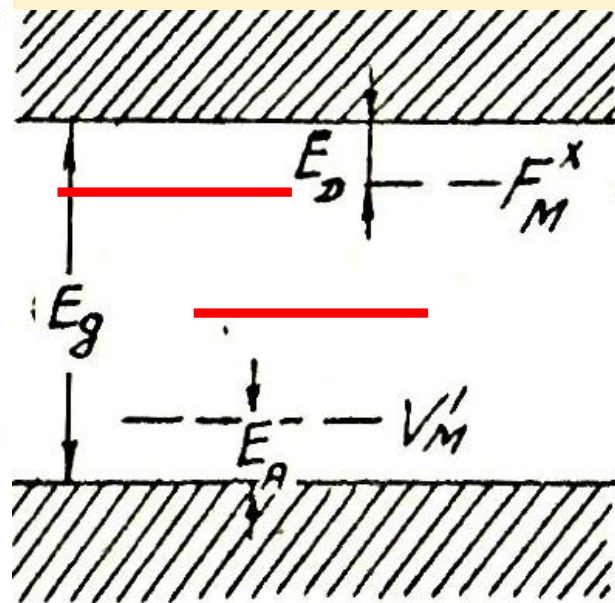
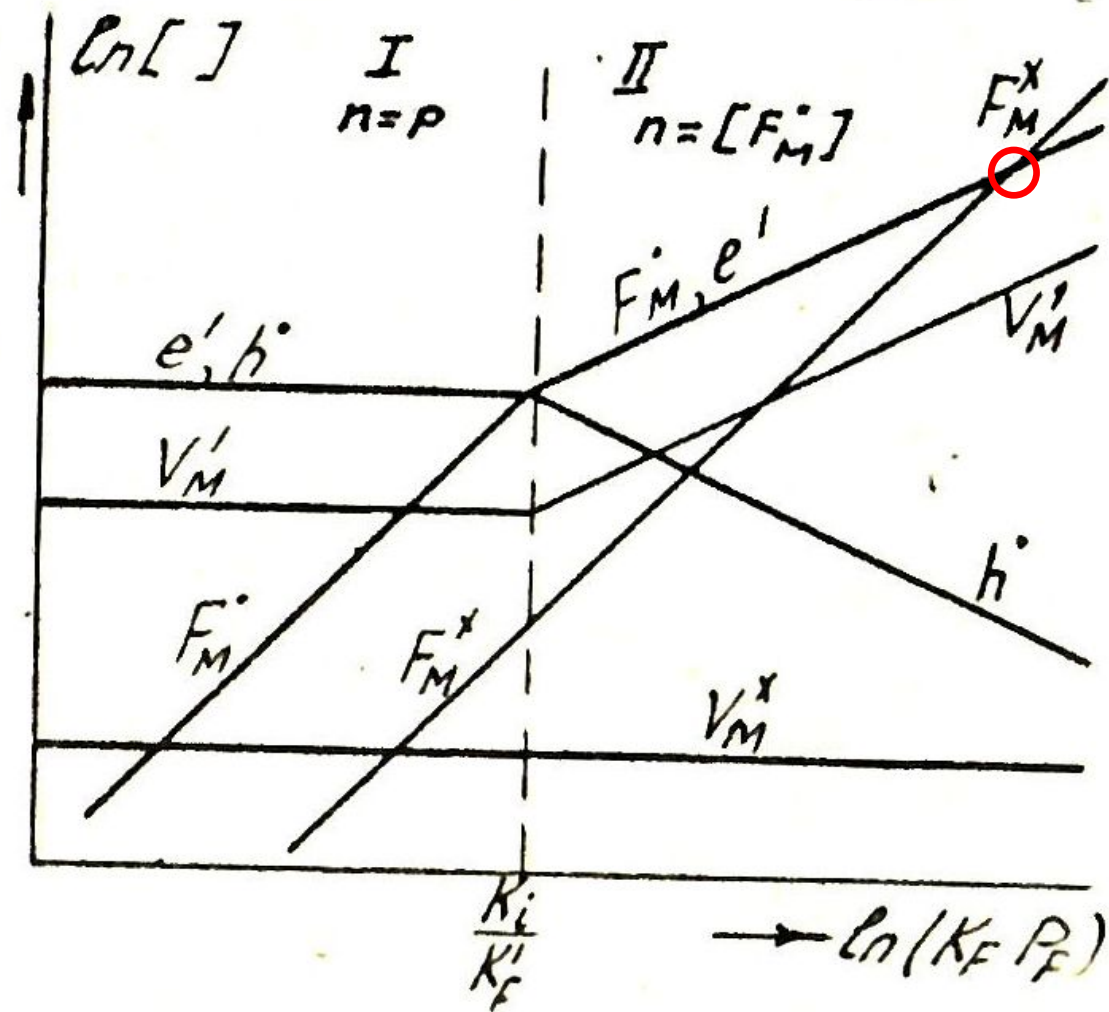
Рассматривают изменение концентрации дефектов в зависимости от парциального давления примеси в паровой фазе при постоянной температуре.

# «Низкие» температуры

$$n = p + [F_M^{\cdot}]$$

$$[F_M^x] = K_F P_F$$

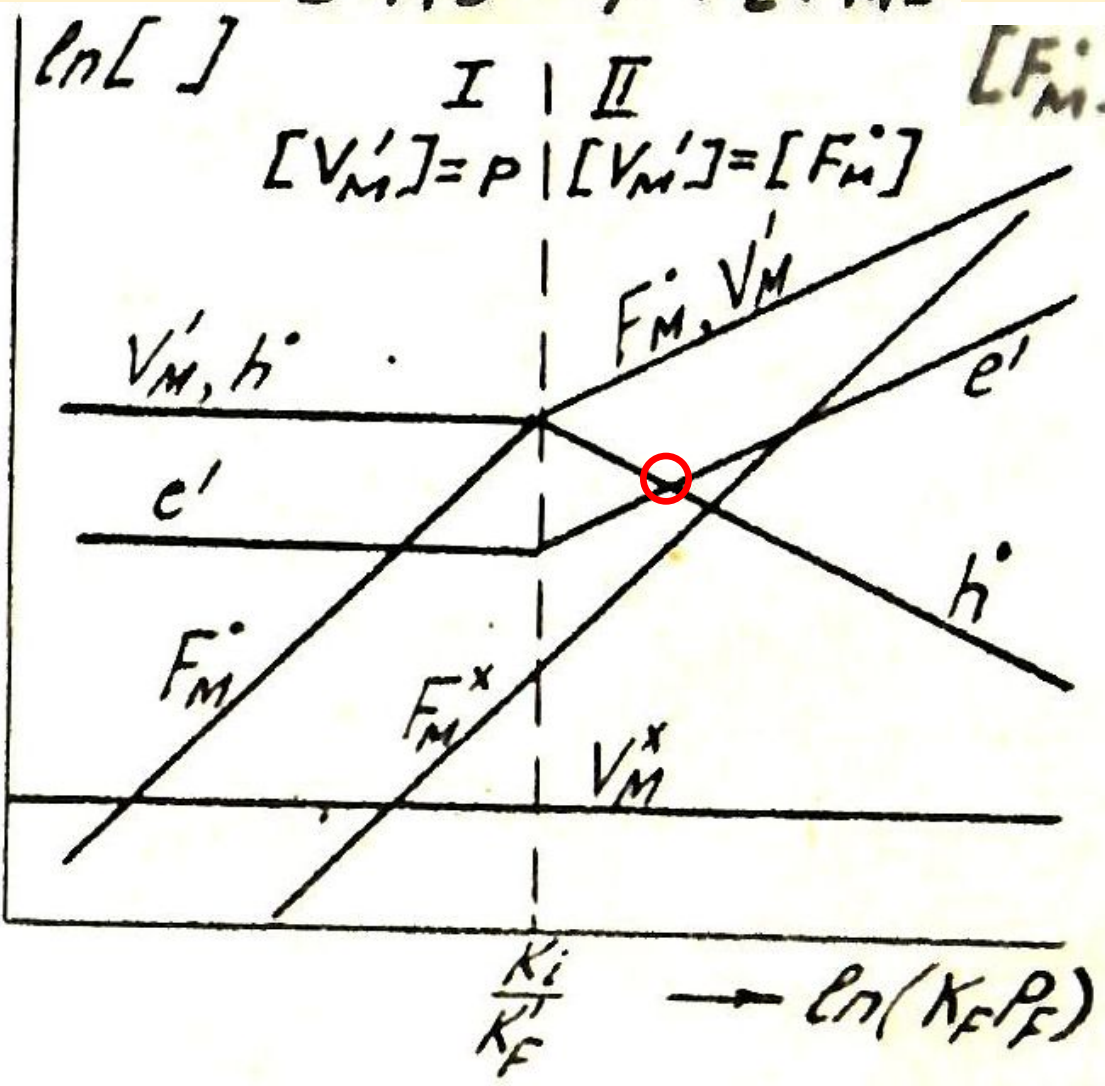
$$[F_M^{\cdot}] n = K_F' (K_F P_F)$$





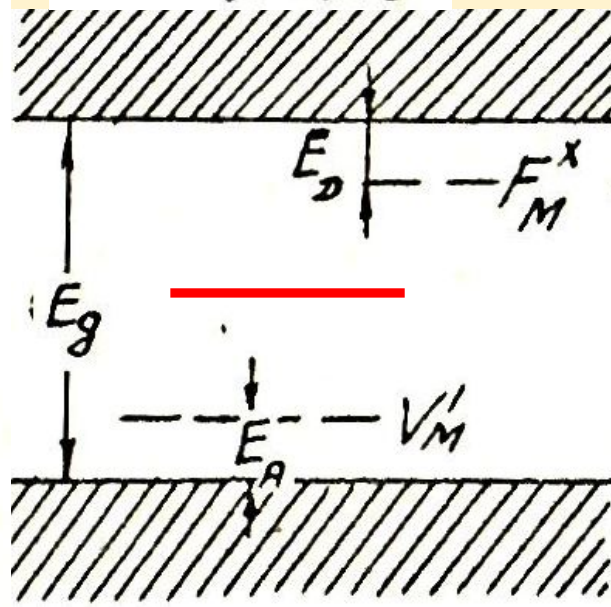
# «Высокие» температуры

$$[V_M'] = p + [F_M \dot{]}]$$



$$[F_M \dot{][V_M'] = K(K_F P_F)$$

$$K_A = \frac{[V_M'] p}{[V_M^x]}$$



# 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