

Рецензенти
д-р фіз.-мат. наук, проф.
д-р фіз.-мат. наук, проф.

*Рекомендовано до друку вченою радою фізичного факультету
(протокол №X від XX квітня 2016 року)*

О.Я. Оліх

Дефекти у напівпровідникових та діелектричних кристалах. — К.:

У посібнику розглянуто основні типи точкових дефектів, методи їх опису та термодинамічні підходи оцінки рівноважної концентрації. Детально викладено питання, які стосуються механізмів дифузії точкових дефектів. Проаналізовано шляхи впливу на дефектну підсистему кристалів радіаційного опромінення та термічної обробки. Наведено приклади найпоширеніших точкових комплексів у кремнії, а також розглянуто особливості метастабільних та бістабільних дефектів і центрів з від'ємною кореляційною енергією. Посібник містить задачі для самостійного розв'язку.

Для студентів фізичних факультетів університетів.

7 Точкові дефекти у реальних кристалах

7.1 Центри забарвлення

Центри забарвлення в лужно-галоїдних кристалах є класичними точковими дефектами. Класичними як з точки зору того, що вони були детально досліджені чи не найпершими з поміж усіх інших точкових дефектів, так і огляду на те, що їх властивості є типовими для порушень періодичності такого сорту.

Чисті лужно-галоїдні кристали є прозорими у видимій області спектру. Проте, якщо ці кристали або опромінити (ультрафіолетовими, рентгенівським хвилями, швидкими частинками), або прогріти у парах лужних металів, або провести їх електроліз, то вони стають забарвленими. Наприклад, NaCl стає жовтим, KCl – фіолетовим, KBr – блакитним, LiF – помаранчевим. Тобто, у спектрах поглинання кристалів з'являється смуга (так звана F-смуга). Причиною її появи є утворення точкових дефектів (так званих F-центрів).

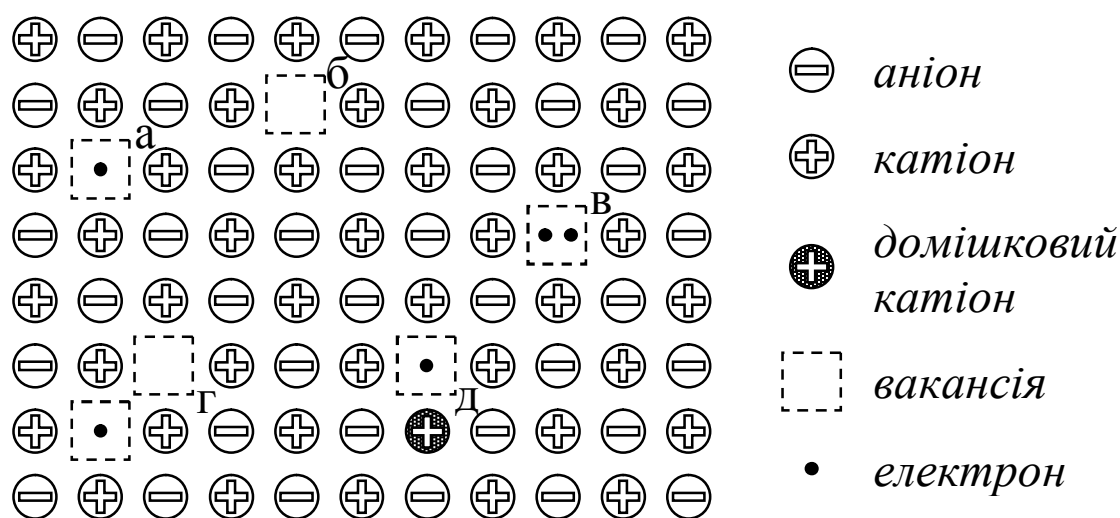


Рис. 7.1 Структура центрів забарвлення в іонних кристалах: F-центр (а), α -центр (б), F'-центр (в), М-центр (г), F_A-центр (д).

Зрозуміти механізм утворення F-центрів чи не найпростіше аналізуючи прогрів кристалів. У лужно-галоїдних сполуках входження іонів у міжвузіль є малоімовірним з енергетичних міркувань, тому під час прогріву у парах лужних металів надлишкові катіони з атмосфери осаджуються на поверхню кристалу. При цьому на поверхню витягуються аніони з глибини кристалу, а на їх місці залишаються аніонні вакансії. Вакансія від'ємного іону має ефективний додатний заряд завдяки ото-

чуючим її іонам металів і тому притягує до себе електрон. В результаті утворюється нейтральний F-центр: аніонна вакансія, яка захопила електрон - Рис. 7.1.

F-центр за своєю структурою нагадує атом водню. Зокрема, F-смуга еквівалентна водневим переходам $1s \rightarrow 2p$, тобто переходу електрону з основного стану в перший збуджений. У лужно-галоїдних кристалах також спостерігаються ще дві смуги, пов'язані з центрами забарвлення: K-смуга (перехід $1s \rightarrow 3p$) та L-смуга (іонізація F-центру). Інтенсивність цих смуг приблизно на два порядки менша, ніж F-смуга, а їх максимум, як правило, знаходиться поза межами видимого діапазону.

У наближенні воднеподібної моделі очікується, що з урахуванням екранування для частоти максимального поглинання ν_{ph} має виконуватись умова $h\nu_{ph} = 3 E_{ion}^H / 4 \epsilon^2$, де ϵ - діелектрична проникність кристалу. Проте підхід для обчислень не дуже застосовний, для кількісного узгодження з експериментом потрібна велика кількість поправок. З іншого боку, для різних кристалів виконується умова Мольво-Айві:

$$\nu_{ph} a_0^2 = \text{const}, \quad (7.1)$$

де a_0 – параметр ґратки.

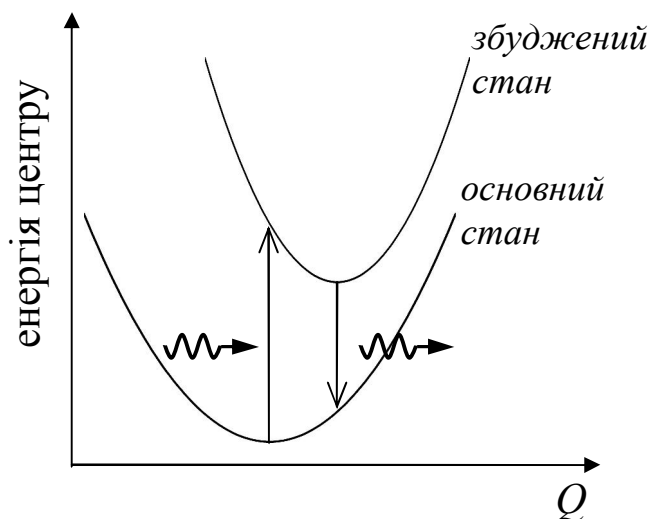


Рис. 7.2 Конфігураційна діаграма F-центру.

Цікавою особливістю F-центру є те, що енергія, яка поглинається при поглинанні, більша за енергію, що випромінюється при переході системи зі збудженого стану в основний. Пояснення цього ефекту наступне. Раніше вже згадувалось (параграф 2.7) про узагальнену координату дефекту Q . У загальному випадку нею може бути не лише зміщення домішки вздовж певного напрямку, але й амплітуда релаксації атомів, що оточують дефект або відстань між компонентами комплексного дефекту. Для F-центру доцільно використовувати саме амплітуду релаксації оточуючих атомів. Виявляється, що мінімальну енергію центр забарвлення в основному стані і збудженому має

літуда релаксації атомів, що оточують дефект або відстань між компонентами комплексного дефекту. Для F-центру доцільно використовувати саме амплітуду релаксації оточуючих атомів. Виявляється, що мінімальну енергію центр забарвлення в основному стані і збудженому має

при різних значеннях узагальненої координати - Рис. 7.2. При поглинанні фотону відбувається вертикальний перехід, тобто Q при цьому не міняється, а дефект опиняється не в рівноважному стані. З часом він термолізується, віддаючи надлишок енергії кристалічній ґратці та змінюючи свою узагальнену координату. Перехід в основний стан знову буде вертикальним і супроводжуватиметься у подальшому релаксацією оточуючих атомів (Рис. 7.2).

При зміні зовнішніх умов (температури, освітлення, дози опромінення) може відбуватися перебудова F-центрів і з'являтимуться нові точкові дефекти. Перебудова може бути зв'язана з переходом електрону від одного F-центру до іншого. Наприклад, при освітленні кристалу білим світлом або монохроматичним з частотою, яка відповідає F-смугі, відбувається реакція



в результаті якої утворюється F'-центр (аніонна вакансія з двома електронами, Рис. 7.1,в) та α -центр (або F^{+} -центр, просто аніонна вакансія, Рис. 7.1,б). При цьому відбувається знебарвлення кристалу, так як смуга поглинання F'-центру в інфрачервоній області. Інший механізм перебудови – переміщення вакансій та їх поєднання у комплекси. Так можуть утворюватися M-центр (F-центр та α -центр, розміщені у сусідніх вузлах в напрямку $[110]$, Рис. 7.1,г) чи R-центр (розташовані поряд в площині $\{111\}$ три F-центри).

Прикладом складного комплексу може бути F_A -центр (Рис. 7.1,д), який відрізняється від звичайного F-центру тим, що одним з його сусідів є іон іншого, порівняно з основною ґраткою, лужного металу. Фактично, це комплекс вакансії та атома заміщення.

Дефекти, схожі за будовою до типу центрів забарвлення, існують також в кристалах бінарних напівпровідникових сполук з іонним характером зв'язку. Наприклад, якщо прогрівати ZnO у вакуумі, то це викличе втрату атомів кисню, в результаті чого кристали отримають жовте забарвлення. Подібна операція з TiO_2 спричинить появу блакитного кольору. При прогріві у кисневій атмосфері можуть виникати центри забарвлення в іншій підґратці.

Проте в більшості напівпровідників максимум смуги поглинання розташований в інфрачервоній області спектра і наявність центрів у кристалах не викликає видимої зміну кольору. Проте, наявність таких дефектів може бути причиною зміни електричних властивостей криста-

лів. Так, наслідком прогріву кристалів PbS у парах сірки є збільшення діркової провідності. Якщо ж такі кристали прогрівати у вакуумі, то їх провідність набуває електронного характеру.

7.2 Загальна характеристика домішкових центрів

Тип та енергетичне положення рівнів у забороненій зоні, які створюються власними та домішковими дефектами, залежать від кристалу та особливостей будови самого дефекту. Наприклад, енергія іонізації домішкових центрів залежить від концентрації легуючої домішки, від ступеня компенсації напівпровідника, від величини зовнішніх електричного та магнітного полів, від ступеня пружної деформації. Проте можна виділити декілька більш-менш загальних правил. А саме.

- 1) Міжвузольні атоми є донорами, якщо їх зовнішня електронна оболонка заповнена менше ніж на половину, і акцепторами у протилежному випадку.
- 2) Вакансії відіграють роль акцепторів, якщо число неспарених електронів біля незаповненого вузла менше половини числа валентних електронів, які знаходяться в аналогічному місці ідеального кристалу.
- 3) Дефекти заміщення будуть донорами, якщо кількість їх валентних електронів більша кількості числа валентних електронів заміщеного атому.

Місце розташування домішкових атомів у кристалі визначається, головним чином, співвідношенням сил притягання та відштовхування з атомами матриці. Наприклад, для кристалів A_2B_6 атоми I та III груп розміщуються переважно у вузлах підгратки A, а елементи V та VII – у вузлах підгратки B.

При характеристиці рівнів, поряд з енергетичною відстанню до країв дозволених зон, нерідко наводять також і зарядовий стан дефекту, пов'язаний із заповненням рівня. Наприклад, запис « $E_C - 0.13$ eВ (0/+)» означає, що енергія іонізації відповідного дефекту 0.13 eВ, причому якщо рівень заповнений, то дефект перебуває у нейтральному зарядовому стані, а якщо вільний – то у однократно позитивному. Якщо у дужках знаходиться позначення лише одного зарядового стану, то він відповідає випадку заповненого рівня. Донорному рівню буде відповідати позначення на кшталт (0/+), акцепторному - (-/0)

7.3 Найпоширеніші комплекси в кремнії

Раніше вже неодноразово згадувалось, що точкові дефекти можуть утворювати комплекси. Загалом, кількість можливих комбінацій власних і домішкових дефектів величезна. Проте певні з них зустрічаються частіше за інші і навіть отримали свої власні назви. Розглянемо деякі найбільш поширені комплекси точкових дефектів у кремнії.

А-центр. Цей комплекс складається з вакансії та міжвузольного атома кисню, тобто має структуру $V-O_i$. А-центр є домінуючим у опромінених кристалах кремнію, які вирощені за методом Чохральського (Cz-Si) і характеризуються підвищеною концентрацією ($10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$) домішки кисню. Поодинокі вакансії, які виникають при опроміненні, дифундують по кристалу і захоплюються атомами розчиненого кисню, тобто А-центр є вторинним дефектом.

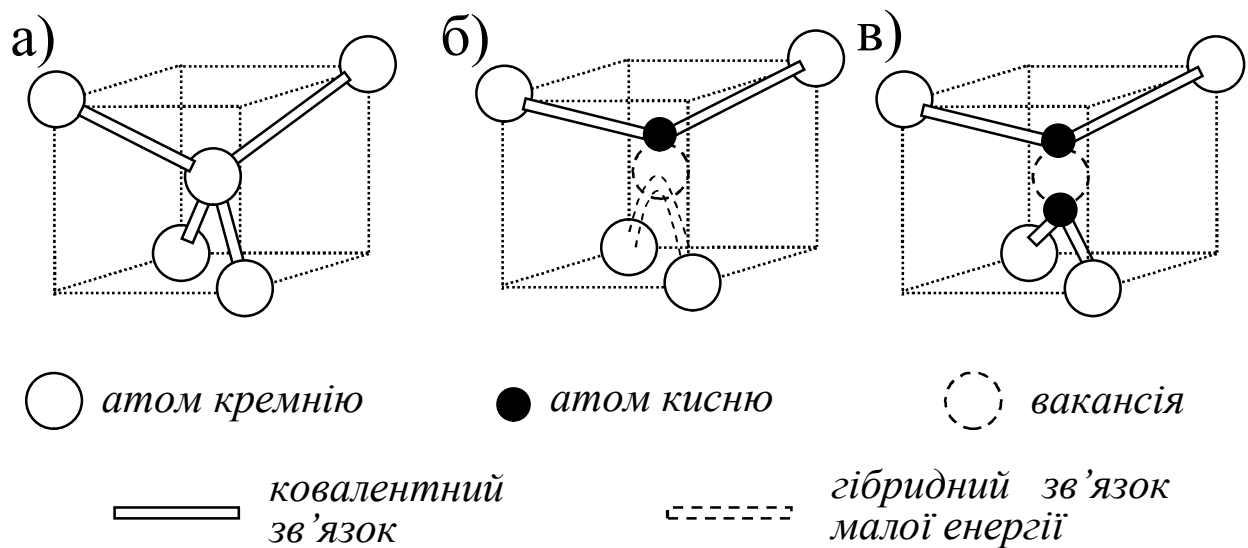


Рис. 7.3 Частина бездефектного кремнію (а), А-центр (б) та комплекс $V(O_i)_2$ (в).

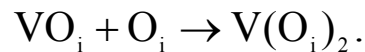
Вигляд А-центру наведено на Рис. 7.3,б. Атом кисню зсунутий приблизно на $9 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ від вузлового положення в напрямку $[100]$. Симетрія дефекту – C_{2v} . Як відомо, при появі вакансії у кремнії руйнуються чотири валентні зв'язки, тобто чотири сусідні до порожнього вузла атоми кремнію мають по одному незадіяному валентному електрону. При утворенні А-центру два з них утворюють зв'язок з міжвузольним атомом кисню, валентні електрони решти - низько-енергетичний зв'язок між собою. В його утворенні може приймати участь і додатковий електрон. Захоплення цього електрону обумовлює електричну ак-

тивність центру – А-центр є акцептором. Температурна залежність положення відповідного рівня (0/-) описується виразом

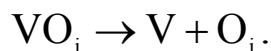
$$E_c - (0.16 + 1.1 \cdot 10^{-4} T) \text{ eV}.$$

Загалом можливі шість еквівалентних орієнтацій А-центру, які відрізняються положенням атому кисню між чотирма оточуючими вакансіями атомами кремнію. Енергія, необхідна для переорієнтації – (0.38 ± 0.04) eV. Енергія активації дифузії центру $U_D = 1.86$ eV.

Температура відпалу центру $T_a = 300^\circ\text{C}$. Відпал може відбуватися двома шляхами. По-перше, дифундуючи по кристалу центр може захопити додатковий атом кисню, в результаті чого утворюється комплекс $V(O_i)_2$ - Рис. 7.3,в:



По-друге, відбувається процес прямого розпаду А-центру:



Нерідко розпад відбувається внаслідок взаємодії з домішковим атомом вуглецю, або іншими дефектами, до складу яких він входить. Швидкість реакції розпаду вища, ніж першого процесу.

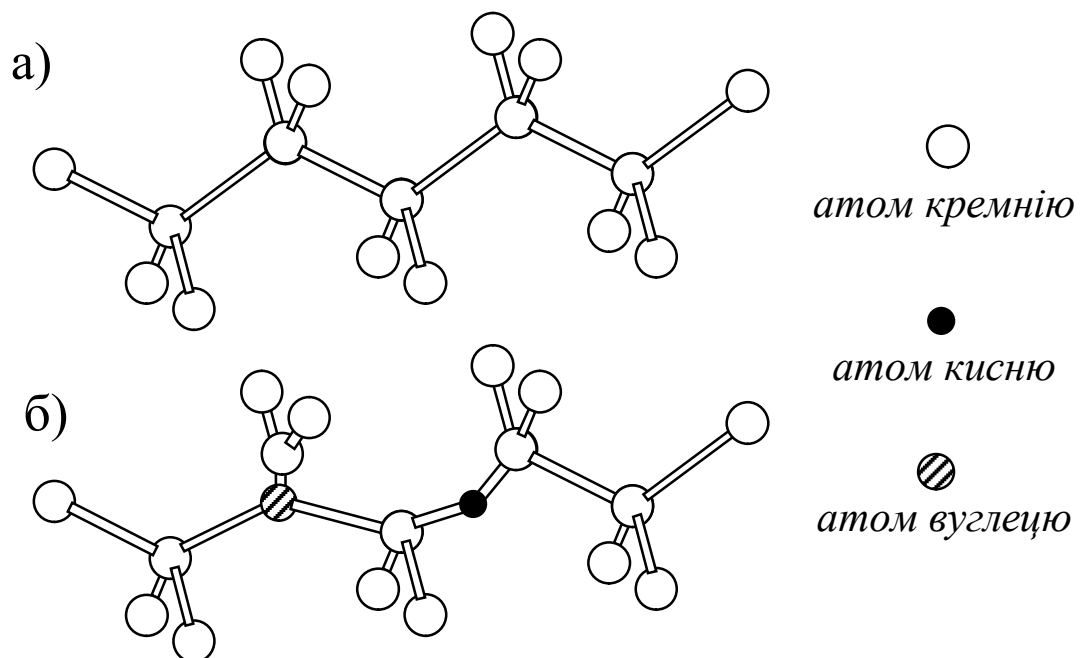
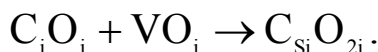


Рис. 7.4 Частина бездефектного кремнію (а) та К-центр (б).

К-центр. Це комплекс, що містить міжвузольні атоми вуглецю та кисню: C_i-O_i – див. Рис. 7.4,б. Атом кисню займає викривлене положен-

ня на зв'язку, атом вуглецю утворює [100] розщеплене міжвузілья. З К-центром пов'язаний донорний рівень $E_V + 0.38$ eV (+/0). Температура відпалу - $T_a = 300^\circ\text{C}$, механізм – розпад з енергією активації $U_A = 1.7$ eV або перетворення в комплекс $\text{C}_{\text{Si}}\text{O}_{2\text{i}}$ внаслідок взаємодії з А-центром:



Е-центр. Таку назву має комплекс вакансії та атому легуючої донорної домішки, наприклад фосфору, миш'яку або сурми, розташованого у сусідньому з порожнім вузлі кристалічної ґратки. Тобто, структура цього центру – V- P_{Si} (V- As_{Si} , V- Sb_{Si}).

Е-центри – електрично активні дефекти, які ефективно впливають на процеси перенесення заряду. Утворення кожного Е-центру зменшує на два кількість основних носіїв у кристалах з електронною провідністю. Причинами цього є те, що, по-перше, домішка у складі комплексу перестає віддавати електрони у зону провідності та, по-друге, вільний електрон захоплюється акцепторним рівнем, зв'язним з дефектом. Енергетичне положення цього рівня дорівнює $E_C - 0.44$ eV для V- P_{Si} , $E_C - 0.42$ eV для V- As_{Si} та $E_C - 0.39$ eV для V- Sb_{Si} . Е-центр у нейтральному зарядовому стані містить V^\cdot , у від'ємнозарядженому – V^{2-} . Дефект практично не впливає на рухливість електронів.

Аналогом Е-центру у р-кремнії є комплекси вакансії з акцепторною домішкою (В, Al, Ga). Як правило, в цьому випадку домішка не знаходиться точно у вузловому положенні, а трохи зсунута у міжвузілья.

Х-центр зустрічається у кремнії, легуваному алюмінієм та, окрім цього атом, містить ще й міжвузольний кисень: $\text{Al}_{\text{Si}}\text{-O}_{\text{i}}$. Центр має тригональну симетрію і орієнтується у ґратці вздовж напрямку [1,1,1].

Дивакансія є домінуючим комплексом при високих дозах опромінення. Вона утворює два акцепторних рівня ($E_C - (0.22 \div 0.25)$ eV (2-/-) та $E_C - (0.39 \div 0.43)$ eV (-/0)) та один донорний ($E_V + (0.21 \div 0.30)$ eV (+/0)). Енергія активації дифузії $U_D = 1.3$ eV. При температурі близько 300°C відбувається відпал дивакансій шляхом дисоціації з енергією активації $U_A = 1.9$ eV.

7.4 Термодонори

Термічна обробка кристалів може викликати появу нових дефектів, які були відсутні до відпалу. Так у кристалах Si з високим вмістом кисню при нагріванні з'являються дефекти, яким відповідають рівні, роз-

ташовані у забороненій зоні поблизу дна зони провідності, та називаються термодонори. Внаслідок утворення термодонорів може змінитись тип провідності кристалів з дірковою на електронну. Виділяють перші та нові термодонори.

Перші термодонори виникають при температурах $300\div 500^{\circ}\text{C}$. Їх симетрія описується групою C_{2v} . Першим термодонорам відповідають два рівні у забороненій зоні. Енергетичне положення першого з них, $(0/+)$, залежить від тривалості термообробки і з її зростанням змінюється від 60 меВ до 20 меВ нижче дна зони провідності. Другий рівень – стабільний, $E_C - 0.13 \text{ eV } (+/2+)$. Початкова швидкість реакції народження перших термодонорів пропорційна четвертому степеню концентрації кисню, максимальна їх кількість, яка може утворитися – третьому степеню. Енергія активації утворення (як і розпаду) $U_A = (2.5\div 2.8) \text{ eV}$. Температура відпалу дорівнює 550°C .

Існує декілька моделей атомної конфігурації перших термодонорів. Згідно з найпростішою з них це розщеплене $[100]$ міжвузіль, яке складається з атомів кремнію та кисню. Інша модель передбачає, що до складу цих дефектів входять комплекси $\text{Si}(\text{O}_i)_4$. Нарешті, вважається, що перший термодонори це кластер $\text{Si}_i(\text{O}_i)_n$: навколо зміщеного з вузла у напрямку $[100]$ атому кремнію розташовуються міжвузольні атоми кисню, кількість яких зростає при збільшенні тривалості відпалу.

Нові термодонори виникають під час відпалу при температурах $550\div 800^{\circ}\text{C}$. Енергія іонізації знаходиться в інтервалі від 30 до 120 меВ і залежить не лише від часу термообробки, але й від температури відпалу. Наприклад, якщо нові термодонори утворюються при температурі 650°C , то зі зростанням часу обробки енергетичне положення рівня віддаляється від дна зони провідності. При більш високих температурах ($(700\div 800)^{\circ}\text{C}$) енергія іонізації немонотонно залежить від тривалості відпалу: спочатку спостерігається збільшення цієї енергії до $(100\div 120) \text{ meV}$, а при продовженні обробки вона спадає. Деякі автори пов'язують з новими термодонорами також енергетичний рівень $E_C - 0.30 \text{ eV}$. Енергія активації цих дефектів також залежить від температури і становить 0.7 eV при $550\div 600^{\circ}\text{C}$ та 1.9 eV при $650\div 800^{\circ}\text{C}$. Відпалюються нові термодонори при температурах вище 1000°C .

Загалом, у напівпровідникових кристалах можуть утворюватись і термоакцептори. Наприклад, якщо відпалювати GaAs у вакуумі, то порушується стехіометричність поверхневого шару внаслідок випаровування іонів As і утворюються дефекти акцепторного типу.

7.5 Метастабільні дефекти

Багаточисленні дослідження точкових дефектів у напівпровідниках показали, що їх поведінку не завжди можна описати за допомогою послідовності реакцій на кшталт хімічних. Наприклад, у ковалентних і складних напівпровідниках були виявлені такі фундаментальні властивості дефектів, як метастабільність³ та бістабільність.

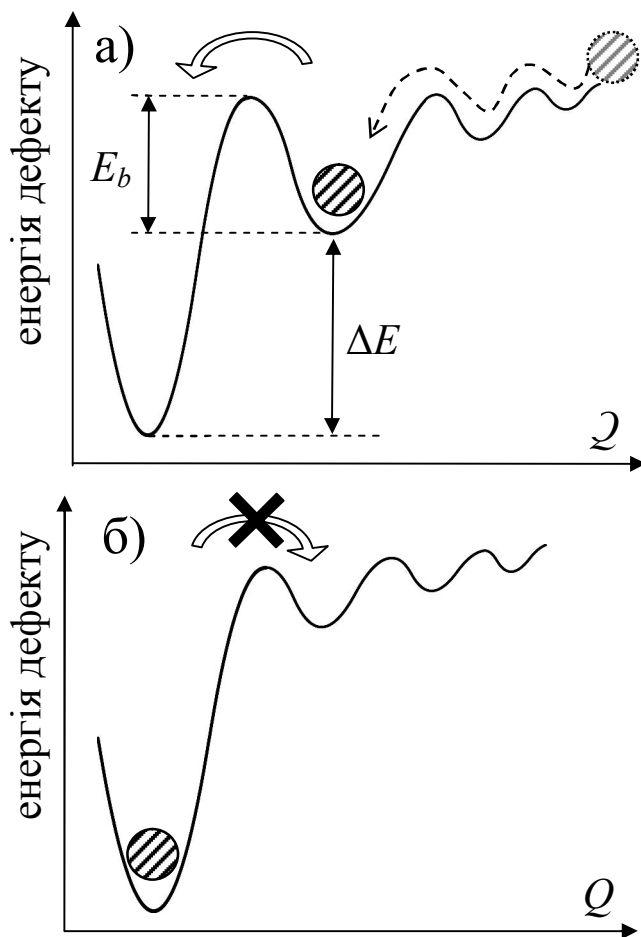


Рис. 7.5 Конфігураційна діаграма метастабільного дефекту до (а) і після (б) переходу в основний стан.

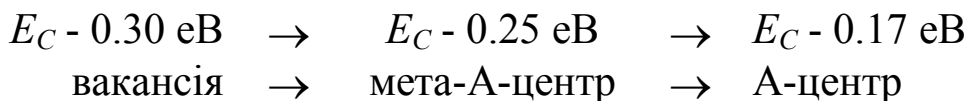
Зазвичай конфігураційна діаграма дефекту, тобто залежність його енергії дефекту від узагальненої координати, містить низку локальних мінімумів, розташованих поряд із основним стабільним станом. Припустимо, що один з локальних мінімумів відділений від інших достатньо високим (порівняно з $k_B T$) бар'єром E_b - Рис. 7.5,а. Це означає, що потрапивши у цей мінімум (наприклад, якщо узагальнена координата відображає взаємне розташування компонент комплексу, то внаслідок зближення складових), дефект буде перебувати у відповідній конфігурації досить значний інтервал часу. Тобто, фіксується метастабільний стан. Якщо різниця енергій, які відповідають основному та побічному мінімумам $\Delta E \gg k_B T$, то, перейшовши врешті у стабільну конфігурацію, до попереднього стану дефект повернутися не зможе. Більше того, при цьому переході може відбутися незворотна перебудова дефекту, в результаті чого метастабільні стани зникають - Рис. 7.5,б.

бiчному мiнiмумам $\Delta E \gg k_B T$, то, перейшовши врештi у стабiльну конфiгурацiю, до попереднього стану дефект повернутися не зможе. Бiльше того, при цьому переходi може вiдбутися незворотна перебудова дефекту, в результатi чого метастабiльнi стани зникають - Рис. 7.5,б.

³ Загалом, термін «метастабільні» використовують як для дефектів з нестабільною за нормальних умов конфігурацією, так і для тих, чия концентрація перевищує рівноважну. У цьому параграфі розглядаються саме конфігураційно метастабільні дефекти.

Існує низка дефектів, які одразу після виникнення (наприклад, внаслідок опромінення) перебувають у нестійкій конфігурації, а потім незворотно перебудовуються у стабільну. Нерідко такі метастабільні стани спостерігаються лише при зниженій температурі, коли ймовірність подолання бар'єру E_b термоактиваційним шляхом мала. При підвищенні температури навіть до кімнатної заселеність метастабільних конфігурацій стає низькою, що перешкоджає їх виявленню. Тобто, метастабільна структура спостерігається тільки на початкових етапах низькотемпературного утворення дефектів.

Подібні властивості характерні, зокрема, А-центру. До речі, це дефект, для якого вперше було виявлено існування конфігураційної нестійкості. Утворені під час опромінення кремнію вакансії мігрують по ґратці і, захоплюючи міжвузольні атоми кисню, створюють А-центри. Проте цей центр утворюється не одразу, проміжною є конфігурація, близька за електронною структурою до відокремленої вакансії, але збурена близько розташованою у напрямку [111] (або [100]) домішкою кисню. Експериментально спостерігається зміна положення акцепторного рівня, пов'язана з перебудовою дефектної підсистеми:



Спостерігаються метастабільні стани при температурі близько 80 К.

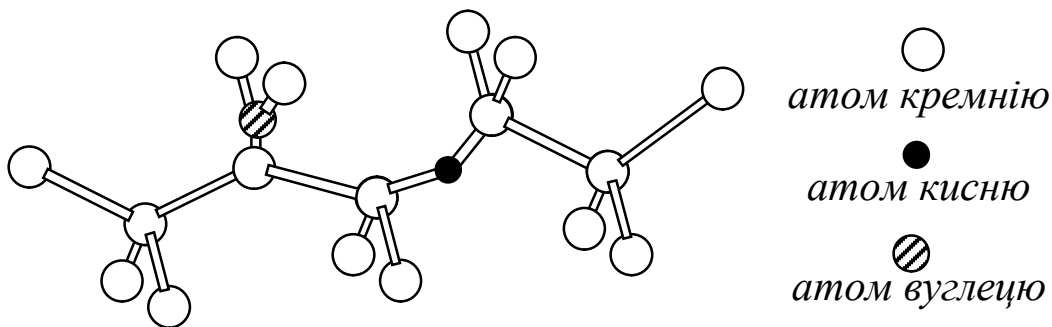


Рис. 7.6 М-центр у кремнії.

При опроміненні Cz-Si утворюються міжвузольні атоми вуглецю. Надалі вони захоплюються атомами кисню й утворюється комплекс C_i-O_i . Окрім стабільної конфігурації, зображеної на Рис. 7.4,б, цей дефект має і метастабільну – М-центр (Рис. 7.6). Їй відповідає рівень $E_V + 0.35 \text{ eV}$ (+/0).

Прикладом мульти-метастабільного дефекту у кремнії може бути пара C_i-P_{Si} . Інжекція електронів при температурі 240 К сприяє підви-

щенню дифузійної здатності міжвузольних атомів вуглецю і компоненти пари розходяться на максимальну відстань. Наступний відпал викликає поступове зближення домішкових атомів і формування низки метастабільних конфігурацій, найбільш компактною з яких є розщеплене [100] міжвузілья C_i-P_i . Всього для цієї пари спостерігаються чотири різні стани, яким відповідають різні рівні у забороненій зоні.

Метастабільними можуть бути дефекти не лише у кремнії. Наприклад, таким є центр $EL2$ GaAs. У стабільному стані $EL2^0$ цьому дефекту відповідає рівень $E_C - 0.75$ eV та атомна конфігурація As_{Ga} , у метастабільному $EL2^*$ - $E_C - 0.04$ eV та $V_{Ga}-As_i$. Перехід $EL2^0 \rightarrow EL2^*$ може бути викликаний оптично, фононами з енергією $(1.0 \div 1.4)$ eV при $T < 120$ K. При цьому внаслідок електрон-електронної взаємодії відбувається витиснення атому миш'яку із вузла ґратки у міжвузілья. Зворотній перехід має супроводжуватись зміною електронної локалізації навколо дефекту, що створює енергетичний бар'єр. Подолати його можна термічно (нагріваючи кристал вище 130 K), шляхом інжекції електронів або монохроматичного освітлення $(0.8 \div 1.0$ або $1.3 \div 1.5$ eV), а також збуджуючи у системі ультразвукові хвилі.

7.6 Бістабільні дефекти

Бістабільними називають дефекти, які мають більше одного стійкого стану та здатні оборотнім чином змінювати свою просторову та електронну структуру.

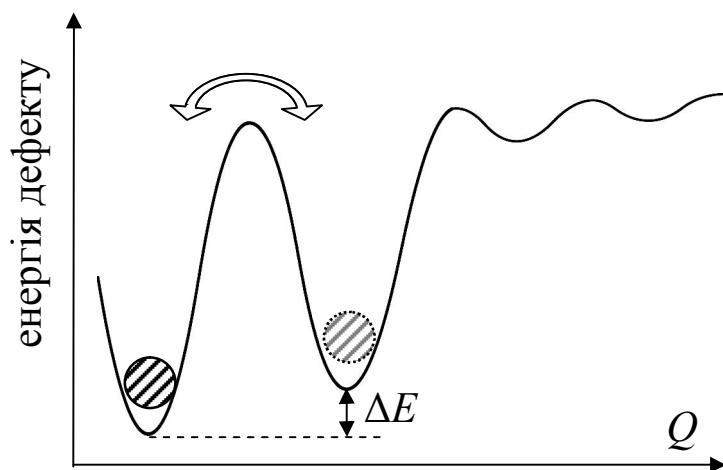


Рис. 7.7 Конфігураційна діаграма бістабільного дефекту.

Необхідною умовою бістабільності є наявність декількох мінімумів у адіабатичному потенціалі дефекту. Проте лише цієї умови недостатньо. Так, наприклад, дефект з дисторсією буде орієнтовно виродженим і при достатньо високих температурах можуть відбуватися його просторова перебудова. Проте ці конфігурації еквівалентні і тому бістабільності спостерігатися не буде. Іншою обов'язковою умовою є відмін-

ності спостерігатися не буде. Іншою обов'язковою умовою є відмін-

ність енергії різних станів. Тобто, конфігураційна діаграма бістабільних дефектів (Рис. 7.7) має містити основний і, щонайменше, ще один додатковий мінімум, причому різниця між ними ΔE повинна бути співрозмірною з $k_B T$, так як у протилежному випадку стане неможливою оборотність переходів.

Рушійними силами механізму бістабільності можуть бути кулонівська взаємодія між компонентами комплексу; неоднакова зміна хімічного зв'язку у різних конфігураціях при перезарядці; електрон-електронна чи електрон-фотонна взаємодії.

У різних зарядових станах дефекту мінімум енергії може відповідати неоднаковим конфігураціям. Як наслідок, з'являється можливість перебудови дефекту шляхом зміни зарядового стану, наприклад при освітленні кристалу. За певних умов (температури, інтенсивності зовнішнього освітлення тощо) встановлюється рівноважне (квазірівноважне) заповнення основного та неосновного станів. При стрибкоподібній зміні умов через наявність енергетичного бар'єру система далеко не миттєво переходить до нового рівноважного розподілу і тому її стан протягом певного часу може бути метастабільним (з концентраційної точки зору) для нових умов. Тривалість періоду метастабільності суттєво залежить насамперед від температури.

Розглянемо декілька прикладів бістабільних дефектів у кремнії.

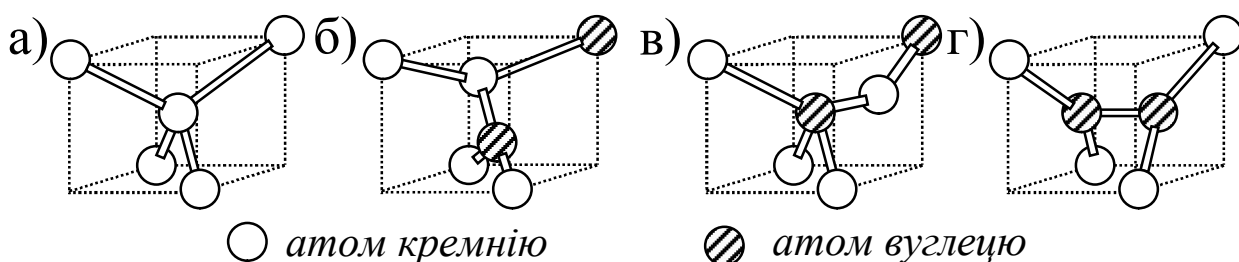


Рис. 7.8 Ідеальна ґратка (а), А- $C_i C_s$ (б), В- $C_i C_s$ (в), С- $C_i C_s$ (г).

Про бістабільність пари $C_i C_s$ було повідомлено на початку 90-х рр. ХХ ст. Виявлено, що вона може перебувати у двох конфігураціях: А та В (Рис. 7.8,б,в). У стані А, який характеризується точковою групою симетрії C_{1h} , атом вуглецю знаходиться у одному вузлі, а поряд розташоване розщеплене $[111]$ міжвузіль, одним зі складових якого є інший атом вуглецю. Стан В (симетрія C_{3v}) передбачає наявність у сусідніх вузлах двох заміщуючих атомів вуглецю, у викривленому положенні на зв'язку між якими знаходиться атом кремнію. Енергія переорієнтації комплексу складає близько 0.2 еВ.

Причиною бістабільності є перебудови ковалентних зв'язків та модифікація координаційних чисел одного з атомів вуглецю і атому кремнію при зміні кількості електронів, локалізованих в області розташування дефекту. Як наслідок, конфігурація А є основною для зарядових станів $(C_iC_s)^-$ та $(C_iC_s)^+$, а конфігурація В – для та $(C_iC_s)^0$ - Рис. 7.9.

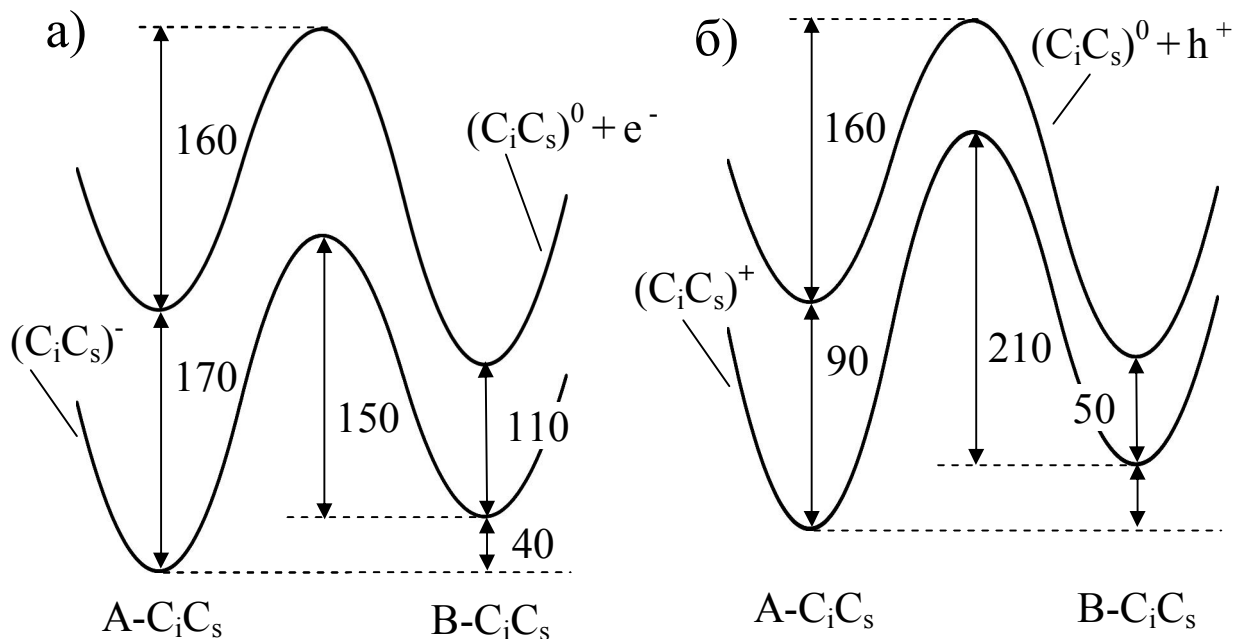


Рис. 7.9 Конфігураційна діаграма пари C_iC_s у кремнії при іонізації (а) та захопленні електрону (б). Величини енергетичних інтервалів наведені у меВ.

Припустимо, що комплекс перебуває у однократно-від'ємному зарядженому стані. Його можна іонізувати, наприклад оптично, при цьому конфігурації А відповідає акцепторний рівень $E_C - 0.17$ eV (-/0) - Рис. 7.9,а. З іншого боку, різниця енергій А- $(C_iC_s)^-$ та В- $(C_iC_s)^-$ складає лише 0.04 eV і тому певна частина дефектів буде перебувати не в основній конфігурації. При цьому з іонізацією конфігурації В пов'язаний рівень $E_C - 0.11$ eV (-/0). Водночас, більшість іонізованих дефектів А- $(C_iC_s)^0$ з часом змінить конфігурацію. Як наслідок, термічна енергія іонізації $(C_iC_s)^-$ дорівнює 0.15 eV (різниця між А- $(C_iC_s)^-$ та В- $(C_iC_s)^0 + e^-$), тобто центру відповідає рівень $E_C - 0.15$ eV (-/0). Відмінність оптичної та термічної енергій іонізації характерна для багатьох дефектів: перша описує безпосередню зміну енергії електрона, яка відбувається при поглинанні фотона, а друга враховує можливі релаксаційні процеси в ґратці і пов'язана з повною енергією системи дефект-електрон.

Подібна ситуація спостерігається і при захопленні електрону з валентної зони комплексом $(C_iC_s)^+$ - Рис. 7.9,б. З оптичної точки зору цьому

процесу відповідатиме заповнення донорних рівнів $E_V + 0.09$ eV (0/+) (найбільш інтенсивний процесосновний процес) та $E_V + 0.05$ eV (0/+), а з термічної – рівня $E_V + 0.07$ eV (0/+).

Наслідком подібного розташування рівнів у забороненій зоні є, зокрема, те, що у *p*-Si співвідношення кількостей дефектів у конфігурації А та В визначається виразом

$$\frac{n_{[A]}}{n_{[B]}} = \exp(-\Delta E_{AB}^0 / k_B T) \left\{ \frac{1 + \exp[(\Delta E_A - E_F) / k_B T]}{1 + \exp[(\Delta E_B - E_F) / k_B T]} \right\}, \quad (7.3)$$

де ΔE_{AB}^0 - різниця між $A-(C_i C_s)^0$ та $B-(C_i C_s)^0$ (0.02 eV), а ΔE_A та ΔE_B – оптичні енергії іонізації дірок $A-(C_i C_s)^+$ та $B-(C_i C_s)^+$ (0.09 та 0.05 eV) відповідно.

Близько 2010 р. використовуючи теорію функціоналу густини було показано, що пара $C_i C_s$ може перебувати у ще одній, С-, конфігурації - Рис. 7.8,г. Вона передбачає утворення [100] розщепленого міжвузілья з двох атомів вуглецю і має бути основною для зарядових станів +2 та -2.

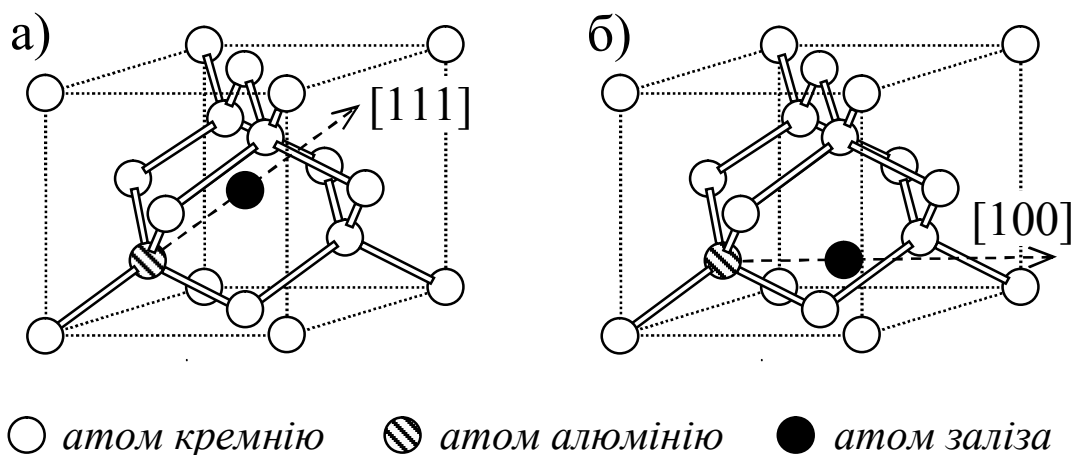


Рис. 7.10 Конфігурації пари $Fe_i Al_s$ у кремнії при розташуванні заліза у найближчому (а) та наступному (б) відносно алюмінію тетраедричному міжвузільях.

Ще одним бістабільним дефектом є пара $Fe_i A_s$, де А – це атом-акцептор з третьої групи, роль якого можуть виконувати бор, алюміній, галій чи індій. У цьому випадку спостерігається два типи пар (Рис. 7.10): близька, коли Fe_i знаходиться в найближчому до акцептора *T*-міжвузільї, та більш далека, атом заліза перебуває у наступному *T*-міжвузільї. У першому випадку комплекс орієнтований вздовж напрямку [111] і має тригональну симетрію, у другому – ромбічний дефект розташований вздовж осі [100].

У цій парі акцептор завжди має заряд -1, тоді як заряд Fe_i може дорівнювати +1 або +2. Як наслідок, можуть спостерігатися комплекси $(\text{Fe}_i\text{Al}_s)^0$ або $(\text{Fe}_i\text{Al}_s)^+$. При зміні відстані між компонентами модифікуються як сили кулонівського притягання, так і відштовхування, пов'язаного з пружною деформацією ґратки. Завдяки конкуренції між цими силами і виникає бістабільність обох зарядових станів.

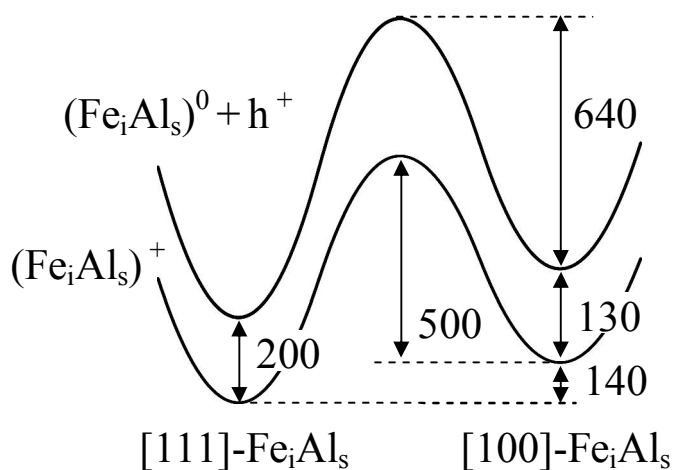


Рис. 7.11 Конфігураційна діаграма пари Fe_iAl_s у кремнії у різних зарядових станах. Величини енергетичних інтервалів наведені у меВ.

Якщо акцептором є алюміній, то відстань між складовими для пари $[111]\text{-Fe}_i\text{Al}_s$ дорівнює 2.35 \AA , для пари $[100]\text{-Fe}_i\text{Al}_s$ - 2.72 \AA . Конфігураційна діаграма для цього випадку наведена на Рис. 7.11. Видно, що незалежно від зарядового стану основною конфігурацією є близька пара; при перезарядці комплексу змінюється лише частка дефектів, які перебувають у іншій конфігурації. Як видно з рисунку,

з цим центром пов'язані донорні рівні $E_V + 0.20 \text{ eV}$ (0/+) (основний) та $E_V + 0.13 \text{ eV}$ (0/+).

Бістабільність також може спостерігатися не лише в суто домішкових комплексах, але й у тих, які містять власні дефекти. Прикладом може бути пара Si_iO_i . Її можливі конфігурації наведені на Рис. 7.15,а та Рис. 7.15,б. При обміні місцями міжвузольних атомів кисню та кремнію змінюється не лише симетрія дефекту (з C_{1h} для $\text{A-Si}_i\text{O}_i$ до C_{3v} для $\text{B-Si}_i\text{O}_i$), але й відбувається перемикання зв'язків, що і є причиною бістабільності.

Як і для C_iC_s , одна з конфігурацій буде основною залежно від заряду дефекту - Рис. 7.15,в. Так, у нейтральному стані мінімальну енергію має $\text{B-Si}_i\text{O}_i$, в однократно додатному - $\text{A-Si}_i\text{O}_i$. Як наслідок, якщо кристали нелегованого кремнію при 77 K опромінювати протонами, або освітлювати спалахами світла з енергією фотонів близько 1 eV , то це викликає інжекцію електронів з центрів та їх перебудову у конфігурацію А. Наступний нагрів до $160\div 180 \text{ K}$ спричинює заповнення рівнів електронами з валентної зони $\text{A}^+ \rightarrow \text{A}^0 + h^+$ і зворотній перехід $\text{A}^0 \rightarrow \text{B}^0$.

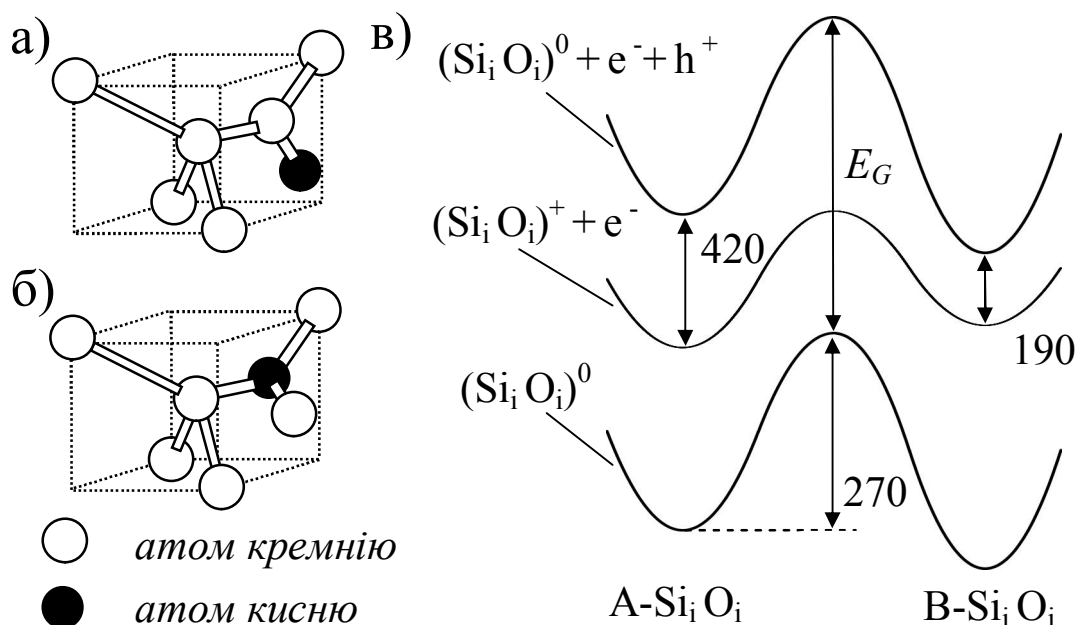


Рис. 7.12 Просторові конфігурації A-Si_i O_i (а), B-Si_i O_i (б) та конфігураційна діаграма цього дефекту (в) у різних зарядових станах. Величини енергетичних інтервалів наведені у меВ.

Як видно з Рис. 7.15,в, з дефектом Si_iO_i пов'язані донорні рівні $E_V + 0.42$ еВ (0/+) та $E_V + 0.19$ еВ (0/+), які відповідають різним конфігураціям. Зауважимо, що B-Si_i O_i може перебувати і в однократно від'ємно зарядженому стані, який має симетрію C₁ і може бути отриманий із зображеного на Рис. 7.15,б шляхом обертання навколо осі [111]. Із цим станом зв'язаний акцепторний рівень $E_C - 0.15$ еВ (-/0).

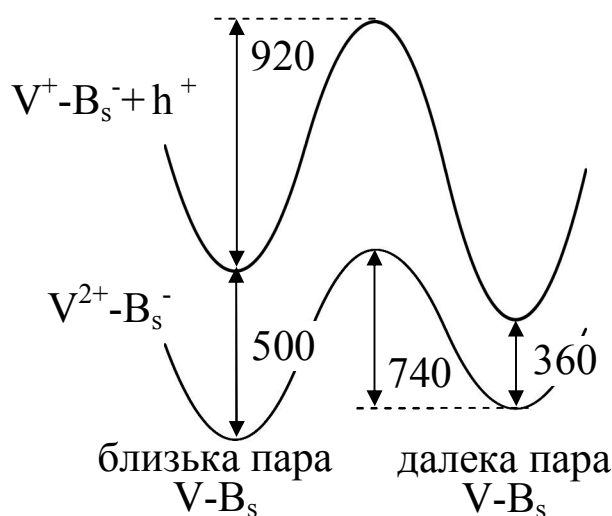


Рис. 7.13 Конфігураційна діаграма С-центру. Енергетичні інтервали наведені у меВ.

Схожа ситуація, коли у різних зарядових станах основними є різні конфігурації, спостерігається і для пари V-B_s - Рис. 7.13. Цей комплекс ще називається С-центром і при його утворенні вакансія може розташовуватись як у першій, так і у другій координаційній сферах відносно заміщуючого атому бору. Загалом, цей дефект має багато спільного з парою Fe_iA_s. А саме, однією компонентою комплексу з незмінним зарядом -1 є легуюча домішка, друга

компонента має однократний або двократний позитивний заряд, бістабільність пов'язана з конкуренцією між кулонівськими та пружними силами. Якщо V та B розміщені у сусідніх вузлах, то меншу енергію матиме комплекс з додатнім сумарним зарядом і дефекту відповідатиме донорний рівень $E_V + 0.36$ eV (0/+). При більшій відстані між складовими з центром пов'язаний рівень $E_V + 0.50$ eV (0/+), а комплексу вигідніше перебувати у нейтральному стані.

Практична зацікавленість у бістабільних дефектах зумовлена можливістю використання цього явища при створенні елементів пам'яті нового покоління. Зокрема, подібний центр може бути тим активним елементом приладу, дві конфігурації якого забезпечують практичну реалізацію логічних нуля та одиниці.

7.7 Центри з від'ємною кореляційною енергією

Цікавим прикладом дефектів з неординарними властивостями є центри з від'ємною кореляційною енергією, які ще називають андерсенівські центри або U^- -центри. Дефект буде належати до такого класу, якщо він має декілька зарядових станів і виконується нерівність

$$E_n + E_{n+2} < 2 E_{n+1}, \quad (7.4)$$

де E_n, E_{n+1}, E_{n+2} – енергія центру, що містить $n, n+1, n+2$ електронів, відповідно. Тобто, один з зарядових станів (з $n+1$ електроном) є нестійким і має втратити (або набути) електрон. Загалом, це можливо у випадку сильної електрон-фотонної взаємодії, яка компенсує кулонівське відштовхування електронів. Розглянемо детальніше, що впливає з (7.4).

Раніше (див. параграф 3.2) було показано, що у стані термодинамічної рівноваги співвідношення концентрацій дефектів з n та $n+1$ електроном C_n та C_{n+1} може бути записане (знехтувавши виродженням та ентропійними внесками) у вигляді

$$\frac{C_n}{C_{n+1}} = \exp\left(\frac{E_{n+1} - E_n - E_F}{k_B T}\right). \quad (7.5)$$

Фактично, $E_{n+1} - E_n = E(n/n+1)$ за модулем співпадає з енергією іонізації дефекту в стані $n+1$, тобто енергією, яку потрібно надати електрону, щоб перевести його у зону провідності. На енергетичній діаграмі процесу іонізації відповідає рівень $(n/n+1)$ у забороненій зоні, віддаленість якого від дна зони провідності визначається величиною $E(n/n+1)$ -.

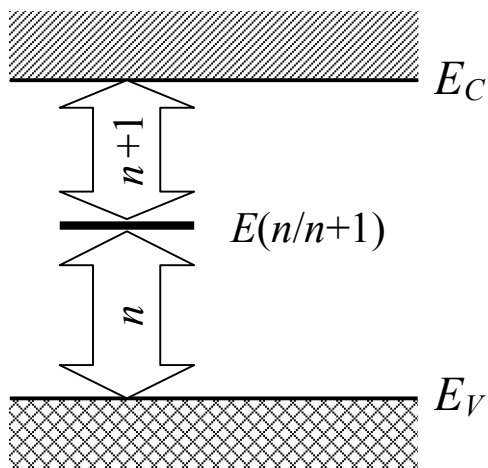


Рис. 7.14 Переважаючий зарядовий стан дефекту залежно від співвідношення рівня Фермі (стрілка) та рівня іонізації.

Якщо рівень Фермі знаходиться нижче певного енергетичного рівня, то він переважно має бути вільним, ймовірність його заповнення пов'язана з відхиленням функції розподілу Фермі-Дірака від ступінчастої форми при ненульовій температурі. Тобто, якщо $E(n/n+1) > E_F$, то $(n+1)$ -ий електрон з більшою ймовірністю буде відсутній біля дефекту, а отже кількість дефектів з n електронами перевищуватиме кількість центрів з $n+1$ електроном - Рис. 7.14. Те ж саме впливає і з формули (7.5). І навпаки, якщо $E(n/n+1) < E_F$, то $C_{n+1} > C_n$, а отже кількісно переважаючим буде стан з $n+1$ електроном.

Загалом, $E(n/n+1)$ можна предста-

вити у вигляді двох доданків:

$$E(n/n+1) = E_0(n/n+1) + \delta E_{n,n+1}, \quad (7.6)$$

де $E_0(n/n+1)$ – енергія іонізації для випадку, коли порядок оточуючих дефект атомів залишається непорушеним, а $\delta E_{n,n+1}$ – внесок, що виникає внаслідок релаксації чи дисторсії.

Поведінка $E_0(n/n+1)$ зі зміною кількості електронів досить прозора: при збільшенні n кожен електрон відчуває додаткове відштовхування, зумовлене взаємодією зі ще однією від'ємно зарядженою частинкою, і енергія іонізації зменшується. Як наслідок, рівень $E_0(n+1/n+2)$ знаходиться на енергетичній діаграмі вище, ніж $E_0(n/n+1)$ - Рис. 7.15,а. Різниця $E_0(n+1/n+2) - E_0(n/n+1)$ додатня і відповідає кулонівському відштовхуванню електронів. Ця величина називається кореляційною енергією і нерідко позначається літерою U . За такого взаємного розташування рівнів при $E_F > E_0(n+1/n+2)$ виконується співвідношення $C_{n+2} > C_{n+1} > C_n$, при $E_0(n+1/n+2) > E_F > E_0(n/n+1)$ - $C_{n+2} < C_{n+1} > C_n$, при $E_F < E_0(n/n+1)$ - $C_{n+2} < C_{n+1} < C_n$. Тобто, залежно від положення рівня Фермі, дефект буде переважно знаходитись у цілком визначеному зарядовому стані.

Величина $\delta E_{n,n+1}$ може бути як від'ємною, так і додатною; крім того, вона може бути неоднаковою для різних значень n . Як наслідок, може спостерігатися зворотній порядок рівнів - Рис. 7.15,б.

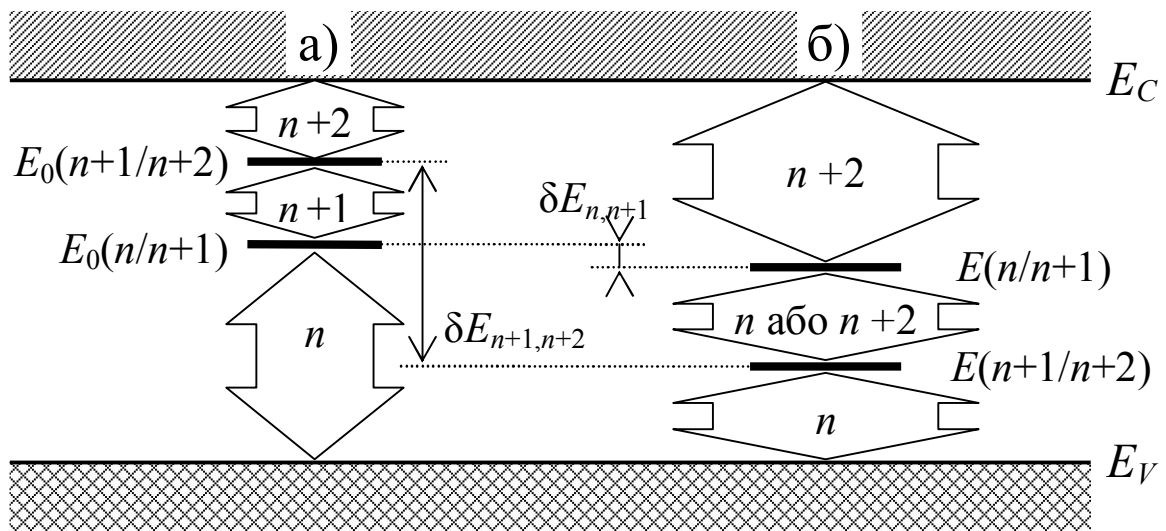


Рис. 7.15 Взаємне розташування рівнів та переважаючі зарядові стани залежно від положення рівня Фермі для дефектів з позитивною (а) та негативною (б) кореляційною енергією.

Як і в попередньому випадку, якщо рівень Фермі знаходиться вище обох рівнів, то переважна більшість дефектів буде у стані з $(n+2)$ електронами; якщо нижче обох – у стані з n електронами. Для випадку, коли $E(n/n+1) > E_F > E(n+1/n+2)$, то, згідно з (7.5), $C_n > C_{n+1}$, $C_{n+2} > C_{n+1}$. Тобто, центр буде містити або n електронів, або $(n+2)$, але не $(n+1)$. Останній стан є нестійким, проте він може бути відокремленим енергетичним бар'єром від інших і спостерігатися при низьких температурах (може бути метастабільним).

Зауважимо, що умова $E(n+1/n+2) - E(n/n+1) < 0$ еквівалентна нерівності (7.4). З іншого боку, це означає, що кореляційна енергія буде від'ємною. Отже, внаслідок сильної електрон-граткової взаємодії, яка зменшує енергію дефекту E_{n+2} , компенсується кулонівське відштовхування електронів, тобто виникає їх ефективне притягання.

Інверсний порядок рівнів означає, що якщо реалізується процес іонізації стану з $(n+2)$ електронами, то тим більше може відбутися й іонізація стану з $(n+1)$ електроном, так як він потребує менше енергії. Фактично, відбувається одночасна емісія двох електронів, які можна описати використовуючи рівень $(n/n+2)$

$$E(n/n+2) = [E(n+1/n+2) + E(n/n+1)]/2. \quad (7.7)$$

Прикладами таких дефектів у кремнії є міжвузольний атом бору та вакансія.

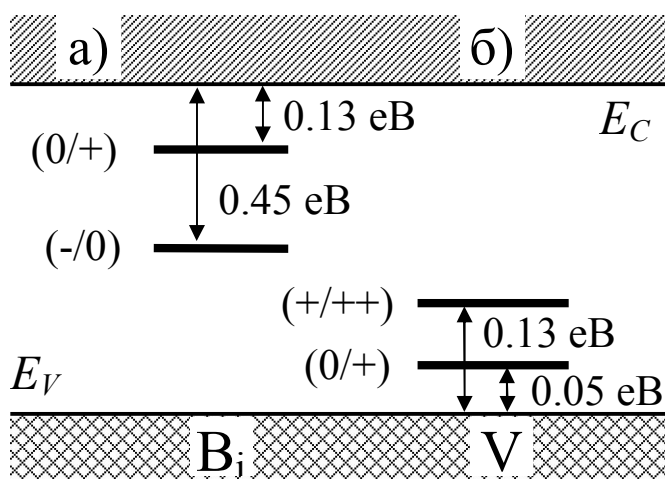
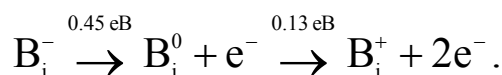


Рис. 7.16 Розташування у забороненій зоні кремнію рівнів, пов'язаних з міжвузольних бором (а) та вакансією (б).

Міжвузольному борувластиві два рівні у забороненій зоні: $E_C - 0.13 \text{ eV}$ $(+/0)$ та $E_C - 0.45 \text{ eV}$ $(-/0)$ - Рис. 7.16,а. Тобто, нестійким є стан B_i^0 і при перетворенні $2B_i^0 \rightarrow B_i^+ + B_i^-$ знижується енергія. При іонізації відбувається каскадна реакція



Рівноважною конфігурацією для B_i^+ є В-положення, для B_i^0 – викривлене положення на зв'язку, для B_i^- - [100] розщеплене міжвузілья.

Зміна симетрії у різних зарядових станах викликає модифікацію електрон-фононної взаємодії, що, в свою чергу, є причиною від'ємної кореляційної енергії.

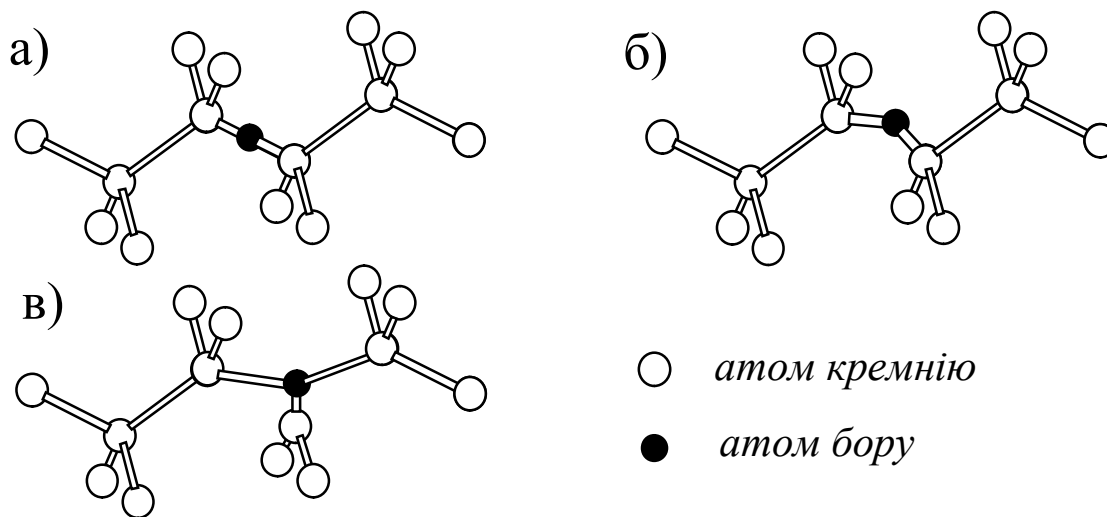
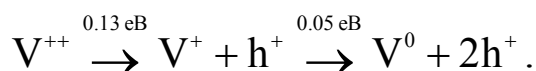


Рис. 7.17 Розташування B_i^+ (а), B_i^0 (б) та B_i^- (в) в Si.

Для вакансії нестійким є стан V^+ (один електрон біля вакансії) - Рис. 7.16,б. Каскадна реакція імітування дірки має вигляд



Інверсний порядок рівнів пов'язаний з тим, що хоча станам V^0 та V^+ властива однакова тетрагональна ян-теллерівська дисторсія, проте в першому випадку пружна енергія приблизно в 4 рази більша.

Задачі для самостійного розв'язку

1. В переважній більшості металів власні міжвузольні атоми розташовуються: а) для ГЦК гратки у $[100]$ -розщепленому положенні; б) для ОЦК гратки – у $[110]$ -розщепленому положенні; в) для ГЦУ гратки – розщепленому положенні вздовж вісі c . Зобразити відповідні конфігурації атомів.

2. Для бінарної сполуки АВ, що має гратку типу сфалериту, намалювати дефектний комплекс, до складу якого входять міжвузольний атому типу А, розташований в T_B міжвузлі та вакансія в підгратці А.

3. Енергія, необхідна для перенесення атому германію з глибини кристалу на поверхню дорівнює 2 еВ. Вважаючи, що утворенні вакансії частоти коливань навколишніх атомів зменшуються на 25 відсотків, розрахувати відносну концентрацію дефектів Шотки при $T = 300$ К.

4. Експериментальне визначення відносної концентрацій вакансій у міді показало, що вона дорівнює $8 \cdot 10^{-5}$ та $1.6 \cdot 10^{-4}$ при температурах 980 °С та 1060 °С відповідно. Визначити ентальпію та ентропію утворення вакансії в даному матеріалі, знехтувавши кратністю виродження.

5. Знайти відношення числа вакансій хлору до числа міжвузольних атомів срібла в AgCl при $T = 500$ К. При розрахунках вважати, що вільна енергія утворення вакансії хлору $G(V_{Cl}) = 1.5$ еВ, а міжвузольного атому срібла $G(I_{Ag}) = 1.3$ еВ. Вважати, що кратність виродження дефектів дорівнює одиниці.

6. При температурі 750 К відносна концентрація вакансій у кремнії становить $1.9 \cdot 10^{-7}$. Оцінити відносну концентрація дивакансій. Вважати, що вільна енергія утворення вакансії витрачається лише на руйнування ковалентних зв'язків.

7. У деякому кристалі відносна концентрація вакансій при температурі 500 °С дорівнює $3 \cdot 10^{-7}$. Знайти вільну енергію утворення вакансії у цьому матеріалі.

8. Зміна внутрішньої енергії кристалу алюмінію при утворенні однієї вакансії 0.75 еВ. При температурі 100 К відносна концентрація вакансій дорівнює $3 \cdot 10^{-5}$. Знайти при якій температурі концентрація цих дефектів зменшиться на 4 порядки.

9. Використавши вираз (3.57), отримати вираз для оцінки рівноважної концентрації пар, які складаються з двох різних домішок заміщення.

10. Знайти зв'язок констант a_{LJ} та b_{LJ} , що входять до потенціалу Ленард-Джонса (4.7), з параметрами двочастинкової взаємодії U_{\min} , r_0 , r_1 .

11. Для якого з матеріалів, GaAs чи GaP, більш придатна теорія ефективної маси при описі донорних домішок.

Примітка. Обидва кристали мають структуру сфалериту, $\epsilon = 12$ (GaAs) та 8.5 (GaP), $a = 0.565$ нм (GaAs) та 0.545 нм (GaP), $m^*/m_0 = 0.043$ (GaAs) та 0.34 (GaP).

12. Розрахувати коефіцієнт анізотропії для кремнію.

13. Енергія активації самодифузії у кристалі дорівнює 2.04 еВ, а енергія активації міграції вакансії – 1.08 еВ. Визначити відношення рівноважної концентрації вакансій при температурі $T = 1000$ °С до рівноважної концентрації вакансій при температурі $T = 500$ °С.

14. Оцінити у скільки разів збільшується коефіцієнт дифузії атомів фосфору в кремнії внаслідок кулонівської взаємодії з однократно від'ємно зарядженою вакансією при температурі $T = 1000$ К. Вважати, що для Si $\epsilon = 11.7$, стала ґратки $a = 5.43 \cdot 10^{-10}$ м.

15. Енергія міграції міжвузольного Al в Si $U_b = 3.45$ еВ, ентропія міграції $\delta S_b = 4.8 \cdot 10^{-4}$ еВ/К. При температурі $T = 1200$ К коефіцієнт дифузії $D = 2.7 \cdot 10^{-18}$ м²/с. Визначити частоту коливань атомів Al в міжвузільях кремнію.

16. Кристал охолоджується від температури плавлення $T_1 = 1336$ К до $T_2 = 500$ °С. Обчислити відношення числа вакансій до числа дивакансій у кристалі у припущенні, що а) підтримується повна рівновага; б) сумарне число вакантних вузлів залишається постійним, але вакансії та дивакансії досягають рівноваги між собою. Енергія утворення вакансії $U_V = 0.98$ еВ, енергія зв'язку дивакансії $\delta U_{2V} = 0.3$ еВ, відношення числа вакансій до числа дивакансій при температурі T_1 $n_V/n_{2V} = 20$.

17. Оцінити глибину проникнення нейтронів з енергією $W = 10$ кеВ у кремній. Вважати, що для радіусу ядра справедливе співвідношення $R_{\text{яд}} = R_0 A^{1/3}$ (де $R_0 = 1.2 \cdot 10^{-15}$ м, A – масове число), $K_d = 21$ еВ.

18. Розрахувати відношення ефективності дефектоутворення при опроміненні кристалу ядрами кисню та α -частинками при енергії іонів а) 0.1 МеВ; б) 100 еВ. Вважати, що енергія налітаючої частинки витрачається лише на зміщення атомів.

19. Обчислити максимальне число вторинних зміщень при опроміненні кремнію ($K_d = 21$ еВ) ядрами азоту з $W = 1$ МеВ.

20. Максимальне число вторинних зміщень при опроміненні кремнію α -частинками дорівнює 500. Знайти енергію α -частинок. Порогова енергія дефектоутворення в Si 21 еВ.

21. Кристал Ge опромінують нейтронами з енергіями $W_1 = 50$ кеВ та $W_2 = 100$ кеВ. Для яких нейтронів ефективність дефектоутворення більша? У скільки разів? Порогова енергія для германію 28 еВ, молярна маса – 72.6 г/моль.

22. Оцінити час, за який при ізотермічному відпалі концентрація дефектів зменшиться в 20 разів, якщо процес відпалу описується реакцією першого порядку, а швидкість реакції $\eta = 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

23. В кремнії атоми телуру, як правило, виступають в ролі атомів заміщення. Обчислити відношення кількості двократно іонізованих домішок (Te_s^{2+}) до неіонізованих (Te_s^0) при кімнатній температурі. Відмінністю у кратності виродження знехтувати. Вважати, що положення рівня Фермі $E_F = E_C - 0.50$ еВ, а рівні телуру в кремнії $E_C - 0.20$ еВ (0/+) та $E_C - 0.40$ еВ (+/++).

24. У власному кремнії порівняти відношення концентрацій пар $\text{Al}_s\text{-Fe}_i^+$ та $\text{Al}_s\text{-Fe}_i^{2+}$ при кімнатній температурі у випадку, коли пара орієнована вздовж осі $\langle 100 \rangle$.

25. При яких концентраціях електронів атоми бору в Si будуть переважно у стані B_i^- і при яких у стані B_i^+ ? Вважати, що $T = 300$ К.

26. Напишіть систему диференціальних рівнянь, що описують відпал А-центрів при $T = 300$ К. Врахуйте можливість утворення термодонорів.

27. В кремнії парі V-As_{Si} (Е-центр) відповідає рівень $E_C - 0.42$ еВ. Припускаючи, що рівень Фермі знаходиться посередині забороненої зони а $T = 300$ К, знайти відношення числа Е-центрів, які містять V^{2-} до числа Е-центрів, які містять V^- . Вважати, що кратність виродження Е-центру не залежить від зарядового стану вакансії. Ширина забороненої зони кремнію $E_G = 1.1$ еВ

Відповіді до задач

3. $8.5 \cdot 10^{-33}$. 4 1.25 еВ, $1.8 \cdot 10^{-4}$ еВ/К. 5. $9.7 \cdot 10^{-3}$. 6. $3.4 \cdot 10^{-12}$. 7. 1 еВ.
8. 486 К. 10. $b_{LJ} = -U_{\min} r_0^{12} = -4U_{\min} r_1^{12}$, $a_{LJ} = -2U_{\min} r_0^6$. 13. 286. 14. 607.
15. $2.1 \cdot 10^{13}$ Гц. 16. а) 1471; б) 4.1. 17. 0.28 м. 18. а) 64; б) 95. 19. ≈ 21000 .
20. 48 кеВ. 21. 0.99. 22. 460 с. 23. $4.8 \cdot 10^6$. 24. $9 \cdot 10^{-8}$. 25. B_i^+ є переважаючою при $n_e < 1.47 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, B_i^- - при $n_e > 3.45 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. 27. $6.6 \cdot 10^{-3}$.

Перелік позначень

A – масове число

a – стала ґратки

a_B – радіус Бора, $a_B = 0.53 \text{ \AA}$

C – відносна концентрація структурних елементів

C_d – відносна концентрація дефектів, $C_d = n_d / N_d$.

c – швидкість світла, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$

e – елементарний заряд, $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$

E – енергія електрону

e^- – електрон

E_F – енергія Фермі

E_G – ширина забороненої зони кристалу

E_{ion}^H – енергія іонізації атому водню, $E_{ion}^H = 13.6 \text{ еВ}$

E_t – енергія електронного рівня, пов'язаного з дефектом

E_V – енергія, що відповідає вершині валентної зони

E_C – енергія, що відповідає дну зони провідності

F – вільна енергія Гельмгольца системи (кристалу)

F^{int} – сила взаємодії сусідніх атомів кристалічної ґратки

G – вільна енергія Гібса системи (кристалу)

g – кратність виродження дефекту

G_0 – вільна енергія Гібса ідеального кристалу

G_d – вільна енергія Гібса, необхідна для утворення одного ізольованого дефекту

g_V – кратність виродження вакансії

D – коефіцієнт дифузії

H – ентальпія системи (кристалу)

h, \hbar – стала Планка, $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, $\hbar = 1.06 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$

h^+ – дірка

H_0 – ентальпія ідеального кристалу

H_d – ентальпія утворення одного дефекту (зміна ентальпії кристалу при утворенні одного дефекту)

I – власний міжвузольний атом, верхній індекс (за наявності) відображає величину заряду в одиницях елементарного заряду

K – кінетична енергія, передана вузловому атому при опроміненні

K_d – мінімальна кінетична енергія, яку потрібно передати вузловому атому для його зміщення у міжвузілья

K_m – максимальна кінетична енергія, яка може бути передана атому налітаючою частинкою
 L_p – глибина проникнення частинки в кристал при опроміненні
 L_{th} – глибина проникнення іонів, на якій починається дефектоутворення
 k_B – стала Больцмана, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $8.625 \cdot 10^{-5}$ еВ/К
 m^* – ефективна маса електрону
 m_0 – маса спокою електрону, $m_0 = 9.31 \cdot 10^{-31}$ кг
 m_p^* – ефективна маса дірки
 N – кількість вузлів у кристалі з дефектами
 N_0 – кількість вузлів у ідеальному кристалі
 N_d – кількість положень, де можуть знаходитися дефекти даного типу в кристалі
 N_k – координаційне число
 M_{ir} – маса налітаючої під час опромінення частинки
 M_t – маса атома у вузлі ґратки (атома-мішені)
 n – нейтрон
 n_d – кількість дефектів даного типу у кристалі
 n_{pd} – концентрація дефектів у кристалі
 $n_E(E)$ – густина енергетичних станів
 n_p – кількість пар дефектів даного типу у кристалі
 P_D – ймовірність перескоку дефекту в сусідню площину
 $P_p(x)$ – ймовірність проникнення падаючої частинки на відстань x від поверхні кристалу
 P_{sh} – ймовірність виходу атома з вузла кристалічної ґратки
 p – тиск в системі
 Q – узагальнена координата дефекту
 $R_{яд}$ – радіус ядра
 r_0 – рівноважна відстань між атомами у кристалі
 r_1 – відстань між атомами, яка відповідає нульовому значенню потенціалу двочастинкової взаємодії
 r_m – відстань між атомами, яка відповідає максимальній силі двочастинкової взаємодії
 S – ентропія системи
 S_0 – ентропія ідеального кристалу
 S_K – конфігураційна ентропія
 $S_{K,0}$ – конфігураційна ентропія ідеального кристалу
 $S_{K,d}$ – конфігураційна ентропія кристалу, пов'язана з наявними дефектами

S_T – термічна (теплова) ентропія
 $S_{T,0}$ – термічна ентропія ідеального кристалу
 $S_{T,d}$ – зміна теплової ентропії кристалу при утворенні одного дефекту
 T – температура
 T_a – температура відпалу
 t – час
 U – внутрішня енергія системи (кристалу)
 U_0 – внутрішня енергія ідеального кристалу
 U_d – внутрішня енергія одного дефекту (зміна внутрішня енергія кристалу при утворенні одного дефекту)
 U_D – висота енергетичного бар'єру, який потрібно подолати дефекти при дифузії
 U^{int} – потенціальна енергія взаємодії двох сусідніх атомів ґратки
 V – вакансія; верхній індекс (за наявності) відображає величину заряду в одиницях елементарного заряду; за наявності нижній індекс (за наявності) для кристалу хімічної сполуки відображає в якій саме ґратці присутня вакансія
 W – енергія падаючої частинки при опроміненні кристалу
 Z – заряд дефекту в одиницях елементарного заряду
 Z_{ir} – заряд налітаючої під час опромінення частинки в одиницях елементарного заряду
 Z_t – заряд атома-мішені в одиницях елементарного заряду
 α_{aniz} – коефіцієнт анізотропії кристалу
 γ – гамма-квант
 ΔE_{JT} – енергія Яна-Теллера
 δG_p – вільна енергія утворення пари дефектів
 ε – діелектрична проникність кристалу
 ε_0 – діелектрична стала, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
 Φ – потік падаючих частинок при опроміненні
 η – швидкість реакції
 μ – хімічний потенціал
 μ^* – ефективний хімічний потенціал
 μ_d – рухливість дефекту
 Θ – каскадка функція
 \mathbf{p} – радіус-вектор електрона в атомі
 ρ_d – концентрація дефектів
 ρ_{ir} – концентрація падаючих частинок при опроміненні

ρ_N – кількість атомів в одиниці об'єму (атомна густина, концентрація атомів)

σ_{sh} – поперечний переріз зміщень

σ_a – поперечний переріз захоплення

σ_i – поперечний переріз іонізації

ν – частота коливання атомів у вузлах кристалічної кратки

ν_{ph} – частота фотону

ν – об'єм, який займає система

ν_{ir} – швидкість падаючих при опроміненні частинок

Ω – статистична вага

Ω_0 – статистична вага для ідеального кристалу

Ω_d – статистична вага, яка характеризує розподіл дефектів

\hat{H} – оператор Гамільтона

\hat{H}_0 – оператор Гамільтона ідеального кристалу

\hat{K} – оператор кінетичної енергії

$\hat{\Gamma}$ – оператор Гріна (резольвента)

\hat{U} – оператор потенціальної енергії

Примітка. У багатьох випадках нижній індекс “ d ”, який слугує індикатором того, щодо дана величина стосується характеристики дефекту, може бути замінений на інший, який вказує конкретній дефект, про який йде мова в тому чи іншому випадку. Так наприклад, індекс “ V ” означає, що дана величина стосується вакансії, “ I ” – власного міжвузольного атому, “ $2V$ ” – дивакансії.