

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ОЛІХ О.Я.

**ДЕФЕКТИ У
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ
ТА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ
КРИСТАЛАХ**

Київ - 2016

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'язання.

Для студентів фізичних факультетів університетів.

ЗМІСТ

1	Дефекти у кристалічних тілах	5
1.1	Типи кристалів	5
1.2	Класифікація дефектів	14
1.3	Короткий огляд впливу дефектів на властивості кристалів	15
2	Типи точкових дефектів.....	18
2.1	Вакансія	18
2.2	Міжвузольний атом. Краудіон. Дефект заміщення.....	19
2.3	Дефект зв'язку, дефект руху, дефект орієнтації.....	23
2.4	Комплексні точкові дефекти	24
2.5	Точкові дефекти в бінарних сполуках	26
2.6	Симетрія дефекту. Дисторсія та релаксація	28
2.7	Ефект Яна-Теллера	30
3	Елементи термодинаміки дефектів	33
3.1	Рівноважна концентрація точкових дефектів.....	33
3.2	Рівновага між різними зарядовими станами дефекту	41
3.3	Рівноважна концентрація власних дефектів у стехіометричних сполуках	44
3.4	Рівноважна кількість комплексних дефектів	47
3.5	Метод квазіхімічних реакцій.....	51
4	Методи опису дефектів.....	54
4.1	Наближення парної взаємодії.....	54
4.2	Вплив дефектів на носії заряду в кристалах.....	61
4.3	Теорія ефективної маси	64
4.4	Методи атомних орбіталей та кристалічного поля	69
4.5	Метод псевдопотенціалу	71
4.6	Метод функції Гріна	74
5	Дифузія та міграція дефектів.....	79
5.1	Механізми дифузії у кристалі	79
5.2	Коефіцієнт дифузії дефектів.....	80

5.3	Самодифузія	83
5.4	Дифузія домішок	84
5.5	Іонізаційно стимульована дифузія	86
5.6	Дефектна провідність	88
6	Елементи інженерії дефектів	90
6.1	Радіаційні дефекти: загальний опис	90
6.2	Нейтронне опромінення	95
6.3	Опромінення іонами	98
6.4	Опромінення електронами	104
6.5	Фотонне опромінення	107
6.6	Вторинні зміщення	109
6.7	Підпорогові ефекти	110
6.8	Вплив термообробки на дефектну підсистему	111
6.9	Кінетика відпалу	113
6.10	Ізотермічний відпал	115
6.11	Ізохронний відпал	116
7	Точкові дефекти у реальних кристалах	118
7.1	Центри забарвлення	118
7.2	Загальна характеристика домішкових центрів	121
7.3	Найпоширеніші комплекси в кремнії	122
7.4	Термодонори	124
7.5	Метастабільні дефекти	126
7.6	Бістабільні дефекти	128
7.7	Центри з від'ємною кореляційною енергією	134
	Задачі для самостійного розв'язання	138
	Відповіді до задач	140
	Перелік позначень	141

1 Дефекти у кристалічних тілах

1.1 Типи кристалів

За час свого розвитку людство поступово пройшло шлях від звичайного пристосування до природних умов та використання лише найбільш очевидних властивостей предметів оточення до свідомих спроб змінити навколишнє середовище відповідно до своїх потреб та практичного застосування речей, створених штучно і відсутніх у природі. Зокрема, останні десятиріччя значна увага приділяється створенню нових матеріалів із цілком визначеними, передбаченими властивостями. Для розв'язання подібної задачі необхідні як цілковитий контроль над внутрішньою структурою новоутворених речовин, так і знання взаємозв'язку цієї структури з певними властивостями. Саме інформація про шляхи впливу атомної структури на різноманітні характеристики матеріалів дозволяють не тільки свідомо використовувати властивості існуючих природних та синтетичних матеріалів, а й вказувати шляхи їх зміни у потрібному напрямі.

Матеріали з кристалічною структурою займають одне з найважливіших місць у сучасній науці та техніці. Визначальною особливістю кристалічних тіл є те, що їх атоми розташовані закономірно та періодично. Про таке правильне розташування люди здогадувались досить давно, спостерігаючи правильну форму природних кристалів. Прямий доказ же був отриманий у 1912 р., коли німецький фізик Макс фон Лауе відкрив явище дифракції рентгенівських променів у кристалах.

Подібне розташування атомів у кристалі пов'язане з тим, що зі всіх можливих конфігурацій атомів, які оточують певний атом, найменшою потенціальною енергією буде характеризуватися лише одна. Атоми у макроскопічному тілі розташовуються таким чином, щоб кожний з них перебував у подібному найбільш енергетично вигідному положенні. Водночас це можливо, якщо атоми створюють періодичну структуру – кристалічну ґратку. Періодичність означає, що якщо у точці простору з радіус-вектором $\mathbf{r}(x, y, z)$ перебуває атом, то в точках з

$$\mathbf{r}'(x', y', z') = \mathbf{r}(x, y, z) + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ - некопланарні вектори, n_1, n_2, n_3 – довільні цілі числа) також обов'язково мають бути розташовані атоми; водночас в усіх інших

позиціях, які не задовольняють умові (1.1), атоми мають бути відсутні. Місця розташування атомів називаються вузлами кристалічної ґратки.

Вектори \mathbf{a}_i з найменшою довжиною називаються основними векторами кристалічної ґратки. Залежно від співвідношення довжин цих векторів та кутів між ними розрізняють сім сингоній. Враховуючи можливі місця розташування атомів, виділяють 14 основних типів кристалічних ґраток, які називаються ґратками Браве.

Для створення стійкої конфігурації між сусідніми атомами мають діяти як сили притягання, так і відштовхування, тобто залежність потенціальної енергії взаємодії сусідніх атомів від відстані між ними має мати вигляд, подібний до наведеного на Рис. 1.1,а, крива 1.

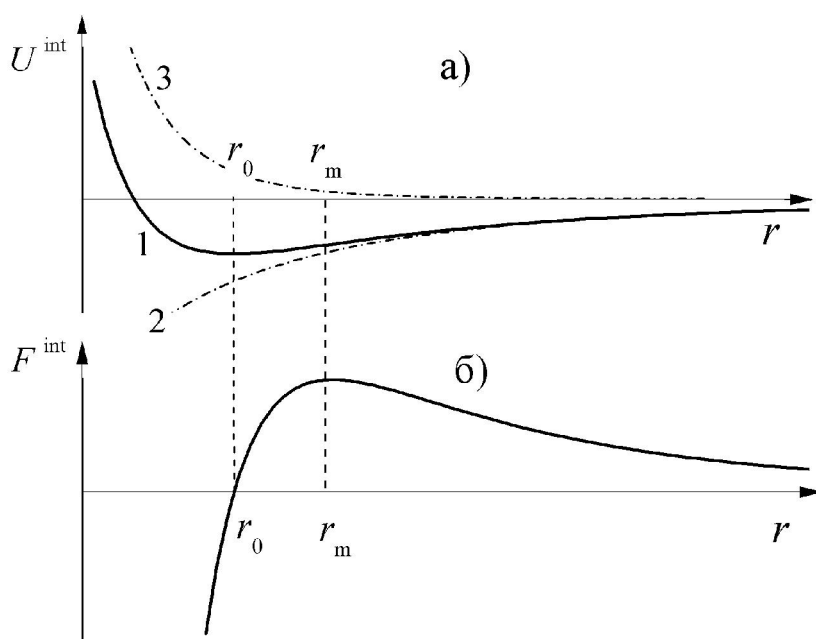


Рис. 1.1. Залежність потенціальної енергії (а) та сили взаємодії (б) атомів від відстані між ними.

В області $0 < r < r_0$ домінує відштовхування, в області $r > r_0$ – притягання; загальну залежність потенціальної енергії можна уявити як суму потенціалів відштовхування (крива 3) та притягання (крива 2). Якщо ж енергія взаємодії лише б збільшувалась (зменшувалась) при зменшенні відстані, тобто між атомами діяла лише сила відштовхування (притягання), то утворення стійкої структури було б неможливе.

З іншого боку, якщо б потенціальна енергія взаємодії залежала б лише від відстані між атомами, то кристалічна ґратка могла бути лише або гранецентрованою кубічною, або гексагональною щільноупакованою. Насправді сила взаємодії атомів також залежить від їх взаємного

розташування (від валентних кутів). Як наслідок, кристалічні структури з іншою симетрією нерідко виявляються енергетично більш вигідними. Іншою причиною появи різноманітних кристалів є те, що енергія багатоатомної структури не є сумою енергій взаємодії окремих пар атомів.

Кристалічні ґратки класифікують не лише за симетрією, але й залежно від частинок, розташованих у вузлах та за характером сил взаємодії між ними. Останні способи класифікації тісно пов'язані між собою і тому ми зупинимось лише на можливих типах зв'язків, які виникають у кристалах. Основними типами зв'язку є а) іонний або гетерополярний; б) ковалентний або гомеополярний; в) ван-дер-ваальсівський; г) металевий.

Іонний зв'язок. У вузлах іонних кристалів розміщені позитивно та негативно заряджені іони, утворені за рахунок переходу електронів від одного атома до іншого. Такий перерозподіл заряду відбувається через те, що внаслідок електростатичного притягання між різнойменними іонами загальна енергія системи виявляється меншою, ніж у випадку нейтральних атомів, тобто подібний процес є енергетично вигідним. Сили відштовхування при малих відстанях між атомами зумовлені відштовхуванням ядер та електронних оболонок. Окрім кулонівської взаємодії також варто врахувати, що при перекритті хвильових функцій електронів деякі з них внаслідок принципу Паулі вимушені перейти на більш високі енергетичні рівні, збільшуючи загальну енергію системи. Повна енергія взаємодії описується формулою:

$$U^{\text{int}} = \frac{A}{r^B} - \alpha_M \frac{Z_I^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.2)$$

де e – елементарний заряд; ϵ_0 – діелектрична стала, α_M – стала Маделунга, яка визначається геометрією кристалу, її поява викликана необхідністю врахування взаємодії іона з багатьма сусідами; Z_I – заряд іона в одиницях e ; A та B – константи для даного матеріалу. Константу B називають показником Борна; щоб потенціал міжатомної взаємодії мав форму кривої 1 на Рис. 1.1, достатньо $B > 1$. Для реальних іонних кристалів B лежить у діапазоні від 9 до 11.

Типовим прикладом речовин з іонним зв'язком є лужно-галоїдні сполуки (NaCl, KCl, NaF, KBr, RbBr, CsI тощо). Такі кристали зазвичай мають структуру або подібну до структури NaCl (Рис. 1.2), або CsI (Рис. 1.3). Кристал NaCl можна уявити як дві гранецентровані кубічні (ГЦК) ґратки, вміщені одна в одну і зсунуті вздовж ребра куба на поло-

вину його довжини. Кожна з цих ґраток утворена іонами різного типу. На одну елементарну комірку NaCl припадає 4 іони Na^+ та 4 іони Cl^- . Координаційне число (кількість найближчих рівновіддалених сусідніх атомів) для іонів обох типів однакове, $N_k^{\text{Na}} = N_k^{\text{Cl}} = 6$.

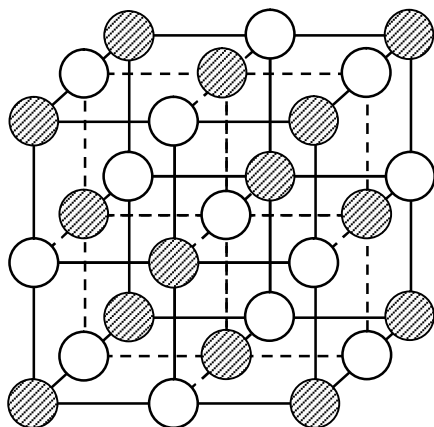


Рис. 1.2. Структура типу NaCl. Різним кольором позначено іони різного знака.

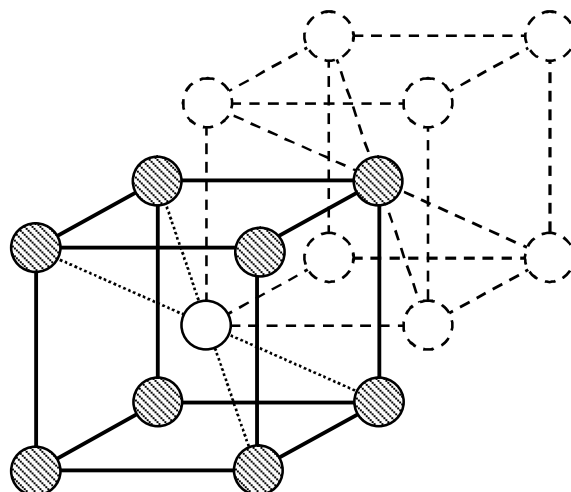


Рис. 1.3. Структура типу CsI. Різним кольором позначено іони різного знака.

Ґратка кристалу CsI – об’ємцентрована кубічна (ОЦК). У вершинах цього кубу розташовані іони одного типу, а в центрі – іншого. Зрозуміло, що вибір того, які іони розташовані у центрі, а які - у вершинах, є неоднозначним. Інший спосіб опису цієї структури – дві примітивні кубічні ґратки, утворені іонами різного типу і зміщені одна відносно одної на половину просторової діагоналі. Елементарна комірка CsI вміщує лише 2 іони (по одному іону Cs^+ та I^-), координаційне число дорівнює $N_k^{\text{Cs}} = N_k^{\text{I}} = 8$.

Ковалентний зв’язок. У вузлах кристалів з подібним зв’язком розташовані атоми. При зближенні атомів їх електронні хмари перекриваються, модифікується розподіл електронної густини і загальна енергія системи змінюється на величину середньої енергії кулонівської взаємодії. У класичному розгляді ця енергія завжди позитивна і збільшується при зменшенні r , тобто має виникати відштовхування. При квантовомеханічному розгляді завдяки специфічним особливостям поведінки тотожних частинок (ферміонів) виявляється, що енергія взаємодії може стати від’ємною: вона розкладається на два доданки, один з яких класичний і завжди додатний, а другий називається обмінна енергія і його

абсолютна величина та знак залежать від взаємної орієнтації спінів електронів. Характерними особливостями ковалентного зв'язку є насиченість та просторова направленість. Наприклад, атом вуглецю може створювати чотири ковалентні зв'язки, причому, якщо спостерігається sp^3 -гібридизація електронних орбіталей, то спрямовані вони тетраедрично під кутом 109.5° один до одного.

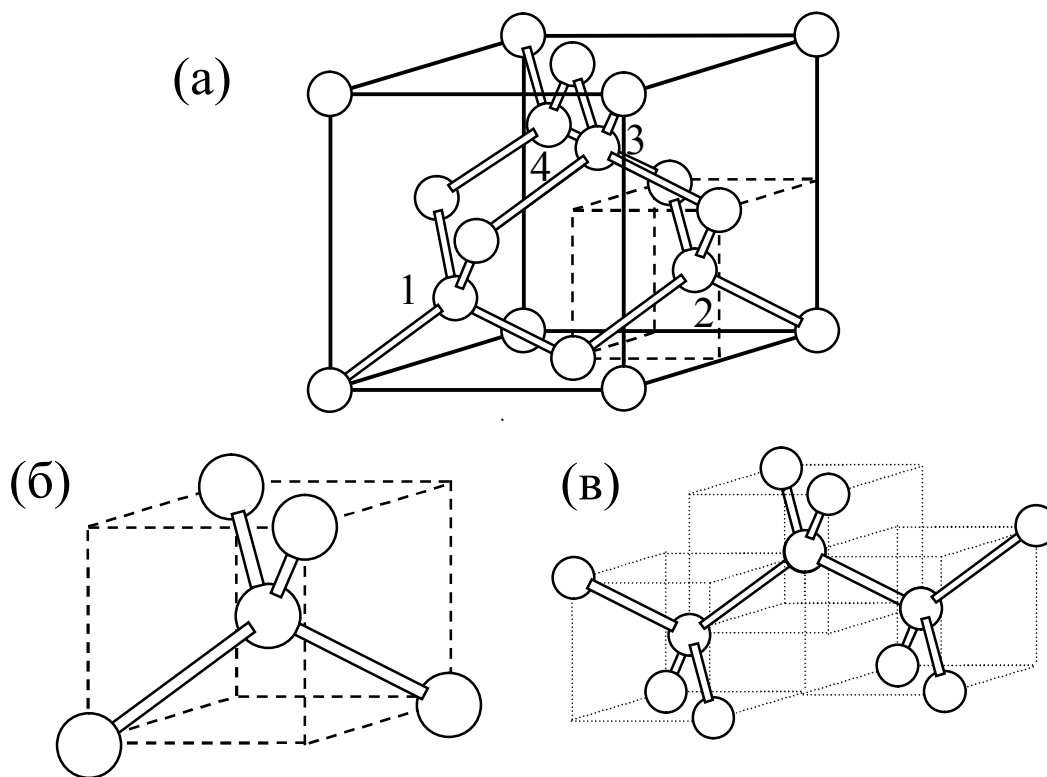


Рис. 1.4. Структура алмазу (а) та її частина (б), повторення якої дозволяє отримати ще одне представлення алмазоподібної ґратки (в). Подвійними лініями позначено ковалентні зв'язки.

Ковалентний зв'язок спостерігається в кристалах хімічних елементів, прикладом яких можуть бути алмаз, кремній, германій. До речі, всі ці кристали мають однаковий тип ґратки – так звану алмазоподібну ґратку (див. Рис. 1.4,а), яку можна уявити у вигляді двох ГЦК-ґраток, вміщених одна в одну і зсунутих вздовж просторової діагоналі на чверть її довжини. На Рис. 1.4,а атоми, пронумеровані від 1 до 4, відносяться до іншої ГЦК ґратки, ніж решта; розташовані вони на відстані у чверть просторової діагоналі куба від його вершини. Координаційне число для атомів такої ґратки $N_k = 4$, чотири ж ковалентні зв'язки утворює кожний атом такої структури з найближчими сусідами. На Рис.

1.4,а для атомів 1-4 всі найближчі сусіди також зображені, тому для цих внутрішніх атомів показані і напрямки ковалентних зв'язків. На одну комірку, зображену на Рис. 1.4,а припадає 8 атомів. Проте вибір елементарної комірки такої структури неоднозначний, найменша можлива кількість атомів в одній комірці дорівнює двом.

Поряд з наведеним на Рис. 1.4,а існують й інші способи зображення алмазоподібної структури. Наприклад, на Рис. 1.4,а пунктиром виділена восьма частина куба, окремо зображена на Рис. 1.4,б. Це також куб зі стороною вдвічі меншою ніж у початкової комірки, у чотирьох вершинах якого та у центрі містяться атоми. Кожний атом у вершині одночасно розташований у центрі іншого подібного куба. Як наслідок, відповідно транслюючи зображення на Рис. 1.4,б, можна отримати інший вигляд алмазоподібної ґратки, наведений на Рис. 1.4,в. Надалі в даній роботі будуть використовуватись обидва типи зображень.

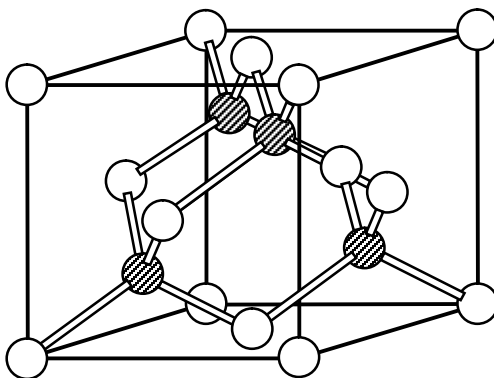


Рис. 1.5. Структура сфалериту. Кульками різного кольору позначено атоми різного типу.

Між двома крайніми випадками суто іонного чи суто ковалентного зв'язку перебуває проміжний випадок змішаного зв'язку, який зустрічається в кристалах багатьох хімічних сполук. У цьому випадку при перекритті електронних хмар також виникає обмінна взаємодія, але завдяки відмінності атомів-компонентів сполуки, сумарна електронна хмара виявляється несиметричною і обидва атоми вже не можна вважати електрично нейтральними. Відповідно, зв'язок між ними буде частково іонний, частково ковалентний. Одними з найпоширеніших структур, які утворюють речовини зі змішаним зв'язком, є сфалерит та вьюрцит.

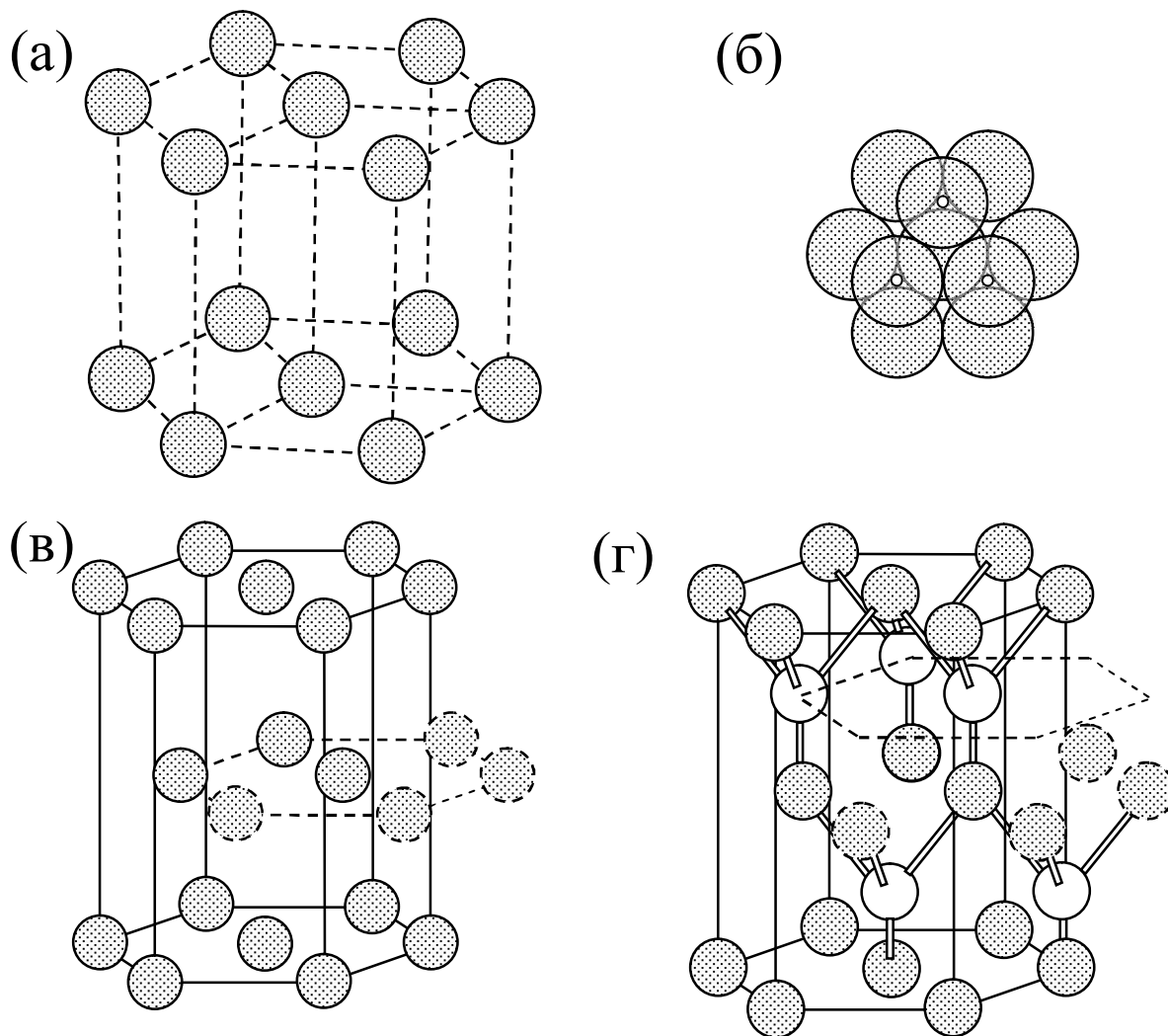


Рис. 1.6. а - потроєна гексагональна комірка; б - розташування атомів у сусідніх шарах у випадку щільного гексагонального пакування; в - структура гексагональної щільно упакованої ґратки; пунктиром позначено атоми, що перебувають за межами даної комірки; г - структура вьюрциту; кульки різного кольору - атоми різного типу, подвійні лінії - ковалентні зв'язки.

Розташування атомів у структурі сфалериту (яку ще називають структурою цинкової обманки) наведено на Рис. 1.5. Фактично це аналог структури типу алмазу, відмінність полягає лише в тому, що різні ГЦК підґратки утворені атомами різного типу. Така симетрія характерна як для напівпровідникових сполук A_3B_5 (InSb, GaAs, GaP, GaSb, InP, InAs, AlP, AlAs...), так і A_2B_6 (BeS, BeSe, BeTe, ZnTe, CdTe, ZnS, ZnSe, CdS, CdTe...).

Структуру в'юрциту можна уявити як дві щільно упаковані гексагональні ґратки, утворені атомами різного типу і розміщені одна в одній таким чином, що атоми однієї з них розміщені в центрі тетраедрів, утворених атомами іншої – див. Рис. 1.6,г. Для того, щоб краще зрозуміти розташування атомів згадаємо, що в елементарній гексагональній ґратці два з основних векторів мають однакову довжину і розміщені під кутом 120° , третій основний вектор розташований перпендикулярно до перших двох і має відмінну від них довжину. Зазвичай розглядають потроєну елементарну комірку (див. Рис. 1.6,а). У випадку гексагонального щільного пакування центри атомів у двох сусідніх атомних шарах розміщено не вздовж прямої, яка перпендикулярна площині шару, а так, як зображено на Рис. 1.6,б. Як наслідок, структура гексагональної щільно упакованої (ГЩУ) ґратки має вигляд, показаний на Рис. 1.6,в. Дві такі ґратки розташовані одна в одній і утворюють структуру в'юрциту (Рис. 1.6,г). Подібну структуру мають сполуки як A_3B_5 (AlN, GaN, InN...), так і A_2B_6 (BeO, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe...).

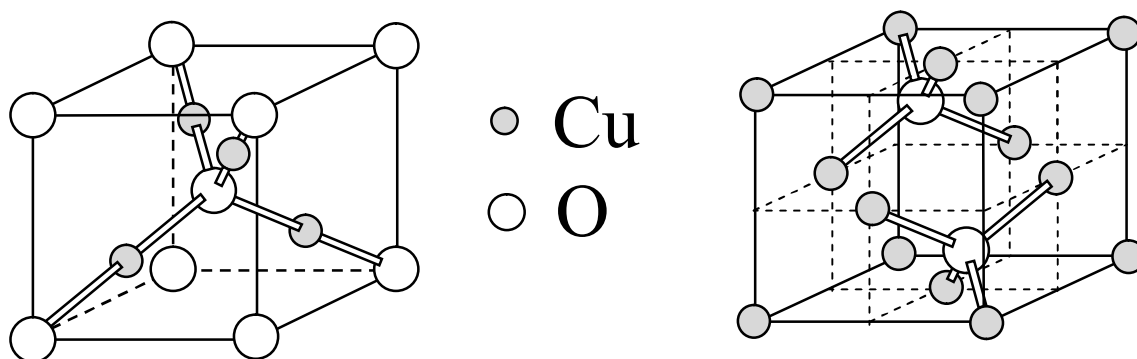


Рис. 1.7. Два еквівалентні представлення структури кристалу закису міді Cu_2O .

Кристали зі змішаним зв'язком можуть мати і структуру, відмінну від сфалериту чи в'юрциту. На Рис. 1.7 наведено розташування атомів у сполуці Cu_2O (закис міді або купрум (I) оксид). Ця речовина має кубічну ґратку, її комірка містить 2 атоми кисню і 4 атоми міді. Кисень має шість валентних електронів, мідь – один, тому на кожен групу Cu_2O припадає 8 валентних електронів, яких достатньо для створення чотирьох ковалентних зв'язків між кожним атомом кисню і зв'язаними безпосередньо з ним чотирма атомами міді.

Ван-дер-ваальсівський зв'язок. Між електронейтральними атомами та молекулами навіть за відсутності ковалентних зв'язків можуть виникати сили притягання. Якщо обидві молекули характеризуються спонтан-

ними дипольними моментами (або моментами вищих порядків), тобто є полярними, між ними виникає взаємодія за рахунок електромагнітних полів, які створюються такими системами. При цьому відбувається взаємне упорядкування напрямків дипольних моментів, і тому такі сили називаються *орієнтаційними*. Потенціальна енергія взаємодії у цьому випадку пропорційна r^{-3} . Часто диполь-дипольний зв'язок молекул з ненульовим дипольним моментом ще називають водневим, оскільки він нерідко зустрічається у молекулах, які містять атом водню. У полі полярної молекули неполярна може поляризуватися, тобто набувати індукованого дипольного моменту (або моменту більш високого порядку). Як наслідок, обидві молекули будуть взаємодіяти. Такі сили називаються *індукційні*, потенціальна енергія пропорційна r^{-6} (у випадку диполь-дипольної взаємодії). Нарешті, для двох неполярних молекул (атомів) взаємодія може виникнути через те, що для них дорівнює нулеві лише середнє значення дипольного моменту, а не миттєве, яке виникає внаслідок постійного руху електронів, а отже, й існування у кожний момент часу нерівноважного розподілу їх заряду по об'єму молекули (атому). У результаті, коли подібні молекули опиняються неподалік одна від одної, то флуктуації миттєвих значень їх дипольних моментів починають бути скорельованими. Іншими словами, під впливом коливань електронів у сусідній молекулі (атомі) збуджуються коливання електронів у даній молекулі (атомі); ці коливання електронів відбуваються у фазі, що і викликає ефективне притягання частинок. Ці сили називаються *дисперсійні* (або дисперсійні сили Лондона), потенціальна енергія такої взаємодії часто наближено описується залежністю $U^{\text{int}} \sim r^{-6}$. Нерідко саме дисперсійні сили називають силами Ван-дер-Ваальса, хоча ця назва застосовується і для всіх трьох сил, які мають диполь-дипольну природу. Ван-дер-ваальсівський зв'язок реалізується у кристалах інертних газів та молекулярних кристалах.

Металевий зв'язок. У кристалах, де реалізується металевий зв'язок, вузли кристалічної ґратки зайняті додатними іонами, що утворюються при відщепленні від атомів валентних електронів; ці електрони утворюють газ колективізованих електронів. Сам зв'язок обумовлений електростатичною й обмінною взаємодіями іонів та електронів.

Два останніх типи зв'язку у діелектричних та напівпровідникових кристалах значної ролі не відіграють.

1.2 Класифікація дефектів

Дефектом називається будь-яке відхилення від періодичності у структурі кристалу. Тобто якщо в кристалі атом розташований у точці, яка не описується рівнянням (1.1), або, навпаки, якщо в області простору, де згідно з (1.1) має бути атом, він відсутній чи перебуває атом іншого хімічного елементу, то це свідчить про наявність дефекту кристалічної ґратки.

Один з найпоширеніших способів класифікації дефектів полягає в їх поділі залежно від розмірів області, де спостерігається відхилення від періодичності, тобто класифікація за геометричними ознаками. З такої точки зору виділяють чотири типи дефектів. А саме.

Точкові дефекти або недосконалості нульової розмірності (0D). Це області спотворення кристалічної ґратки, розмір яких у всіх напрямках співрозмірний з міжатомною відстанню у даному кристалі. До точкових дефектів належать вакансії, міжвузольні атоми, атоми заміщення, а також їх комплекси. Поява точкових дефектів пов'язана з процесами нагрівання та опромінення кристалів, із відхиленням їх хімічного складу від стехіометрії, з наявністю спеціально введених або неконтрольованих домішок.

Лінійні або одномірні (1D) дефекти. У цьому випадку розмір області, де спостерігається відхилення від періодичності в одному з напрямків, набагато більший за розмір у двох інших і значно перевищує міжатомну відстань. Лінійними дефектами є дислокації різних типів, вони зазвичай виникають внаслідок пластичної деформації під час вирощування кристалів чи при наступних технологічних операціях.

Поверхневі (плоскі) або двовимірні (2D) дефекти, розмір яких лише в одному напрямку за порядком величини збігається з періодом кристалічної ґратки, тоді як два інших «габаритних» розміри набагато його перевищують. Найпростіший плоский дефект пов'язаний з обмеженістю реальних кристалів і ним є звичайна поверхня кристалу. До двовимірних дефектів відносяться також границі зерен, границі двійників, міжфазні границі, дефекти пакування. Поверхневі дефекти можуть виникати через наявність великої кількості домішок, а також внаслідок особливостей вирощування кристалу.

Об'ємні, або тривимірні (3D) дефекти – великі за розмірами відхилення від періодичності, які зазвичай виникають через наявність у розплаві, з якого вирощується кристал, великої кількості домішок чи бруду, або при розпаді перенасиченого твердого розчину. Такими дефекта-

ми є пори, включення іншої фази, домішкові скупчення тощо. У металах серед об'ємних дефектів залежно від їх розміру також виділяють макроскопічні (більше 1 мм, можуть спостерігатися візуально чи за допомогою рентгенівської або магнітної дефектоскопії), мікроскопічні (розмір яких співрозмірний з розміром зерна і які виявляються з використанням світлової мікроскопії) та субмікроскопічні (розміри належать нанометровому діапазону) дефекти.

Предметом нашого розгляду будуть переважно точкові дефекти.

Спосіб поділу дефектів за геометричними розмірами не є єдиною можливим. Наприклад, класифікаційною ознакою може бути причина їх появи і тоді дефекти поділяються на механічні, деформаційні, термічні, радіаційні, корозійні тощо. Крім того, часто застосовують поділ на: а) *хімічні* (або *домішкові*) дефекти, тобто викривлення ґратки, зумовлені наявністю атомів (іонів) елементів, які не входять до складу даної хімічної сполуки;

б) *структурні* (або *власні*) дефекти, тобто порушення періодичності, пов'язані з атомами основної ґратки.

Фоони (кванти коливань ґратки) також можна назвати дефектами. У межах вищезначених класифікацій вони є об'ємними термічними структурними дефектами. Оскільки поняття трьохмірної періодичності кристалу можна поширити і на електронну підсистему, то викривлення в ній також можна розглядати як дефекти. Тобто вільні електрони, дірки, екситони також є певними дефектами. Але надалі поняття «дефект» ми будемо відносити насамперед до порушень періодичності, пов'язаних з нуклонами.

1.3 Короткий огляд впливу дефектів на властивості кристалів

Вивченню дефектів приділяється велика увага саме через те, що вони суттєво видозмінюють, а часто й повністю визначають певні властивості кристалів. Розглянемо прояви впливу дефектів на фізичні властивості трохи детальніше.

Механічні властивості. Відомо, що здатність до пластичної деформації забезпечується рухом та розмноженням дислокацій (лінійних дефектів). Процес руйнування пов'язаний зі зростанням тріщин (об'ємних дефектів), які, у свою чергу, виникають за рахунок злиття великої кількості дислокацій. Наявність точкових дефектів змінює жорсткість кристалічної ґратки, що впливає на величину пружних модулів. Зі зміною дефектного складу пов'язані такі явища як наклеп, відпочинок, поліго-

нізація, рекристалізація. Можливості термічної обробки, як методу впливу на механічні властивості, також пов'язані з модифікацією дефектної структури. Фактично, підсистема дефектів є визначальною для механічних властивостей. Найбільш яскраво це відчутно у металах, оскільки ковалентні кристали при кімнатних температурах переважно крихкі.

Теплові властивості. Частина енергії, яка підводиться до тіла, витрачається на утворення власних рівноважних дефектів, тому при температурах, коли концентрація дефектів значна, спостерігається збільшення теплоємності твердого тіла. Крім того, дефекти можуть істотно впливати на явища переносу. Наприклад, вплив дефектів на теплопровідність можливий двома шляхами. По-перше, при переміщенні дефектів за наявності температурного градієнту вони переносять енергію і теплопровідність зростає. По-друге, кількість тепла, що переноситься фононами чи електронами може зменшуватися внаслідок їх розсіювання на дефектах. У чистих металах теплопровідність майже повністю визначається електронним газом, тому впливу дефектів на процес перенесення тепла в них не спостерігається. У металевих сплавах внесок електронів у теплопровідність співрозмірний з внеском фононів; переважаючим механізмом розсіювання електронів є розсіювання на домішкових атомах, тому теплопровідність істотно залежить від дефектності ґратки. У напівпровідниках дефекти викликають зменшення фононної теплопровідності завдяки розсіюванню. З іншого боку, наявність домішок, насамперед легуючих, спричинює появу вільних носіїв заряду; якщо концентрація носіїв стане достатньо великою, вони можуть значно підвищувати загальну теплопровідність кристалу. Щодо дифузії у твердому стані, то майже всі механізми (окрім прямого та кільцевого обміну) передбачають участь дефектів. Процеси внутрішнього тертя також нерідко пов'язані саме з переміщенням дефектів (точкових та лінійних) у полі пружних напруг.

Електричні властивості. У металах електронний газ екранує порушення ґратки, що спричинює зменшення впливу дефектів на електричні властивості. У діелектриках та напівпровідниках ситуація протилежна: дефекти спричинюють появу локальних рівнів у забороненій зоні та зміну густини електронних станів у дозволених зонах. Наявність мілких рівнів впливає на концентрацію вільних носіїв заряду. Це особливо яскраво виявляється у напівпровідниках, де мізерна (порівняно з кількістю атомів основної ґратки) кількість домішок є визначальною для провід-

ності кристалів. Процеси захоплення та рекомбінації на локальних рівнях впливають на час життя носіїв заряду, а розсіяння на неоднорідностях ґратки спричинює зміну їх рухливості.

Магнітні властивості. Точкові дефекти з неспареними електронами можуть бути причиною появи у кристалі парамагнітних властивостей. Так, у кремнії поява парамагнітних центрів пов'язана з дислокаціями. У речовинах, що містять магнітні іони як основні компоненти ґратки, при достатньо низьких температурах магнітна взаємодія викликає впорядкування магнітних моментів. При цьому в кристалі можна виділити дві підґратки, що характеризуються протилежними напрямками спіну. Якщо вакансії присутні переважно в одній з підґраток, то виникає результуючий магнітний момент. Таке явище називається некомпенсованим антиферомагнетизмом і воно цілком визначається дефектним складом. Поява прямокутної петлі гістерезису у феритах пов'язана з утворенням дефектів (магнітних неоднорідностей). Погіршення магнітних властивостей феритів з часом (т. зв. старіння) також викликане зміною дефектної структури. Дислокації впливають на особливості формування доменної структури феромагнетика: а) безпосередньо, за рахунок магнітопружної взаємодії з доменними стінками; б) опосередковано, завдяки впливу на закономірності росту кристалів.

Оптичні властивості. Переходи електронів з локальних рівнів точкових дефектів у зону провідності викликають появу певних ліній у спектрі поглинання. Наявність дефекту локально збурює коливальний спектр і може викликати появу локалізованих коливальних мод, що призводить до додаткового інфрачервоного поглинання. Люмінесценція кристалів майже завжди пов'язана з наявністю домішок. Внутрішні механічні напруги, викликані дислокаціями, є причиною спотворення енергетичного спектра електронів у кристалі, що викликає зміну швидкості поширення світлових хвиль в речовині, коефіцієнта поглинання, появу певних особливостей у спектрі люмінесценції. Так, наприклад, в оптично ізотропних кубічних кристалах краєві дислокації можуть викликати появу аномального подвійного променезаломлення: значні градієнти напруг, а отже, і показника заломлення світлових променів у напрямку, перпендикулярному дислокації, викликають значне викривлення променів, що падають на кристал паралельно до дислокаційної лінії.

Отже, дефекти можуть впливати майже на всі характеристики кристалів.

2 Типи точкових дефектів

2.1 Вакансія

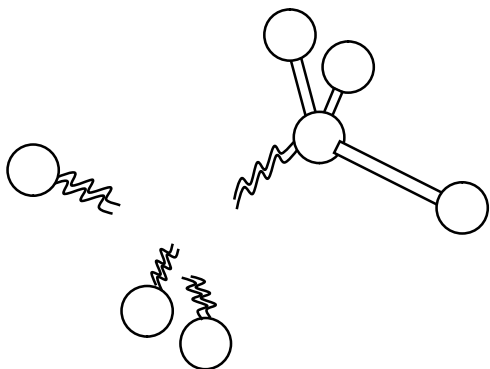


Рис. 2.1. Вакансія в алмазоподібній ґратці.

При видаленні атому з вузла кристалічної ґратки утворюється дефект, який називається **вакансією**. Фактично, при цьому в точці простору, яка задовольняє умові (1.1), атом відсутній. Зазвичай вакансія позначається літерою V . Якщо при цьому використовується верхній індекс, то він вказує величину електричного заряду вакансії в одиницях елементарного заряду. Наприклад, V^{2+} (або V^{++}) означає вакансію з додатним зарядом величиною приблизно

$3.2 \cdot 10^{-19}$ Кл. Подібне позначення зарядового стану широко використовується й для інших дефектів.

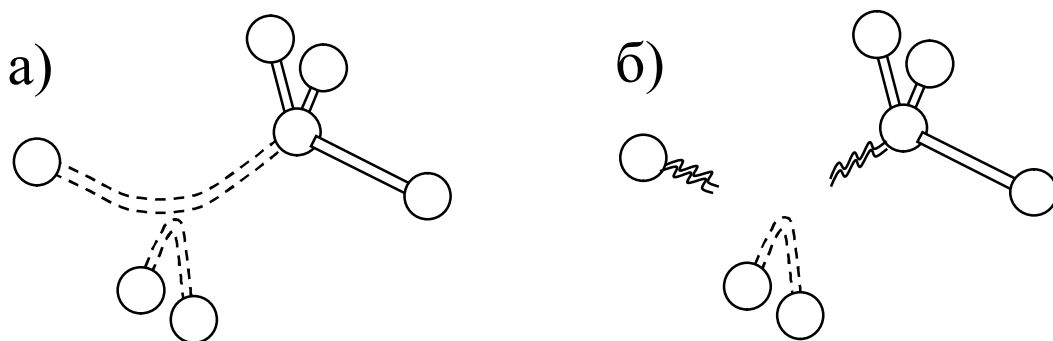


Рис. 2.2. Нейтральна (а) та додатньо (б) заряджені вакансії у ґратці алмазу. Пунктиром позначено гібридні зв'язки.

Для того, щоб видалити атом, треба розірвати певну кількість зв'язків. Так, наявність вакансії в алмазоподібній ґратці означає, що порушено чотири валентні зв'язки - Рис. 2.1. У місці розташування вакансії за рахунок перекриття електронних хмар можуть утворюватись гібридні зв'язки малої енергії; тобто наявність розірваних зв'язків може спричинити формування нових зв'язків. Характер цих зв'язків залежить від зарядового стану вакансії, тобто від числа електронів, які їх утворюють. Наприклад, якщо у місці розташування вакансії у кремнії локалізовані два електрони, то утворюються два гібридні зв'язки (Рис. 2.2,а), і вакансія перебуває в нейтральному зарядовому стані V^0 . Якщо

ж один з цих електронів відсутній, то один зі зв'язків істотно послаблений, вакансія перебуває в однократно додатному зарядовому стані V^{+} – Рис. 2.2,б. Загалом у кремнії вакансія може перебувати в п'яти різних зарядових станах: V^{2+} , V^{+} , V^0 , V^{-} , V^{2-} .

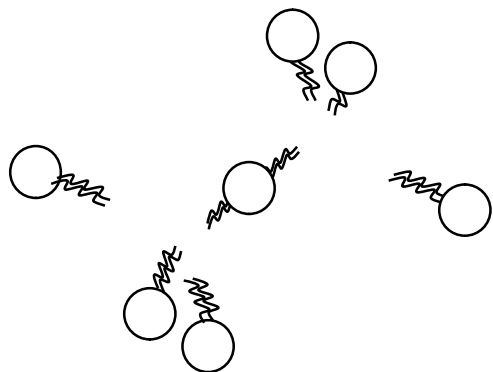


Рис. 2.3. Розщеплена вакансія у структурі алмазу.

Існує особлива конфігурація вакансії – **розщеплена вакансія**. У цьому випадку один із сусідніх незаповненого вузла зміщується у бік вакансії на половину початкової відстані до неї – Рис. 2.3. Зазвичай подібна конфігурація реалізується під час міграції нормальної вакансії; вона відповідає проміжному стійкому положенню, так званій сідловій точці.

Інша назва вакансії - **дефект Шотки**. В іонних кристалах за відсутності дефектів іншого типу умова електронейтральності виконується за наявності однакової кількості аніонних та катіонних вакансій. У таких кристалах дефектом Шотки називають пару вакансій іонів різних знаків. Вакансія є власним (структурним) дефектом.

2.2 Міжвузольний атом. Краудіон. Дефект заміщення

У кристалі може реалізуватися ситуація, коли атом розташовується у точці, що не відповідає вузлу ґратки, тобто у точці, яка не описується виразом (1.1). Такий дефект називається **міжвузольним**. Атомом, який займає подібне нерегулярне положення, може бути як атом основної ґратки (утворюється **власний міжвузольний дефект**), так і атом іншого хімічного елементу. В другому випадку дефект є невласним і називається **міжвузольною домішкою**. Для позначення міжвузольного дефекту використовується символ хімічного елементу з нижнім індексом «і» або «I» (від англ. «interstitial»); наприклад, запис Si_i свідчить, що мова йде про атом кремнію, який займає невузлове положення. Власний міжвузольний атом ще позначають просто великою літерою I.

Міжвузольні атоми можуть поділятися на: а) ті, що не утворюють ковалентні зв'язки з оточуючими атомами; б) ті, що утворюють ковалентні зв'язки з найближчим оточенням; в) ті, що утворюють зв'язки і викликають значне розупорядкування певної області кристалу.

Раніше вже згадувалось, що розташування атомів у ідеальній кристалічній ґратці визначається умовою мінімуму загальної енергії кристалу. Зрозуміло, що місце розташування міжвузлових атомів також має підпорядковуватися цій умові. Для передбачення можливих положень атомів у міжвузільях можна використати той факт, що коли їх розташування забезпечує високу симетрію утвореної структури, то повна енергія системи повинна мати екстремальне значення. Тобто можна вважати, що деякі з таких позицій будуть стійкими положеннями міжвузольного атома. Наприклад, для простої кубічної ґратки такими очікуваними позиціями для міжвузольних атомів будуть точки перетину просторових діагоналей, діагоналей граней, середини ребер. З урахуванням симетрії ґратки в одній елементарній комірці може бути декілька еквівалентних позицій (напр., для простої кубічної – центри граней). Подібні міркування дозволяють передбачити і можливу траєкторію руху даного дефекту по кристалу: якщо два сусідніх високосиметрійних положення міжвузольного атома розділені іншими позиціями, що мають нижчу симетрію, то саме останні відповідатимуть сідловими точками. Таким чином, міграція міжвузольного атома має проходити від одного стійкого положення в інше через сідлові точки.

Наведені твердження, які ґрунтуються на розгляді симетрії ґратки, можуть стати несправедливими, якщо, наприклад, взяти до уваги електрон-фононну взаємодію. З урахуванням цього ефекту стійкі положення не будуть мати високу симетрію і можуть реалізовуватись так звані «нецентровані» конфігурації, коли міжвузольний атом трохи зміщений відносно очікуваної позиції в незбуреному кристалі.

У реальних кристалах можливі положення міжвузольних атомів залежать від типу кристалічної ґратки. Наприклад, для алмазоподібної структури міжвузольні атоми можуть перебувати у тетраедричному, гексагональному, розщепленому положеннях та у двох різних положеннях на зв'язку. Розглянемо їх детальніше.

Згадаємо, що структуру типу алмазу можна уявити як дві вміщені одна в одну ГЦК-ґратки. Тетраедричне положення (або *T*-міжвузілья) розташоване у центрі тетраедра, утвореного чотирма атомами, які не входять до складу даної ГЦК-ґратки – Рис. 2.4. Місце розташування гексагонального міжвузілья (або *H*-міжвузілья) зображено на Рис. 2.5: воно перебуває в центрі шестикутника, утвореного трьома атомами у центрі граней (на рисунку це нижня, передня та права грані) і трьома з іншої ГЦК-ґратки. *T*- та *H*-міжвузілья є точками високої симетрії.

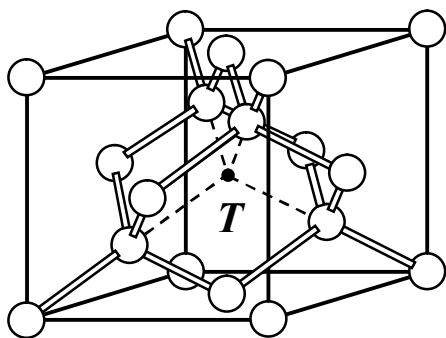


Рис. 2.4. Тетраедричне міжвузіль у ґратці типу алмазу.

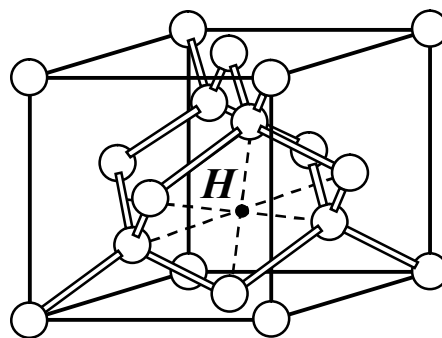


Рис. 2.5. Гексагональне міжвузіль у ґратці типу алмазу.

Як можна зрозуміти з назви, перебуваючи у положенні на зв'язку, міжвузольний атом спричинює розрив ковалентного зв'язку між двома сусідніми вузловими атомами. Водночас між атомами у вузлах і міжвузловим виникають зв'язки. При цьому можливі дві ситуації:

а) напрямки новоутворених зв'язків співпадають з напрямком розірваного; у цьому випадку говорять, що міжвузольний атом займає прямолінійне положення на зв'язку (або *В*-положення) – Рис. 2.6,а;

б) міжвузольний атом займає положення, яке не розташоване точно вздовж напрямку розірваного зв'язку – випадок називається викривлене положення на зв'язку, Рис. 2.6,б.

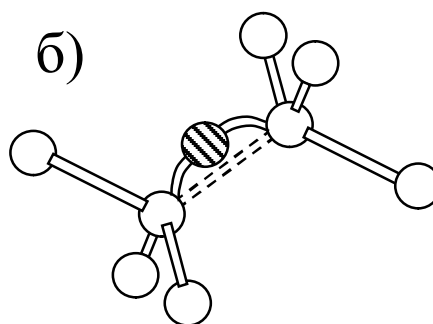
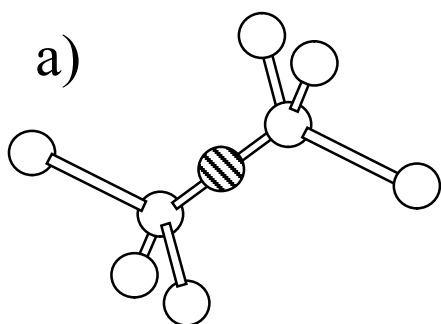


Рис. 2.6. Міжвузольні прямолінійне (а) та викривлене (б) положення на зв'язку в ґратці алмазу.

В-положення є точкою високої симетрії, тоді як викривлене – ні.

Розщеплена міжвузольна конфігурація утворюється двома атомами. Вісь такої гантелеподібної структури проходить через вузол ідеальної ґратки, який при цьому має бути порожнім. Якщо атоми «гантелі» еквівалентні, то вони розташовуються на однаковій відстані від вузла. Залежно від просторової орієнтації в кристалічній ґратці розрізняють різні типи розщеплених міжвузиль – Рис. 2.7.

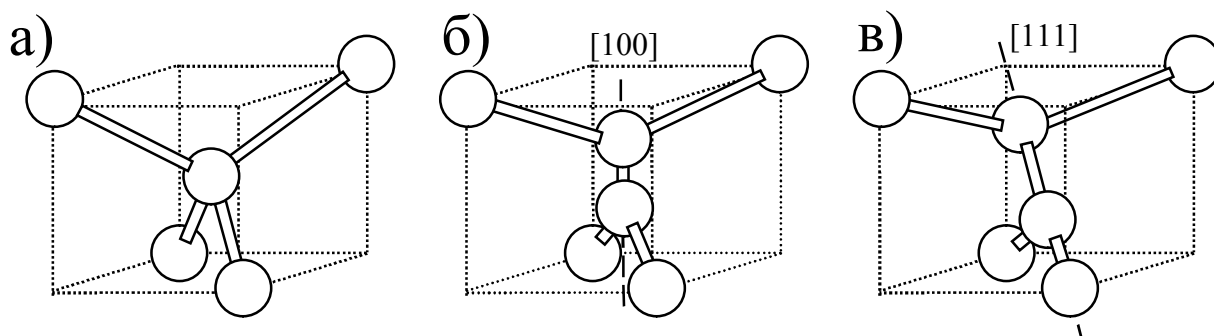


Рис. 2.7. Частина ідеальної структури типу алмазу (а) та $[100]$ (б) і $[111]$ (в) розщеплені міжвузілья.

У переважній більшості металів власні міжвузольні атоми утворюють саме розщеплені структури, причому для ГЦК-гратки вони орієнтовані вздовж напрямку $[100]$, для ОЦК – вздовж $[110]$, а для ГЦУ – вздовж вісі c .

Енергія міжвузольного атому в різних положеннях залежить від його зарядового стану. Наприклад, у кремнії нейтральний та однократно від'ємно-заряджений власні міжвузольні атоми (I^0 та I^-) мають мінімальну енергію, якщо перебувають у $[100]$ -розщепленому міжвузільї. Менш енергетично вигідними є (у порядку зростання енергії) B -, H - та T -положення. Як наслідок, переміщення таких дефектів у кристалі відбувається з одного $[100]$ -розщепленого положення в інше $[100]$ -розщеплене через B -конфігурацію. Для дефекту I^+ (I^{2+}) розташування положень у порядку зростання енергії має вигляд $[110]$ -розщеплене, B -, H -, T - (B -, $[100]$ -розщеплене, H -, T -). А отже, для додатно-зарядженого власного міжвузольного атому кремнію траєкторія переміщення по кристалу буде іншою.

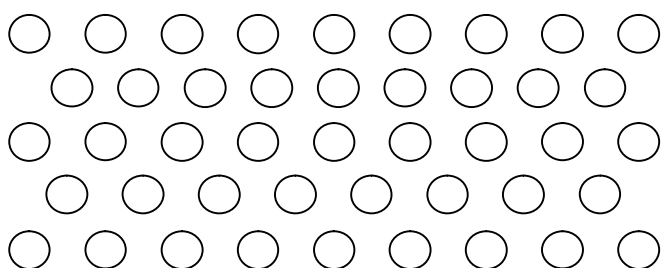


Рис. 2.8. Краудіон у ГЦУ гратці.

му зверху ряді розміщено 9 атомів, тоді як в бездефектному випадку на цьому проміжку мають бути розташовані лише 8 (див. четвертий ряд). Фактично, жоден з цих атомів (окрім крайніх) не перебуває у вузлі,

Краудіоном називається ланцюжок атомів, що містить один зайвий, порівняно з ідеальною граткою, атом на інтервалі у 5-10 міжатомних відстаней. Тобто до певної міри, краудіон це міжвузольний атом, розподілений на ділянці довжиною 5-10 періодів гратки. На Рис. 2.8 у другому

зміщення з рівноважного положення змінюється від атому до атому, жоден не можна виділити і назвати міжвузольним. Зазвичай краудіон спрямовується вздовж напрямку щільного пакування ґратки. Порівняно з локалізованим міжвузольним атомом, енергія краудіону менша, рухливість вища (у напрямку його осі). Краудіоном також називається і випадок, коли на певному проміжку перебуває на один атом менше, ніж в ідеальній ґратці. Краудіон є власним точковим дефектом.

Дефект заміщення – це невласний дефект, який виникає у випадку, коли один з вузлів ґратки зайнятий атомом, який не входить до складу даної речовини. Якщо знову ж таки повернутися до виразу (1.1), то в цьому випадку атом розташований у точці, яка ним описується, проте це буде атом іншого хімічного елементу. Для позначення такого дефекту використовують символ хімічного елементу з нижнім індексом «s» (або «S» від англ. «substitution»). Наприклад, дефекти, які утворюють легуючі атоми бору в кремнії, позначатимуться B_s . При іншому варіанті позначення як нижній індекс використовується символ хімічного елементу атому, місце якого займає заміщуючий. При такому підході вищезгаданий бор-акцептор позначатиметься B_{Si} .

2.3 Дефект зв'язку, дефект руху, дефект орієнтації

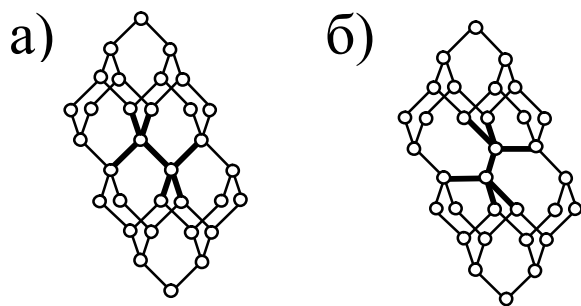


Рис. 2.9. Структура типу алмазу бездефектна (а) та з дефектом зв'язку (б). Жирним виділено спрямовані по-різному зв'язки.

Деякі точкові порушення періодичності зустрічаються набагато рідше, ніж згадані у попередніх двох пунктах. Так, не зважаючи на просторову спрямованість ковалентного зв'язку, бувають випадки, коли у певній локальній області атоми утворюють гомеоплярні (або змішані) зв'язки, орієнтовані не зовсім звичним чином. Приклад подібного **дефекту зв'язку** наведено на Рис. 2.9. Звернемо

увагу, що на Рис. 2.9,а наведено ще один варіант зображення структури типу алмазу; для зменшення загромадження малюнка ковалентні зв'язки позначено не подвійними лініями, а одинарними.

Дефектом руху називається група атомів, які обертаються не синфазно з основною масою атомних груп кристалу. Подібні дефекти, на-

приклад, спостерігаються при високих температурах у кристалах NaN_4Cl , тоді як в області низьких температур всі групи амонію обертаються синхронно.

Дефект орієнтації утворює група атомів, які орієнтовані відмінно від переважної більшості груп атомів кристалу. Наприклад, у шпінелях MnFe_2O_4 шість атомів кисню, які розташовані навколо іону Mn^{3+} утворюють групу з тетрагональною симетрією. При низьких температурах всі такі групи орієнтовані паралельно і кристал загалом також характеризується тетрагональною симетрією. При підвищенні температури деякі групи дезорієнтуються і утворюються точкові дефекти орієнтації. Цей процес є певним аналогом дезорієнтації магнітних моментів атомів у кристалі при нагріванні.

2.4 Комплексні точкові дефекти

У випадку, коли концентрація дефектів певного типу досить велика, виникає тенденція до формування комплексних дефектів або асоціатів. Наприклад, з вакансій формуються подвійні вакансії (або **дивакансії**, Рис. 2.10), які, в подальшому, можуть перетворюватися на потрібні вакансії і т.д.

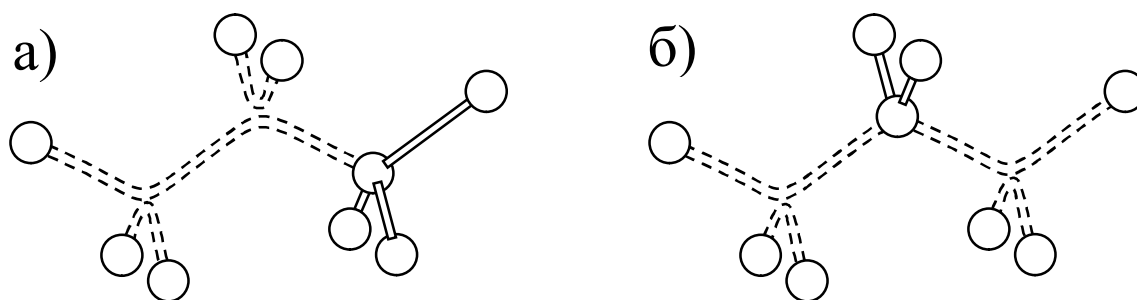


Рис. 2.10. Дивакансія (а) та розщеплена дивакансія (б) у гратці алмазу. Конфігурація (б) виникає під час міграції дивакансії.

Загалом чим більше елементарних дефектів входить до складу комплексу, тим більша кількість можливих просторових конфігурацій такого асоціату. Але у випадку, коли вакансій у комплексі багато, вони переважно намагаються розміститися або вздовж прямої лінії, або утворити кільце чи розташуватися в одній площині. Подібна поведінка характерна і для комплексів з власних міжвузлових атомів чи домішкових дефектів будь-якого типу.

Наприклад, на Рис. 2.11 наведено комплекс з трьох міжвузольних атомів, що перебувають у одній площині. На рисунку розпізнавальною

ознакою міжвузольних атомів є три зв'язки. Незв'язані p -орбіталі найближчих, розташованих напроти атомів з двох сусідніх гантелеподібних структур (позначені на рисунку цифрами 1 та 2) можуть частково перекриватися і формувати слабо-локалізований зв'язок. Як наслідок, виникає структура, схожа на п'яти-ланкове кільце.

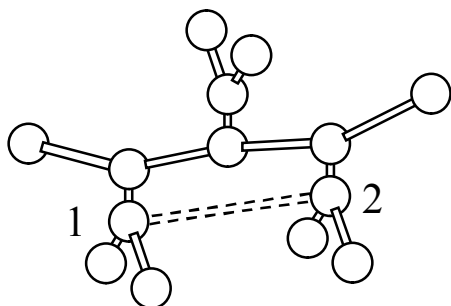


Рис. 2.11. Комплекс з трьох $[100]$ -розщеплених міжвузіль, розташований у площині $\{110\}$, структури типу алмазу.

Звичайно, не ідентичні дефекти, наприклад, міжвузольний атом та вакансія, також можуть утворювати комплекси. Так, при утворенні власного міжвузольного атому внаслідок його зміщення з вузла одночасно виникає і вакансія. Пара цих двох структурних дефектів має власну назву – **дефект Френкеля**.

Міжвузольний атом і вакансія, які перебувають поблизу один одного і досить сильно взаємодіють, щоб вважатися близькою парою, найімовірніше будуть обмінюватися зарядами. Якщо в результаті утворюються, наприклад, I^- та V^+ , то стабільність комплексу підсилиться внаслідок кулонівської взаємодії. Проте необхідно зауважити, що, коли міжвузольний атом буде розташовуватись занадто близько, у першій координаційній сфері відносно вакансії (див. Рис. 2.12), то такий комплекс буде нестабільним і швидко відбудеться процес заповнення вільного вузла кристалічної ґратки.

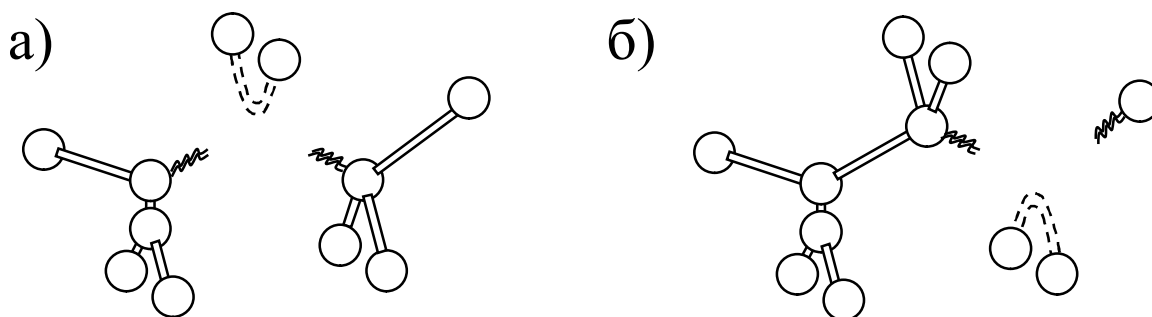


Рис. 2.12. Нестабільна (а) та стабільна (б) пари Френкеля в алмазоподібній структурі.

Якщо розглядати дефекти в більш широкому аспекті, тобто враховувати ще й порушення періодичності електронної підсистеми, то простими комплексами будуть також:

- *екситон*, тобто нейтральний комплекс електрона та дірки; у випадку якщо ці носії заряду локалізовані в околі одного атома (іона), то така пара називається екситоном Френкеля, якщо ж вони локалізовані на різних атомах, то утворюється екситон Ваньє-Мотта;
- *електронно-діркова пара*, яка відрізняється від попереднього тим, що складові-партнери перебувають в основних, а не збуджених станах;
- *полярон*, тобто асоціат електрону і поляризації ґратки (сукупності фоновів); він виникає внаслідок деформації та пов'язаної з нею поляризації іонної ґратки при утворенні вільного електрону у кристалах зі значною часткою іонного зв'язку.

Сукупність невеликої кількості точкових дефектів також можна розглядати як точкові дефекти. Але зі збільшенням складових кількісних зміни переходять у якісні, наприклад, асоціат вакансій перетворюється в пору, тобто об'ємний дефект. Загалом при укрупненні комплексу стає важко чітко розмежувати нуль- та три-вимірні дефекти.

2.5 Точкові дефекти в бінарних сполуках

У попередніх пунктах розглядалися, фактично, дефекти в кристалах, які складаються з атомів одного хімічного елементу. Загалом у сполуках зустрічаються такі самі за структурою точкові дефекти. Певне ускладнення пов'язане з наявністю двох (або й більше) підґраток, у кожній з яких можуть зустрічатися свої дефекти. Розглянемо для прикладу сполуки типу АВ, які складаються з атомів двох сортів. До цього класу належать напівпровідникові сполуки A_3B_5 , A_2B_6 , лужно-галоїдні кристали тощо. У кристалах з атомів одного сорту власними точковими дефектами є лише вакансія, міжвузольний атом (у різних позиціях) та їх комплекси. Для бінарної сполуки кількість різних власних дефектів значно більша. А саме:

- 1) вакансія в підґратці А (V_A);
- 2) вакансія в підґратці В (V_B);
- 3) атом типу А, розташований у міжвузільній підґратці А (A_i);
- 4) атом типу В розташований у міжвузільній підґратці В (B_i);
- 5) атом типу А, розташований у міжвузільній підґратці В (A_i);
- 6) атом типу В, розташований у міжвузільній підґратці А (B_i);
- 7) атом типу А, що потрапив у вузол підґратки В (A_B);
- 8) атом типу В, що потрапив у вузол підґратки А (B_A);
- 9) комплекси, що складаються з дефектів, перерахованих у пп.1-8.

Дефекти типу A_B та B_A мають окрему назву – **антиструктурні дефекти**; вони найбільш характерні для напівпровідникових сполук з малою часткою іонного зв'язку.

Кожний із означених дефектів за властивостями відрізняється від інших: наприклад, якщо розглянути таку сполуку як GaAs, то наявність атомів галію у вузлах підгратки, утвореної атомами миш'яку (Ga_{As}), викликає появу акцепторних рівнів у забороненій зоні напівпровідника, водночас дефект As_{Ga} має донорні властивості.

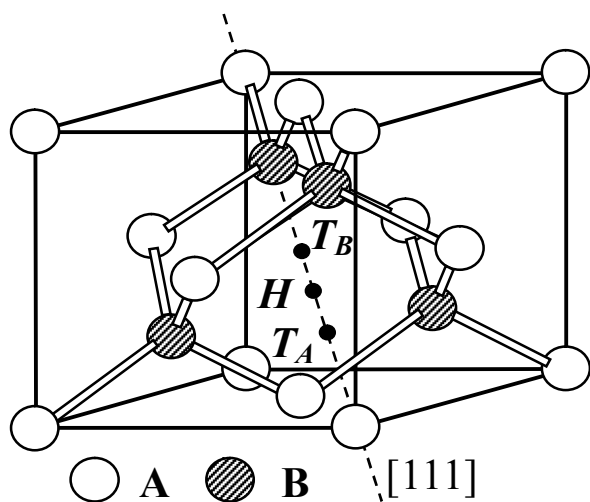


Рис. 2.13. T_A , H , та T_B міжвузілья у гратці сфалериту.

Поряд зі збільшенням кількості можливих дефектів, ускладнюється питання щодо їх можливих конфігурацій. Як вже вказувалось, поширеними структурами напівпровідникових сполук є сфалерит та в'юрцит. Структура цинкової обманки схожа на структуру алмазу і тому конфігурації вакансій у подібних кристалах відрізнятимуться несуттєво. Інша справа можливі місця розташування міжвузольних атомів. Так, у сфалериті існують два різних тетраедричних

положення: T_A -міжвузілья, оточене чотирма атомами сорту А та T_B , оточене чотирма атомами сорту В – див. Рис. 2.13. У той же час, гексагональне положення одне, розташоване воно посередині між T_A та T_B у центрі шестикутника, у вершинах якого перебувають три атоми типу А і три атоми типу В. Загалом вздовж напрямку $[111]$ послідовно розташовуються (див. Рис. 2.13) вузлове положення атому А, T_A , H , T_B , вузлове положення атому В і знову вузлове положення атому А.

Для міжвузольного атому, який розміщений на зв'язку, двома найближчими сусідами будуть атоми різних типів, тоді як при розташуванні у вузловому положенні перша координаційна сфера буде утворюватися атомами лише одного сорту (відмінного від сорту вузлового атому). Тобто важливо, який саме атом у В-положенні буде утворювати зв'язок з атомом свого сорту. Щодо розщеплених міжвузіль, то крім їх просторової орієнтації необхідно також враховувати, чи складаються вони з атомів одного сорту, чи з різних – Рис. 2.14.

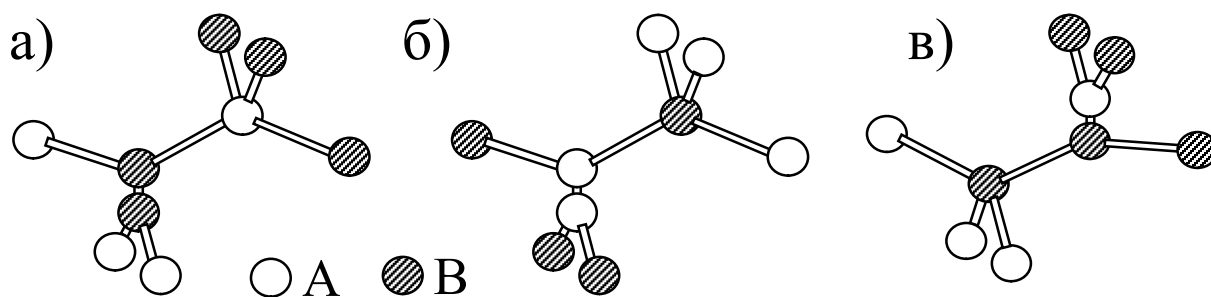


Рис. 2.14. Однорідні (а, б) та змішане (в) [100] розщеплені міжвузлля у структурі сфалериту.

Для домішкових дефектів, як для міжвузольних, так і заміщуючих, також необхідно враховувати підгратку, в якій вони займають позицію. Наприклад, якщо атом Si в GaAs займає вузлове положення в підгратці миш'яку, то він є акцептором, тоді як Si_{Ga} має донорні властивості.

Зазначимо, що у бінарних напівпровідниках внаслідок прагнення кристалу до збереження стехіометричності та співвідношення кількості вузлів у підгратках, власні точкові дефекти зазвичай виникають у вигляді комбінацій, як симетричних $((V_A, V_B), (A_i, B_i), (A_B, B_A))$, так і асиметричних $((V_A, A_i), (V_B, B_i), (V_A, A_B), (V_B, B_A), (A_i, B_A), (B_i, A_B))$. Останні чотири комбінації зустрічаються досить рідко.

2.6 Симетрія дефекту. Дисторсія та релаксація

Відомо, що симетрія кристалічної ґратки означає існування певних операцій (відбивання, обертання, інверсія тощо), після застосування яких кожний вузол займає еквівалентне положення, тобто ґратка суміщається сама з собою. Всі операції симетрії, властиві даній ґратці, утворюють точкову групу; точкова група повністю визначає властивості симетрії ґратки навколо одного з її вузлів. Наприклад, сфалериту властива точкова група тетраедра (T_d), яка містить тотожне перетворення, вісім поворотів третього порядку $4C_3$ та $4C_3^2$ (вісі паралельні кристалографічним напрямкам $[111]$), три повороти другого порядку $3C_2$ (або $3C_4^2$, вісі другого (четвертого) порядку паралельні напрямкам $[100]$), шість дзеркальних поворотів четвертого порядку $3S_4$ та $3S_4^2$ (інверсійні вісі паралельні $[100]$) та шість площин відбивання $6\sigma_d$, які співпадають з діагональними площинами куба. Тобто група тетраедра містить 24 перетворення. Для ґратки алмазу, як і для ґратки NaCl, симетрія описується точковою групою куба (O_h), яка містить 48 елементів.

Симетрія дефекту визначається операціями симетрії, які застосовні до системи нескінченного кристалу з єдиним дефектом даного типу. Зрозуміло, що операції мають бути центровані на дефекті: якщо мова йде про вакансію чи дефект заміщення, то при відбиванні в точці саме цей вузол має бути центром інверсії, при повороті чи відбиванні – вісь або площина мають проходити через дефект; якщо мова йде про розщеплене міжвузіль чи комплексний дефект – центр інверсії має розташовуватись у геометричному центрі дефекту тощо. Точкова група, яку утворюють визначені таким чином операції, описуватиме симетрію дефекту.

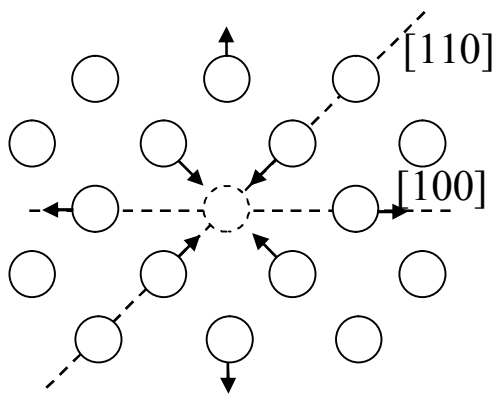


Рис. 2.15. Напрямки зміщень (стрілки) атомів двох перших координаційних сфер навколо вакансії у ГЦК гратці.

Зрозуміло, що при утворенні точкового дефекту атоми ґратки, які його оточують, зазвичай зміщуються зі своїх положень в ідеальній ґратці. Це стосується як найближчих сусідів, так і атомів інших координаційних сфер. Зміщуватися атоми можуть як до дефекту, так і від нього – Рис. 2.15. У Табл. 2.1 наведено розраховані величини зміщень навколо вакансії в ГЦК ґратці для іонного кристалу.

Дані Табл. 2.1 є досить типовими: максимальні зміщення (порядку відсотка міжатомної відстані чи й менше) спостерігаються для першої координаційної сфери. Величини зміщень залежать як від типу кристалічної ґратки, так і від характеру взаємодії частинок у вузлах кристалічної ґратки.

Табл. 2.1. Зміщення атомів, що оточують вакансію в ГЦК ґратці

Номер координаційної сфери	1	2	3	4	5	6	7	8
Величина зміщення, 10^{-3} періоду ґратки	-8.39	2.54	-0.31	-0.83	0.33	0.03	-0.02	0

Примітка. Від'ємні значення відповідають зміщенням у напрямку дефекту.

У випадку, коли, не зважаючи на зміщення оточуючих атомів, група симетрії дефекту збігається з групою симетрії бездефектного кристалу, говорять, що відбувається **релаксація** ґратки. Випадок зниження симетрії дефекту порівняно з симетрією ідеального кристалу називається **дисторсією**. Яскравим прикладом дисторсії можуть бути розщеплена вакансія чи міжвузольний атом у розщепленому положенні.

Як амплітуда зміщень, так і симетрія, що виникає в їх результаті, суттєво залежать від характеру зв'язків, тобто від зарядового стану дефекту. Наприклад, у ґратці алмазу вакансії в зарядовому стані V^{2+} відповідає точкова група O_h , тобто відбувається релаксація ґратки. Станам V^+ та V^0 відповідає тетрагональна (D_{2d}), а V^- – орторомбічна (C_{2v}) точкові групи, тобто спостерігається дисторсія. Оскільки дисторсія є функцією зарядового стану, то й такі параметри як енергія чи ентропія системи дефектного кристалу також залежать від заряду. Як наслідок, всі властивості, пов'язані з цими величинами, а це рівноважна концентрація дефектів, коефіцієнт дифузії, розчинність, електрон-фотонна взаємодія тощо, також будуть залежати від зарядового стану.

Залежність дисторсії від зарядового стану проявляється також у ефекті Яна-Теллера.

2.7 Ефект Яна-Теллера

Теорема Яна-Теллера була доведена в 1937 р. Вона стверджує, що будь-яка конфігурація атомів або іонів (за винятком лінійного ланцюжка) з виродженням за орбітальним моментом основним електронним станом, є нестійкою щодо деформацій, які знижують її симетрію. Підкреслимо, що це не стосується двократного спінового виродження. Іншими словами, терм основного стану багатоатомної системи має бути не виродженим. Ця умова виконується для ідеального кристалу, проте не завжди є справедливою для дефектів, які перебувають у точках високої симетрії. В останньому випадку виродження має зніматися внаслідок дисторсії.

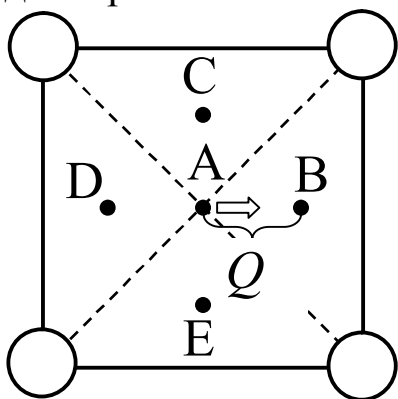


Рис. 2.16. Точки високої (А) та зниженої (В, С, D, Е) симетрії у плоскій квадратній ґратці.

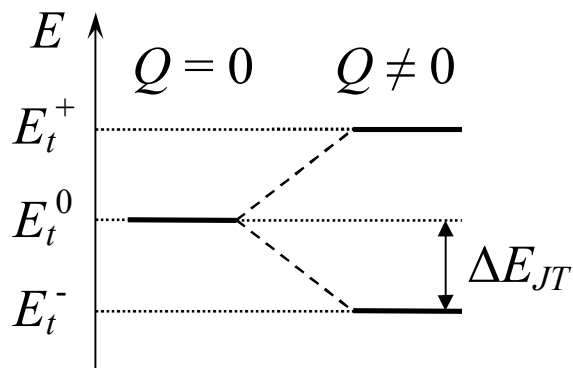


Рис. 2.17. Зміна енергії системи при знятті виродження внаслідок зменшення симетрії.

Розглянемо, наприклад, спрощений випадок плоскої квадратної ґратки - Рис. 2.16. З міркувань симетрії можна очікувати, що міжвузольний дефект у такій структурі має перебувати у точці А. Проте, якщо наявність у цій точці власного чи домішкового атому викличе появу виродження у системі, то має відбутися зміщення дефекту, яке призведе до порушення симетрії. Припустимо, що зміщення відбувається у бік точки В. Амплітуду зміщення (позначену на рисунку літерою Q) називають узагальненою координатою дефекту. Нехай E_t^0 – енергія виродженого електронного стану, що відповідає ядерній конфігурації дефекту в симетричному оточенні. Згідно з теоремою Яна-Теллера, зміщення Q викличе викривлення кристалічної ґратки, зниження симетрії системи і розщеплення виродженого енергетичного рівня на декілька підрівнів. Рис. 2.17 ілюструє наведені міркування у припущенні двократного виродження початкового стану і його розщеплення на два підрівні з енергіями E_t^- та E_t^+ . Цей процес нагадує ефект Зеемана, тільки у даному випадку рушійною силою розщеплення виродженого рівня є не зовнішнє магнітне поле, а спонтанне викривлення кристалічної ґратки.

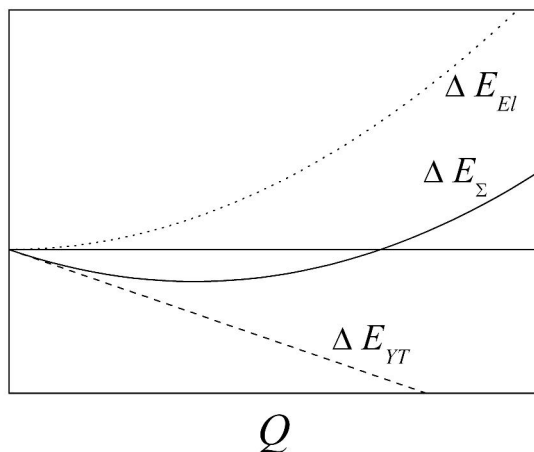


Рис. 2.18. Залежності пружної, повної енергій та енергії Яна-Теллера від узагальненої координати.

Середня енергія підрівнів при дисторсії не змінюється і тому при двократному виродженні для одного з них спостерігається зменшення енергії. Величина зменшення, яка називається енергією стабілізації або енергією Яна-Теллера ΔE_{JT} , при малих значеннях Q лінійно залежить від узагальненої координати: $\Delta E_{JT} \sim Q$. З іншого боку, під час переміщення атомів виникає спотворення ґратки, а отже, енергія системи збільшується внаслідок зростання квазіпружної енергії деформації ΔE_{El} . Це збільшення енергії відображує

прагнення кристалу зберегти початкову симетрію. У гармонійному наближенні $\Delta E_{El} \sim Q^2$. Повна зміна енергії системи $\Delta E = \Delta E_{JT} + \Delta E_{El}$. Враховуючи, що при малих значеннях аргументу, лінійна функція зростає швидше ніж квадратична, можна передбачити, що система внаслідок певного скінченного спотворення Q знижує свою енергію - Рис. 2.18.

При цьому досягається стан стійкої рівноваги, який відповідає мінімальному значенню ΔE ; стан, в якому сили, що спотворюють ґратку і знімають виродження, врівноважуються протидіючими пружними силами.

Положення стійкої рівноваги зазвичай не єдине; існують декілька еквівалентних стійких конфігурацій атомів, що відповідають дисторсіям з еквівалентними властивостями симетрії. Тобто виродження за величиною орбітального моменту замінюється просторовим виродженням. Щоправда кратності цих вироджень можуть не співпадати. Так, для Рис. 2.16 еквівалентні властивості мають точки В, С, D та Е. В якій саме з конфігурацій опиниться дефект, визначається випадковим чином. Проте, якщо дефект фіксується в одному зі стійких положень, то говорять про статичний ефект Яна-Теллера. Якщо важливою є переорієнтація між різними рівноважними конфігураціями, то ефект Яна-Теллера називають динамічним. Звичайно, статичність ефекту залежить від співвідношення середнього часу переходу та характерного часу експерименту, проте вважається, що динамічний ефект Яна-Теллера більш властивий ізольованим молекулам чи молекулярним комплексам ніж кристалам. Випадкові викривлення або внутрішні поля можуть істотно вплинути на процеси переорієнтації ян-теллерівських систем внаслідок порушення еквівалентності різних орієнтацій та, відповідно, локалізації певної конфігурації чи зміни ймовірності переходів.

Дисторсії Яна-Теллера характерні, наприклад, для вакансій у ковалентних напівпровідниках, наприклад, алмазі та кремнії. У сполуках A_3B_5 (A_2B_6), що мають ґратку сфалериту, при утворенні вакансій у підґратці В ефект Яна-Теллера не спостерігається і відповідні дефекти зберігають тетрагональну симетрію, тоді як для вакансій у підґратці елементів третьої (другої) групи звичним є тригональне ян-теллерівське викривлення.

Величина ΔE_{JT} , напрямок зміщень атомів та й сам факт наявності ян-теллерівських дисторсій залежить від зарядового стану дефекту. Наприклад, для вакансії у кремнії симетрія стану V^{2+} збігається із симетрією ґратки; стани V^+ та V^0 характеризуються тетрагональним, а стан V^- – орторомбічним ян-теллерівськими викривленнями. Подібна зарядова залежність викликає появу досить цікавого ефекту, а саме: перезарядка таких дефектів спричинює просторову перебудову, тобто зміни в електронній підсистемі породжують перетворення нуклонної системи. І навпаки, переміщення дефекту в кристалічній ґратці (переміщення атомів, які оточують дефект) викликають зміну його зарядового стану.

3 Елементи термодинаміки дефектів

3.1 Рівноважна концентрація точкових дефектів

Однією з особливостей точкових дефектів, не характерних для інших порушень періодичності кристалічної ґратки, є те, що їх концентрація у кристалі може бути значною навіть при термодинамічній рівновазі в системі. Розглянемо спрощений випадок, коли у кристалі, який складається з атомів одного сорту, наявні лише власні дефекти одного типу та оцінімо їх рівноважну концентрацію припустивши, що вона не дуже висока.

Загальноприйнятим способом визначення стану термодинамічної рівноваги системи є аналіз її термодинамічних потенціалів. Найуживанішими з них є внутрішня енергія U , вільна енергія Гельмгольца F , вільна енергія Гібса G та ентальпія H :

$$F = U - TS, \quad (3.1)$$

$$G = U - TS + p\nu, \quad (3.2)$$

$$H = U + p\nu, \quad (3.3)$$

де T – температура системи, S – її ентропія, p – тиск у системі, ν – об'єм, який вона займає. Якщо система має два ступені свободи, а кількість частинок, які входять до її складу, залишається сталим, для визначення рівноваги можна користуватися однією з чотирьох еквівалентних умов:

$$\text{мінімум } U \ (dU = 0) \text{ за додаткових умов } S = \text{const}, \ \nu = \text{const}; \quad (3.4)$$

$$\text{мінімум } F \ (dF = 0) \text{ за додаткових умов } T = \text{const}, \ \nu = \text{const}; \quad (3.5)$$

$$\text{мінімум } G \ (dG = 0) \text{ за додаткових умов } T = \text{const}, \ p = \text{const}; \quad (3.6)$$

$$\text{мінімум } H \ (dH = 0) \text{ за додаткових умов } S = \text{const}, \ p = \text{const}. \quad (3.7)$$

Доцільність використання кожного з критеріїв (3.4) - (3.7) залежить від умов, у яких перебуває система, а також від того, які параметри зручніше зафіксувати під час експерименту. Якщо припустити, що зміна кількості дефектів у кристалі відбувається лише внаслідок переміщення атомів, то цілком виправданим є твердження про сталість тиску в системі. Тому при даній температурі кількість дефектів, яка відповідатиме

рівновазі в системі можна знайти, користуючись умовою (3.6), тобто мінімізуючи вільну енергію Гельмгольца.

Зауважимо, що загалом для твердих тіл за нормальних умов доданок pV у виразі (3.2) набагато менший кожного з двох інших і тому часто ним можна знехтувати. У такому наближенні

$$G \approx U - TS = F, \quad H \approx U. \quad (3.8)$$

Це означає, що при введенні дефектів для визначення рівноваги системи може бути використана умова мінімуму F (3.5). Тобто можна приблизно вважати, що крім сталості температури зберігається також і об'єм твердого тіла. Проте вираз $v = \text{const}$ менш очевидний ніж $p = \text{const}$, оскільки, наприклад, при утворенні вакансій атоми можуть виходити на поверхню кристалу і добудовувати поверхневий шар. Тому надалі будемо використовувати більш точний критерій (3.6), пам'ятаючи про можливість здійснення переходу (3.8).

Для ідеального кристалу вільна енергія Гібса G_0

$$G_0 = H_0 - TS_0, \quad (3.9)$$

де H_0 – ентальпія кристалу без дефектів, а ентропію S_0 можна представити у вигляді суми двох доданків:

$$S_0 = S_{K,0} + S_{T,0}, \quad (3.10)$$

де $S_{K,0}$ та $S_{T,0}$ – це конфігураційна і теплова (або термічна) ентропії відповідно. Загалом для кристалу повна ентропія також може містити а) електронну складову, але вона значна лише для металів, тоді як для інших кристалів нею можна знехтувати; б) доданок, пов'язаний з магнітними збудженнями, якими ми знехтуємо.

Конфігураційна ентропія пов'язана з можливістю багатоваріантного перерозподілу частинок, які утворюють кристал:

$$S_{K,0} = k_B \ln \Omega_0, \quad (3.11)$$

де k_B – стала Больцмана, Ω_0 – статистична вага ідеального кристалу, тобто кількість рівномірних мікростанів системи, якими може бути реалізований один макростан. Оскільки атоми у системі нерозрізненні та їх взаємні переставлення нічого не змінюють, то $\Omega_0 = 1$, $S_{K,0} = 0$.

Невпорядкованість, яка викликана тепловими коливаннями ґратки, характеризується тепловою ентропією. $S_{T,0}$ пов'язана з кількістю рів-

ноймовірних способів, якими коливальна енергія кристалу може бути розподілена між різними коливальними модами, тобто зі статистичною вагою у системі фононів. Якщо припустити, що ідеальний кристал містить N_0 вузлів і розглядати цю систему згідно з моделлю Ейнштейна як сукупність з $3N_0$ однакових гармонічних осциляторів, то

$$S_{T,0} = 3N_0 k_B \left(1 + \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega_0} \right), \quad (3.12)$$

де \hbar – стала Планка, а ω_0 – циклічна частота осцилятора.

Поява дефектів спричинює збільшення внутрішньої енергії та, відповідно, ентальпії кристалу. Проте одночасно зростає і ентропія. Саме внаслідок збільшення ентропії, а отже, і зменшення G , концентрація власних точкових дефектів у рівноважному стані може бути істотною.

Після утворення n_d дефектів за умови, що ця кількість досить мала і дефекти між собою не взаємодіють, ентальпія кристалу H може бути записана у вигляді

$$H = H_0 + n_d H_d, \quad (3.13)$$

де H_d – ентальпія утворення одного дефекту. Щодо ентропії кристалу, то, припустивши, що розподіли атомів, які утворюють кристал, та дефектів є незалежними, можна записати

$$S = S_{K,d} + S_T, \quad (3.14)$$

де $S_{K,d}$ – конфігураційна ентропія, пов'язана з дефектами, а S_T – теплова ентропія кристалу з відхиленнями від періодичності нульової розмірності. Неідеальний кристал навіть у наближенні моделі Ейнштейна не можна уявити як сукупність однакових осциляторів і тому $S_T \neq S_{T,0}$. Врахувавши попередні вирази отримаємо, що зміна вільної енергії Гібса при утворенні n_d дефектів становить

$$\begin{aligned} \Delta G = G - G_0 &= [H_0 + n_d H_d - T(S_{K,d} + S_T)] - [H_0 - TS_{T,0}] = \\ &= n_d H_d - T(S_T - S_{T,0}) - T S_{K,d} = n_d (H_d - TS_{T,d}) - T S_{K,d}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

де введено позначення $S_{T,d} = (S_T - S_{T,0}) / n_d$ – зміна теплової ентропії неідеального кристалу порівняно з ідеальним, що припадає на один дефект. Згідно з (3.6) у стані термодинамічної рівноваги має виконуватись

умова $\partial G / \partial n_d = 0$. Врахувавши, що $\partial G_0 / \partial n_d = 0$, рівноважну кількість дефектів можна отримати мінімізуючи сумарну зміну вільної енергії:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_d} = (H_d - TS_{T,d}) - T \frac{\partial S_{K,d}}{\partial n_d} = 0. \quad (3.16)$$

У свою чергу, $S_{K,d} = k_B \ln \Omega_d$, де Ω_d – кількість рівноймовірних способів, якими можна розподілити n_d дефектів. Якщо кількість місць, де можуть розташовуватись дефекти дорівнює N_d , то

$$\Omega_d = \frac{N_d!}{(N_d - n_d)! n_d!}. \quad (3.17)$$

Очевидно, що N_d визначається N_0 та може залежати ще й від n_d . Скориставшись формулою Стірлінга ($\ln x! \approx x(\ln x - 1)$ при $x > 50$), отримаємо:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_d &= \ln \left[\frac{N_d!}{(N_d - n_d)! n_d!} \right] = \ln N_d! - \ln(N_d - n_d)! - \ln n_d! \approx \\ &\approx N_d (\ln N_d - 1) - (N_d - n_d) [\ln(N_d - n_d) - 1] - n_d (\ln n_d - 1) = \\ &= N_d \ln N_d - (N_d - n_d) \ln(N_d - n_d) - n_d \ln n_d, \\ \frac{\partial S_{K,d}}{\partial n_d} &= k_B \left\{ \frac{\partial N}{\partial n_d} \ln N_d + \frac{\partial N_d}{\partial n_d} - \left(\frac{\partial N_d}{\partial n_d} - 1 \right) \ln(N_d - n_d) - \left(\frac{\partial N_d}{\partial n_d} - 1 \right) - \ln n_d - 1 \right\}, \\ \frac{\partial S_{K,d}}{\partial n_d} &= k_B \left(\frac{\partial N_d}{\partial n_d} \ln \frac{N_d}{N_d - n_d} + \ln \frac{N_d - n_d}{n_d} \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Якщо N_d не залежить від n_d , то перший доданок у (3.18) зникає. Подібний результат спостерігається і за умови $n_d \ll N_d$, тобто при низькій концентрації дефектів. При цьому, враховуючи (3.16), отримуємо:

$$\begin{aligned} \partial S_{K,d} / \partial n_d &= k_B \ln(N_d / n_d), \\ (H_d - TS_{T,d}) - k_B T \ln(N_d / n_d) &= 0, \\ \ln(N_d / n_d) &= -(H_d - TS_{T,d}) / k_B T, \\ \frac{n_d}{N_d} &= \exp\left(-\frac{H_d}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{S_{T,d}}{k_B}\right) = \exp\left(-\frac{G_d}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (3.19)$$

де $G_d = H_d - TS_{T,d}$ – вільна енергія Гібса утворення одного ізольованого дефекту.

Як видно з (3.19) відносна концентрація дефектів $C_d = n_d / N_d$ залежить від енергії їх утворення і температури, причому з підвищенням останньої істотно зростатиме і кількість порушень ґратки.

Загалом дефект може мати декілька еквівалентних позицій (орієнтацій) в елементарній комірці, бути виродженим по спіну тощо. Нехай g – загальна кратність виродження дефекту. Це означає, що з одного боку кількість можливих позицій дефекту N_d необхідно замінити на $g N_d$. Проте, якщо дефект перебуває в одному з g станів, пов'язаних з цим місцем розташування, то це перешкоджає будь-якому іншому дефекту перебувати у будь-якому з $(g-1)$ інших станів у цій точці простору. Тому для кристалу з виродженими дефектами

$$\Omega_d = g^{n_d} \frac{N_d!}{(N_d - n_d)! n_d!}, \quad (3.20)$$

$$S_{K,d} = k_B \ln \left(\frac{N_d!}{(N_d - n_d)! n_d!} \right) + n_d k_B \ln g,$$

$$\frac{\partial S_{K,d}}{\partial n_d} = k_B \left(\frac{\partial N_d}{\partial n_d} \ln \frac{N_d}{N_d - n_d} + \ln \frac{N_d - n_d}{n_d} \right) + k_B \ln g = k_B \ln (g N_d / n_d),$$

При $n_d \ll N_d$

$$\partial S_{K,d} / \partial n_d = k_B \ln (g N_d / n_d),$$

$$\partial \Delta G / \partial n_d = \partial G / \partial n_d = G_d - k_B T \ln (g N_d / n_d), \quad (3.21)$$

$$\frac{n_d}{N_d} = g \exp \left(- \frac{G_d}{k_B T} \right). \quad (3.22)$$

Для прикладу обчислимо рівноважну кількість дефектів Шотки у випадку коли це єдині наявні в кристалі точкові дефекти. Така ситуація можлива, коли всі атоми, що залишають вузли кристалічної ґратки виходять на поверхню. Нехай g_v - кратність виродження вакансії, H_v – ентальпія її утворення (зміна ентальпії системи при перенесенні атому з об'єму на поверхню), $S_{T,v}$ – зміна теплової ентропії кристалу при утворенні однієї вакансії. Якщо виникло n_v вакансій, то кількість можливих

положень для них $N_v = n_v + N_0$. Використовуючи рівності (3.16) та (3.18) і враховуючи, що $\partial N_v / \partial n_v = 1$, отримуємо

$$\partial S_{K,v} / \partial n_v = k_B \ln(g_v N_v / n_v) = k_B \ln[g_v (N_0 + n_v) / n_v],$$

$$\frac{n_v}{N_0 + n_v} = g_v \exp\left(-\frac{H_v}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{S_{T,v}}{k_B}\right). \quad (3.23)$$

При $n_v \ll N_0$ матимемо

$$n_v = g_v N_0 \exp\left(-\frac{H_v}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{S_{T,v}}{k_B}\right). \quad (3.24)$$

Припустимо, що у вакансії N_k найближчих сусідніх атомів ($N_k = 12$ для ГЦК і ГЦУ та $N_k = 8$ для ОЦК), які коливаються з частотою ω_v . Тоді, щоб отримати $S_{T,v}$, можемо представити кристал у вигляді $3n_v N_k$ осциляторів з частотою ω_v та $3(N_0 - n_v N_k)$ з частотою ω_0 . Користуючись виразом (3.12) отримаємо

$$\begin{aligned} S_{T,v} &= (S_T - S_{T,0}) / n_v = \\ &= \frac{3n_v N_k k_B \left(1 + \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega_v}\right) + 3(N_0 - n_v N_k) k_B \left(1 + \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega_0}\right) - 3N_0 k_B \left(1 + \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega_0}\right)}{n_v} = \\ &= 3N_k k_B \ln(\omega_0 / \omega_v). \end{aligned}$$

Таким чином,

$$n_v = g_v N_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega_v}\right)^{3N_k} \exp\left(-\frac{H_v}{k_B T}\right). \quad (3.25)$$

Якщо знехтувати зміною коливальних мод при появі вакансій, виродженням і різницею між ентальпією та внутрішньою енергією, то спрощений вираз для рівноважної кількості вакансій у кристалі матиме вигляд:

$$n_v = N_0 \exp\left(-\frac{U_v}{k_B T}\right), \quad (3.26)$$

де U_V – енергія утворення вакансії. Не дивлячись на спрощений характер формули (3.26), вона досить точно описує реальні кристали.

При розгляді рівноважної кількості власних міжвузольних атомів (які утворюються внаслідок занурення всередину кристалу атомів з поверхні, тобто є єдиними наявними дефектами) ситуація дещо інакша:

$$\begin{aligned} N_I &= N_0 - n_I, \\ \partial N_I / \partial n_I &= -1, \\ \frac{\partial S_{K,I}}{\partial n_I} &= k_B \left(\ln \frac{N_0 - n_I - n_I}{N_0 - n_I} + \ln \frac{N_0 - n_I - n_I}{n_I} + \ln g_I \right) = k_B \ln \frac{g_I (N_0 - 2n_I)^2}{n_I (N_0 - n_I)}, \\ \frac{n_I (N_0 - n_I)}{(N_0 - 2n_I)^2} &= g_I \exp\left(-\frac{H_I}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{S_{T,I}}{k_B}\right) \approx g_I \left(\frac{\omega_0}{\omega_I}\right)^{3N_k^1} \exp\left(-\frac{U_I}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (3.27)$$

де n_I – кількість власних міжвузольних атомів з кратністю виродження g_I , N_I – кількість місць для них, H_I , U_I та $S_{T,I}$ – ентальпія, внутрішня енергія та зміна теплової ентропії, які характеризують утворення одного власного міжвузілья, відповідно; N_k^1 – кількість найближчих сусідів міжвузілья, величина, яка загалом відрізняється від координаційного числа даної ґратки, ω_I – частота коливань атомів поблизу дефекту.

Для реального кристалу більш імовірною є ситуація наявності дефектів декількох типів. Припустимо, що всі дефекти незалежні, тобто не взаємодіють між собою, та їх концентрації досить низькі. Тоді зміну вільної енергії Гібса при їх утворенні можна записати наступним чином:

$$\Delta G = \sum_i n_{d,i} G_{d,i} - k_B T \ln \Omega_d^\Sigma, \quad (3.28)$$

де сумування відбувається по всім типам дефектів, наявним у кристалі, $n_{d,i}$ – кількість дефектів i -го типу, $G_{d,i}$ – вільна енергія утворення одного дефекту i -го типу, Ω_d^Σ – загальне комбінаторне число, яке характеризує кількість можливих способів розміщення всіх дефектів. При обчисленні Ω_d^Σ можна виділити два спрощених граничних випадки. А саме.

1) Дефекти різних типів не можуть опинитися в одному положенні (напр., вакансія та міжвузольний атом). У цьому випадку

$$\Omega_d^\Sigma = \prod_i W_{d,i}, \quad (3.29)$$

де $\Omega_{d,i}$ – статистична вага, яка характеризує розподіл дефектів i -го типу. Для обчислення $\Omega_{d,i}$ можна використати співвідношення, подібні до (3.20). Фактично, у цьому випадку задачі пошуку рівноважної кількості дефектів кожного типу розділяються; обчислюючи похідні $\partial\Delta G/\partial n_{d,i}$, можна аналогічним наведеному вище шляхом отримати розв’язки щодо кожної $n_{d,i}$:

$$n_{d,i} = N_{d,i} g_i \exp(-G_{d,i} / k_B T). \quad (3.30)$$

Вираз (3.30) співпадає за формою з (3.22), тобто відносна концентрація дефектів кожного типу залежатиме лише від енергії їх утворення, кратності виродження і температури.

2) Дефекти кожного з типів можуть опинитися в однакових положеннях, тобто різні дефекти конкурують між собою за право зайняти ту чи іншу позицію – наприклад, як вакансії та антиструктурні дефекти у бінарних сполуках. У такій ситуації

$$\Omega_d^\Sigma = \frac{N_d!}{(N_d - \sum_i n_{d,i})! \prod_i n_{d,i}!} \prod_i g_i^{n_{d,i}}, \quad (3.31)$$

де кількість місць є однаковим (спільним) числом для всіх типів дефектів. При цьому задачі обчислення рівноважної кількості дефектів кожного типу не є незалежними, зокрема для похідної конфігураційної ентропії замість (3.18) буде справедливим вираз

$$\frac{\partial S_{K,d}}{\partial n_{d,i}} = k_B \left(\frac{\partial N_d}{\partial n_{d,i}} \ln \frac{N_d}{N_d - \sum_i n_{d,i}} + \ln \frac{N_d - \sum_i n_{d,i}}{n_{d,i}} + \ln g_i \right). \quad (3.32)$$

І лише за умови $\sum_i n_{d,i} \ll N_d$ можна отримати співвідношення, майже ідентичне (3.30):

$$n_{d,i} = N_d g_i \exp(-G_{d,i} / k_B T). \quad (3.33)$$

Більш реалістичною є ситуація проміжного варіанта між означеними двома граничними випадками.

Для прикладу розглянемо ситуацію, коли у кристалі знаходяться одночасно вакансії та власні міжвузольні атоми. Для спрощення припустимо, що всі атоми, які залишають вузли кристалічної ґратки, переходять у міжвузілля і жоден з них не виходить на поверхню. У цьому випадку кількості дефектів обох типів будуть однакові: $n_v = n_i \equiv n_F$. Якщо Ω_v – кількість способів, якими можна розмістити n_F вакансій по N_v порожнім вузлам, а Ω_i – кількість способів розміщення n_F атомів по N_i міжвузіллям, то

$$S_{K,d} = k_B \ln \Omega_v \Omega_i = k_B \ln \left(g_v^{n_F} \frac{N_v!}{(N_v - n_F)! n_F!} g_i^{n_F} \frac{N_i!}{(N_i - n_F)! n_F!} \right),$$

$$\frac{\partial S_{K,d}}{\partial n_F} = k_B \left(\frac{\partial N_v}{\partial n_F} \ln \frac{N_v}{N_v - n_F} + \frac{\partial N_i}{\partial n_F} \ln \frac{N_i}{N_i - n_F} + \ln \frac{(N_v - n_F)(N_i - n_F) g_v g_i}{n_F^2} \right),$$

і при малій концентрації дефектів ($n_F \ll N_v, N_i$)

$$\frac{\partial S_{K,d}}{\partial n_F} \approx k_B \ln \frac{g_v g_i N_v N_i}{n_F^2}.$$

Скориставшись виразом (3.16), отримуємо

$$n_F = \sqrt{g_v g_i N_v N_i} \exp\left(\frac{S_{T,F}}{2k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_F}{2k_B T}\right), \quad (3.34)$$

де H_F – ентальпія переведення атому з вузла у міжвузілля, $S_{T,F}$ – зміна теплової ентропії кристалу при цьому процесі.

Зауважимо, що величини H_v , H_i , H_F , які входять до формул (3.26), (3.27), (3.34), не є постійними, вони змінюються з температурою внаслідок, зокрема, теплового розширення кристалу.

3.2 Рівновага між різними зарядовими станами дефекту

Як вже неодноразово згадувалось, дефекти у напівпровідникових кристалах можуть перебувати у різних зарядових станах. Спробуємо розрахувати співвідношення концентрацій дефектів одного типу (вакансій) з різним електричним зарядом в умовах термодинамічної рівноваги. Знову ж таки, для спрощення розглянемо ситуацію низької концентрації дефектів, коли їх взаємодією, навіть такою далекодіючою як кулонівська, можна знехтувати. Порівняно із задачею, яка розглядалася у попередньому параграфі, дана ускладнюється необхідністю врахування

додаткової умови електронейтральності системи загалом. Розглянемо одну з можливих реакцій зміни зарядового стану вакансії, яка задовольняє умову зарядової нейтральності:



Фактично, співвідношення (3.35) описує ситуацію виникнення V^+ внаслідок іонізації нейтральної вакансії. Тобто пари, до складу яких входять позитивно заряджена вакансія та електрон, повинні перебувати у рівновазі з нейтральними вакансіями. Якщо позначити n_{V0} кількість нейтральних вакансій, а n_{V+e} – кількість пар, то зміни цих величин мають бути пов'язані між собою:

$$dn_{V0} = -dn_{V+e}. \quad (3.36)$$

Зауважимо, що кількість позитивних вакансій $n_{V+} = n_{V+e}$.

Вільна енергія Гібса кристалу залежить як від n_{V0} , так і від n_{V+e} і у стані термодинамічної рівноваги повинна бути мінімальною по відношенню до обох цих величин, тобто

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_{V0}} dn_{V0} + \frac{\partial G}{\partial n_{V+e}} dn_{V+e} = 0. \quad (3.37)$$

Враховуючи (3.36), вираз (3.37) можна записати у вигляді

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{V0}} - \frac{\partial G}{\partial n_{V+e}} \right) dn_{V0} = 0,$$

а отже,

$$\partial G / \partial n_{V0} = \partial G / \partial n_{V+e}. \quad (3.38)$$

Останнє співвідношення виражає умову рівності хімічних потенціалів V^0 та пари $\{V^+, e^-\}$. Зміна G при зміні кількості пар буде складатися з двох доданків:

$$\frac{\partial G}{\partial n_{V+e}} = \frac{\partial G}{\partial n_{V+}} + \frac{\partial G(e^-)}{\partial n_{V+e}}, \quad (3.39)$$

перший з яких пов'язаний зі зміною кількості позитивно заряджених вакансій, а другий – електронів. Тобто другий доданок у (3.39) - це хімічний потенціал електрона або енергія Фермі E_F .

Для невзаємодіючих дефектів можна використати формулу (3.21):

$$\begin{aligned}\partial G / \partial n_{V_0} &= G_{V_0} + k_B T \ln(n_{V_0} / g_{V_0} N_V), \\ \partial G / \partial n_{V_+} &= G_{V_+} + k_B T \ln(n_{V_+} / g_{V_+} N_V),\end{aligned}\quad (3.40)$$

де G_{V_0} та G_{V_+} – вільні енергії утворення ізольованих вакансій у нейтральному та однократно додатному зарядженому станах відповідно; g_{V_0} та g_{V_+} – кратності виродження вакансій у цих станах, на відміну від загальної кількості місць (загальної кількості як порожніх, так і заповнених вузлів) N_V ці величини у різних зарядових станах можуть відрізнятися. Таким чином, підставляючи (3.40) та (3.39) у (3.38) отримаємо:

$$\begin{aligned}G_{V_0} + k_B T \ln \frac{n_{V_0}}{g_{V_0} N_V} &= G_{V_+} + k_B T \ln \frac{n_{V_+}}{g_{V_+} N_V} + E_F, \\ \frac{n_{V_+}}{n_{V_0}} = \frac{C_{V_+}}{C_{V_0}} &= \frac{g_{V_+}}{g_{V_0}} \exp\left(\frac{G_{V_0} - G_{V_+} - E_F}{k_B T}\right),\end{aligned}\quad (3.41)$$

де $C_{V_0} = n_{V_0} / N_V$ та $C_{V_+} = n_{V_+} / N_V$ – відносні концентрації нейтральних та позитивно заряджених вакансій. Якщо ввести величину $E_V^0 = G_{V_0} - G_{V_+}$ (вільну енергію іонізації нейтральної вакансії, взяту з протилежним знаком), то остаточно для рівноважного відношення концентрацій різних зарядових станів дефекту матимемо:

$$\frac{C_{V_+}}{C_{V_0}} = \frac{g_{V_+}}{g_{V_0}} \exp\left(\frac{E_V^0 - E_F}{k_B T}\right). \quad (3.42)$$

Якщо знехтувати різницею, яку вносять у термічну ентропію (коливання ґратки) вакансії в різних зарядових станах, і виконати перехід (3.8), то вільну енергію іонізації можна записати у вигляді

$$E_V^0 = (H_{V_0} - TS_{T,V_0}) - (H_{V_+} - TS_{T,V_+}) \approx U_{V_0} - U_{V_+}, \quad (3.43)$$

тобто ця величина наближено може бути визначена як різниця енергій, необхідних для утворення V^0 та V^+ .

Якщо розглянути інші зарядові стани вакансії, наприклад, V^0 та V^- , то, враховуючи реакцію



подібно до виразу (3.42) можна написати співвідношення між рівноважними концентраціями:

$$\frac{C_{v-}}{C_{v0}} = \frac{g_{v-}}{g_{v0}} \exp\left(-\frac{E_v^- - E_F}{k_B T}\right), \quad (3.45)$$

де E_v^- – вільна енергія іонізації від'ємно зарядженої вакансії, g_{v0} – її кратність виродження.

Аналогічним чином, спираючись лише на рівняння, які описують процеси перезарядки, можна записати рівноважні співвідношення концентрацій різних зарядових станів будь-якого дефекту.

3.3 Рівноважна концентрація власних дефектів у стехіометричних сполуках

Розглянемо бінарну сполуку АВ, яка складається з атомів двох типів, що утворюють власні підгратки. Нехай n_{vA} та n_{vB} – кількості вакансій у підгратках А та В, відповідно, n_{iA} та n_{iB} – кількості міжвузольних атомів типу А та В. Обчислимо рівноважні концентрації цих власних дефектів, знехтувавши, для спрощення, їх можливістю перебувати у різних зарядових станах, а також антиструктурними дефектами. Порівняно з кристалом, який складається з атомів одного сорту, ситуація ускладнюється наявністю стехіометричного співвідношення. А саме, в ідеальному кристалі кількості атомів обох типів (вузлів у обох підгратках) мають бути однаковими:

$$N_{0A} = N_{0B} = N_0. \quad (3.46)$$

У кристалі з дефектами сумарні кількості зайнятих та вільних вузлових положень в обох підгратках також мають бути рівними:

$$N_{0A} + n_{vA} - n_{iA} = N_{0B} + n_{vB} - n_{iB}. \quad (3.47)$$

З врахуванням (3.46) останню умову можна записати у вигляді

$$n_{vA} - n_{iA} = n_{vB} - n_{iB}. \quad (3.48)$$

Як видно з останнього співвідношення, величини n_{vA} , n_{vB} , n_{iA} та n_{iB} не є незалежними і тому їх не можна визначити розглядаючи лише умову мінімуму вільної енергії Гібса.

Випадок одночасної наявності дефектів всіх чотирьох типів є достатньо складним. Для отримання розв'язку скористаємось методом, який полягає у почерговому аналізі рівноваги лише між двома типами дефектів з одночасним використанням стехіометричних обмежень. Спочатку розглянемо бінарний кристал, в якому перебувають лише вакансії в обох підгратках (тобто $n_{IA} = 0, n_{IB} = 0$). Для збереження стехіометрії необхідно, щоб кількості вакансій різних типів були однаковими, а отже,

$$dn_{VA} = dn_{VB}. \quad (3.49)$$

Водночас рівновага спостерігатиметься, якщо G буде мінімальною щодо n_{VA} та n_{VB} :

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_{VA}} dn_{VA} + \frac{\partial G}{\partial n_{VB}} dn_{VB} = 0. \quad (3.50)$$

Таким чином,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{VA}} + \frac{\partial G}{\partial n_{VB}} \right) dn_{VA} = 0,$$

$$\partial G / \partial n_{VA} = -\partial G / \partial n_{VB}. \quad (3.51)$$

При малій кількості вакансій вільна енергія є адитивною величиною щодо кожної вакансії в обох підгратках; крім того, вакансії у різних підгратках не можуть опинитися в одному просторовому положенні (не є конкурентами), тому скориставшись виразами (3.28) та (3.29) можемо записати:

$$\Delta G = n_{VA} G_{VA} + n_{VB} G_{VB} - k_B T \left[\ln \frac{g_{VA}^{n_{VA}} N_0!}{(N_0 - n_{VA})! n_{VA}!} + \ln \frac{g_{VB}^{n_{VB}} N_0!}{(N_0 - n_{VB})! n_{VB}!} \right], \quad (3.52)$$

де G_{VA} та G_{VB} – вільні енергії утворення вакансії у підгратках А та В, відповідно, g_{VA} та g_{VB} – кратності виродження цих вакансій. Формула (3.52) записана у наближенні, що кількість місць для вакансій співпадає з кількістю вузлів ідеальної ґратки. Врахувавши (3.51), отримуємо

$$\begin{aligned} \partial G / \partial n_{VA} &= G_{VA} - k_B T \ln (g_{VA} N_0 / n_{VA}), \\ \partial G / \partial n_{VB} &= G_{VB} - k_B T \ln (g_{VB} N_0 / n_{VB}), \end{aligned}$$

$$G_{VA} - k_B T \ln(g_{VA} N_0 / n_{VA}) = -G_{VB} + k_B T \ln(g_{VB} N_0 / n_{VB}),$$

$$\frac{n_{VA} n_{VB}}{N_0^2} = g_{VA} g_{VB} \exp\left(-\frac{G_{VA} + G_{VB}}{k_B T}\right) = K_V, \quad (3.53)$$

де введено позначення $K_V = g_{VA} g_{VB} \exp\left(-\frac{G_{VA} + G_{VB}}{k_B T}\right)$.

Тепер розглянемо бінарний кристал, який може містити вакансії та міжвузольні атоми лише в одній підгратці, наприклад, у підгратці А. Із врахуванням того, що $n_{VB} = 0$, $n_{IB} = 0$, умова стехіометрії (3.48) тепер означатиме, що $n_{VA} = n_{IA}$ – вважаємо, що у стані рівноваги атоми з вузлів переходять лише у міжвузля, а не на поверхню. У цьому випадку

$$dn_{VA} = dn_{IA}.$$

Аналогічно до попередньої ситуації отримаємо

$$\begin{aligned} \partial G / \partial n_{VA} &= -\partial G / \partial n_{IA}, \\ \partial G / \partial n_{IA} &= G_{IA} - k_B T \ln(g_{IA} N_0 / n_{IA}), \\ \partial G / \partial n_{VA} &= G_{VA} - k_B T \ln(g_{VA} N_0 / n_{VA}), \end{aligned}$$

$$\frac{n_{VA} n_{IA}}{N_0^2} = g_{VA} g_{IA} \exp\left(-\frac{G_{VA} + G_{IA}}{k_B T}\right) = K_A, \quad (3.54)$$

де G_{IA} та g_{IA} – вільна енергії утворення міжвузольного атому типу А та його кратність виродження.

Нарешті, розглядаючи кристал, що може містити вакансії та міжвузольні атоми лише в підгратці В для рівноважних кількостей цих дефектів, будемо мати

$$\frac{n_{VB} n_{IB}}{N_0^2} = g_{VB} g_{IB} \exp\left(-\frac{G_{VB} + G_{IB}}{k_B T}\right) = K_B, \quad (3.55)$$

де G_{IB} та g_{IB} – вільна енергії утворення міжвузольного атому типу В та його кратність виродження.

Об'єднуючи (3.48), (3.53), (3.54) та (3.55), отримуємо систему рівнянь

$$\begin{cases} n_{VA} - n_{IA} = n_{VB} - n_{IB} \\ n_{VA} n_{VB} / N_0^2 = K_V \\ n_{VA} n_{IA} / N_0^2 = K_A \\ n_{VB} n_{IB} / N_0^2 = K_B \end{cases}$$

Її розв'язок має вигляд

$$\begin{aligned} C_{VA} &= \frac{n_{VA}}{N_0} = \sqrt{K_V \frac{K_V + K_A}{K_V + K_B}} \\ C_{IA} &= \frac{n_{IA}}{N_0} = K_A \sqrt{\frac{K_V + K_B}{K_V (K_V + K_A)}} \\ C_{VB} &= \frac{n_{VB}}{N_0} = \sqrt{K_V \frac{K_V + K_B}{K_V + K_A}} \\ C_{IB} &= \frac{n_{IB}}{N_0} = K_B \sqrt{\frac{K_V + K_A}{K_V (K_V + K_B)}} \end{aligned} \quad (3.56)$$

Тобто, у випадку стехіометричної сполуки відносна концентрація будь-якого власного дефекту визначається не лише вільною енергією, необхідною для його утворення, та власною кратністю виродження, як це було для кристалів з атомів одного типу. У цій ситуації необхідно враховувати параметри утворення й інших дефектів, розташованих і в іншій підгратці також.

Випадок, що розглядався, відповідає ситуації, коли у сполуці строго виконується стехіометричне співвідношення. На практиці такий ідеалізований випадок часто не реалізується, і у речовині існує певний надлишок атомів однієї з компонент.

3.4 Рівноважна кількість комплексних дефектів

Об'єднання точкових дефектів між собою, утворення різноманітних комплексів нерідко часто спричинює зменшення внутрішньої енергії кристалу. Наприклад, поєднання вакансії і власного міжвузольного атому спричинює встановлення локальної досконалості кристалу. Якщо процеси енергетично вигідні, то вони відбуваються, і тому постає питання про кількості наявних у кристалі комплексів різного типу.

З іншого боку, для поєднання точкових дефектів необхідно, щоб вони взаємодіяли між собою. Це може бути кулонівське притягання, взаємодія за рахунок перекриття пружних полів тощо. Раніше розглядалися системи з лише невзаємодіючими дефекти, для яких справедливий вираз (3.13). Наявність взаємодії ускладнює задачу, оскільки її слід враховувати при записі ентальпії та інших термодинамічних потенціалів неідеального кристалу. Проте можна отримати спрощені розв'язки у деяких граничних випадках. Наприклад, припустити існування лише короткодіючої взаємодії між дефектами, завдяки якій вони можуть утворювати стійкі комплекси; самі ж комплекси надалі можна розглядати незалежно, як невзаємодіючі елементи.

Для розрахунку рівноважної кількості (концентрації) подібних невзаємодіючих комплексів можна повторити процедуру аналізу, проведену для ізольованих дефектів у першому параграфі даного розділу. Відповідно, отримані результати також будуть схожими:

$$n_{KD} = g_{KD} N_{KD} \exp(-G_{KD} / k_B T), \quad (3.57)$$

де n_{KD} – кількість комплексних дефектів, N_{KD} – загальна кількість місць для них, g_{KD} – кратність виродження комплексного дефекту, G_{KD} – зміна вільної енергії Гібса при утворенні одного комплексного дефекту. Можливі ускладнення порівняно з випадком елементарних дефектів пов'язані з обчисленням кількості можливих положень для кожного типу дефекту та визначенням кратності внутрішнього виродження.

Одним з найпростіших прикладів комплексоутворення може бути процес поєднання вакансій з утворенням дивакансії. Припустивши, що кількість вузлів ґратки у кристалі становить N , та скориставшись виразом (3.57) для рівноважної кількості дивакансій n_{2V} можемо записати

$$n_{2V} = g_{2V} N \exp(-G_{2V} / k_B T), \quad (3.58)$$

де g_{2V} – кратність виродження дивакансії на один вузол ґратки; навіть у випадку, коли відсутнє спінове виродження чи виродження іншого типу, ця величина буде відмінна від одиниці внаслідок можливості різної орієнтації в просторі пари з двох порожніх вузлів. У найпростішому випадку g_{2V} визначатиметься кількістю найближчих сусідів, $g_{2V} = N_k / 2$. У формулі (3.58) G_{2V} – вільна енергія Гібса необхідна для формування дивакансії; її можна записати у вигляді

$$G_{2V} = G_V + G_V - \delta G_{2V}, \quad (3.59)$$

де G_V – вільна енергія утворення однієї вакансії, δG_{2V} – вільна енергія зв'язку дивакансії, цей доданок входить до (3.59) з протилежним знаком порівняно з G_V через те, що зв'язану пару енергетично вигідніше утворити ніж дві окремі вакансії. На користь останнього наведемо хоча б такі міркування: для утворення однієї вакансії необхідно затратити енергію на руйнування N_k зв'язків, для утворення двох окремих вакансій – розірвати $2N_k$ зв'язків, тоді як для створення дивакансії – $(2N_k - 1)$ зв'язків. Отже,

$$n_{2V} = g_{2V} N \exp\left(-\frac{G_V + G_V - \delta G_{2V}}{k_B T}\right), \quad (3.60)$$

Водночас згідно з (3.25) для кількості вакансій має виконуватись

$$n_V = g_V N \exp(-G_V / k_B T).$$

Таким чином,

$$n_{2V} = \frac{g_{2V}}{g_V^2} \frac{n_V^2}{N} \exp\left(\frac{\delta G_{2V}}{k_B T}\right), \quad (3.61)$$

Вираз (3.61) можна записати також у вигляді

$$n_{2V} = \frac{n_V^2}{N} Q_{2V} \exp\left(\frac{\delta U_{2V}}{k_B T}\right), \quad (3.62)$$

де δU_{2V} – енергія зв'язку дивакансії, а множник Q_{2V} залежить від впливу дивакансії на термічну ентропію, від кратності виродження та різниці між внутрішньою енергією та ентальпією.

Формулу (3.61) можна поширити на будь-яку дефектну пару за умови, що комплекси можна розглядати як незалежні. А саме, для рівноважної кількості пар n_p буде справедливим вираз

$$n_p = \frac{g_p}{g_1 g_2} \frac{n_{d1} n_{d2}}{N} \exp\left(\frac{\delta G_p}{k_B T}\right), \quad (3.63)$$

де n_{d1} та n_{d2} – рівноважні кількості окремих дефектів, які утворюють дану пару; g_1 та g_2 – їх кратності виродження на одному атомному вузлі

кристалічної ґратки, g_p – кратність виродження комплексу; якщо, наприклад, пара складається з двох неідентичних дефектів, розташованих у сусідніх вузлах, то $g_p = N_k$; δG_p – вільна енергія утворення пари («виґраш» енергії при її утворенні).

Вираз (3.63), як і попередні формули у даному параграфі, справедливий за умови, що n_{d1} , n_{d2} та n_p є незалежними величинами, які обчислюються шляхом мінімізації вільної енергії. Це означає, що незалежно від того скільки, наприклад, дивакансій би не утворилося, кількість вакансій все одно буде описуватись формулою (3.25) і визначатиметься температурою кристалу, вільною енергією утворення елементарного дефекту, його виродженням і не залежатиме від кількості комплексів, до складу яких цей дефект може входити. Тобто можна уявити, що існує невичерпне джерело вакансій, яке при утворенні будь-якого асоціату, що містить у своєму складі порожній вузол, зразу ж компенсує зміну кількості дефектів Шотки, доводячи сумарну кількість до величини, яка описується виразом (3.25). Проте це далеко не завжди відповідає реальній ситуації.

Наприклад, розглянемо спарювання двох домішок заміщення. У цьому випадку повні кількості домішкових атомів обох типів n_{d01} та n_{d02} відомі, вони визначаються умовами вирощування та легування кристалу. Невідомим залишається лише кількість n_p пар, які утворили ці домішки і, відповідно, кількість неспарених атомів кожного типу $n_{d1} = n_{d01} - n_p$ та $n_{d2} = n_{d02} - n_p$. Загальна зміна вільної енергії кристалу при утворенні n_p пар δG_Σ буде пов'язана не лише зі зміною ентальпії та коливальної ентропії при спарюванні δG_p , але й зі зміною конфігураційної ентропії внаслідок зменшення кількості дефектів, які можуть бути розподілені по еквівалентним позиціям:

$$\delta G_\Sigma = -n_p \delta G_p - kT \ln (\Omega_{d\Sigma} / \Omega_{d0}), \quad (3.64)$$

де Ω_{d0} та $\Omega_{d\Sigma}$ – статистичні ваги, які характеризують розподіл дефектів до та після утворення n_p пар, відповідно,

$$\Omega_{d0} = g_1^{n_{d01}} g_2^{n_{d02}} \frac{N!}{(N - n_{d01} - n_{d02})! n_{d01}! n_{d02}!}, \quad (3.65)$$

$$\Omega_{d\Sigma} = g_p^{n_p} g_1^{n_{d1}} g_2^{n_{d2}} \frac{N!}{(N - n_{d1} - n_{d2} - n_p)! n_{d1}! n_{d2}! n_p!}. \quad (3.66)$$

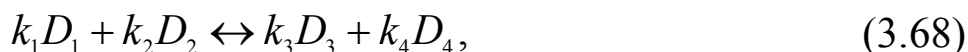
Використавши формулу Стірлінга та мінімізуючи δG_Σ відносно n_p , можемо отримати

$$n_p = \frac{g_p}{g_1 g_2} \frac{n_{d1} n_{d2}}{(N + n_p - n_{d01} - n_{d02})} \exp\left(\frac{\delta G_p}{k_B T}\right). \quad (3.67)$$

При малій концентрації дефектів вираз (3.67) буде співпадати з (3.63), проте слід пам'ятати, що n_{d1} та n_{d2} залежать від n_p .

3.5 Метод квазіхімічних реакцій

Узагальненим способом опису теплової генерації дефектів у кристалах є метод квазіхімічних реакцій. Цей метод статистичної термодинаміки ґрунтується на розгляді кристалу в наближенні ідеального розчину. А саме, кристал вважається однорідним середовищем, в якому випадково розподілені точкові дефекти, взаємодією між якими можна знехтувати внаслідок їх незначної концентрації. У квазіхімічній теорії всі нуклонні дефекти та вільні носії заряду (що є електронними дефектами) розглядаються як рівноправні компоненти розчину. Процеси утворення та розпаду комплексних дефектів, зміни зарядового стану тощо описуються за допомогою виразів, подібних рівнянням, які використовують при розгляді хімічних реакцій. Наприклад,



де D_i – i -ий компонент, k_i – числовий коефіцієнт, що вказує кількість елементів i -го компоненту розчину, які беруть участь у реакції. У більш загальному випадку реакцію (3.68) можна записати у вигляді

$$\sum_i k_i D_i \leftrightarrow 0. \quad (3.69)$$

Рівняння квазіхімічних реакцій мають задовольняти умови збереження маси і заряду. Як показано у термодинаміці, у рівноважних умовах має виконуватися рівність

$$\sum_i k_i \mu_i^* = 0, \quad (3.70)$$

де μ_i^* – ефективний хімічний потенціал i -го компоненту розчину. Загальна кількість умов рівноваги, подібних (3.70), співпадає з кількістю квазіхімічних реакцій, які можуть відбуватися у системі.

Істинний хімічний потенціал кожної компоненти розчину визначається зміною вільної енергії Гібса системи при зміні кількості елементів даного типу за умов сталості тиску, температури та кількостей елементів інших компонент, $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_j \neq n_i}$. Проте при розгляді випадку дефектів для окремого структурного елементу часто не можна ввести хімічний потенціал, оскільки зміна кількості одних дефектів викликає зміну кількості інших. Наприклад, для бінарної сполуки АВ переведення атома В у вузол підгратки А (створення антиструктурного дефекту) викликає появу іншого структурного елементу (вакансії у підгратці В або міжвузольного атому А). Тобто важко забезпечити умову $n_j = \text{const}$. Як наслідок, вводиться ефективний хімічний потенціал, який і фігурує у виразі (3.70). μ_i^* відрізняється від істинного лише постійним доданком, причому показано, що структурні елементи завжди утворюють такі комбінації, що при розв'язанні реальних задач цей доданок зникає.

Для випадкового розподілу структурного елемента у гратці

$$\mu_i^* = \mu_{iS}^* + k_B T \ln C_i, \quad (3.71)$$

де μ_{iS}^* – ефективний хімічний потенціал у стандартних умовах, C_i – відносна концентрація i -тої компоненти, частка місць даного типу, зайнятих структурним елементом, який розглядається. Для не випадкового розподілу

$$\mu_i^* = \mu_{iS}^* + k_B T \ln f_i C_i, \quad (3.72)$$

де f_i – коефіцієнт активності.

Підставляючи вираз (3.71) у (3.70), отримуємо

$$\begin{aligned} \sum_i k_i (\mu_{iS}^* + k_B T \ln C_i) &= 0, \\ \ln \prod_i C_i^{k_i} &= - \sum_i k_i \mu_{iS}^* / (k_B T), \\ \prod_i C_i^{k_i} &= \exp \left(- \frac{\sum_i k_i \mu_{iS}^*}{k_B T} \right) = K. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Фактично, (3.73) – це закон діючих мас. Для не випадкового розподілу

$$\prod_i C_i^{k_i} = K \cdot \prod_i f_i^{-k_i}. \quad (3.74)$$

Для ефективного хімічного потенціалу за стандартних умов

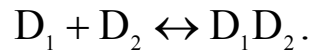
$$\mu_{iS}^* = H_{iS} - TS_{iS} + b_i, \quad (3.75)$$

де H_{iS} та S_{iS} – зміна, відповідно, ентальпії та ентропії системи при утворенні одного структурного елементу i -го типу за стандартних умов, b_i – доданок, пов'язаний з ефективністю, для кожної квазіхімічної реакції $\sum_i k_i b_i = 0$. Тоді

$$K = \exp\left(-\frac{\sum_i k_i H_{iS}}{k_B T} + \frac{\sum_i k_i S_{iS}}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{S_{\Sigma S}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{H_{\Sigma S}}{k_B T}\right), \quad (3.76)$$

де $S_{\Sigma S}$ та $H_{\Sigma S}$ – сумарні зміни ентропії та ентальпії в результаті реакції за стандартних умов.

Розглянемо, наприклад, процес утворення комплексу з двох дефектів D_1 та D_2 . Квазіхімічна реакція в цьому випадку матиме вигляд

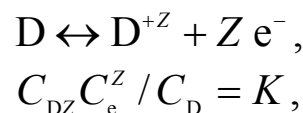


Відповідно до (3.73), для співвідношення концентрацій компонент комплексу C_{D1} , C_{D2} та самого комплексу C_{D1D2} можемо записати

$$\frac{C_{D1D2}}{C_{D1} C_{D2}} = K,$$

де K визначатиметься згідно з (3.76) змінами ентальпії та ентропії при спарюванні.

Якщо розглядати Z -кратну іонізацію дефекту D , то



де C_D , C_{DZ} , C_e – відносні концентрації неіонізованих дефектів, Z -кратно-іонізованих дефектів та електронів, відповідно, а K визначатиметься реакцією іонізації.

Тобто, знаючи $S_{\Sigma 0}$ та $H_{\Sigma 0}$ для певної реакції, можна одразу зробити висновки про співвідношення концентрацій дефектів, які в цій реакції беруть участь.

4 Методи опису дефектів

У найбільш загальному випадку пошук оптимального розташування атомів як для ідеального кристалу, так і для системи з дефектами базується на мінімізації енергії всієї структури. Для вирішення цієї задачі існують два основних підходи, а саме.

1) Тверде тіло розглядається як квантово-хімічна система і для її опису використовуються методи насамперед квантової хімії.

2) Тверде тіло вважається механічною системою і для розв'язання відповідної задачі застосовується або метод молекулярної динаміки, або метод молекулярної механіки. У першому випадку вибирається певне початкове розташування атомів, після чого розглядається їх покрокове переміщення, аж до досягнення мінімуму потенційної енергії. При цьому вважається, що рух атомів описується рівняннями класичної механіки. У другому випадку розраховується повна енергія системи для різноманітних конфігурацій, підставою для вибору яких є різноманітні, наприклад, симетрійні, міркування.

У цьому розділі розглянуто лише деякі методи теоретичного опису кристалів з порушеннями періодичності кристалічної ґратки, методи, які дозволяють розрахувати певні параметри дефектів.

4.1 Наближення парної взаємодії

Однією з найважливіших характеристик дефекту є його енергія. Наприклад, у попередньому розділі було показано, що енергія утворення дефекту визначає його рівноважну концентрацію. Найбільш загальний підхід для визначення внутрішньої енергії утворення дефекту U_d полягає у розрахунку різниці енергії кристалу з одним дефектом даного типу U та енергії бездефектного кристалу з такою ж кількістю атомів U_0 :

$$U_d = U - U_0. \quad (4.1)$$

Кристал - це багаточастинкова квантово-механічна система нуклонів та електронів; розрахунок U та U_0 вимагає визначення енергетичних рівнів такої системи. Строгий розв'язок такої задачі неможливий, тому використовуються різні наближення. Найпростіше з них – наближення парної взаємодії, в межах якого енергія кристалу розглядається як сума парних взаємодій всіх атомів:

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U^{\text{int}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (4.2)$$

де \mathbf{r}_i – радіус вектор, який характеризує положення i -го атому; сумування здійснюється по всім атомам у кристалі. Для неідеального кристалу \mathbf{r}_i не обов'язково відповідає вузлам кристалічної ґратки, а кількості атомів та вузлів ґратки можуть не співпадати. Для спрощення зазвичай враховується лише взаємодія найближчих сусідів та припускається, що вона центральна, тобто енергія залежить лише від відстані $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ між i -тим та j -тим атомами. Типовий вигляд функції $U^{\text{int}}(r)$ показано на Рис. 4.1. Основними параметрами двочастинкової взаємодії є відстані, які відповідають нулевій й мінімуму потенціалу взаємодії r_1 та r_0 відповідно і глибина потенціальної ями U_{min} .

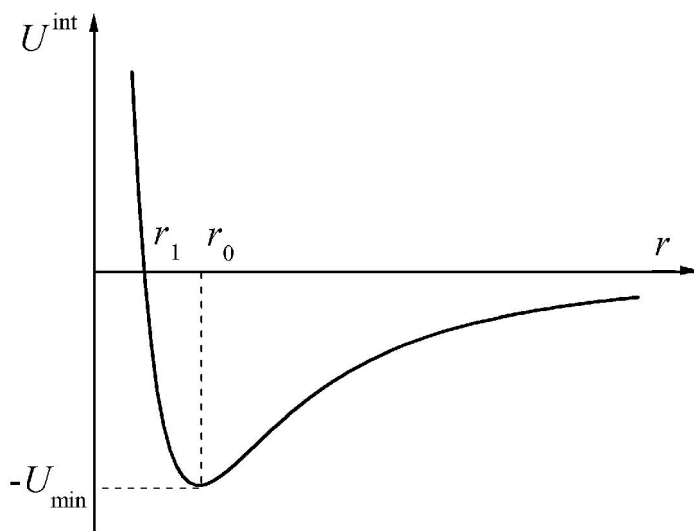


Рис. 4.1. Залежність потенціальної енергії взаємодії атомів від відстані між ними.

У такому наближенні енергія утворення, наприклад, вакансії U_V – це різниця енергій кристалу, що містить одну вакансію, і бездефектного кристалу з такою ж кількістю атомів (тобто вакансія утворюється шляхом перенесення атома на поверхню). Якщо знехтувати релаксацією та дисторсією, тобто вважати, що всі міжатомні відстані залишаються незмінними, то для кожної пари атомів $U^{\text{int}} = U_{\text{min}}$ і також не змінюватиметься. Тобто U_V

дорівнює різниці енергії розірваних N_k міжатомних зв'язків та енергії $N_k/2$ зв'язків, які відновилися при розташуванні видаленого атому на поверхні:

$$U_V = N_k U_{\text{min}} / 2. \quad (4.3)$$

Явний вигляд функції двочастинкової взаємодії $U^{\text{int}}(r)$ для того чи іншого матеріалу підбирають таким чином, щоб розраховані за її допо-

могою макроскопічні характеристики кристалу (напр., постійна ґратки, температура плавлення тощо) співпадали з експериментально визначеними. Для опису двочастинкової взаємодії найчастіше використовують потенціали Морзе, Ленард-Джонса, Борна-Майєра, Букінгема, сплайн-потенціали.

Потенціал Морзе. У цьому випадку залежність потенціальної енергії міжатомної взаємодії описується виразом

$$U^{\text{int}}(r) = A_M \{ \exp[-2b_M(r - a_M)] - 2 \exp[-b_M(r - a_M)] \}, \quad (4.4)$$

де A_M , a_M , b_M – певні параметри, що мають різне значення для кожного кристалу. Для прикладу знайдемо взаємозв'язок параметрів потенціалу Морзе з параметрами двочастинкової взаємодії. Для цього розглянемо похідні функції $U^{\text{int}}(r)$:

$$\begin{aligned} \frac{dU^{\text{int}}}{dr} &= A_M \{ -2b_M \exp[-2b_M(r - a_M)] + 2b_M \exp[-b_M(r - a_M)] \} = \\ &= 2b_M A_M \exp[-b_M(r - a_M)] \{ 1 - \exp[-b_M(r - a_M)] \}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\frac{d^2U^{\text{int}}}{dr^2} = 2b_M^2 A_M \exp[-b_M(r - a_M)] \{ 2 \exp[-b_M(r - a_M)] - 1 \}. \quad (4.6)$$

Таким чином, a_M визначає положення мінімуму кривої $U^{\text{int}}(r)$: при $r = a_M$ з (4.5) та (4.6) випливає, що $dU^{\text{int}}/dr = 0$, $d^2U^{\text{int}}/dr^2 = 2b_M^2 A_M > 0$. Тобто $a_M = r_0$.

З іншого боку, $U^{\text{int}}(r = a_M) = -A_M$, тобто цей параметр визначає глибину мінімуму потенційної енергії $A = U_{\text{min}}$. Безпосередньою підстановкою можна отримати, що $r_1 = a_M - (\ln 2)/b_M$. Тобто b_M визначає кривизну $U^{\text{int}}(r)$ в екстремальній точці, а також $b_M = (\ln 2)/(r_0 - r_1)$.

Для потенціалу Морзе при $r \rightarrow \infty$ $U^{\text{int}} \rightarrow 0$, як і очікується для двочастинкової взаємодії (див. Рис. 4.1). У той же час при наближенні до іншої граничної точки потенціал очікувань не виправдовує: $\lim_{r \rightarrow 0} U^{\text{int}}(r) = A_M \exp(b_M a_M) [\exp(b_M a_M) - 1] \neq \infty$. Проте у реальному кристалі атоми практично не зближуються на відстані менші $0.7 r_0$ і тому вираз (4.4) може застосовуватись до опису кристалу та його властивостей.

Потенціал Ленард-Джонса. Це один з найбільш відомих потенціалів, у цьому випадку

$$U^{\text{int}}(r) = \frac{a_{LJ}}{r^6} - \frac{b_{LJ}}{r^{12}}, \quad (4.7)$$

де a_{LJ} та b_{LJ} знову ж таки певні параметри. Цей потенціал часто також записують у трохи іншому вигляді, з явним використанням параметрів двочастинкової взаємодії:

$$U^{\text{int}}(r) = 4U_{\min} \left[\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right] = U_{\min} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (4.8)$$

Очевидно, що в цьому випадку $r_0 = \sqrt[6]{2} r_1$.

Одним з недоліків потенціалу Ленард-Джонса є його далекодія. Нескінченний радіус взаємодії викликає певні технічні труднощі при розрахунках. Для їх подолання може використовуватися так званий обрізаний потенціал Ленард-Джонса:

$$U^{\text{int}}(r) = \begin{cases} 4U_{\min} \left[\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right], & r < 2.5 r_1 \\ 0, & r \geq 2.5 r_1. \end{cases} \quad (4.9)$$

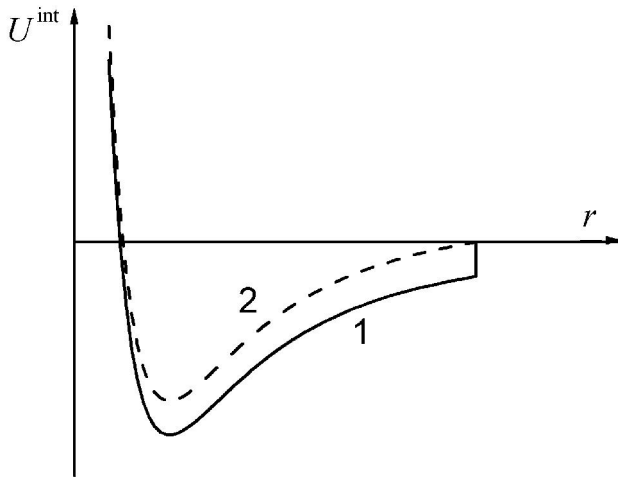


Рис. 4.2. Вигляд обрізаного (1) та обрізаного і зміщеного (2) потенціалів Ленард-Джонса.

Проте для такої двочастинкової взаємодії характерні наявність стрибка потенціалу та нескінченне значення сили для певного значення r . Для того, щоб виправити цю ситуацію використовується обрізаний та зміщений потенціал Ленард-Джонса, який відрізняється від попереднього тим, що в області $r < 2.5 r_1$ він збільшений на постійну величину $c_{LJ,1} = 0.0163 U_{\min}$. Це дозволяє позбутися стрибка потенціалу, але залишає розрив у залежності сили взаємодії. Вигляд

двох останніх потенціалів наведено на Рис. 4.2. Для покращення результатів розрахунків може використовуватися також модифікований потенціал Ленард-Джонса:

$$U^{\text{int}}(r) = \begin{cases} 4U_{\min} \left[\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right] + c_{LJ,1}, & r \leq 2.3r_1 \\ c_{LJ,2} \left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} + c_{LJ,3} \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 + c_{LJ,4} \left(\frac{r_1}{r} \right)^2 + c_{LJ,5}, & 2.3r_1 < r < 2.5r_1 \\ 0, & r \geq 2.5r_1 \end{cases} \quad (4.10)$$

де $c_{LJ,2} = 3136.6 U_{\min}$, $c_{LJ,3} = -68.069 U_{\min}$, $c_{LJ,4} = -0.0833 U_{\min}$, $c_{LJ,5} = 0.7469 U_{\min}$.

Ще одним варіантом є потенціал Мі-Ленард-Джонса:

$$U^{\text{int}}(r) = \frac{U_{\min}}{b_{MLJ} - a_{MLJ}} \left[a_{MLJ} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{b_{MLJ}} - b_{MLJ} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{a_{MLJ}} \right]. \quad (4.11)$$

Потенціал Борна-Майєра. Загалом ця назва стосується потенціалу, який якісно вірно описує обмінне відштовхування:

$$U^{\text{rep}}(r) = A_{BM} \exp(-r / a_{BM}), \quad (4.12)$$

де A_{BM} та a_{BM} – параметри взаємодії. Зрозуміло, що взаємодія атомів у кристалі має містити і притягання, яке в загальному випадку описується у вигляді ступеневої функції. Таким чином,

$$U^{\text{int}}(r) = A_{BM} \exp(-r / a_{BM}) - b_{BM} / r^{m_{BM}}, \quad (4.13)$$

де b_{BM} – постійна стала, а m_{BM} – показник степеня.

Також може використовуватись **потенціал Борна-Майєра-Бора**, який містить доданок, пов'язаний з кулонівською взаємодією:

$$U^{\text{int}}(r) = A_{BM} \exp\left(-\frac{r}{a_{BM}}\right) + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{a_{BM}}\right) - \frac{b_{BM}}{r^{m_{BM}}}, \quad (4.14)$$

де Z_1 та Z_2 – атомні номери взаємодіючих атомів.

Потенціал Букінгема. У цьому випадку потенціал визначається чотирма параметрами A_B , a_B , b_B та c_B і описується виразом

$$U^{\text{int}}(r) = A_B \exp(-a_B r) - \frac{b_B}{r^6} - \frac{c_B}{r^8}. \quad (4.15)$$

Ще одним чотирьох-параметричним парним потенціалом є потенціал Стіллінжера-Вебера:

$$U^{\text{int}}(r) = \begin{cases} A_{SW} \left(\frac{B_{SW}}{r^4} - 1 \right) \exp\left(\frac{b_{SW}}{r - a_{SW}} \right), & r < a_{SW} \\ 0, & r \geq a_{SW} \end{cases} \quad (4.16)$$

Сплайн-потенціали. Ідея, з якою ми вже зустрілися при розгляді неортодоксального варіанта потенціалу Ленард-Джонса, була розвинута у методі сплайн-потенціалів. Головною особливістю цього підходу є те, що залежність $U^{\text{int}}(r)$ не описується за допомогою однієї функції у всьому діапазоні можливих змін відстані між атомами. Навпаки, діапазон $(0; \infty)$ розбивається на декілька інтервалів, на кожному з яких потенціал взаємодії описується окремим виразом (сплайном), найчастіше показниковою функцією. Шляхом відповідного вибору коефіцієнтів забезпечується рівність самих функцій, а також їх перших та других похідних на межах інтервалів, тобто плавність потенціалу. Після виконання цих умов залишається деяка кількість параметрів, які підбираються таким чином, щоб наблизитись до експериментальних даних.

Наступним наближенням, яке може використовуватись до опису реальних кристалів, зокрема з ковалентним зв'язком, є введення поряд з парною взаємодією, ще й трьохчастинкової, яка визначається як відстанями між частинками, так і величинами валентних кутів. У цьому випадку внутрішню енергію кристалу можна записати у вигляді

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U^{\text{int}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{i,j,k} \varphi_{ijk}^{\text{int}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k), \quad (4.17)$$

де $\varphi_{ijk}^{\text{int}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ - потенціал трьохчастинкової взаємодії. Його кутову залежність можна описати шляхом включення множників типу $(\cos \theta - \cos \theta_0)^2$, де θ – фактичний валентний кут для трійки атомів, а θ_0 – його рівноважне значення (яке, напр., для тетраедричної конфігурації дорівнює 109.5°). Так, для моделювання напівпровідників з алмазоподібною ґраткою використовується трьохчастинковий потенціал Стіллінжера-Вебера:

$$\varphi_{ijk}^{\text{int}} = D_{SW} \left(\cos \theta + \frac{1}{3} \right)^2 \exp \left(\frac{c_{SW}}{r_{ij} - a_{SW}} + \frac{c_{SW}}{r_{ik} - a_{SW}} \right), \quad (4.18)$$

де D_{SW} , a_{SW} та c_{SW} – параметри; r_{ij} та r_{ik} – відстані від i -го атому до кожного з його сусідів, ці відстані мають бути меншими a_{SW} ; θ – кут між векторами \mathbf{r}_{ij} та \mathbf{r}_{ik} ; даний потенціал стабілізується при $\theta = 109.5^\circ$, для якого $\cos \theta = -1/3$.

Для опису трьохчастинкової взаємодії також часто використовують потенціал Аксельрода-Теллера

$$\varphi_{ijk}^{\text{int}} = \frac{A_{AT} (1 + \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3}, \quad (4.19)$$

де θ_i , θ_j , θ_k – внутрішні кути трикутника, утвореного взаємодіючими частинками та потенціал Кітінга:

$$U^{\text{int}}(r) = \frac{3}{8} A_K \left(\frac{r^2}{a_K^2} - 1 \right)^2, \quad (4.20)$$

$$\varphi_{ijk}^{\text{int}} = \frac{3}{8} \frac{B_K}{a_{K,ij} a_{K,ik}} \left[(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) + \frac{a_{K,ij} a_{K,ik}}{3} \right]^2.$$

Загалом оцінка енергії утворення дефекту за допомогою виразу (4.3) та подібним до нього є досить грубою та завищеною. Причин для цього декілька. По-перше, у такому наближенні не враховується енергія пружної деформації ґратки, пов'язаної з утворенням дефекту. Водночас саме ця енергія становить значну частку енергії дефекту (зокрема для міжвузольного атому). По-друге, у кристалах з не суто ковалентним зв'язком під час дефектоутворення атоми (іони) не тільки зміщуються, але й деформуються, поляризуючись під дією електричного поля ґратки. Поляризація може знижувати енергію утворення (напр., вакансії) на декілька електрон-вольт. Нарешті, частина енергії дефекту пов'язана з перерозподілом заряду навколо нього; значний внесок у цей процес роблять валентні електрони, а їх стан в околі дефекту істотно відрізняється від стану в ідеальному кристалі. Так, у напівпровідниках виникають ненасичені зв'язки, в іонних кристалах відбувається захоплення електронів на дефектах (чи їх відрив), що викликає утворення заряджених центрів. Тобто у наближення парної взаємодії не враховується значна

кількість процесів, які відбуваються у реальному кристалі. Як наслідок, парні потенціали використовуються зазвичай лише для розрахунку рівноважних атомних конфігурацій дефектів; точне ж визначення енергії дефектів вимагає складніших розрахунків.

4.2 Вплив дефектів на носії заряду в кристалах

Перед розглядом методів опису параметрів дефектів, пов'язаних з їх впливом на електричні властивості кристалів, зупинимось на причинах такого впливу. Розв'язком рівняння Шредінгера для ізольованого атому є набір дискретних значень енергії (Рис. 4.3,а), які відповідають дозволеним електронним рівням. Деякі з цих рівнів можуть бути виродженими, вигляд енергетичного спектра майже не залежить від температури та тиску. При утворенні кристалу (наближенні атомів один до одного) відбувається перекриття електронних оболонок та сусідні атоми починають істотно взаємодіяти. Стаціонарне рівняння Шредінгера для кристалу може бути записано у вигляді

$$\hat{H}_{eY} \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\}) = E_{eY} \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\}), \quad (4.21)$$

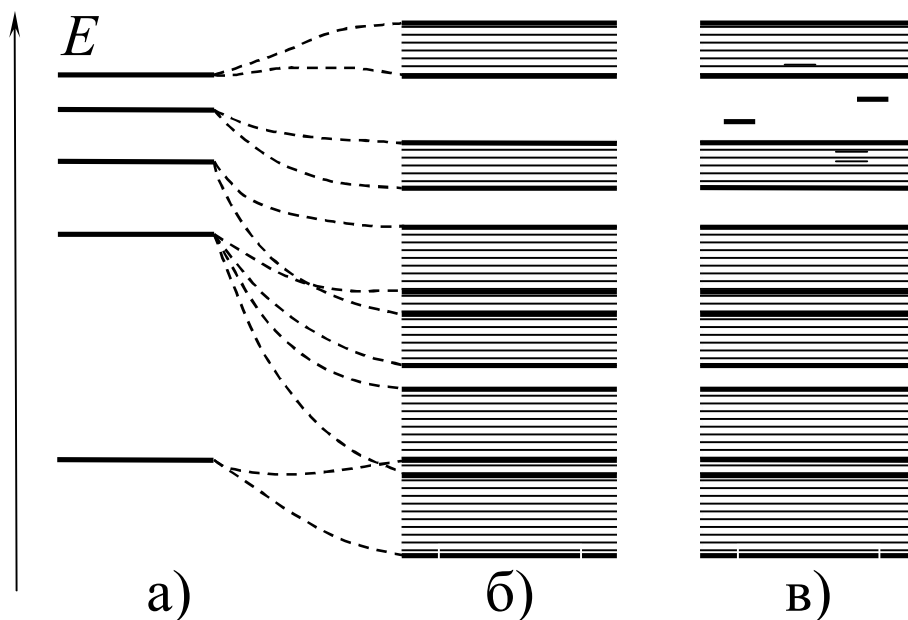


Рис. 4.3. Вигляд енергетичного спектра ізольованого атому (а), ідеального кристалу (б) та кристалу з дефектами (в).

де хвильова функція кристалу $\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\})$ залежить від положення електронів \mathbf{r}_i та ядер \mathbf{r}_α (індекси i та α пробігають по всім електронам та

ядрам кристалу відповідно, фігурні дужки означають набір всіх можливих значень), E_{eY} – повна енергія кристалу, а оператор Гамільтона приблизно має вигляд

$$\hat{H}_{eY} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right) + \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \rho_{ij}} + \Theta(\{\mathbf{r}_\alpha\}) + U_{eY}(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\}), \quad (4.22)$$

де перші два доданки описують кінетичну енергію електронів та ядер (M_α – маса α -го ядра); третій – кулонівська енергія попарної взаємодії електронів; четвертий – потенціальна енергія взаємодії ядер між собою, п'ятий – визначає потенціальну енергію взаємодії електронів та ядер.

Точний розв'язок рівняння (4.22) неможливий, зокрема через надто велику кількість змінних. У зв'язку з цим використовують певні наближення, найважливішими з яких є *адіабатичне* та наближення *самоузгодженого поля*.

Згідно з адіабатичним наближенням (або наближенням Борна-Опенгеймера) кристал розглядається як система з двох типів частинок: важких (ядер) та легких (електронів). Велика різниця мас зумовлює істотну відмінність швидкостей частинок. Як наслідок, вважається, що електрони майже безінерційно відслідковують положення ядер, і тому можна розглядати рух електронів у полі майже нерухомих ядер, тобто провести розділення рухів, вважаючи що для електронної підсистеми $\{\mathbf{r}_\alpha\}$ це не змінні, а параметри. Після застосування цього наближення вираз (4.21) перетворюється на

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_0} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \rho_{ij}} + U_{eY} \right] \Psi(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\}) = E_e \Psi(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_\alpha\}), \quad (4.23)$$

де Ψ та E_e – хвильова функція та енергія електронної підсистеми.

У наближенні самоузгодженого поля енергія попарної взаємодії замінюється взаємодією кожного електрона з усередненим полем решти електронів. Потенціальна енергія i -го електрону залежатиме не лише від руху решти електронів, але й від руху даного, оскільки його рух впливає на стан інших. У результаті з'являється можливість розділити багаточастинкову задачу на велику кількість одночастинкових; для кожного з електронів розглядається окреме (але однакове для всіх) рівняння Шредінгера

$$\hat{H} \psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad (4.24)$$

причому, $E_c = \sum E_i$. Потенціальна енергія електрону в ідеальному кристалі буде періодичною функцією.

Після застосування цих наближень можна отримати результати, основні властивості яких полягають у наступному (див. Рис. 4.3,б):

а) рівень ізолюваного атома при утворенні кристалічної ґратки за рахунок міжатомної взаємодії зміщується на певну величину;

б) кожний атомний рівень розщеплюється, створюючи енергетичну зону, всередині якої енергія електрону періодично залежить від хвильового вектора; ширина енергетичної зони залежить від величини обмінного інтегралу; всередині зони енергетичні рівні розташовані квазінеперервно, їх кількість визначається кількістю атомів у кристалі;

в) енергетичні зони у загальному випадку розділені інтервалами енергій, що називаються забороненими зонами;

г) виродження рівня ізолюваного атому в кристалічній ґратці може бути частково або повністю знято; при цьому атомний рівень розщеплюється на декілька зон.

д) залежно від зовнішніх умов, які впливають на величину відстані між атомами, будуть змінюватися область перекриття хвильових функцій і, відповідно, ширини дозволених та заборонених зон.

Після появи дефектів кристалічної ґратки рівняння Шредінгера для різних електронів перестануть бути еквівалентними, потенціальна енергія деяких з них втратить періодичність. Загалом вплив ізолюваного дефекту в кристалі, який у всьому іншому залишається ідеальним, на власні значення рівняння Шредінгера для електрону зводяться до наступного (Рис. 4.3,в).

1. Дефект може спричинити появу нових енергетичних рівнів в одній із заборонених зон ідеального кристалу. Це так звані зв'язані або локалізовані стани, хвильова функція яких експоненційно спадає при віддаленні від дефекту. Саме завдяки цим енергетичним рівням можна сказати, наприклад, про заряд вакансії – заряд «порожнього місця»: внаслідок порушення періодичності кристалу в місці розташування вакансії з'являються енергетичні рівні, які відсутні в ідеальній структурі. Тобто в околі точкового дефекту енергія електрону може набувати значення, неможливі у будь-якій точці ідеального кристалу. Заряд вакансії буде пов'язаний із заселеністю подібних рівнів. Саме пов'язані з дефектами

рівні викликають переважну більшість змін в електричних та оптичних властивостях кристалів, описаних у параграфі 1.3.

2. На дефекті можуть розсіюватися носії заряду з енергіями, які відповідають дозволеним зонам кристалу – явище, що відсутнє у кристалі зі строго періодичним розташуванням атомів. Результат такої електронно-дефектної взаємодії можна описати як зміну густини станів у дозволених зонах, обумовлену наявністю дефекту.

Причинами цих явищ є відмінність міжатомних відстаней поблизу дефектів та у бездефектних областях, різниця будови домішкових атомів та атомів основної ґратки (зміна електрон-ядерної та електрон-електронної взаємодії), порушення періодичності потенціалу.

Для вивчення цієї проблеми не існує загальної теорії, використовуються різноманітні наближені методи, застосовні у різних граничних випадках. Деякі з подібних методів розглянуті нижче.

4.3 Теорія ефективної маси

Енергетичні рівні у забороненій зоні напівпровідників, пов'язані з дефектами, нерідко поділяють на мілкі та глибокі. Для перших з них відстань до меж дозволених зон набагато менша ніж повна ширина забороненої зони E_G : $E_C - E_t \ll E_G$ або $E_t - E_V \ll E_G$ (де E_C та E_V – енергії, що відповідають дну зони провідності та вершині валентної зони, відповідно, E_t – дозволене значення енергії електрону в околі дефекту). Іншим критерієм того, що енергетичний рівень є мілким, може бути умова $E_C - E_t \leq k_B T$ ($E_t - E_V \leq k_B T$) при кімнатних температурах. Для напівпровідникових та діелектричних кристалів обидва ці критерії є майже еквівалентними. Навпаки, для глибоких рівнів відстань від меж дозволених зон співрозмірна з шириною забороненої зони (набагато більша за kT при кімнатних температурах).

Теорія ефективної маси призначена для опису мілких рівнів у напівпровідниках. Розглянемо донорну домішку у напівпровідниках четвертої групи (Si, Ge). Ці напівпровідники характеризуються сильними ковалентними зв'язками. Кожний атом має чотири валентних електрони та створює чотири еквівалентні зв'язки з найближчими сусідами. Ковалентний зв'язок утворюється двома електронами, що належать різним атомам і мають протилежні спіни. Суттєвою особливістю такого зв'язку є значний виграш енергії при його утворенні (7.9 еВ в алмазі, 5.9 еВ у кремнії, 6.0 еВ у германії). Тобто для руйнування зв'язку необхідне досить сильне збурення.

Припустимо, що у одному з вузлів перебуває елемент V групи, тобто присутній точковий дефект заміщення. Наприклад, атом кремнію замінено атомом фосфору - Рис. 4.4. Якщо не розглядати електрони внутрішніх оболонок, то така домішка порівняно з атомом IV групи має надлишковий ефективний додатний заряд ядра e та зайвий валентний електрон. Оскільки ковалентний зв'язок є високостабільним, то домішка буде утворювати чотири зв'язки з сусідніми вузловими атомами. Це означає, що чотири її валентні електрони будуть брати участь у створенні цих зв'язків, тобто мати енергію, що відповідає валентній зоні.

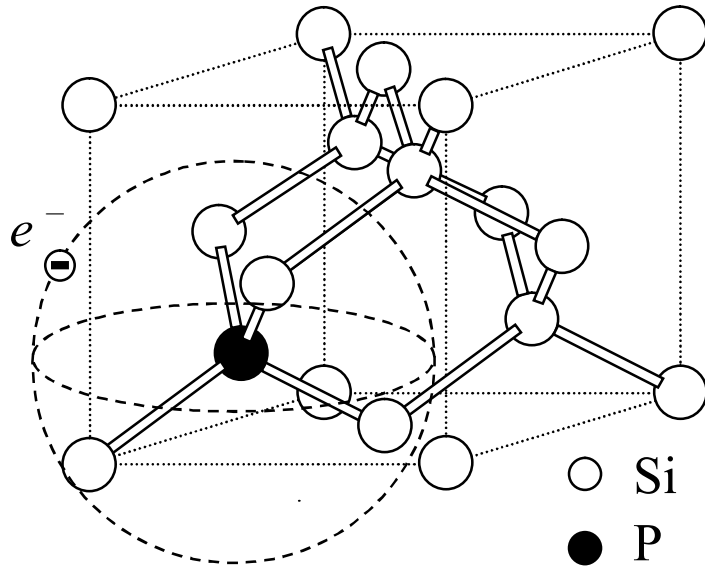


Рис. 4.4. Структура кремнію з донорною домішкою фосфору. Подвійними лініями позначено ковалентні зв'язки.

Щодо п'ятого електрону, то він ковалентний зв'язок не утворюватиме та буде взаємодіяти з більшою кількістю атомів ґратки. У результаті він виявляється порівняно слабкозв'язаним з іоном фосфору силами кулонівської взаємодії. Стан цього електрону відповідає забороненій зоні. Щоб детальніше дослідити цей випадок, необхідно

розв'язати рівняння Шредінгера, причому головна зміна, яку зазнає «зайвий» п'ятий електрон порівняно з іншими, зумовлена наявністю у нього потенціальної енергії у полі додаткового заряду $+e$ домішки. Розкладаючи по власним функціям ідеального кристалу та вважаючи, що відмінності малі, таку задачу можна звести до задачі про атом водню – класичної задачі квантової механіки. Але при цьому необхідно врахувати, що система, яка розглядається, перебуває не у вакуумі, а у твердому тілі, а отже, необхідно внести деякі поправки. А саме.

I. Додатковий додатний заряд домішки спричинює поляризацію навколишнього середовища, що викликає певне діелектричне екранування; як наслідок, додатковий потенціал, в якому перебуває електрон має ви-

гляд не $(-e^2/4\pi\epsilon_0\rho)$, а $(-e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0\rho)$, де ϵ – статична діелектрична проникність кристалу, ρ – відстань електрону до дефекту.

II. У задачі про атом водню початок відліку енергії відповідає нескінченно віддаленому від ядра електрону; енергія основного стану – взята з протилежним знаком енергія іонізації. У нашому випадку мінімальна енергія, при якій електрон стає вільним (квазівільним) відповідає дну зони провідності E_C ; цей рівень і має бути початком відліку енергії.

III. У твердому тілі електрон перебуває не лише у кулонівському полі домішки, а й у періодичному полі кристалічної ґратки. Цю обставину можна врахувати, якщо замість маси спокою електрону m_0 розглядати ефективну масу m^* .

Із врахуванням цих уточнень рівняння Шредінгера для «зайвого» електрону може бути записане у вигляді:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0\rho} \right) \psi = (E - E_C) \psi. \quad (4.25)$$

Власні значення рівняння Шредінгера для атому водню, модифіковані з врахуванням вищезгаданих уточнень, матимуть вигляд

$$E_{t,n} = E_C - \frac{m^* e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon^2 \epsilon_0 n^2} = E_C - \frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} \frac{m^*}{m_0 \epsilon^2 n^2} = E_C - E_{ion}^H \frac{m^*}{m_0 \epsilon^2 n^2}, \quad (4.26)$$

де $n = 1, 2, \dots$, а E_{ion}^H – енергія іонізації атому водню, $E_{ion}^H = 13.6$ еВ. Якщо ефективний заряд домішкового іону не $+e$, а $+Ze$, то, відповідно,

$$E_{t,n} = E_C - E_{ion}^H \frac{m^* Z^2}{m_0 \epsilon^2 n^2}, \quad (4.27)$$

тобто при збільшенні заряду іону донорної домішки відповідний рівень розташовується нижче.

Використовуючи розв'язки задачі про атом водню може бути оцінена найбільш ймовірна відстань від домішки електрону, який не бере участь у створенні валентних зв'язків:

$$a_{t,n} = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m^* Z e^2} n^2 = a_B \frac{m_0}{Z m^*} \epsilon n^2, \quad (4.28)$$

де $a_B = (4\pi\epsilon_0\hbar^2)/(m_0 e^2)$ – радіус Бора, $a_B = 0.53$ Å.

Для акцепторної домішки незавершений зв'язок (дірка) поводить себе як частинка з додатним зарядом і відповідну задачу також можна звести до модифікованої задачі про атом водню. Можливі значення енергії електрону в даному випадку описуватимуться виразом

$$E_{t,n} = E_V + E_{ion}^H \frac{m_p^* Z^2}{m_0 \epsilon^2 n^2}, \quad (4.29)$$

де m_p^* – ефективна маса дірки.

Наближення теорії ефективної маси справедливе, якщо найбільш ймовірна відстань електрону від дефекту набагато більша ніж міжатомна відстань. Відповідно, найбільші помилки з'являються при описі основного стану, оскільки хвильові функції у цьому випадку максимально локалізовані.

Зауважимо, що, з одного боку, багато передбачень теорії ефективної маси справджуються з високою точністю. З іншого ж боку, для багатьох напівпровідників опис дефектів за допомогою такої воднеподібної моделі виявляється занадто спрощеним. У зв'язку з цим для уточнення теорії застосовують різні поправки, основними з яких є наступні.

1) Поправки, які компенсують наближення загального рівняння теорії ефективної маси (4.25). Наприклад, у реальних кристалах може спостерігатися анізотропія ефективної маси. Тобто загалом m^* - це не скаляр, а тензор, компоненти якого пов'язані з похідними енергії електрона по компонентам хвильового вектора в екстремумі: $(m_{\alpha\beta}^*)^{-1} = \hbar^{-2} (\partial^2 E / \partial k_\alpha \partial k_\beta)$. Цей тензор симетричний, проте у скаляр (коли всі діагональні елементи рівні) він перетворюється далеко не для всіх кристалів. Анізотропія може бути як властивістю самого кристалу (коли його симетрія відрізняється від кубічної), а може виникати й через те, що зонні екстремуми енергії розташовані не в центральній зоні Брілюєна кубічного кристалу (як це спостерігається, напр., для Si чи Ge). Для більшості напівпровідників тензор ефективної маси характеризується двома компонентами – так званими поперечною m_\perp та повздовжньою m_\parallel ефективними масами. Крім того, анізотропною також є діелектрична проникність і тому нерідко треба враховувати відмінність ϵ_\perp та ϵ_\parallel . У зв'язку з цим вводять коефіцієнт анізотропії

$$\alpha_{\text{aniz}} = 1 - \frac{\epsilon_\perp}{\epsilon_\parallel} \frac{m_\perp}{m_\parallel}. \quad (4.30)$$

Тоді, якщо позначити $E_{\text{eff}} = E_{\text{ion}}^{\text{H}} \frac{m_{\perp} Z^2}{m_0 \varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel}}$, то вважаючи, що α_{aniz} мала

величина і використовуючи (4.27) можна записати наближений вираз для енергії електрону в основному стані ($n = 1$)

$$E_{t,1s} = E_C - E_{\text{eff}} \left(1 + \frac{\alpha_{\text{aniz}}}{3} + \frac{\alpha_{\text{aniz}}^2}{20} \right) \quad (4.31)$$

та в першому збудженому ($n = 2$)

$$\begin{aligned} E_{t,2s} &= E_C - \frac{E_{\text{eff}}}{4} \left(1 + \frac{\alpha_{\text{aniz}}}{3} + \frac{\alpha_{\text{aniz}}^2}{20} \right), \\ E_{t,2p\parallel} &= E_C - \frac{E_{\text{eff}}}{4} \left(1 + \frac{3\alpha_{\text{aniz}}}{5} + \frac{9\alpha_{\text{aniz}}^2}{28} \right), \\ E_{t,2p\perp} &= E_C - \frac{E_{\text{eff}}}{4} \left(1 + \frac{\alpha_{\text{aniz}}}{5} + \frac{9\alpha_{\text{aniz}}^2}{140} \right). \end{aligned} \quad (4.32)$$

де $E_{t,1s}$, $E_{t,2s}$, $E_{t,2p\parallel}$ та $E_{t,2p\perp}$ – енергії станів електрону, аналогічних 1s, 2s та 2p станам у атомі водню.

Водночас необхідно зауважити, що розклад (4.31)-(4.32) цілком прийнятний при розгляді донорів у CdS ($\alpha_{\text{aniz}} = 0.054$), проте для заміщуючих дефектів у Si ($\alpha_{\text{aniz}} = 0.79$) чи Ge ($\alpha_{\text{aniz}} = 0.949$) такий підхід не зовсім виправданий.

2) Поправки, необхідність яких обумовлюється властивостями основної ґратки, що не враховані у даній теорії. Наприклад, відомо, що у випадку багатодолинної структури зонної схеми кристалу основний стан, пов'язаний з дефектом, має розщеплюватись за рахунок міждолинної взаємодії. Цей ефект не описується теорією ефективної маси. Крім того, у реальних кристалах екранування кулонівського потенціалу поблизу дефекту не таке ефективне, як це передбачено у (4.25). Явище враховують, вважаючи що ε не константа, а залежить від відстані до дефекту (або від хвильового вектора електрону).

3) Поправки, які залежать від електронної структури дефекту. Наприклад, потенціал, пов'язаний з донором чи акцептором може бути не зовсім кулонівським, у результаті необхідно змінити вигляд потенціальної енергії електрону. Подібні поправки називаються поправками центральної комірки, вони дуже короткодійчі.

4) Поправки, які визначаються електрон-гратковою взаємодією. Їх поява може бути викликана дисторсією чи релаксацією, зв'язаними з легуючою домішкою. Спотворення гратки впливають на енергії переходів між електронними рівнями і на значення E_C та E_V поблизу дефекту.

Підкреслимо, що теорія ефективної маси зі всім розмаїттям поправок застосовується лише для електронів, слабо зв'язаних з дефектом, енергетичні стани яких відповідають мілким рівням. Для опису глибоких рівнів застосовуються інші методи, деякі з яких розглянуті нижче.

4.4 Методи атомних орбіталей та кристалічного поля

При описі дефектів також використовується наближення сильного зв'язку. Воно дозволяє отримувати електронні стани, енергетичні рівні яких розташовані глибоко в забороненій зоні, хвильові функції експоненційно зменшуються при віддаленні від дефекту і їх локалізація істотно вища, ніж у випадку мілких рівнів. Поширеним спрощенням в межах цього підходу є розгляд одноелектронних станів. Тобто припускається, що у системі, яка містить багато атомів та електронів (кристал з дефектами), стан кожного електрону описується власною хвильовою функцією, яка залежить лише від його координат. Стани з мінімальною енергією заповнюються електронами, з більшою - розглядаються як збуджені. Електрони розглядаються незалежно, багатоелектронні ефекти включаються у ефективну потенціальну енергію, точний вигляд оператора якої визначається дефектом. Фактично, використовується метод самоузгодженого поля як і для ідеального кристалу, розв'язки для якого зазвичай вважаються відомими. При таких наближеннях для кожного з електронів можна записати індивідуальне рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k, \quad (4.33)$$

де E_k та ψ_k – енергія та хвильова функція k -го рівня.

Основна операція у **методі атомних орбіталей** полягає у розкладі ψ_k по базису, що утворений власними функціями атомів, які оточують дефект. При цьому використовують функції, характерні для атомів у вільному стані, до утворення кристалу. Зазвичай розглядається лінійна комбінація атомних орбіталей:

$$\psi_k = \sum_{i, \alpha} C_{i\alpha}^k \phi_{i\alpha}, \quad (4.34)$$

де $\phi_{i\alpha}$ – i -та хвильова функція α -го атому, коефіцієнти $C_{i\alpha}^k$ – сталі величини. Залежно від кількості координативних сфер, по хвильовим функціям атомів яких проводиться розклад (кількості можливих значень α), розрізняють односферне наближення (використовується найчастіше) та багатосферне. Власні значення рівняння (4.33) визначаються як корені так званого секулярного рівняння

$$\det | H_{i\alpha, j\beta} - E_k S_{i\alpha, j\beta} | = 0, \quad (4.35)$$

де

$$H_{i\alpha, j\beta} = \int \phi_{i\alpha}^* \hat{H} \phi_{j\beta} d\tau, \quad S_{i\alpha, j\beta} = \int \phi_{i\alpha}^* \phi_{j\beta} d\tau. \quad (4.36)$$

Інтегрування у виразах (4.36) відбувається по всім змінним, від яких залежать хвильові функції. Для визначення коефіцієнтів розкладу використовується система рівнянь

$$\sum_{j, \beta} (H_{i\alpha, j\beta} - E_k S_{i\alpha, j\beta}) C_{j\beta}^k = 0, \quad i, \alpha = 1, \dots \quad (4.37)$$

У наближення сильного зв'язку метод спрощується внаслідок нехтування інтегралами міжатомного перекриття, тобто при цьому вважається, що

$$S_{i\alpha, j\beta} = 0 \text{ при } \alpha \neq \beta. \quad (4.38)$$

У загальному випадку атомні хвильові функції, що належать різним атомам не ортогональні і тому рівність (4.38) не очевидна. Кожний дефект характеризується своїми власними матричними елементами гамільтоніана, які відрізняються від значень, властивих ідеальному кристалу, лише в околі порушення періодичності. Спрощений варіант цього методу (проста теорія Хюккеля), у якому розглядалась лише взаємодія з найближчими сусідами вперше з'явився у квантовій хімії для опису вуглеводнів, де за його допомогою було досягнуто значних успіхів.

У **методі кристалічного поля** розглядається домішка в оточенні атомів кристалічної ґратки. Вважається, що саме дефектний атом є домінуючим у визначенні властивостей системи. Структура атомів навколо дефекту не враховується, але враховується їх вплив на нього. Вважається, що енергія та хвильові функції домішкового атому в ізольованому стані відомі і розраховуються поправки, викликані оточенням, або, іншими словами, кристалічним полем. Найчастіше потенціал кристалі-

чного поля розглядається у вигляді суми енергій взаємодії дефекту з окремими атомами оточення. Фактично, якщо у методі атомних орбіталей розв'язання задачі базується на використанні відомих розв'язків для атомів кристалічної матриці, то у методі кристалічного поля – відомих розв'язків для ізольованої домішки.

4.5 Метод псевдопотенціалу

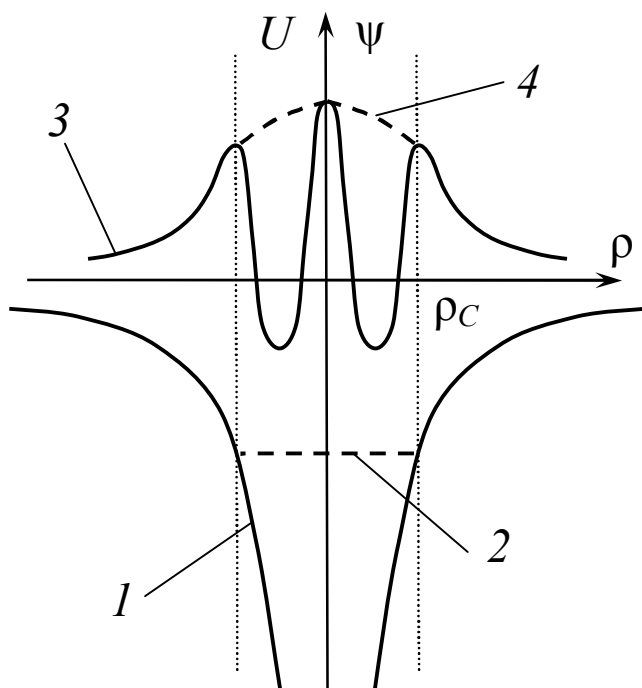


Рис. 4.5. Відмінності істинного (1) і псевдо- (2) потенціалів та істинної (3) і псевдо- (4) хвильових функцій.

Метод псевдопотенціалу розробив Енріко Фермі, який у 1934 році використав його для вивчення енергетичних рівнів у лужних атомах. Метод базується на твердженні, що при розрахунках не обов'язково використовувати точну залежність потенціальної енергії електронів. Це пов'язано з тим, що у більшості випадків електронні стани з енергією набагато меншою ніж енергія валентної зони не викликають практичного інтересу. Зокрема, поведінка електронів внутрі-

шніх оболонок дуже слабо залежить від зовнішнього оточення, а більшість фізичних властивостей визначаються валентними електронами. Так, для напівпровідників зазвичай увага зосереджена на забороненій зоні і можливих станах, обумовлених дефектами, розташованих саме в ній. Як наслідок, можна розділити електрони на дві частини: внутрішні, які локалізовані поблизу ядра і стан яких не розглядається, та зовнішні. При цьому доцільно використовувати так звані псевдопотенціали, які не є абсолютно правильними, але дозволяють правильно описати поведінку електронів з енергією, яка лежить у діапазоні, що викликає інтерес.

Основою теорії псевдопотенціалу є теорема про компенсацію: якщо радіус внутрішньої області ρ_C вибрати близьким до радіусу атомної серцевини, то величина псевдопотенціалу в цій області буде дуже малою. Таким чином, псевдопотенціал – це слабкий, порівняно з істинним, ефективний потенціал (див. Рис. 4.5), що забезпечує правильність енергетичного спектра в потрібному діапазоні енергій. Найчастіше цей діапазон відповідає області валентних станів. У багатьох випадках псевдопотенціал буде достатньо малим для того, щоб можна було використовувати теорію збурень.

Явний вигляд псевдопотенціалу можна отримати або в результаті аналітичних перетворень виходячи з перших принципів (т. зв. аналітичні псевдопотенціали), або використовуючи достатньо прості функції та підбираючи їх параметри для узгодження з експериментальними даними (модельні псевдопотенціали).

У першому випадку дію оператора псевдопотенціалу $\hat{U}_{ps}(\rho)$ хвильову функцію ψ нерідко записують у вигляді

$$\begin{aligned}\hat{U}_{ps}(\rho)\psi(\rho) &= U_{tr}(\rho)\psi(\rho) + \sum_{i,\alpha}(E - E_{i,\alpha}) \left\{ \int \phi_{i,\alpha}^*(\rho')\psi(\rho') d\rho' \right\} \phi_{i,\alpha}(\rho), \\ \hat{U}_{ps}(\rho) &= U_{tr}(\rho) + \sum_{i,\alpha}(E - E_{i,\alpha}) |\phi_{i,\alpha}\rangle \langle \phi_{i,\alpha}|,\end{aligned}\tag{4.39}$$

де U_{tr} – істинний потенціал, $E_{i,\alpha}$ та $\phi_{i,\alpha}$ – енергія та хвильова функція i -го стану, що відповідає внутрішній оболонці α -го вузла ґратки, E – енергія зовнішнього стану (шукана величина), кількість доданків у сумі залежить від порядку наближення. У другому рядку використано позначення Дірака. Псевдопотенціал (4.39) нелокальний, тобто його дія на ψ не зводиться до множення на певну функцію радіус-вектора. Також запропоновано спрощений аналітичний потенціал, який враховує лише електростатичну взаємодію електронів з ядром та між собою і не враховує обмінно-кореляційну взаємодію:

$$U_{ps}(\rho) = -\frac{2Z \exp(-a_{an}\rho/b_{an})}{\rho(1 + A_{an}\rho/b_{an})},\tag{4.40}$$

де константи $a_{an} = 0.1837$, $A_{an} = 1.05$, $b_{an} = 0.8853 Z^{-1/3}$.

Модельні псевдопотенціали зручно шукати у наступному вигляді

$$\hat{U}_{ps}(\rho) = \sum_l f_l(\rho) P_l, \quad (4.41)$$

де $f_l(\rho)$ – сферично-симетричний потенціал, l – азимутальне квантове число (зовнішні електрони можуть бути у різних станах), яке визначає порядок потенціалу, $P_l = \sum_m Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta, \varphi)$ – нелокальний проекційний оператор, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – сферична функція (власна функція оператора квадрата моменту імпульсу). Прикладами модельних псевдопотенціалів є потенціал Ашкрофта

$$U_{ps}(\rho) = \begin{cases} 0, & \rho \leq \rho_C \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\rho}, & \rho > \rho_C, \end{cases} \quad (4.42)$$

де параметром є величина ρ_C , потенціал Хайне-Абаренкова

$$U_{ps}(\rho) = \begin{cases} \sum_l A_l(E) P_l, & \rho \leq \rho_C \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\rho}, & \rho > \rho_C, \end{cases} \quad (4.43)$$

де параметрами є ρ_C і коефіцієнти полінома l -го ступеня $A_l(E)$ та двох параметричний потенціал Краско-Гурського:

$$U_{ps}(\rho) = -Ze^2 / \rho + (A_{KG} + Ze^2 / \rho) \exp(-\rho / \rho_C). \quad (4.44)$$

Крім заміни потенціалу на псевдопотенціал також відбувається заміна хвильової функції ψ на псевдохвильову ψ_{ps} – див. Рис. 4.5. Для ψ_{ps} характерна відсутність осциляцій в області серцевини, вона більш плавна ніж ψ . Загалом має виконуватись умова

$$\psi = \left(1 - \hat{P}\right) \psi_{ps} = \left(1 - \sum_{i,\alpha} |\phi_{i,\alpha}\rangle \langle \phi_{i,\alpha}| \right) \psi_{ps}, \quad (4.45)$$

де результатом дії проекційного оператора \hat{P} за межами серцевини атомів має бути нульове значення. Нерідко псевдохвильова функція може бути представлена у вигляді лінійної комбінації невеликої кількості плоских хвиль. Зазвичай при $\rho < \rho_C$ псевдохвильова функція шукається у наступній зручній аналітичній формі:

$$\psi_{ps,l}(\rho) = \rho^{l+1} g(\rho), \quad (4.46)$$

де гладка несингулярна функція $g(\rho)$ може мати, наприклад, вигляд $g(\rho) = a_1 \rho^4 + a_2 \rho^3 + a_3 \rho^2 + a_4 \rho$ чи $g(\rho) = \exp(a_1 \rho^4 + a_2 \rho^3 + a_3 \rho^2 + a_4)$.

Таким чином, рівняння Шредінгера

$$\hat{H} \psi = (\hat{K} + \hat{U}_{tr}) \psi = E \psi$$

(де \hat{K} та \hat{U}_{tr} – оператори кінетичної та істинної потенціальної) замінюється на інше диференціальне рівняння другого порядку, на псевдохвильове рівняння

$$(\hat{K} + \hat{U}_{ps}) \psi_{ps} = E \psi_{ps} \quad (4.47)$$

відносно псевдохвильової функції. Власні значення для рівняння Шредінгера та псевдохвильового однакові, що дає можливість отримати шуканий енергетичний спектр дефекту.

4.6 Метод функції Гріна

Метод функції Гріна дозволяє розрахувати положення пов'язаних з дефектами рівнів у забороненій зоні та оцінити зміну густини енергетичних станів у дозволених зонах. Особливо непогані результати отримуються у випадку, якщо наявність дефекту можна звести до збурення потенціалу взаємодії.

Використовуючи рівняння (4.33) можна побудувати комплексний оператор Гріна (або т. зв. резольвенту) $\hat{\Gamma}$ наступним чином:

$$\hat{\Gamma} = \lim_{\eta \rightarrow +0} (E - \hat{H} + i\eta)^{-1}. \quad (4.48)$$

Слід цього оператора у базисі розв'язків рівняння Шредінгера $\{\psi_k\}$

$$\text{Sp}(\hat{\Gamma}) = \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum_k \int \psi_k^* (E - \hat{H} + i\eta)^{-1} \psi_k d\tau = \sum_k \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{E - E_k + i\eta}. \quad (4.49)$$

Відомо, що слід є інваріантним відносно заміни базису. Уявна частина цієї величини

$$\text{Im}\{\text{Sp}(\hat{\Gamma})\} = -\sum_k \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{\eta}{(E - E_k)^2 + \eta^2}. \quad (4.50)$$

Кожний доданок у правій частині дорівнює нулеві при $E \neq E_k$ і прямує до нескінченності при $E = E_k$, тобто за своєю поведінкою схожий на дельта-функцію Дірака $\delta(E - E_k)$. Показано, що інтеграл по E від кожного з доданків у π разів більший за інтеграл відповідної δ -функції, тобто

$$\delta(E - E_k) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{\eta}{(E - E_k)^2 + \eta^2}. \quad (4.51)$$

З іншого боку, якщо $\{E_k\}$ - це набір власних значень рівняння Шредингера, то густина енергетичних станів $n_E(E)$ (кількість станів на одиницю енергії в інтервалі $[E, E+dE]$) системи може записана

$$n_E(E) = \sum_k \delta(E - E_k). \quad (4.52)$$

Тобто густина станів може бути виражена через слід оператора Гріна:

$$n_E(E) = -\pi^{-1} \text{Im}\{\text{Sp}(\hat{\Gamma})\}. \quad (4.53)$$

Оскільки

$$\begin{aligned} \sum_k \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{E - E_k + i\eta} &= \sum_k \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{d[\ln(E - E_k + i\eta)]}{dE} = \frac{d}{dE} \lim_{\eta \rightarrow +0} \sum_k \ln(E - E_k + i\eta) = \\ &= \frac{d}{dE} \lim_{\eta \rightarrow +0} \ln \prod_k (E - E_k + i\eta), \end{aligned}$$

то

$$\begin{aligned} n_E(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{d}{dE} \lim_{\eta \rightarrow +0} \ln \prod_k (E - E_k + i\eta) \right\} = \\ &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{d}{dE} \ln \prod_k \lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{(E - E_k + i\eta)} \right\}. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Враховуючи, що $\{\psi_k\}$ ортогональні, можемо сказати, що добуток у (4.54) – це детермінант оператора Гріна. Тобто зв'язок між густиною станів та резольвентою наступний:

$$n_E(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{d}{dE} \left[\ln \det(\hat{\Gamma}) \right] \right\}. \quad (4.55)$$

Нехай \hat{H}_0 – гамільтоніан ідеального кристалу, а наявність дефекту можна описати за допомогою локалізованого навколо нього оператора збурення \hat{W}_d . Тоді для кристалу з порушеннями періодичності $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}_d$ і рівняння Шредінгера, яке необхідно розв'язати, виглядає

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi &= (\hat{H}_0 + \hat{W}_d) \psi = E \psi, \\ (E - \hat{H}_0) \psi &= \hat{W}_d \psi. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Це неоднорідне диференціальне рівняння другого порядку, його загальний розв'язок є сумою загального розв'язку однорідного рівняння $(E - \hat{H}_0) \psi_0 = 0$ та часткового розв'язку неоднорідного рівняння $\psi = (E - \hat{H}_0)^{-1} \hat{W}_d \psi$. Зауважимо, що неоднорідний розв'язок виражається через оператор Гріна ідеального кристалу. Таким чином, розв'язок (4.56) можна записати у вигляді

$$\psi = \psi_0 + \hat{\Gamma}_0 \hat{W}_d \psi. \quad (4.57)$$

Якщо значення E припадає на заборонену зону (йде мова про рівні, пов'язані з дефектами), то власних функцій \hat{H}_0 , які йому відповідають, не існує: $\psi_0 = 0$,

$$\psi = \hat{\Gamma}_0 \hat{W}_d \psi. \quad (4.58)$$

Розв'язки (4.58) мають бути локалізованими, тобто хвильові функції цих станів повинні експоненційно спадати при віддаленні від дефекту. Якщо розкласти ψ по будь-якому базису (напр., по атомних функціях, функціях Ваньє чи по якомусь іншому повному набору), то буде отримана система лінійних однорідних рівнянь щодо коефіцієнтів розкладу. Ця система буде мати ненульовий розв'язок за умови

$$\det |I - \hat{\Gamma}_0 \hat{W}_d| = 0, \quad (4.59)$$

де I – одинична матриця, Γ_0 і W_d – матричні елементи операторів Гріна та збурення у відповідному представленні. Фактично, рівняння (4.59) дозволяє визначити шукані енергії рівнів, пов'язаних з локалізованими станами. Це рівняння має низку переваг. По-перше, у нього входить резольвента ідеального кристалу, яку можна розрахувати лише один раз і застосовувати до задачі про різні дефекти, змінюючи оператор збурення. По-друге, локалізованість \hat{W}_d дозволяє обмежитись розглядом матричних елементів, отриманих лише для невеликої кількості базисних, локалізованих в околі дефекту.

У випадку, коли E потрапляє у дозволону зону незбуреної системи ($\psi_0 \neq 0$), то це викличе зміну густини станів у цій зоні, яку можна записати, скориставшись виразом (4.55), у наступному вигляді:

$$\delta n_E(E) = n_E(E) - n_{E,0}(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{d}{dE} \left[\ln \frac{\det(\hat{\Gamma})}{\det(\hat{\Gamma}_0)} \right] \right\}, \quad (4.60)$$

де $n_{E,0}(E)$ – густина енергетичних станів в ідеальному кристалі. Резольвента збуреної системи $\hat{\Gamma}$ пов'язана з резольвентою незбуреної $\hat{\Gamma}_0$ за допомогою рівняння Дайсона:

$$\hat{\Gamma} = \hat{\Gamma}_0 + \hat{\Gamma}_0 \hat{W}_d \hat{\Gamma}. \quad (4.61)$$

Виражаючи $\hat{\Gamma}$ з попереднього виразу і підставляючи в (4.60) матимемо

$$\hat{\Gamma} = (\hat{I} - \hat{\Gamma}_0 \hat{W}_d)^{-1} \hat{\Gamma}_0, \quad (4.62)$$

$$\delta n_E(E) = n_E(E) - n_{E,0}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{d}{dE} \left[\ln \det |I - \Gamma_0 W_d| \right] \right\}.$$

Як наслідок, важлива фізична величина – зміна густини станів при дефектоутворенні – може бути виражена через детермінант матриці, отриманої внаслідок розкладу оператора Гріна ідеального кристалу по невеликій кількості базисних функцій.

Розглянуті методи базуються на одноелектронному наближенні. Загалом точний гамільтоніан системи електронів не можна записати у вигляді суми одноелектронних гамільтоніанів, він є складним диферен-

ційним оператором. Для врахування цього використовують наближені методи, що базуються на варіаційному принципі: починають з пробної хвильової функції, вираженої через одноелектронні хвильові функції, після чого мінімізують повну енергію системи щодо цих одноелектронних станів. У результаті отримується система рівнянь, яка дозволяє записати більш точний розв'язок для багатоелектронної хвильової функції. Такий підхід зазвичай дозволяє отримати непогані результати для основного стану та для перших збуджених (коли вони ортогональні основному). Найпростішим є наближення Хартрі, згідно з яким пробна функція шукається як добуток одноелектронних функцій. Наступний крок – це наближення Хартрі-Фока, в якому повну хвильову функцію шукають у вигляді детермінанту Слетера, тобто такої лінійної комбінації добутків одноелектронних станів, яка забезпечує антисиметричність повної хвильової функції. Точковий дефект створює збурення, внаслідок якого розподіл електронної густини відрізняється від випадку ідеального кристалу. Області збагачення або збіднення електричним зарядом створюють електростатичний потенціал, який треба враховувати самоузгоджено.

5 Дифузія та міграція дефектів

5.1 Механізми дифузії у кристалі

Дефекти (атоми) не перебувають у кристалі нерухомо. Загалом існує шість основних механізмів руху атомів по гратці, які ілюстровані на Рис. 5.1. Розглянемо їх трохи детальніше.

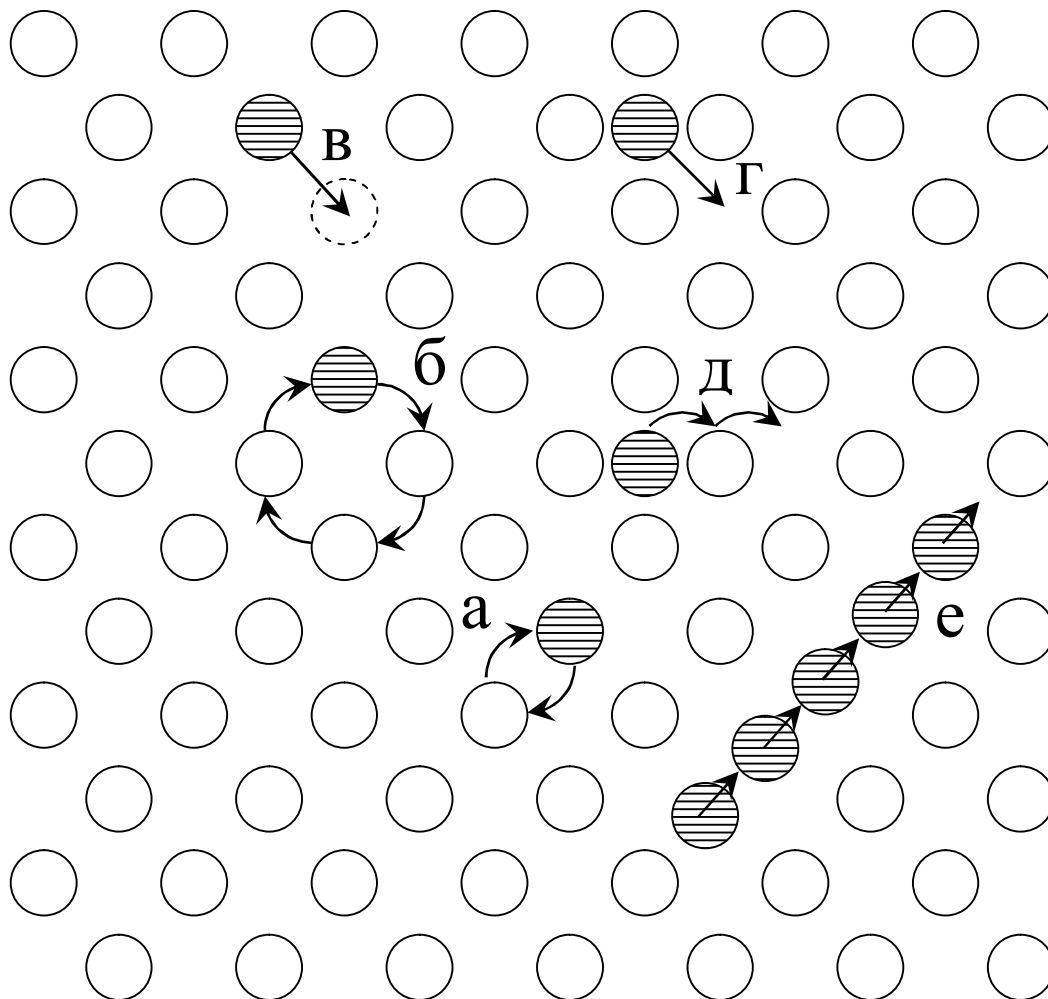


Рис. 5.1. Механізми дифузії атомів у кристалі. Атоми позначено суцільними кружечками, заштриховані - атоми, рух яких розглядається, пунктирний кружечок – вакансія.

а) **простий обмін** (Рис. 5.1,а) – два атоми, розташовані у сусідніх вузлах, обмінюються місцями; обмін полягає в тому, що вони узгоджено переходять у міжвузілья, після чого займають нове вузлове положення; б) **непрямий обмін** або **кільцевий механізм** (Рис. 5.1,б) – процес схожий на попередній, проте в результаті атом займає позицію не того атома, який прийде на його місце, а іншого; ймовірність подібного про-

цесу менша, ніж простого обміну, оскільки він передбачає стрибки більшої кількості атомів;

в) **вакансійний механізм** (Рис. 5.1,в) – атом з вузла переходить у сусідню порожню вузлову позицію; підкреслимо, що при цьому відбувається переміщення як атома, так і вакансії;

г) **простий міжвузольний механізм** (Рис. 5.1,г) – атом з одного міжвузілья переходить в інше;

д) **міжвузольний механізм витиснення** або **гантельний механізм** (Рис. 5.1,д) – атом з міжвузілья переходить у вузлову позицію, при цьому попередній «власник» цього положення пересувається у міжвузілья;

е) **краудіонний механізм** (Рис. 5.1,е) – атоми, які входять до складу краудіона переміщуються на відстані, менші ніж сам краудіон, який зміщується на міжатомний інтервал; так, для прикладу на Рис. 5.1 після акту дифузії найнижчий із заштрихованих атомів перестане входити до складу краудіону, в той час як найближчий в напрямку руху незаштрихований атом туди увійде.

5.2 Коефіцієнт дифузії дефектів

Відомо, що процеси дифузії описуються законом Фіка

$$\mathbf{J} = -D \nabla C_v, \quad (5.1)$$

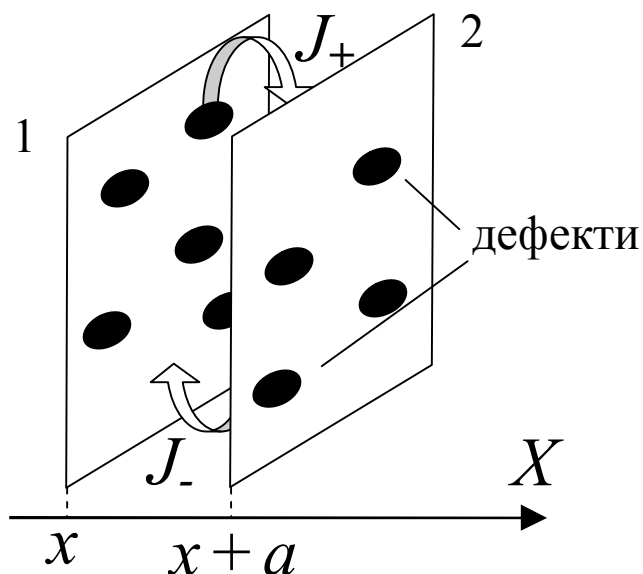


Рис. 5.2. Перехід дефектів між сусідніми кристалічними площинами.

де \mathbf{J} , D та ∇C_v - відповідно потік, коефіцієнт дифузії та градієнт концентрації дифундуючих частинок, наприклад, дефектів.

Спробуємо конкретизувати вираз для коефіцієнта дифузії. Для цього розглянемо дві паралельні сусідні площини у кристалі, в яких розташовані дефекти – площини 1 та 2 на Рис. 5.2. Якщо йде мова, наприклад, про домішки заміщення, то ці площини проходять через вузли кристалічної ґратки, якщо про міжвузольні дефекти – через міжвузілья. Відс-

тань між цими площинами дорівнює сталій ґратки a . Спрямуємо вісь X перпендикулярно до площин і розглянемо кількість дефектів, які переходять в одиницю часу з одиниці поверхні однієї площини в іншу. Якщо припустити, що поверхнева концентрація дефектів описується функцією $C_s(x)$, то потік дефектів з першої площини в другу (в напрямку осі X)

$$J_+ = P_D C_s(x), \quad (5.2)$$

де P_D – ймовірність перескоку дефекту в сусідню площину, а x характеризує розташування площини 1. Потік дефектів з другої площини в першу описується аналогічно

$$J_- = P_D C_s(x + a). \quad (5.3)$$

Повний потік

$$J = J_+ - J_- = P_D C_s(x) - P_D C_s(x + a). \quad (5.4)$$

Припустимо, що концентрація залежить лише від координати x . Враховуючи, що

$$C_s(x + a) \approx C_s(x) + a \frac{dC_s}{dx},$$

а також зв'язок об'ємної та поверхневої концентрацій

$$C_s = a C_v$$

остаточно отримуємо

$$\begin{aligned} J &= -P_D a^2 \frac{dC_v}{dx}, \\ D &= P_D a^2. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Для того, щоб здійснити міжплощинний перехід дефекту треба здолати певний потенційний бар'єр. Квантовим тунелюванням у цьому випадку можна знехтувати через значну масу ядер, а отже, робота подолання бар'єра може бути виконана лише за рахунок теплових коливань. З іншого боку, відомо, що робота системи при ізотермічному оборотному процесі дорівнює зменшенню вільної енергії Гельмгольца. Таким чином, для ймовірності переходу можна записати

$$P_D = \nu \exp\left(-\frac{\delta F_D}{k_B T}\right) = \nu \exp\left(\frac{\delta S_D}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{U_D}{k_B T}\right), \quad (5.6)$$

де δF_D , δS_D – зміни вільної енергії та ентропії кристалу при переході дефекту в сусіднє еквівалентне положення, U_D – висота енергетичного бар'єру, який при цьому слід подолати. Константа ν за порядком величини дорівнює частоті власних коливань атомів у вузлах кристалічної ґратки ($10^{13} \div 10^{14}$ Гц) і фактично характеризує частоту спроб дефекту подолати бар'єр. Таким чином,

$$D = \nu a^2 \exp\left(\frac{\delta S_D}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{U_D}{k_B T}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{U_D}{k_B T}\right), \quad (5.7)$$

де множник

$$D_0 = \nu a^2 \exp(\delta S_D / k_B) \quad (5.8)$$

слабко впливає на температурну залежність коефіцієнта дифузії.

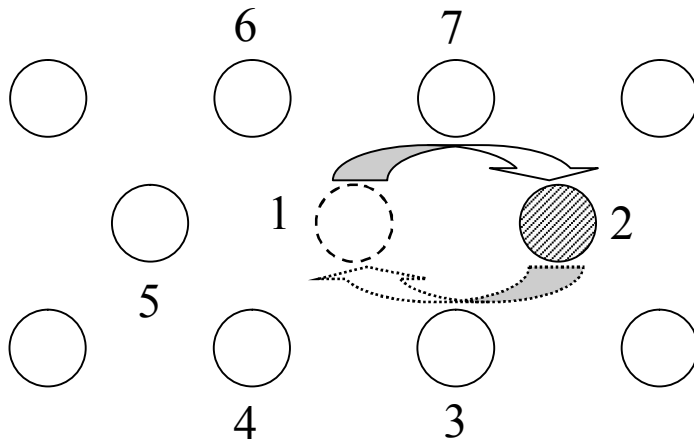


Рис. 5.3. Типова конфігурація при вакансійному механізмі дифузії.

Загалом вираз (5.7) є цілком застосовним, проте формула (5.8) не враховує кореляцію між послідовними переходами дефектів. Припустимо, що дифузія відбувається за вакансійним механізмом і атом 2 тільки що здійснив перехід з позиції 1 (Рис. 5.3). Для цього атому напрямки наступних переходів не будуть рівноймовірними, оскільки його найближчі

сусіди не ідентичні. Найбільша ймовірність, що внаслідок наступного переходу атом 2 повернеться в положення 1, оскільки зараз цей вузол порожній. Менш ймовірними є переходи у позиції 7 та 3: для реалізації цих процесів необхідно, щоб до стрибка атома вакансія встигла перейти з 1 в 7 або 3. Якби атом 2 весь час обмінювався місцями з вакансією 1, то дифузії б не відбувалось. Але, з точки зору вакансії переходи в будь-яке з положень першої координаційної сфери близькі за ймовірністю і

тому вона все ж таки відійде від атома 2. Проте очевидно, що існує певна кореляція між напрямками переходів атома і це викликає зменшення коефіцієнта дифузії. Ця кореляція залежить від координаційного числа, а отже і, від типу кристалічної ґратки. Для врахування цього ефекту у вираз (5.8) вводять додатковий множник β :

$$D_0 = \beta v a^2 \exp(\delta S_D / k_B). \quad (5.9)$$

β зазвичай менший одиниці і залежить від геометрії елементарної комірки.

5.3 Самодифузія

Самодифузія у кристалах полягає у переміщенні атомів, які утворюють кристалічну ґратку. Найбільш поширеними механізмами самодифузії є вакансійний, міжвузольний та міжвузольний витиснення, причому перший є основним. Зупинимось на ньому детальніше.

Елементарний акт дифузії у цьому випадку полягає в тому, що атом просувається по кристалі, займаючи вакантні місця. Для реалізації такого процесу необхідно, щоб одночасно відбулися дві події:

- 1) в одному з сусідніх вузлів біля атома має опинитися вакансія;
- 2) атом має перескочити на місце вакансії (або, що те саме, вакансія має перейти на місце атома).

Відомо, що ймовірність складної події, яка складається з двох незалежних, дорівнює добутку ймовірностей кожної зі складових:

$$P = P_1 \cdot P_2. \quad (5.10)$$

Перехід на вакантне місце пов'язаний з подоланням енергетичного бар'єру і ймовірність цієї події в одиницю часу описується виразом (5.6). Ймовірність того, що вузол ґратки виявиться порожнім, дорівнює відношенню кількості вакансій до загальної кількості порожніх та зайнятих вузлів, згідно з (3.23):

$$P_1 = \frac{n_v}{N_0 + n_v} \approx g_v \exp\left(-\frac{U_v}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{S_{T,v}}{k_B}\right). \quad (5.11)$$

Таким чином, коефіцієнт самодифузії

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{U_V + U_{D,V}}{k_B T}\right),$$

$$D_0 = \beta v a^2 g_V \exp\left(\frac{S_{T,V} + \delta S_{D,V}}{k_B}\right),$$
(5.12)

де U_V – енергія утворення вакансії, $U_{D,V}$ – висота енергетичного бар'єру, який треба подолати вакансії при русі, $S_{T,V}$ та $\delta S_{D,V}$ – зміни ентropії кристалу при утворенні вакансії та при її переході в сусідній вузол. При самодифузії в ГЦК $\beta = 0.5$, в ОЦК – $\beta = 0.125$.

5.4 Дифузія домішок

Основним механізмом дифузії домішок заміщення, як і для самодифузії, є вакансійний. Відповідно, вираз для коефіцієнта дифузії має бути загалом подібним до (5.12). Проте при розгляді руху домішок у (5.12) слід зробити низку замінів. Найбільш очевидною є використання замість $U_{D,V}$ та $\delta S_{D,V}$ величин, які пов'язані з переміщення домішки. Необхідно також врахувати, що кореляція стрибків значно вища, а коефіцієнт β , відповідно, менший ніж при самодифузії. Крім того, зарядовий стан окремої вакансії може відрізнятися від її зарядового стану, коли вона утворює комплекс з домішкою, а отже, це вплине на U_V та $S_{T,V}$. Якщо заряди відокремлених вакансії та домішки протилежні, то кулонівське притягання викличе збільшення коефіцієнта дифузії. Це можна врахувати, замінивши в (5.12) D_0 на $(D_0 v_C / v_0)$, де v_0 – об'єм, що припадає на один атом у кристалі ($v_0 = \rho_N$, а ρ_N – кількість атомів в одиниці об'єму), v_C – критичний об'єм, який відображає збільшення об'єму, де ефективно відбувається взаємодія домішки та вакансії. Тобто вакансія не обов'язково має бути у безпосередньому сусідстві з домішкою, вона може перебувати в області, обмеженій критичною відстанню R_C і завдяки притягання наблизитись у першу координаційну сферу дефекту заміщення. v_C (і R_C) можна оцінити, врахувавши, що ефективний прояв притягання спостерігається, якщо енергія кулонівської взаємодії перевищує теплову енергію, тобто

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_C} = k_B T,$$

$$v_c = \frac{4}{3} \pi R_c^3 = \frac{e^6}{48 \pi^2 (\epsilon \epsilon_0 k_B T)^3}. \quad (5.13)$$

Нарешті, коли домішка заміщення є легуючою, у процесі дифузії можливе виникнення просторового заряду, а отже, і ситуації, коли у певній точці напівпровідника відбувається зміна зарядового стану або домішки, або вакансії. Це призводить до зміни енергій утворення, міграції та зв'язку цих об'єктів, що, відповідно, є причиною зміни коефіцієнта дифузії. Тобто D може залежати від положення всередині кристалу. Як наслідок, наприклад, можлива ситуація, ілюстрована на Рис. 5.4,б, коли профіль легуючої домішки має злам.

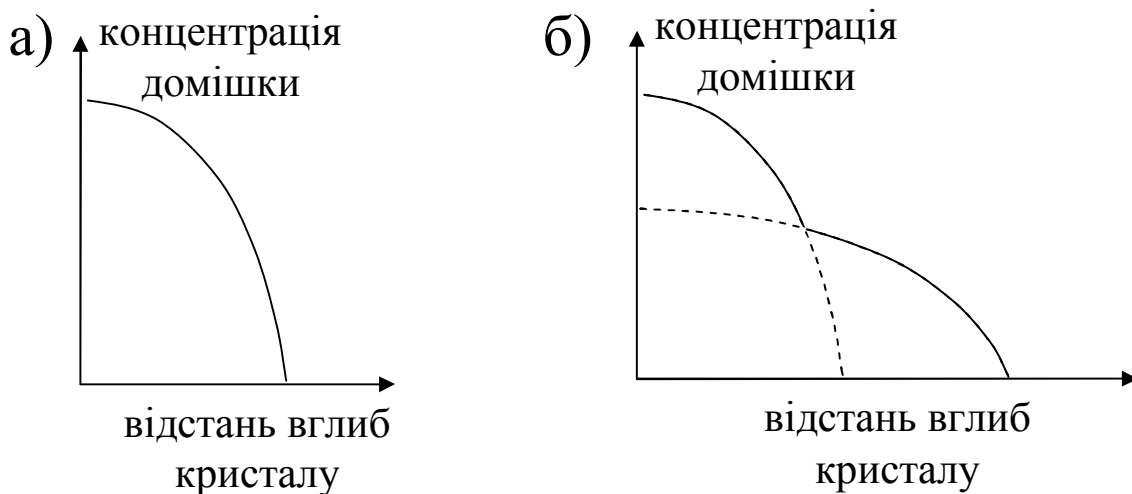


Рис. 5.4. Розподіл домішки при легуванні у присутності дифузійного джерела за умов постійного (а) та змінного (б) значення коефіцієнта дифузії у різних областях кристалу.

Для домішок заміщення дифузія з використанням механізму простого обміну дуже мало ймовірна. Проте, як це не дивно, може реалізуватися простий міжвузольний механізм. У цьому випадку коефіцієнт дифузії описується виразом (5.7), а енергія активації U_D складається з двох доданків: енергії, необхідної для зміщення атома у міжвузілья та енергії, потрібної для подолання потенційного бар'єра при русі.

Очевидно, що для домішок заміщення простий міжвузольний механізм дифузії є основним. Енергія активації визначається лише висотою бар'єра і залежить від атомної маси та іонного радіуса домішки. Крім того, істотний вплив має зарядовий стан дифундуючого міжвузілья, оскільки від нього залежить взаємодія домішки з індукованими його ж полем диполями у вузлах кристалічної матриці.

Процес міжвузольного витиснення часто спостерігається після опромінення кристалу. Утворені внаслідок опромінення власні міжвузольні атоми витісняють домішку з вузлового положення, в результаті чого утворюється домішка занурення. Наприклад, у кристалі кремнію, легованого бором може відбуватися процес



Реакції такого типу називаються **реакціями Воткінса**. Вони характерні для всіх заміщуючих атомів з ковалентними радіусами, відмінними від радіуса атома ґратки. Ефективність реакції залежить, насамперед від зарядового стану I, оскільки B_{Si} має незмінний від'ємний заряд.

5.5 Іонізаційно стимульована дифузія

Існують два основних механізми стимуляції міграції дефектів за рахунок їх іонізації. А саме.

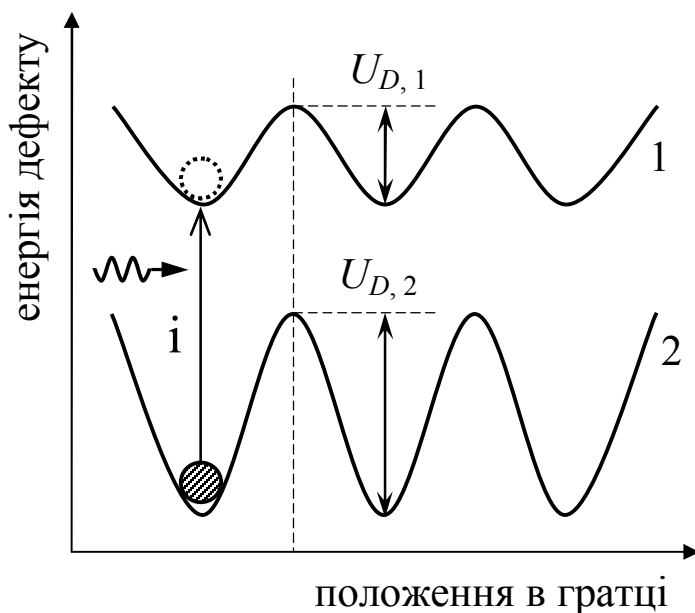


Рис. 5.5. Необхідні для реалізації іонізаційно-прискореної дифузії залежності енергії дефекту в зарядових станах 1 та 2. Процес і – перезарядка дефекту.

Нормальна іонізаційно-прискорена дифузія. Розглянемо дефект, який може перебувати у двох зарядових станах 1 та 2, причому $Z_1 = Z_2 + 1$. Припустимо, що потенційна енергія дефекту в цих станах має вигляд, подібний до зображеного на Рис. 5.5, тобто положення у ґратці, які відповідають мінімальній енергії співпадають для обох станів, а бар'єр для переміщення у сусідню еквівалентну позицію у стані 1 менший. Процес дифузії в обох зарядових станах термічно-активований, проте якщо дефект перебуває у

стані 1, то він характеризується більшим коефіцієнтом дифузії внаслідок різниці $U_{D,1}$ та $U_{D,2}$.

Нехай ξ_1 та $\xi_2 = (1 - \xi_1)$ - частки дефектів, які перебувають у станах 1 та 2, відповідно ($\xi_i = C_i / (C_1 + C_2)$, де $i = 1, 2$, C_i - концентрація дефектів у i -му стані). Скориставшись виразом (5.7) та, задля спрощення, припустивши, що коефіцієнти D_0 в обох станах однакові для усередненого коефіцієнта дифузії можемо записати

$$D = D_0 \left[\xi_1 \exp\left(-\frac{U_{D,1}}{k_B T}\right) + (1 - \xi_1) \exp\left(-\frac{U_{D,2}}{k_B T}\right) \right]. \quad (5.15)$$

Якщо іонізувати дефект, наприклад, шляхом зовнішнього освітлення, то величина ξ_1 збільшуватиметься, що сприятиме дифузії. Прикладом подібного дефекту може бути вакансія у кремнії: у n -Si енергія її активації 180 меВ, у p -Si – 330 меВ.

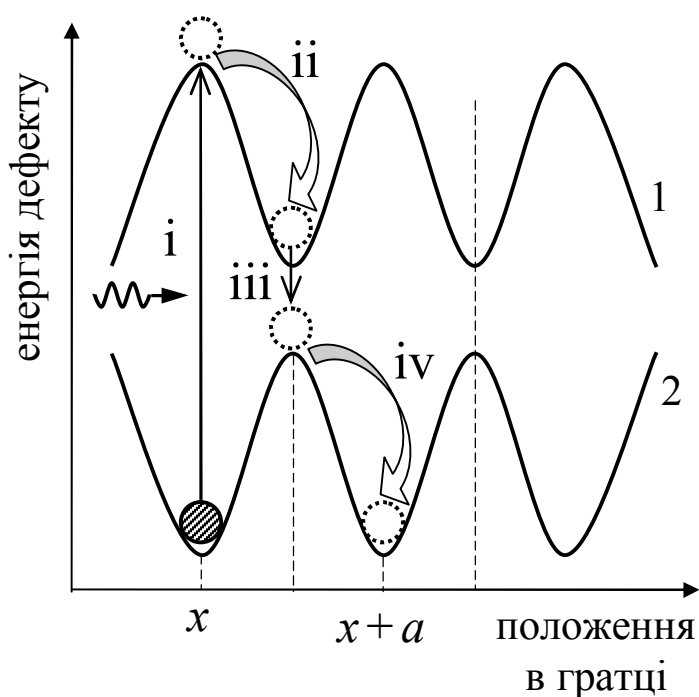


Рис. 5.6. Необхідні для реалізації дифузії за механізмом Бургуена залежності енергії дефекту в зарядових станах 1 та 2. Процеси i та iii – перезарядка дефекту, ii та iv – переміщення в ґратці.

натою x , то після перезарядки (процес i на Рис. 5.6) це положення не буде рівноважним. Отже, дефект може релаксувати, перемістившись в іншу позицію у ґратці (процес ii). Якщо зовнішнє збурення (освітлен-

Механізм Бургуена або **нетеплова міграція, стимульована іонізацією**. Для реалізації цього механізму залежність потенціальної енергії для двох зарядових станів має бути схожа на зображену на Рис. 5.6. Основним є те, що положення, які відповідають мінімальній енергії, для різних зарядових станів не співпадають між собою. У цьому випадку перенесення маси за механізмом Бургуена відбувається шляхом послідовної зміни зарядового стану дефекту без термічно-активованого процесу. Наприклад, якщо дефект у зарядовому стані 2 перебуває у положенні з координатою x , то після перезарядки (процес i на Рис. 5.6) це положення не буде рівноважним. Отже, дефект може релаксувати, перемістившись в іншу позицію у ґратці (процес ii). Якщо зовнішнє збурення (освітлен-

ня), то з часом дефект відновить початковий зарядовий стан (процес iii) і знову буде змушений переміститись у просторі (процес iv), наприклад, у позицію з координатою $(x + a)$.

Один із запропонованих шляхів дифузії власних міжвузольних атомів у ґратці алмазу спирається саме на механізм Бургуена. Для Γ^+ рівноважним є гексагональне міжвузілля, для Γ^0 - тетраедричне. В умовах низькотемпературного опромінення перезарядка $\Gamma^0 \rightarrow \Gamma^+$ супроводжується атермічним просторовим переходом, при послідовних перезарядках реалізується міграція. Ще одним прикладом дефекту, що дифундує таким чином може бути вакансія у кремнії: стан V^{2-} має рівноважну конфігурацію розщепленої вакансії, що відповідає сідловій точці для V^- .

5.6 Дефектна провідність

Якщо дефекти заряджені, то під дією електричного поля вони можуть рухатися, переносючи заряд та утворюючи струм

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{F}_e, \quad (5.16)$$

де \mathbf{F}_e – напруженість зовнішнього електричного поля, σ - провідність, пов'язана з дефектами,

$$\sigma = Ze n_{pd} \mu_d, \quad (5.17)$$

де n_{pd} – концентрація дефектів у кристалі, μ_d - їх рухливість. Відомо, що рухливість заряджених частинок пов'язана з їх коефіцієнтом дифузії співвідношенням Ейнштейна

$$\frac{D}{\mu_d} = \frac{k_B T}{Ze}. \quad (5.18)$$

Таким чином,

$$\sigma = D \frac{(Ze)^2 n_{pd}}{k_B T}. \quad (5.19)$$

Рівність (5.19) є визначальною для опису дефектної провідності. Проте зустрічаються ситуації, коли вона не виконується. Наприклад, у випадку, коли переміщення дефектів у полярних кристалах здійснюється за механізмом простого або непрямого обміну за участю іонів одного знака. При цьому перенесення заряду не відбувається і

$$\sigma < D \frac{(Ze)^2 n_{pd}}{k_B T}.$$

Подібна ситуація спостерігається, коли під час дифузії із заряджених дефектів утворюються нейтральні комплекси.

Зустрічаються і протилежні випадки, коли

$$\sigma > D \frac{(Ze)^2 n_{pd}}{k_B T}.$$

Це трапляється, якщо існує різниця між зовнішнім полем F_e , прикладеним до зразка, та ефективним полем $F_{e, eff}$, що діє на іони, які переміщаються у зразку:

$$F_{e, eff} = F_e (1 + \Delta_e),$$

де Δ_e - поляризаційна поправка. Таке явище зустрічається у високоомних полярних кристалах, найчастіше діелектриках. При цьому

$$\sigma = D \frac{(Ze)^2 n_{pd}}{k_B T} (1 + \Delta_e). \quad (5.20)$$

При вакансійному механізмі дифузії $\Delta_e \approx 0.5$, при міжвузольному - $\Delta_e > 1$.

6 Елементи інженерії дефектів

Далеко не завжди дефекти у кристалічних тілах є небажаними. Бувають ситуації, коли, навпаки, треба збільшити кількість дефектів у кристалі порівняно з рівноважною концентрацією. Наприклад, така необхідність виникає при вивченні властивостей точкових дефектів. Оскільки особливістю точкових дефектів, поряд з присутністю у рівноважних умовах, є те, що вони виявляються не безпосередньо, а лише у впливі на фізичні параметри, то для більш точного вияву такого впливу необхідно збільшити концентрацію дефектів. Крім того, порушення періодичності контролюють низку властивостей напівпровідникових кристалів і структур і тому, змінюючи концентрацію дефектів, можна цими властивостями керувати.

Основними шляхами впливу на дефектну структуру кристалів є пластична деформація, нагрів та радіаційне опромінення. Зауважимо, що виникнення точкових дефектів під час пластичної деформації пов'язане із рухом і розмноження дислокацій. Проте більшість напівпровідників при кімнатній температурі крихкі, пластична деформація може відбуватися лише при дуже високих температурах; за цих умов точкові дефекти мають високу рухливість і у гратці не залишаються, дифундуючи до поверхні чи інших стоків, наприклад, дислокацій. Тобто цей спосіб дефектоутворення для напівпровідників є малопридатним і тому ми його надалі розглядати не будемо, зупинившись детальніше на двох інших.

6.1 Радіаційні дефекти: загальний опис

Радіаційними називаються дефекти, утворені внаслідок опромінення кристалу електронами, нейтронами, іонами (ядрами) та електромагнітними хвилями (переважно – γ -квантами чи рентгенівськими фотонами). Перевагою такого методу дефектоутворення є можливість контролювати концентрацію, просторовий розподіл та, частково, тип утворених дефектів. Концентрація пропорційна поглинутій дозі¹ опромінення, тип та розподіл залежать від природи та енергії частинок, що використовуються для опромінення, а також від наявності у кристалі домішок.

¹ Нагадаємо, що поглинута доза – це відношення середньої енергії, яка передана опроміненням речовині в елементарному об'ємі, до маси речовини у цьому об'ємі; основні одиниці вимірювання - греї ($1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$) та рад ($1 \text{ рад} = 0.01 \text{ Гр}$).

Домішки можуть взаємодіяти як з налітаючими частинками, так і з власними дефекти, що виникають при опроміненні. Крім того, такий спосіб дефектоутворення має широке практичне застосування, оскільки дозволяє моделювати вплив космічних променів, випромінювання ядерного реактора чи ядерного вибуху, на дефекти, а отже, і параметри електронних приладів.

Головними причинами утворення радіаційних дефектів є:

зміщення – падаючи на кристал швидка частинка проникає в його середину, взаємодіє з ядрами та передає їм частину своєї енергії, внаслідок цього відбуваються зміщення атомів з рівноважних положень і виникають дефекти, насамперед пари Френкеля; якщо вибитий атом має достатню енергію, то він також може викликати появу нових дефектів – цей процес називається вторинні зміщення;

іонізація – налітаюча частинка передає власну енергію також і електронам, що викликає локальне порушення електронейтральності, появу фото- та комптонівських електронів, які надалі спричиняють появу порушень періодичності у нуклонній системі;

виникнення теплових піків (клинів) – енергія, що віддається при зіткненні розподіляється між групою атомів, які не полишають своїх положень, а здійснюють більш інтенсивні коливання протягом певного періоду часу; тобто йде мова про локальне підвищення температури, яке може досягати до 10^3 К, а в певних випадках навіть викликати локальне плавлення ґратки; всередині термічного піку можуть виникати дефекти, відмінні від пар Френеля;

трансмутації – опромінення може стати причиною ядерних реакцій, внаслідок яких у кристалі виникають домішки; крім того, продуктами ядерних реакцій можуть бути іони, електрони, γ -фотони, що також спричинює появу дефектів відповідно до вищезгаданих механізмів.

Залежно від типу опромінення переважають ті чи інші процеси.

Радіаційні дефекти можна поділити на первинні та вторинні. Первинні – це дефекти, які утворилися в момент розриву зв'язків (вакансії, міжвузольні атоми, невеликі скупчення найпростіших дефектів). Вторинні дефекти утворюються в результаті міграції первинних точкових дефектів та їх реакцій між собою, з домішками або іншими дефектами (напр., як у реакції Воткінса). Цей процес вимагає певного часу.

Нехай на речовину падає потік частинок Φ

$$\Phi = \rho_{ir} v_{ir}, \quad (6.1)$$

де ρ_{ir} та v_{ir} - концентрація та швидкість падаючих частинок відповідно. Тоді швидкість зміни концентрації дефектів ρ_d (кількість зіткнень частинок та ядер в одиниці об'єму за одиницю часу, що викликають дефектоутворення)

$$d\rho_d / dt = \rho_N \sigma \Phi, \quad (6.2)$$

де ρ_N - концентрація ядер, σ – поперечний переріз розсіяння; наприклад, якщо мова йде про зміщення атомів, то відповідний переріз σ_{sh} зміщень визначається площею кільцеподібної області з центром у місці розташування атому, де має пролітати частинка для того, щоб передати атому енергію, достатню для зміщення.

Позначимо $P_p(x)$ ймовірність проникнення падаючої частинки на відстань x від поверхні кристалу, яка опромінюється. Для її визначення можна скористатися виразом

$$-\frac{dP_p(x)}{dx} = P_p(x) \rho_N \sigma dx, \quad (6.3)$$

який описує ймовірність того, що частинка зіткнеться на відріжку $[x, x + dx]$. Розв'язуючи диференціальне рівняння (6.3), можна отримати

$$P_p(x) = \exp(-\rho_N \sigma x). \quad (6.4)$$

Середня глибина проникнення λ частинки в речовину

$$\lambda = \frac{\int_0^\infty x P_p(x) dx}{\int_0^\infty P_p(x) dx} = \frac{1}{\rho_N \sigma}. \quad (6.5)$$

Величину $\rho_N \sigma$ ще називають макроскопічним перерізом зміщень. Найчастіше σ залежить від енергії налітаючої частинки W і для його визначення використовують вираз

$$\sigma(W) = \int_{K_d}^{K_m} d\sigma(W, K), \quad (6.6)$$

де $d\sigma$ – диференціальний поперечний переріз, K – кінетична енергія, передана атому-мішені кристалу, K_d – мінімальна (порогова) енергія, яку треба передати для здійснення того чи іншого процесу, K_m – максима-

льна енергія, яка може передатися налітаючою частинкою; при пружних зіткненнях

$$K_m = \frac{4M_{ir} M_t W}{(M_{ir} + M_t)^2} \left(1 + \frac{W}{2M_{ir} c^2} \right), \quad (6.7)$$

де M_{ir} – маса налітаючої частинки, M_t – маса атому у вузлі ґратки (мішені), c – швидкість світла.

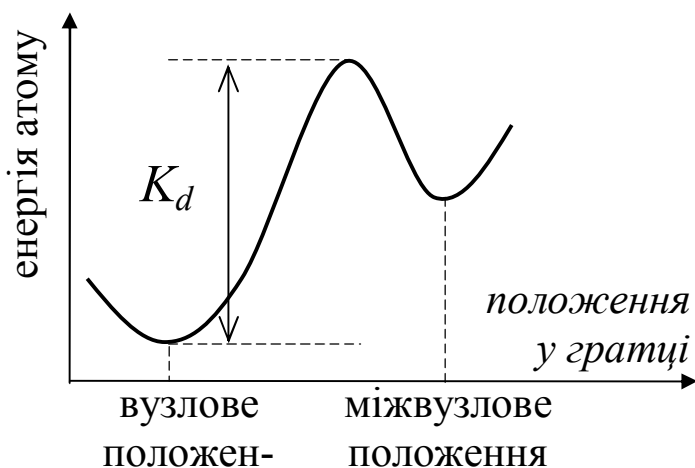


Рис. 6.1. Порогова енергія.

Наприклад, при зміщеннях відмінність порогової енергії від нуля пов'язана з наявністю енергетичного бар'єру, який слід подолати атому для виходу з вузлового положення у міжвузлове - Рис. 6.1. У найпростішому випадку ймовірність P_{sh} виходу частинки з потенціальної ями глибиною K_d описується функцією

$$P_{sh}(K) = \begin{cases} 1, & K > K_d, \\ 0, & K \leq K_d. \end{cases} \quad (6.8)$$

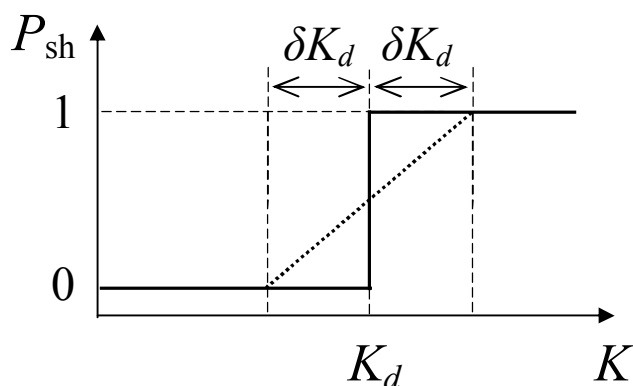


Рис. 6.2. Залежності ймовірності зміщення атому від переданої енергії.

Відповідна залежність наведена на Рис. 6.2 суцільною лінією і саме вона використана при записі виразу (6.6). Іноді для опису $P_{sh}(K)$ використовують більш точну функцію, показану на Рис. 6.2 пунктиром. Вона характеризується певною областю шириною $2\delta K_d$, де утворення дефекту не є ні вірогідною, ні неможливою подією. Як наслідок, замість (6.6) для опису повного перерізу необхідно вико-

ристовувати трохи інший вираз. З іншого боку, показано, що при

$K \gg K_d$ процес зміщення можна описати як і в спрощеному випадку, використавши ефективне значення порогової енергії.

Вперше оцінка порогової енергії для зміщень була проведена Зейтцем, який пов'язав її з енергією сублімації атома U_{sub} . Згідно з цим підходом для зміщення атому в об'ємі кристалу необхідна енергія вдвічі більша, ніж при його відриві з поверхні, оскільки треба розірвати вдвічі більше зв'язків, тобто $K_d = 2 U_{\text{sub}}$. Пізніше K_d визначали, використовуючи енергію окремого зв'язку U_{min} (див. параграф 4.1). При цьому для напівпровідників IV групи ($K_d = 4 U_{\text{min}}$) була отримана величина, близька до оцінок Зейтца. Зауважимо, що подібні оцінки справедливі для відносно повільного зміщення атому з вузла, коли сусідні атоми встигають повернутися у вихідне положення. При ударі цього не відбувається, атоми вибиваються незворотнім чином і тому порогова енергія має бути більшою.

Загалом порогова енергія зміщення залежить від атомної ваги, характеру хімічного зв'язку, типу кристалічної ґратки, умов опромінення, наприклад, температури кристалу, тощо. Значення K_d для різних матеріалів визначаються експериментально. Так, при кімнатній температурі для кремнію ця величина становить 21 еВ, для германію - 28 еВ, для алмазу - 35 еВ, для GaAs – 9 та 14 еВ (при зміщенні атомів галію та миш'яку, відповідно), для CdS – 7 (для Cd) та 9 (для S) еВ. Вважається, що K_d є ізотропною, тобто не залежить від кристалографічного напрямку, в якому рухається вибитий атом. Насправді передумовою цього припущення є те, що експериментально досить важко спостерігати орієнтаційну залежність порогової енергії.

У загальному випадку середню передану енергію $\langle K \rangle$ можна розрахувати наступним чином:

$$\langle K \rangle = \frac{1}{\sigma_{K_d}} \int_{K_d}^{K_m} K d\sigma. \quad (6.9)$$

Втрати енергії налітаючої частинки на одиницю довжини її шляху в кристалі описуються виразом

$$-\left(\frac{dW}{dx}\right) = \sigma \rho_N \langle K \rangle. \quad (6.10)$$

Для максимальної глибини проникнення L_p частинки в кристал справедлива рівність:

$$L_p(W) = \int_0^W \frac{dW}{-\left(\frac{dW}{dx}\right)} . \quad (6.11)$$

Повертаючись до виразу (6.2), зауважимо, що опромінюючий потік не обов'язково має бути моноенергетичним і може характеризуватися енергетичною густиною $d\Phi/dW$. У цьому випадку швидкість введення дефектів можна записати у вигляді

$$\frac{d\rho_d}{dt} = \rho_N \int_{K_d}^{K_m} \int_{W_d}^{W_m} \frac{d\sigma(K, W)}{dK} \frac{d\Phi(W)}{dW} dK dW , \quad (6.12)$$

де W_d – мінімальна енергія падаючої частинки, при якій вона здатна передати K_d , W_m – максимальна енергія у потоці.

Величина W_d та залежність $d\sigma/dK$ будуть відрізнятися для кожного типу опромінення. Якщо можуть відбуватися декілька процесів, то кожний з них описується власними поперечним перерізом та пороговою енергією. Загальний переріз взаємодії буде визначатися сумою перерізів, які описують кожний окремий процес.

6.2 Нейтронне опромінення

Нейтрон не має електричного заряду і тому взаємодіє безпосередньо з ядрами атомів кристалу-мішені. Основними процесами є пружне та непружне розсіяння, а також поглинання нейтронів ядрами. Кожний із них характеризується власним поперечним перерізом: σ_{sh} , σ_{sh}' та σ_a відповідно. Найпростіше розглянути пружне розсіяння, яке можна описати в моделі зіткнення твердих сфер. У цьому випадку

$$d\sigma_{sh}(K, W) = \frac{\pi(R_{ir} + R_t)^2}{K_m} dK , \quad (6.13)$$

де R_{ir} та R_t – радіус нейтрона та ядра атома кристалічної ґратки, відповідно. Для K_m зазвичай релятивістський доданок неістотний і тому

$$K_m = \frac{4M_{ir}M_t}{(M_{ir} + M_t)^2} W . \quad (6.14)$$

Підставляючи (6.13) в (6.6), отримуємо

$$\sigma_{sh}(W) = \int_{K_d}^{K_m} \frac{\pi(R_{ir} + R_t)^2}{K_m} dK = \pi(R_{ir} + R_t)^2 \left(1 - \frac{K_d}{K_m}\right). \quad (6.15)$$

Вираз (6.15) можна спростити, врахувавши, що для напівпровідникових кристалів при нейтронному опроміненні $M_{ir} \ll M_t$, а отже,

$$K_m \approx 4W M_{ir} / M_t \approx 4W / A, \quad (6.16)$$

$$\sigma_{sh}(W) \approx \pi(R_{ir} + R_t)^2 \left(1 - \frac{K_d A}{4W}\right),$$

де $A \approx M_t / M_{ir}$ – кількість нуклонів у ядрі мішені (масове число). Використовуючи (6.9), отримуємо

$$\langle K \rangle = \frac{K_m}{\pi(R_{ir} + R_t)^2 (K_m - K_d)} \int_{K_d}^{K_m} K \frac{\pi(R_{ir} + R_t)^2}{K_m} d\sigma = \frac{K_m + K_d}{2}$$

При великих значеннях W

$$\langle K \rangle \approx K_m / 2.$$

Наведений вираз справедливий за умови, що розсіювання нейтронів ізотропне. Насправді швидкі нейтрони переважно розсіюються у напрямку початкового руху, що враховується введенням певного коефіцієнта f :

$$\langle K \rangle = f K_m / 2. \quad (6.17)$$

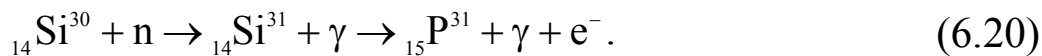
$f = 0.56 \div 0.84$ для кристалів з $A = 9 \div 63$ та нейтронів з $W = (1 \div 2)$ МеВ. Тобто середня передана енергія за порядком величини співпадає з енергією падаючого нейтрона.

При непружному розсіянні вибитий атом перебуває у збудженому стані. Повернення до основного супроводжується випромінюванням електромагнітних хвиль. Співвідношення між поперечними перерізами зміщення при пружному σ_{sh} та непружному σ_{sh}' розсіяннях залежить від енергії нейтрона і при її зростанні внесок σ_{sh}' збільшується. Наприклад, для кремнію при $W = 1$ МеВ переважаючим є пружне розсіювання, тоді як при $W = 14$ МеВ σ_{sh} та σ_{sh}' співрозмірні (близько 1 барн кожний²).

При захопленні нейтронів відбуваються ядерні реакції. Наприклад, для кремнію стійкими ізотопами є ${}^{28}_{14}\text{Si}$ (концентрація якого в кристалі

² 1 барн = 10^{-28} м².

близько 92.28%), ${}_{14}\text{Si}^{29}$ (4.67%) та ${}_{14}\text{Si}^{30}$ (3.05%) і основними реакціями при поглинанні нейтроном будуть наступні



Ці реакції є достатньо типовими для опромінення будь-яких напівпровідникових кристалів. Так, кожна з них супроводжується вильотом гамма-кванта. У подібній ситуації атому віддачі передається енергія

$$K = \frac{W_{\gamma}^2}{2M_i c^2}, \quad (6.21)$$

де W_{γ} – енергія кванта. Якщо $K > K_d$, то ядерна реакція буде супроводжуватись зміщенням атому з вузла, кількість утворених дефектів може бути розрахована використовуючи вираз (6.2) та переріз поглинання σ_a . Для кремнію розрахунок згідно з (6.21) дає $K \approx 473$ еВ.

Ізотоп ${}_{14}\text{Si}^{31}$, який утворюється в реакції (6.20), є нестійким і досить швидко (період напіврозпаду відповідного β -розпаду дорівнює 2.64 год) перетворюється на фосфор, який є легуючою домішкою. При нейтронному опроміненні германію можуть утворюватись атоми галію (К-захоплення), миш'яку (електронний β -розпад), селену (подвійний електронний β -розпад). Тобто відбувається утворення дефекту внаслідок трансмутації.

Загалом σ_a розрахувати досить важко, проте ця величина зменшується при зростанні W . Наприклад, експерименти показують, що для кремнію при $W = 1$ MeV $\sigma_a = 0.001$ барн, тоді як для теплових нейтронів ($W \sim 0.025$ еВ) $\sigma_a = 0.13$ барн. Для процесів розсіяння при цих же значеннях W величина ($\sigma_{sh} + \sigma_{sh}'$) становить близько 4.5 та 1.7 барн відповідно. Фактично, лише теплові нейтрони можуть ефективно поглинатися, тоді як у випадку, коли їх енергія перевищує декілька сотень електрон-вольт, цим процесом можна знехтувати.

Іонізація при нейтронному опроміненні може відбутися лише як вторинний процес: якщо енергія первинно-зміщених атомів більша величини порогової енергії іонізації (детальніше це розглянуто далі, у параграфі 6.6) або під дією γ -квантів, які випромінюються після виникнення збудженого або метастабільного ядра.

Спектр потоку нейтронів мало коли буває монохроматичним. Наприклад, енергії нейтронів, які випромінюються при поділі ізотопу ^{235}U , належать діапазону від ~ 0.5 до 10 МеВ, при цьому середня енергія приблизно дорівнює 1.5 МеВ. Реакторне опромінення містить нейтрони з енергією від теплових до швидких спектра поділу, причому $d\Phi/dW \sim W^{-1}$. Така трансформація виникає внаслідок використання сповільнювачів, розміщених між кристалом, який опромінюється, та тепловиділяючими елементами реактору.

Для кремнію $\rho_N = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Використовуючи співвідношення (6.5) легко отримати, що при поперечному перерізі 1 барн довжина вільного пробігу становить близько 20 см. Фактично це означає, при опроміненні напівпровідникових кристалів реальних розмірів нейтрон взаємодіє з атомом лише один раз. Причому місця взаємодій рівномірно розподіляються по об'єму матеріалу. Зазвичай передана енергія набагато перевищує порогову, що викликає появу каскадів вторинних зміщень наприкінці пробігу первинно вибитого атому.

6.3 Опромінення іонами

При поширенні у кристалі іонів основними процесами є їх електромагнітна взаємодія з ядрами та електронами середовища, а також пружне та непружне розсіяння на ядрах.

Поперечний переріз кулонівського розсіяння іону в полі ядра можна розрахувати, використавши формулу Резерфорда:

$$d\sigma_{\text{sh}}(K, W) = \frac{\pi M_{ir}}{W M_t} \left(\frac{Z_{ir} Z_t e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{dK}{K^2}, \quad (6.22)$$

де Z_{ir} та Z_t - заряд налітаючої частинки та атома-мішені в одиницях елементарного заряду, відповідно. Використовуючи (6.6), отримуємо

$$\sigma_{\text{sh}}(W) = \frac{\pi M_{ir}}{W M_t} \left(\frac{Z_{ir} Z_t e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \int_{K_d}^{K_m} \frac{dK}{K^2} = \frac{\pi M_{ir}}{W M_t} \left(\frac{Z_{ir} Z_t e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{1}{K_d} - \frac{1}{K_m} \right). \quad (6.23)$$

Максимальна передана енергія описується виразом (6.14). Для іонів з $W > 100$ кеВ $K_m \gg K_d$ і тому вираз (6.20) може бути спрощено

$$\sigma_{\text{sh}}(W) \approx \frac{\pi M_{ir}}{W K_d M_t} \left(\frac{Z_{ir} Z_t e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2. \quad (6.24)$$

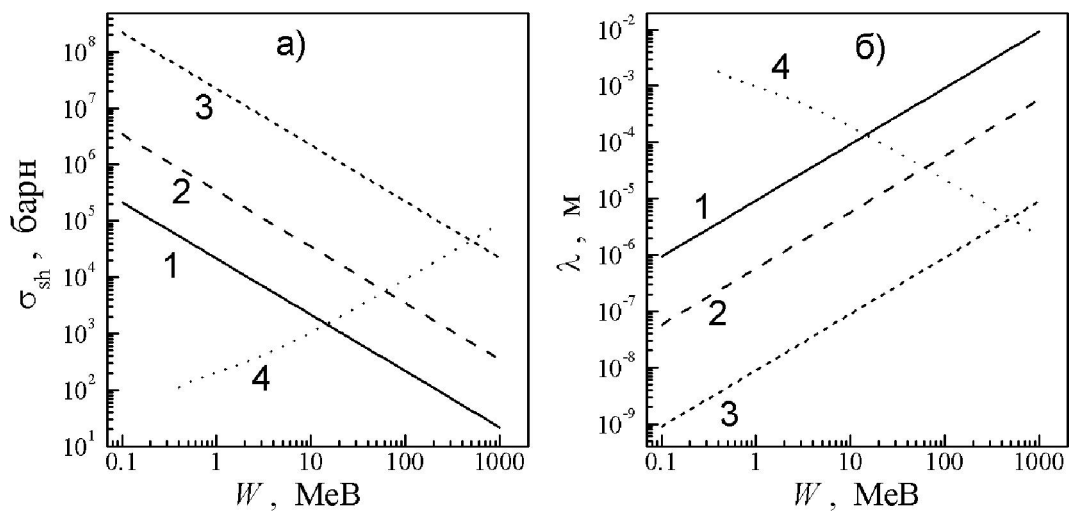


Рис. 6.3. Залежності перерізу зміщення (а) та середньої довжини проникнення (б) при опроміненні кремнію протонами (1), α -частинками (2), ядрами кисню (3) та електронами від енергії падаючої частинки.

На Рис. 6.3 наведено залежності поперечного перерізу зміщення та глибини проникнення іонів при опроміненні кремнію, розраховані за формулами (6.23) та (6.5). Тобто в реальних кристалах іони будуть неодноразово взаємодіяти з ядрами, особливо коли енергія налітаючої частинки не надто велика. Підставляючи (6.22) і (6.23) в (6.9), отримуємо

$$\langle K \rangle = \frac{K_m K_d}{K_m - K_d} \ln \left(\frac{K_m}{K_d} \right). \quad (6.25)$$

Розрахунки показують, що, наприклад, при опроміненні кремнію протонами з енергією від 0.1 до 100 MeV $\langle K \rangle$ лежить в діапазоні від 135 до 280 eV, тобто значно менша як W так і K_m . На практиці при малих значеннях W можуть спостерігатися відхилення внаслідок захоплення повільним іоном електрону. З одного боку, це викликає зменшення Z_{ir} . З іншого – протон із захопленим іоном починають взаємодіяти з мішенню за механізмом твердих сфер, що зменшує переріз і збільшує $\langle K \rangle$.

Гальмування іонів здійснюється також внаслідок кулонівської взаємодії з електронами кристалу. Переважно, у цьому випадку енергія витрачається на іонізацію атомів матеріалу або збудження електронних оболонок. Оскільки маса електрона набагато менша ніж іона, то при кожній взаємодії останній втрачає енергію невеликими порціями і майже не змінює напрямку свого руху. Для оцінки іонізаційних втрат припустимо, що швидкість іону набагато більша швидкості валентного

електрону. У такому випадку можна вважати, що електрон не встигне істотно змінити свого положення за час прольоту опромінюючої частинки, а отже, для оцінки поперечного перерізу іонізації σ_i можна також скористатися формулою Резерфорда:

$$d\sigma_i(K_e, W) = \frac{\pi M_{ir}}{W m_0} \left(\frac{Z_{ir} e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{dK_e}{K_e^2}, \quad (6.26)$$

де K_e – енергія, яка передана електрону; у виразі (6.26) враховано, що $M_t = m_0$, $Z_t = -1$. Користуючись виразами (6.9), (6.10) та (6.26) можна оцінити іонізаційні втрати, проте необхідно врахувати низку особливостей. По-перше, концентрацію ядер ρ_N необхідно замінити на концентрацію електронів ρ_e . По-друге, нижньою межею в інтегралі (6.9) має бути енергія іонізації E_i . Експериментальні значення E_i для Si 3.6 eV, для GaAs - 4.8 eV, у більш загальному випадку вона може бути розрахована, використовуючи співвідношення

$$E_i = a_i E_G + \delta E_i, \quad (6.27)$$

де константа a_i дорівнює 2.8 для широкозонних напівпровідників та 2.67 - для вузькозонних, а поправка δE_i враховує генерацію оптичних фононів і лежить в діапазоні від 0.5 до 1 eV залежно від матеріалу. По-третє, оскільки $m_0 \ll M_{ir}$, то вираз для максимальної енергії, яка може бути передана електрону, можна записати у вигляді

$$K_{e,m} \approx 4m_0 W / M_{ir}. \quad (6.28)$$

Остаточного отримаємо

$$-\left(\frac{dW}{dx} \right)_i = \frac{\rho_e M_{ir}}{4\pi W m_0} \left(\frac{Z_{ir} e^2}{\epsilon_0} \right)^2 \ln \left(\frac{4m_0 W}{M_{ir} E_i} \right). \quad (6.29)$$

Тобто чим важча частинка і чим більший її заряд, тим швидше вона передає свою енергію електронам середовища; водночас зі збільшенням енергії іону зменшується інтенсивність його іонізаційних втрат. Зауважимо, що вираз (6.29) несправедливий для малих значень W , оскільки повільна частинка може захопити електрон. Як наслідок, кулонівська взаємодія зменшиться і буде спостерігатися спад $-(dW/dx)_i$ при зменшенні W . Наявність максимуму залежності називається піком Брега.

Якщо швидкість іонів достатньо велика, то внаслідок релятивістських ефектів вираз (6.30) видозмінюється

$$-\left(\frac{dW}{dx}\right)_i = \frac{\rho_e}{4\pi v_{ir}^2 m_0} \left(\frac{Z_{ir} e^2}{\epsilon_0}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{2m_0 v_{ir}^2}{E_i (1-\beta^2)}\right) - \beta^2 \right], \quad (6.30)$$

де $\beta = v_{ir}/c$.

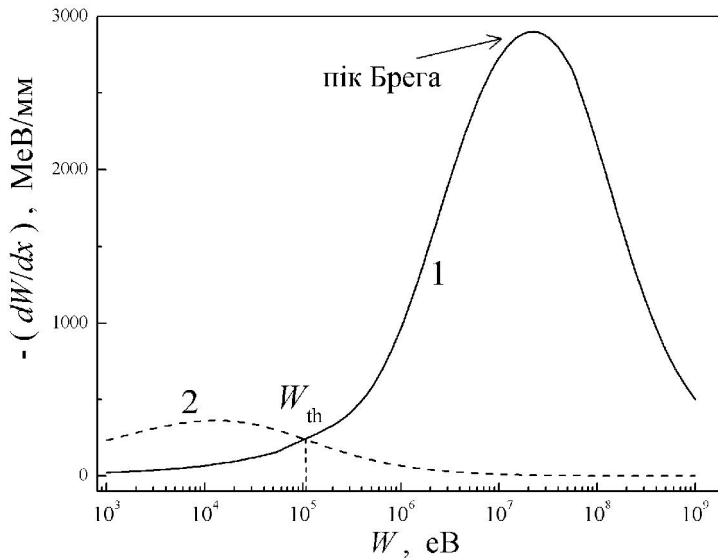


Рис. 6.4. Енергетичні залежності іонізаційних (1) та пружних (2) втрат при опроміненні кремнію ядрами алюмінію. Розрахунок зроблено за допомогою програми SRIM.

Для розрахунку енергетичних втрат іонів у кристалах можна використати спеціальні програмні пакети, наприклад SRIM (<http://www.srim.org>). Приклад такого розрахунку наведено на Рис. 6.4. На рисунку також показано залежність втрат, пов'язаних з кулонівською взаємодією іонів з ядрами. Показане співвідношення між $(dW/dx)_i$ та $(dW/dx)_{sh}$ є типовим: при великих енергіях переважають іонізаційні процеси, при малих — процеси зміщення ядер.

Точка на осі абсцис, яка відповідає рівності іонізаційних та пружних втрат, називається пороговою енергією іонізації W_{th} . Для її кількісного визначення Зейтц запропонував наступний критерій. Іонізаційні втрати переважають, якщо швидкість налітаючої частинки переважає швидкість валентних електронів атома-мішені. Для напівпровідникових та діелектричних кристалів

$$W_{th} = M_{ir} E_G / 8m_0. \quad (6.31)$$

Іншим підходом визначення цієї величини є теорія Лінхарда-Шарфа-Шіота. У цьому випадку

$$W_{th} = 2E_{ion}^H Z_{ir} Z_t (Z_{ir}^{2/3} + Z_t^{2/3})^{1/2} (1 + M_{ir} / M_t). \quad (6.32)$$

де $E_{ion}^H = 13.6$ еВ. Користуючись цими виразами, можна оцінити, що для кремнію W_{th} при опроміненні протонами становить 280 еВ (наближення Зейтца) або 1.03 кеВ (теорія Лінхарда-Шарфа-Шіота), α -частинками – 1 та 2.4 кеВ, ядрами кисню – 4.4 та 15 кеВ.

Як вже згадувалось, окрім кулонівської взаємодії між іонами та ядрами речовини відбувається пружна та непружна взаємодії, які можна описати моделлю твердих сфер. Енергія, яка передається атому віддачі в цих процесах значно більша. Наприклад, використовуючи формулу (6.17), можна оцінити, що при опроміненні кремнію протонами з $W = 1$ МеВ середня передана енергія при твердо-сферному розсіянні становить близько 46 кеВ. Проте поперечний переріз таких взаємодій значно менший (близький до нейтронного розсіяння), оскільки для їх реалізації іону, фактично, треба потрапити в ядро. Як наслідок, вони можуть бути істотними лише при великих значеннях W , коли σ_{sh} кулонівської взаємодії стає невеликим.

Крайнім випадком непружного розсіяння є захоплення налітаючої частинки ядром. Наслідком такого процесу можуть бути різноманітні ядерні реакції (α -, β -розпади, розщеплення ядер тощо) та з'являтися γ -кванти. Прикладом може бути процес протонного легування кремнію



Переріз цієї реакції змінюється від 3 барн при $W = 20$ МеВ до 150 барн при $W = 100$ МеВ.

Якісна картина процесів, що відбуваються при опроміненні кристалу іонами наведена на Рис. 6.5. При $W > W_{th}$ основним процесом є іонізація, при цьому передана електронам енергія не надто велика. При заглибленні в кристал енергія іону зменшується і на певній глибині L_{th} ефективно починають відбуватися процеси дефектоутворення внаслідок зміщень атомів-мішеней. L_{th} можна оцінити наступним чином:

$$L_{th}(W) = \int_{W_{th}}^W \frac{4\pi \epsilon_0^2 W m_0}{Z_{ir}^2 e^4 M_{ir} \rho_e \ln(4m_0 W / M_{ir} E_i)} dW \quad (6.34)$$

Дефектоутворення відбувається у прошарку товщиною

$$L_{sh}(W) = \int_0^{W_{th}} \left(\frac{4\pi \epsilon_0}{Z_{ir} Z_t e^2} \right)^2 \frac{W M_t}{\rho_N \pi M_{ir} \ln \left(\frac{4M_{ir} M_t W}{(M_{ir} + M_t)^2 K_d} \right)} dW \quad (6.35)$$

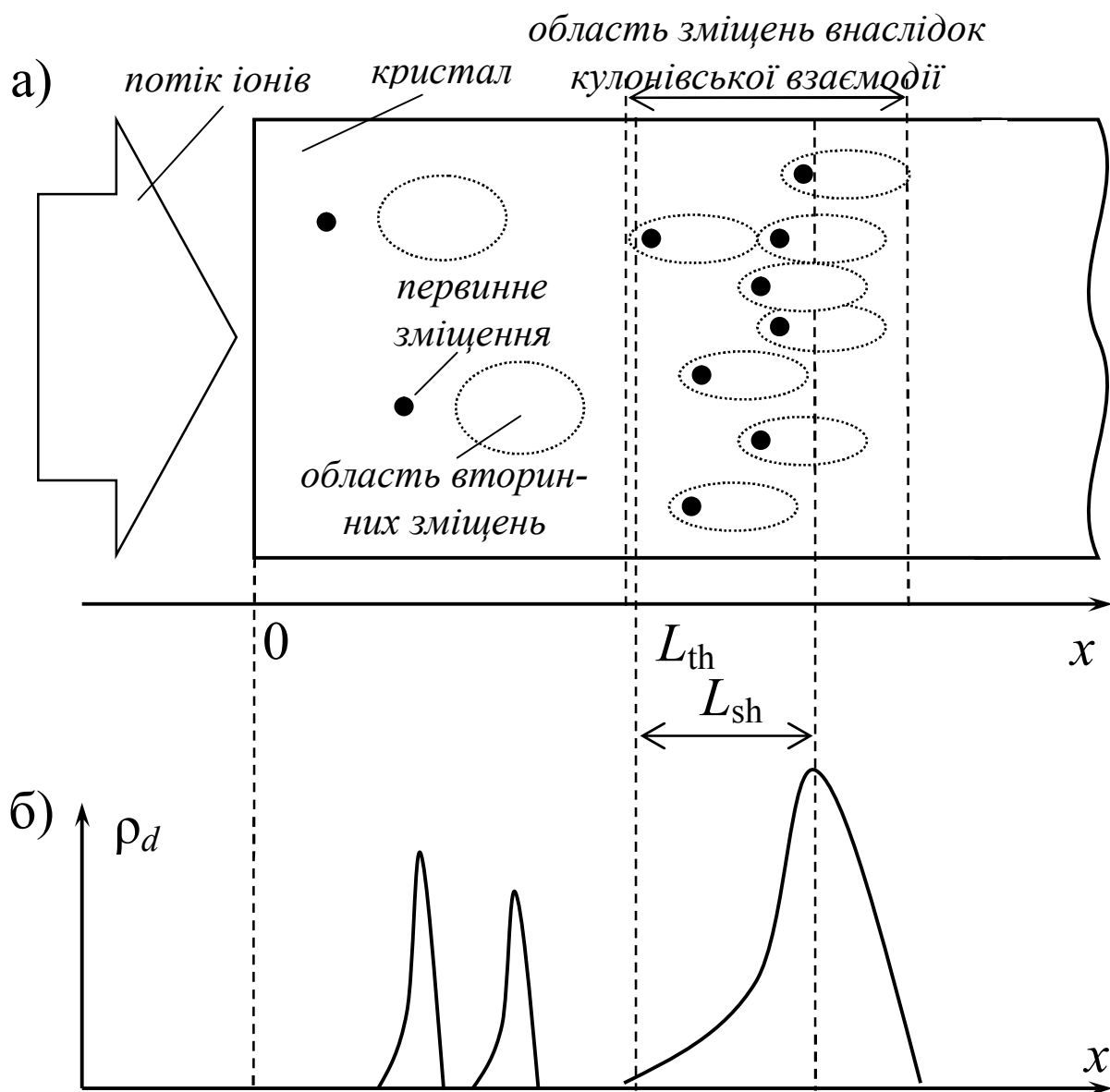


Рис. 6.5. Якісна картина утворення дефектів (а) та розподілу їх концентрації (б) при іонному опроміненні.

Загальна кількість дефектів та товщина прошарку збільшуються внаслідок вторинних зміщень. У наближенні Лінхарда-Шарфа-Шіота повна кількість $N_{d,sh}$ зміщених з вузлів атомів напівпровідника на один падаючий іон визначається виразом

$$N_{d,sh} = \frac{10^{-3}(W - W_{th}) + bW_{th}}{K_d}, \quad (6.36)$$

де перший доданок визначається електронним гальмуванням, другий – ядерним, а для константи b справедливо

$$b = \begin{cases} \frac{1}{2}, & K_d \leq \frac{2E_{ion}^H Z_{ir} Z_t (Z_{ir}^{2/3} + Z_t^{2/3})^{1/2} M_{ir}}{(M_{ir} + M_t)}, \\ \frac{1}{4}, & K_d > \frac{2E_{ion}^H Z_{ir} Z_t (Z_{ir}^{2/3} + Z_t^{2/3})^{1/2} M_{ir}}{(M_{ir} + M_t)}. \end{cases} \quad (6.37)$$

Концентрація дефектів нерівномірна: істотне збільшення σ_{sh} при сповільненні налітаючої частинки лише частково компенсується зменшенням K при цьому.

В області $x < L_{th}$ можуть відбуватися рідкісні процеси некулонівської взаємодії іонів з ядрами. При цьому атом віддачі отримує досить велику енергію та ініціює значну кількість вторинних зміщень і появу локальних областей з достатньо високою концентрацією дефектів.

6.4 Опромінення електронами

При проходженні електронів через речовину основними причинами втрати енергії є іонізація атомів матриці внаслідок електромагнітної взаємодії з електронами атомів, генерація гальмівного радіаційного випромінювання (гальмівні втрати) та пружне кулонівське розсіяння на ядрах. Останній процес є основним для зміщення ядер і, оскільки електрони є зарядженими частинками, можна було б використати формулу Резерфорда. Проте необхідно врахувати, що маса електронів мала порівняно з масою ядра, і тому вони повинні мати достатньо високу енергію (0.1÷10) МеВ для того, щоб бути здатними передати енергію порядку K_d . При таких енергіях електрони є релятивістськими частинками. Відповідну модернізацію виразу (6.22) було зроблено Дарвіном:

$$d\sigma_{sh}(K, W) = \pi \left(\frac{Z_t e^2 \sqrt{1-\beta^2}}{4\pi\epsilon_0 m_0 \beta^2 c^2} \right)^2 \frac{K_m}{K^2} dK. \quad (6.38)$$

У виразі (6.38), зокрема, враховано, що при електронному опроміненні $Z_{ir} = -1$, $M_{ir} = m_0$, $W = m_0 c^2 [(1-\beta^2)^{-1/2} - 1]$, а при визначенні максимально можливої переданої енергії необхідно враховувати і релятивістський доданок:

$$K_m = \frac{2W(W + 2m_0 c^2)}{M_t c^2}. \quad (6.39)$$

Проводячи інтегрування, легко отримати

$$\sigma_{\text{sh}}(W) = \pi \left(\frac{Z_t e^2 \sqrt{1-\beta^2}}{4\pi\epsilon_0 m_0 \beta^2 c^2} \right)^2 \left(\frac{K_m}{K_d} - 1 \right). \quad (6.40)$$

Вираз (6.40) називається переріз Дарвіна-Резерфорда. Насправді аналіз розсіяння електрона на ядрі вимагає квантово-механічних розрахунків. У випадку атомів з не дуже великим атомним номером точний розрахунок можна апроксимувати формулою Мак-Кінлі-Фешбаха:

$$\sigma_{\text{sh}}(W) = \pi \left(\frac{Z_t e^2 \sqrt{1-\beta^2}}{4\pi\epsilon_0 m_0 \beta^2 c^2} \right)^2 \left[\left(\frac{K_m}{K_d} - 1 \right) - \beta^2 \ln \frac{K_m}{K_d} + \frac{\pi Z_t e^2 \beta}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \left(2 \sqrt{\frac{K_m}{K_d}} - 2 - \ln \frac{K_m}{K_d} \right) \right]. \quad (6.41)$$

Результат розрахунку перерізу зміщення за формулою (6.41), а також відповідної середньої довжини проникнення електронів у кремній наведено на Рис. 6.3. Видно, що зі збільшенням енергії σ_{sh} зростає. Водночас, при не надто великих енергіях, внаслідок малої маси та релятивістських швидкостей електрони глибше проникають порівняно з іонами.

Зауважимо, що наведена залежність не враховує значної зміни імпульсу електрона при пружній взаємодії з ядром. Наслідком цього є те, що шлях електрона у кристалі складається з сукупності прямолінійних відрізків, розташованих під значним кутом один до одного. Тому повний шлях, який електрон проходить до зупинки, значно перевищує товщину прошарку речовини вздовж вихідного напрямку. Цю величину, яка називається проекційним пробігом $L_{\text{p},x}$, можна розрахувати, використовуючи емпіричні формули

$$L_{\text{p},x} = 0.407 W^{1.3} / \mathfrak{Z}, \quad (6.42)$$

при $0.15 \text{ MeV} < W < 0.8 \text{ MeV}$ та .

$$L_{\text{p},x} = (0.542 W - 0.133) / \mathfrak{Z}, \quad (6.43)$$

при $W > 0.8 \text{ MeV}$. У формулах (6.42) та (6.43) \mathfrak{Z} - густина матеріалу, якщо її величину брати в г/см^3 , а W – в MeV , то отримана величина описуватиме проекційний пробіг у сантиметрах.

При іонізації максимальна передана енергія співрозмірна з енергією падаючих частинок і тому з'являються вторинні електрони, які також здатні іонізувати сусідні атоми. Іонізаційні втрати при цьому:

$$-\left(\frac{dW}{dx}\right)_i = \frac{2\rho_e}{\pi m_0} \left(\frac{e^2}{4c\beta\epsilon_0}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{m_0 c^2 \beta^2 W}{2E_i^2(1-\beta^2)}\right) - \beta^2 + 1 - \right. \\ \left. - \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2\right) \ln 2 + \frac{1}{8}(1-\sqrt{1-\beta^2})^2 \right]. \quad (6.44)$$

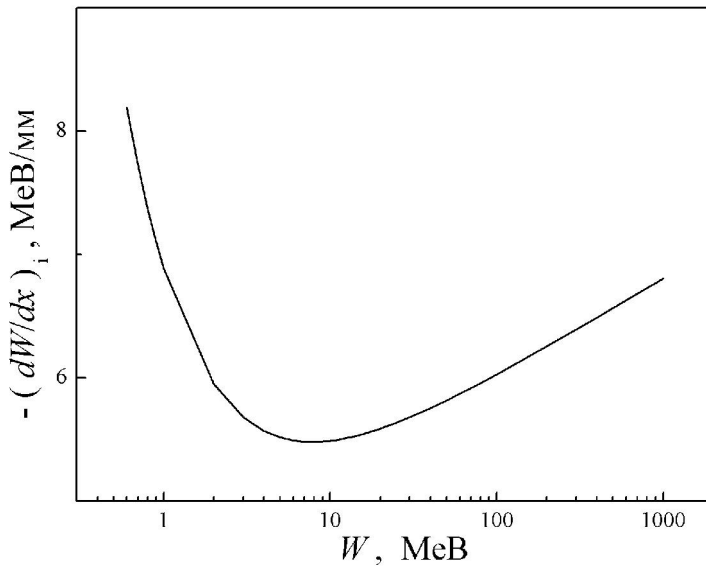


Рис. 6.6. Енергетична залежність іонізаційних втрат при опроміненні кремнію електронами.

Відповідна залежність наведена на Рис. 6.6.

Іонізаційні втрати є домінуючими при відносно невеликих енергіях електронів. З підвищенням W та Z_t зростає внесок радіаційних втрат, пов'язаних з випромінюванням електромагнітних хвиль при гальмуванні електронів у речовині. Радіаційні втрати лінійно залежать від енергії електронів. Відношення радіаційних та іонізаційних втрат описується формулою Бете-Гайтлера:

$$\frac{(dW/dx)_{\text{radi}}}{(dW/dx)_i} \approx \frac{Z_t W}{800}, \quad (6.45)$$

де W слід виражати у MeV.

Загалом при опроміненні швидкими електронами пружна взаємодія з ядрами є достатньо слабкою. Враховуючи, що σ_{sh} зменшується при сповільненні електронів, а також достатньо малу енергію, яка передається зміщеним атомам і якої недостатньо для утворення вторинних каскадів, розподіл дефектів у кристалі буде описуватись спадною залежністю на довжині проекційного пробігу. Якщо ж опромінюється кристал з меншою товщиною, то розподіл дефектів буде достатньо рівномірним.

6.5 Фотонне опромінення

Основними механізмами взаємодії рентгенівського випромінювання та γ -квантів з речовиною є фотоефект, ефект Комптона та утворення електрон-позитронних пар. Кожний з цих ефектів буде переважаючим залежно від енергії фотонів та заряду ядер атомів кристалу - Рис. 6.7. Електромагнітні хвилі, енергія яких перевищує величину близько 0.5 MeV, здатні викликати зміщення атомів, але лише завдяки вторинним електронам, які утворюються при взаємодії електромагнітних хвиль з атомами ґратки. Тобто γ -опромінення викликає внутрішнє бомбардування речовини швидкими електронами.

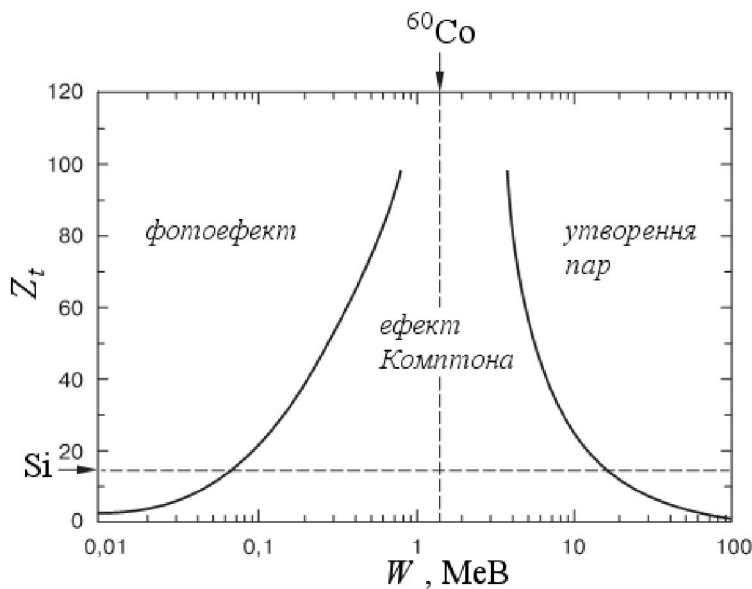


Рис. 6.7. Области переважання різних механізмів взаємодії фотонів з речовиною залежно від їх енергії та заряду ядра атомів-мішеней.

При фотоефекті квант випромінювання поглинається і звільнюється фотоелектрон. Енергія останнього майже співпадає (за винятком енергії зв'язку електрона в атомі) з енергією падаючого фотона. Електрони вилітають ізотропно. Поперечний переріз фотоефекту $\sigma_{ph} \sim Z_t^{p1} / W^{p2}$, де $p1 = (4 \div 5)$, $p2 = 3$ при $W < 0.2$ MeV та $p2 = 1$ при $W < 0.5$ MeV. Звільнене місце зазвичай в К-оболонці, заповнюється електроном, який перебу-

вав на більш високому енергетичному рівні. При цьому випромінюється характеристичний квант і може виникнути Оже-електрон, енергії яких, загалом, недостатньо для дефектоутворення.

Під час комптонівської взаємодії фотону з електроном оболонки частина енергії налітаючого кванта передається електрону (Рис. 6.8), в результаті чого він може залишити атом і викликати зміщення сусідніх атомів. Кванти розсіюються майже ізотропно, комптонівських електронів вилітають переважно за напрямком руху падаючого фотона.

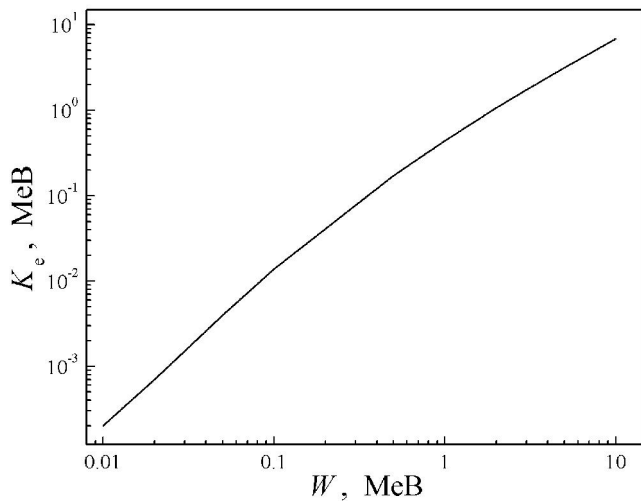


Рис. 6.8. Залежність енергії компівського електрона від енергії падаючого фотону.

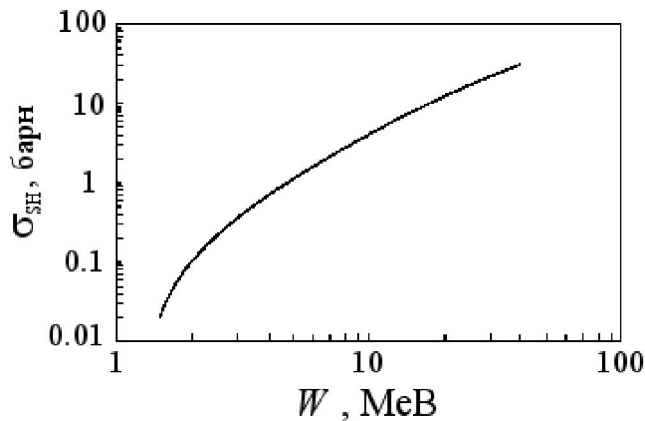


Рис. 6.9. Енергетична залежність перерізу зміщень при взаємодії γ -квантів з атомами Si.

Утворення електрон-позитронних пар відбувається лише при значних енергіях ($W > 3$ MeV) квантів. Фотон зникає, надлишок енергії (порівняно з $2m_0c^2 = 1.02$ MeV) переходить у кінетичну енергію новоутворених частинок. Надалі позитрон може взаємодіяти з електронами середовища, внаслідок чого з'являється анігіляційне випромінювання.

Наприклад, джерело γ -квантів ^{60}Co є одним з найбільш поширених під час проведення радіаційних досліджень. Енергія відповідних γ -квантів становить 1.25 MeV. При опроміненні напівпровідникових кристалів переважає ефект Комптона, по об'єму речовини генеруються достатньо високоенергетичні електрони ($K_e \sim 860$ keV), які надалі викликають зміщення. Оскільки γ -кванти мало поглинаються речовиною, а енергія комптонівських електронів неістотно перевищує мінімальне

значення, необхідне для утворення зміщень, то таке опромінення викликає достатньо однорідний розподіл точкових радіаційних дефектів.

Узагальнюючи, зауважимо, що величина σ_{sh} при опроміненні γ -квантами значно менша, ніж при опроміненні високоенергетичними електронами – див. Рис. 6.9. Це є наслідком меншого поглинання квантів речовиною. Таким чином, з точки зору утворення зміщень, опромінення γ -квантами аналогічне опроміненню електронами. Проте рівномірний розподіл дефектів може бути досягнений у більш товстих зразках, а їх загальна концентрація у розрахунку на одну частинку на $2\div 3$ порядки менша, ніж при електронному опроміненні.

6.6 Вторинні зміщення

Розглянемо зміщення, що утворюються внаслідок передачі атомам у вузлах кристалічної ґратки енергії від атомів, які були зміщені в результаті прямої взаємодії з опромінюючою частинкою. Із врахуванням цих процесів швидкість утворення дефектів внаслідок зміщень при опроміненні моноенергетичним потоком частинок

$$\frac{d\rho_d}{dt}(W) = \rho_N \Phi(W) \int_0^{K_m} \frac{d\sigma_{sh}(K, W)}{dK} \Theta(K) dK, \quad (6.46)$$

де Θ – каскадна функція, загальна кількість зміщень, які припадають на кожний первинний зміщений атом. Для її оцінки припустимо, що вторинні зміщення відбуваються лише за умови, що первинний атом отримує енергію K , яка перевищує $2K_d$. Дійсно, якщо одна частинка налітає на іншу, нерухому, такої самої маси, то у наближенні твердих сфер кінетична енергія кожної кулі після зіткнення в середньому дорівнюватиме половині початкової. Якщо після зіткнення хоча б в одного з атомів енергія буде менша ніж K_d , то нове зміщення не відбудеться: або атом у вузлі не вийде з нього, або налітаючий атом залишиться у вузлі.

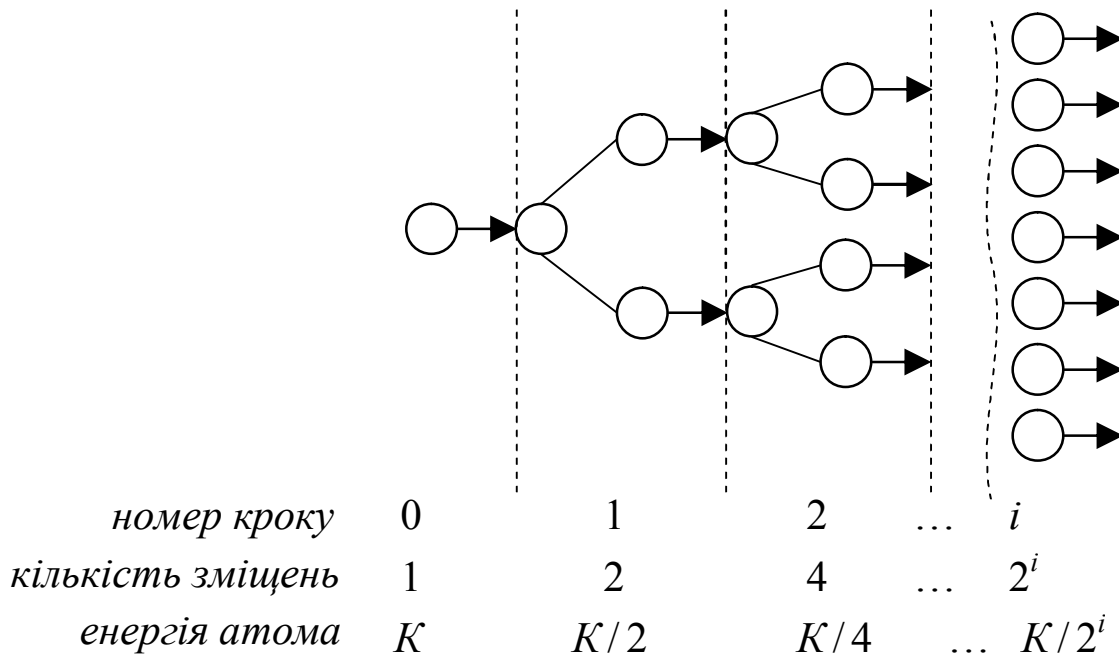


Рис. 6.10. Схема утворення вторинних зміщень.

Спрощена схема утворення каскаду зміщень наведена на Рис. 6.10. Якщо зміщення припиняються на i -му кроці, то це означає, що енергія атому віддачі дорівнює $K/2^i = 2K_d$. При цьому в результаті каскаду утворилось 2^i зміщених атоми, тобто $\Theta = 2^i = K/2K_d$.

З іншого боку, первинні атоми переважно виходять з вузлів у вигляді іонів. Це означає, що коли їх енергія досить значна, то переважно вона буде втрачатися на процеси іонізації – див. параграф 6.3. Для спрощення можна вважати, що при $K > W_{th}$ вся енергія втрачається на збудження електронів, а при $K \leq W_{th}$ – на зміщення. Тобто

$$\Theta(K) = \begin{cases} 0, & K \leq K_d, \\ 1, & K_d < K < 2K_d, \\ K / 2K_d, & 2K_d < K \leq W_{th}, \\ W_{th} / 2K_d, & K > W_{th}. \end{cases} \quad (6.47)$$

Використовуючи (6.6), можна записати переріз вторинних зміщень

$$\sigma_{sh, sec} = \frac{1}{2K_d} \left(\int_{2K_d}^{W_{th}} K \frac{d\sigma_{sh}(K, W)}{dK} dK + W_{th} \int_{W_{th}}^{K_m} \frac{d\sigma_{sh}(K, W)}{dK} dK \right). \quad (6.48)$$

Загальний переріз зміщень буде визначатися сумою первинного (розглянутого раніше) та вторинного. Оскільки каскадний процес утворення зміщень є випадковим, то оцінити приблизну кількість вторинних зміщених атомів можна використовуючи значення $\Theta(<K>)$.

6.7 Підпорогові ефекти

У кристалах Si, Ge, CdS, InSb тощо спостерігалось утворення дефектів при опроміненні електронами (або рентгенівськими променями), які не здатні передавати атому у вузлі ґратки енергію, більшу K_d . Такі ефекти називаються підпороговими. Запропоновано декілька механізмів їх реалізації. А саме.

1. Під дією опромінення переміщуються не атоми основної ґратки, а домішки, які мають меншу масу. У цьому випадку K_m збільшується (див., напр., (6.39)) і процес зміщення стає можливим. Подібні процеси спостерігаються, зокрема, в германії з домішкою водню.
2. Внаслідок радіаційно-індукованої іонізації збільшується коефіцієнт дифузії певних дефектів (див. параграф 5.5) і прискорюються певні реакції у дефектній підсистемі. Як наслідок, після опромінення реєструються дефекти, утворені в їх результаті.
3. Опромінення викликає збудження валентних електронів, що спричинює зниження енергії зв'язку, а отже, і порогової енергії при взаємодії вузлових атомів з наступними налітаючими частинками.

4. Екситонний (електронно-дірковий) механізм: при поглинанні кванту утворюється екситон, який локалізується на двох сусідніх іонах і викликає появу квазімолекули. Надалі відбувається дисоціація квазімолекули під дією кулонівського відштовхування з утворенням вакансії та міжвузольного атому.

5. Плазмонний механізм: при значній інтенсивності опромінення і високому рівні іонізації в кристалі може виникнути електронно-діркова плазма. Квант коливань такої системи (плазмон) в іонних кристалах має енергію близько $(15 \div 30)$ еВ. Ця величина цілком співрозмірна з пороговою енергією дефектоутворення.

6.8 Вплив термообробки на дефектну підсистему

За допомогою термообробки кількість дефектів у кристалах можна як збільшити, так і зменшити. Розглянемо спочатку шляхи підвищення концентрації, не зупиняючись на методах хіміко-термічної обробки, які дозволяють суттєво змінити домішковий склад матеріалу.

У розділі 3 було показано, що рівноважна концентрація власних точкових дефектів зростає при підвищенні температури. Тому очевидним способом збільшення кількості власних порушень ґратки є нагрів кристалу, витримка його при підвищеній температурі протягом часу, достатнього для досягнення стану термодинамічної рівноваги та швидке охолодження. Швидкість охолодження має бути високою, щоб перешкодити відновленню рівноважної концентрації. Надлишок дефектів над рівноважним значенням зникає, переважно, внаслідок їх дифузії до stokів (дислокацій, поверхонь кристалу, границь зерен тощо). Час, потрібний для цього процесу, істотно залежить від температури (див. розділ 5) і тому при швидкому охолодженні його можна уникнути. Зрозуміло, що загартований кристал не є рівноважною системою з термодинамічної точки зору і тому поступово надлишкова концентрація дефектів зникне. Проте необхідний для цього час може бути досить значним.

Окрім зміни кількості власних дефектів загартування змінює і співвідношення між кількістю комплексів та їх складових. Розглянемо це детальніше на прикладі вакансій та дивакансій. У параграфі 3.4 показано, що для рівноважних кількостей вакансій n_v та дивакансій n_{2v}

$$\frac{n_v^2}{n_{2v}} = \frac{N}{Q_{2v}} \exp\left(-\frac{\delta U_{2v}}{k_B T}\right). \quad (6.49)$$

Припустимо, що при загартуванні локальну рівновагу між цими дефектами вдається зберегти (вираз (6.49) виконується), проте загальна кількість порожніх вузлів n_{V-2V} при зменшенні температури не змінюється

$$n_V + 2n_{2V} = n_{V-2V} = \text{const}. \quad (6.50)$$

Поділивши (6.50) на (6.49), отримаємо рівняння, яке дозволяє оцінити співвідношення n_{2V}/n_V у таких «квазірівноважних» умовах

$$\frac{n_{2V}}{n_V} + 2\left(\frac{n_{2V}}{n_V}\right)^2 = \frac{n_{V-2V} Q_{2V}}{N} \exp\left(\frac{\delta U_{2V}}{k_B T}\right). \quad (6.51)$$

Виявляється, що при повній рівновазі при зменшенні температури відношення n_{2V}/n_V також зменшується, тоді як за умови справедливості (6.51) ця величина зростає.

При термообробці кількість дефектів певного типу може збільшитися, якщо вони утворюються в результаті реакцій між іншими дефектами і при зростанні температури реакція інтенсифікується. Звичайно, при цьому кількість вихідних реагентів зменшується, але якщо відокремлено розглядати концентрацію продукту реакції, то можна зробити висновок, що термообробка підвищує концентрацію. Прикладом подібного процесу може бути утворення так званих термодонорів, які розглянуті у наступному розділі.

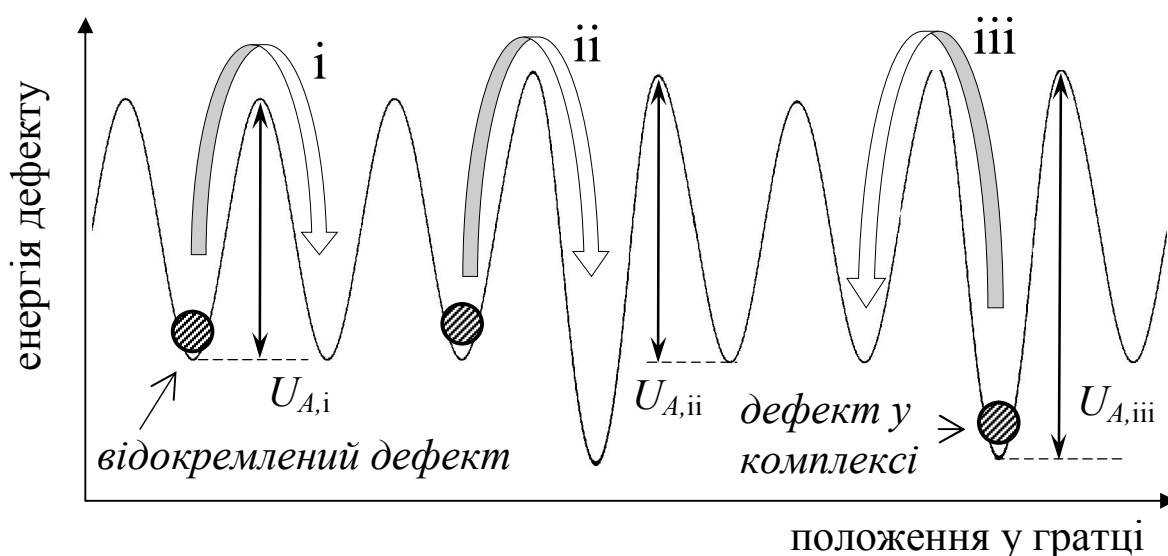


Рис. 6.11. Енергетичні діаграми переміщення (i), комплексоутворення (ii) та дисоціації (iii) дефекту.

Нарешті, якщо відпал кристалу супроводжується розпадом пересиченого твердого розчину, то поряд із виникненням частинок нової фази буде відбуватися і генерація нових точкових дефектів.

Розглянуті вище способи впливу на дефектну підсистему є цілком реалізовними, але все ж таки більш поширена мета застосування термообробки – це зменшення кількості порушень періодичності, або так званий відпал дефектів. Фактично цей термін застосовується для опису процесу зменшення кількості дефектів у матеріалі, де їх концентрація перевищує рівноважне значення. Зникнення дефектів може відбуватися декількома шляхами (Рис. 6.11):

- i) завдяки збільшенню коефіцієнта дифузії полегшується міграція надлишкових дефектів до стоків;
- ii) внаслідок підвищення мобільності власних та домішкових дефектів інтенсифікується процес їх комплексоутворення; зокрема, частковим прикладом комплексоутворення є анігіляція вакансії та власного міжвузольного атома; фактично, йде мова про відпал вихідних реагентів, якщо повернутися до одного з прикладів термогенерації дефектів;
- iii) полегшується дисоціація надлишкових комплексів.

Кожний з цих процесів характеризуються своєю енергією активації U_A . Підвищення температури лише прискорює процеси, які й так відбуваються в системі з метою наблизити її до термодинамічної рівноваги.

6.9 Кінетика відпалу

Під час відпалу при певній температурі концентрація дефектів певним чином залежить від часу. Ця залежність називається **кінетикою відпалу** і відображає природу механізму відпалу, початковий розподіл дефектів і різних пасток.

Рівняння для опису зміни кількості дефектів n_d з часом має вигляд

$$dn_d / dt = -\eta f(n_d), \quad (6.52)$$

де $f(n_d)$ – певна монотонна зростаюча функція, а величина η називається швидкістю реакції та описується залежністю

$$\eta = \eta_0 \exp(-U_A / k_B T), \quad (6.53)$$

де η_0 - стала, U_A – енергія активації відповідного механізму відпалу.

Припустимо, що дефекти дифундують до стоків (пасток), розподілених по кристалу. Якщо концентрація стоків не змінюється, то

$$dn_d / dt = -\eta n_d. \quad (6.54)$$

У цьому випадку

$$\eta = \gamma D = \gamma D_0 \exp(-U_D / k_B T), \quad (6.55)$$

де D – коефіцієнт дифузії дефектів, а коефіцієнт γ залежить від геометрії розташування пасток.

Якщо процес перебудови дефектної підсистеми описується рівнянням типу (6.54), то вважають, що в системі відбувається реакція першого порядку. Розв'язок (кінетика відпалу) описується співвідношенням

$$n_d(t) = n_{d,0} \exp(-\eta t), \quad (6.56)$$

де $n_{d,0}$ – початкова кількість дефектів.

Наступний випадок – відпал в результаті прямої рекомбінації двох типів випадково розподілених дефектів. Наприклад, такими дефектами можуть бути вакансія та власний міжвузольний атом. Якщо їх кількості однакові $n_I = n_V$ (причиною дефектоутворення є опромінення), то

$$dn_V / dt = dn_I / dt = -\eta n_I n_V = -\eta n_I^2. \quad (6.57)$$

При цьому

$$\eta = \frac{4\pi\sigma_{I-V}}{v} (D_I + D_V) \exp\left(-\frac{\delta U_{I-V}}{k_B T}\right), \quad (6.58)$$

де σ_{I-V} – ефективний поперечний переріз захоплення, v – об'єм кристалу, δU_{I-V} – рекомбінаційний бар'єр. Розв'язуючи (6.57), отримуємо

$$n_I(t) = n_{I,0} / (1 + n_{I,0} \eta t). \quad (6.59)$$

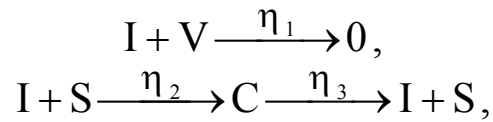
Різниця (6.56) та (6.59) віддзеркалює різницю механізмів відпалу.

Вираз (6.57) описує реакцію другого порядку. Як можна здогадатися, реакція i -го пов'язується з диференціальним рівнянням

$$dn_d / dt = -\eta n_d^i. \quad (6.60)$$

Якщо в процесі відпалу беруть участь декілька типів дефектів і відбувається декілька реакцій різного порядку, то для отримання кінетики відпалу необхідно розглядати систему зв'язаних диференціальних рівнянь. Розглянемо, наприклад, випадок, коли власний міжвузольний

атом може або анігілювати з вакансією, або утворювати комплекс С з домішкою S. Тобто можуть проходити наступні реакції



де η_1 , η_2 та η_3 – швидкості анігіляції, комплексоутворення та дисоціації, відповідно. При відомих швидкостях кінетику відпалу буде описувати розв'язок наступної системи диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} -dn_s / dt = dn_c / dt = \eta_2 n_i n_s - \eta_3 n_c, \\ dn_i / dt = -\eta_1 n_i n_v - dn_c / dt, \\ dn_v / dt = -\eta_1 n_i n_v. \end{cases} \quad (6.61)$$

Енергія активації того чи іншого процесу є важливим матеріалознавчим параметром. Для її визначення розроблено низку методів, серед яких ізотермічний та ізохронний відпали.

6.10 Ізотермічний відпал

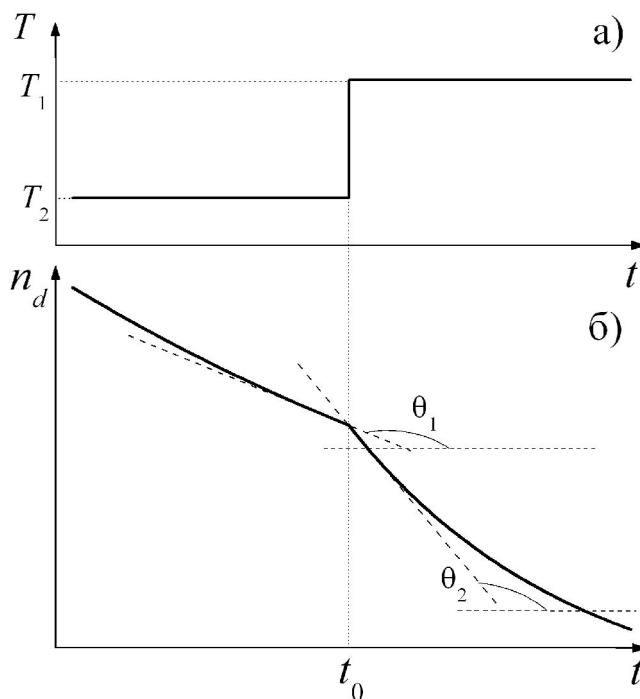


Рис. 6.12. Часові залежності температури відпалу (а) та кількості дефектів (б) при ізотермічному відпалі.

У методі ізотермічного відпалу протягом певних інтервалів часу проводиться відпал при двох різних сталих температурах – див. Рис. 6.12. Під час відпалів проводиться контроль кількості дефектів, протяжність ізотермічних витримок вибирається таким чином, щоб можна було оцінити з потрібною точністю похідну залежності $n_d(t)$.

Припустимо, що при $t < t_0$ відпал відбувається при температурі T_1 , а після моменту часу t_0 – при температурі $T_2 > T_1$. Користуючись виразами (6.52) та (6.53), для кожного проміжку часу можемо записати наступні рівності:

$$(dn_d / dt)_{T=T_1} = -\eta_0 \exp(-U_A / k_B T_1) f(n_d), \quad (6.62)$$

$$(dn_d / dt)_{T=T_2} = -\eta_0 \exp(-U_A / k_B T_2) f(n_d). \quad (6.63)$$

Функція $f(n_d)$ не залежить від температури, тому, позначивши θ_1 та θ_2 кути між дотичною до функції $n_d(t)$ і горизонталлю при наближенні до точки $t = t_0$ (див. Рис. 6.12) та розділивши (6.62) на (6.63), отримуємо

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \theta_1 / \operatorname{tg} \theta_2 &= \exp(-U_A / k_B T_1 + U_A / k_B T_2), \\ U_A &= k_B T_1 T_2 \ln(\operatorname{tg} \theta_1 / \operatorname{tg} \theta_2) / (T_1 - T_2). \end{aligned} \quad (6.64)$$

Така процедура визначення енергії активації не залежить від вигляду функції $f(n_d)$ і є досить загальною, оскільки U_A можна знайти без будь-яких припущень про кінетику відпалу. Основним недоліком методу є необхідність достатньо точно вимірювати залежність $n_d(t)$.

6.11 Ізохронний відпал

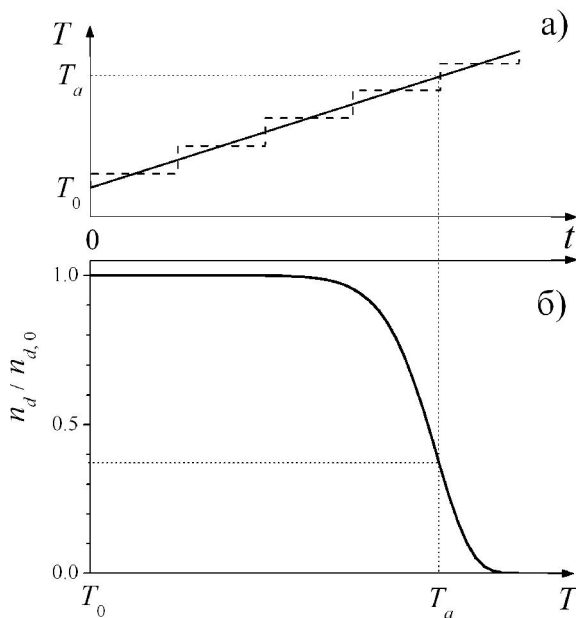


Рис. 6.13. Часова залежність температури відпалу (а) та температурна залежність кількості дефектів (б) при ізохронному відпалі.

Швидкість реакції є термічно активованою величиною, тому при поступовому нагріві кристалу швидкість зміни кількості дефектів мала при низькій температурі, потім істотно зростає і у порівняно вузькому температурному інтервалі майже всі дефекти зникають. Характерну температуру, при якій це відбувається, називають температурою відпалу T_a . Температура відпалу є практично важливою величиною, оскільки досить часто це єдиний параметр, який дозволяє пов'язати отримані різним чином результати спостереження однакових дефектів. Більше того, нерідко T_a є чи не єдиною експериментально визначеною характеристикою дефекту.

Метод ізохронного відпалу дозволяє, спираючись на виміряне значення T_a і певні припущення про величину η_0 та вигляд $f(n_d)$, досить то-

чно визначити U_A . Характерною ознакою цього методу є те, що постійною у часі залишається швидкість зміни температури, тобто

$$T(t) = T_0 + a_T t, \quad (6.65)$$

де T_0 – початкова температура, a_T – швидкість її зміни. Отже,

$$dn_d / f(n_d) = -\eta_0 \exp(-U_A / k_B T) dt = -\eta_0 \exp(-U_A / k_B T) dT / a_T.$$

Інтегруючи праву частину і вводячи нову змінну $z = U_A / k_B T$, отримаємо

$$\int \frac{dn_d}{f(n_d)} = -\frac{\eta_0}{a_T} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{U_A}{k_B T}\right) dT = \frac{\eta_0 U_A}{a_T k_B} \int_{U_A/k_B T_0}^{U_A/k_B T} \frac{\exp(-z)}{z^2} dz.$$

Припустимо, що для температурного діапазону, де відбувається відпал, температури досить малі, так що можна приблизно вважати $U_A / k_B T_0 \rightarrow \infty$, $U_A / k_B T \gg 1$. Тоді, використовуючи інтегрування по частинах та нехтуючи доданком наступного порядку мализни, матимемо

$$\begin{aligned} \int \frac{dn_d}{f(n_d)} &= -\frac{\eta_0 U_A}{a_T k_B} \int_{\infty}^{U_A/k_B T} \frac{d(\exp(-z))}{z^2} = -\frac{\eta_0 U_A}{a_T k_B} \frac{\exp(-z)}{z^2} \Big|_{\infty}^{U_A/k_B T} - \\ &\quad - \frac{2\eta_0 U_A}{a_T k_B} \int_{\infty}^{U_A/k_B T} \frac{\exp(-z)}{z^3} dz \approx -\frac{\eta_0 U_A}{a_T k_B} \left(\frac{k_B T}{U_A}\right)^2 \exp\left(-\frac{U_A}{k_B T}\right). \end{aligned}$$

У випадку, якщо відпал описується реакцією першого порядку, остаточно матимемо

$$\ln(n_d / n_{d,0}) = -\eta_0 k_B T_a^2 \exp(-U_A / k_B T_a) / a_T U_A. \quad (6.66)$$

Різка зміна кількості дефектів від $n_{d,0}$ до 0 відбувається в околі температури T_a (див. Рис. 6.13,б), яку можна оцінити з умови $n_d / n_{d,0} = e^{-1}$. Тоді рівняння для визначення U_A виглядатиме наступним чином

$$1 = \eta_0 k_B T_a^2 \exp(-U_A / k_B T_a) / a_T U_A. \quad (6.67)$$

Якщо відпал описується не реакцією першого порядку, то вираз (6.67) видозміниться, проте температурна залежність кількості дефектів якісно залишиться незмінною.

На практиці для спрощення експерименту нерідко температуру змінюють з часом не лінійно, а так, як показано на Рис. 6.13,а пунктиром. Контроль кількості дефектів при цьому проводять наприкінці кожного ізотермічного інтервалу.

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 спектра. 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 (т. зв. F-смуга). Причиною її появи є утворення точкових дефектів (т. зв. F-центрів).

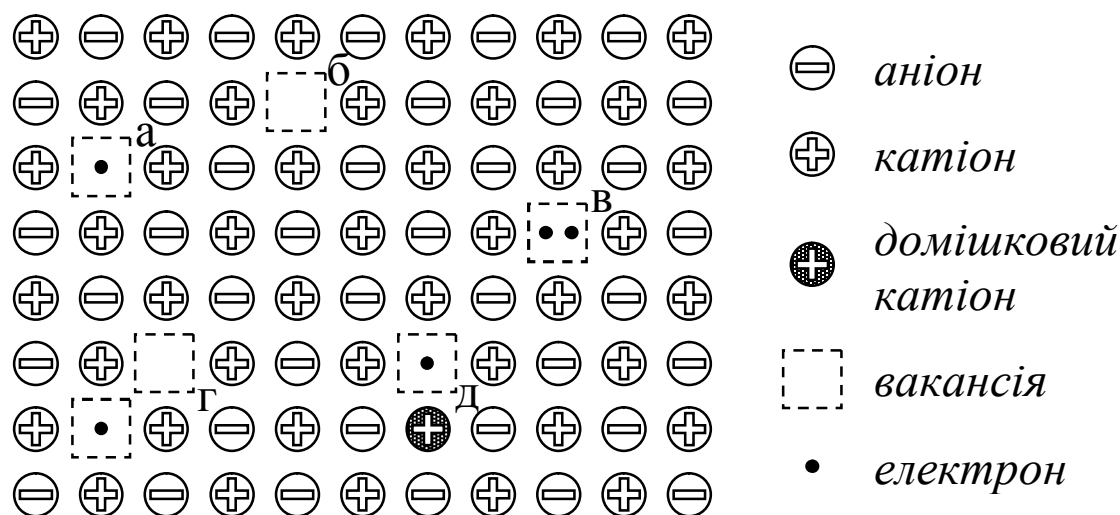


Рис. 7.1. Структура центрів забарвлення в іонних кристалах: F-центр (а), α-центр (б), F'-центр (в), М-центр (г), F_A-центр (д).

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 зазвичай не належить видимому діапазону.

У наближенні воднеподібної моделі очікується, що з урахуванням екранування для частоти максимального поглинання ν_{ph} має виконуватись умова $h\nu_{ph} = 3E_{ion}^H / 4\epsilon^2$, де ϵ - діелектрична проникність кристалу. Проте підхід для обчислень не дуже застосовний, для кількісного узгодження з експериментом потрібно багато 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.

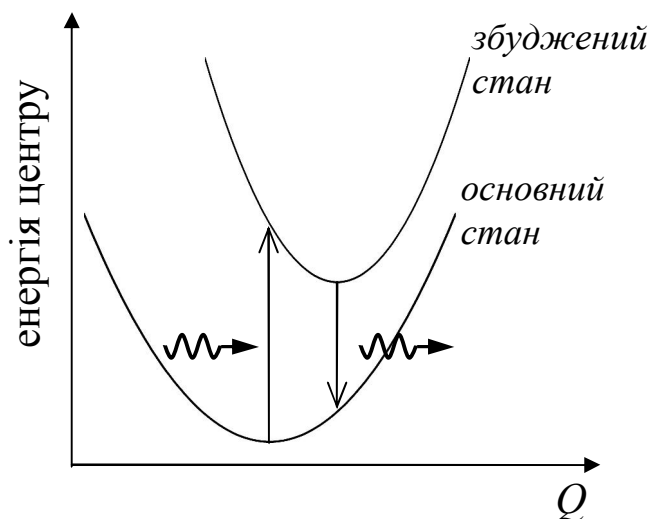


Рис. 7.2. Конфігураційна діаграма F-центру.

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 змінюється, 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-смузі, 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, оскільки смуга поглинання F'-центру в інфрачервоній області. Інший механізм перебудови – переміщення вакансій та їх поєднання у комплекси. Наприклад, 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 TiO₂ спричинить появу блакитного кольору. При прогріві у кисневій атмосфері можуть виникати центри забарвлення в іншій підґратці.

В більшості напівпровідників максимум смуги поглинання розташований в інфрачервоній області спектра і наявність центрів у кристалах не викликає видиму зміну кольору. Проте наявність таких дефектів може бути причиною зміни електричних властивостей кристалів. 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 кількість неспарених електронів біля незаповненого вузла менше половини кількості валентних електронів, які розташовані в аналогічному місці ідеального кристалу.
- 3) Дефекти заміщення будуть донорами, якщо кількість їх валентних електронів перевищує кількість валентних електронів заміщеного атому.

Місце розташування домішкових атомів у кристалі визначається, головним чином, співвідношенням сил притягання та відштовхування з атомами матриці. Так 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 розміщено 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.

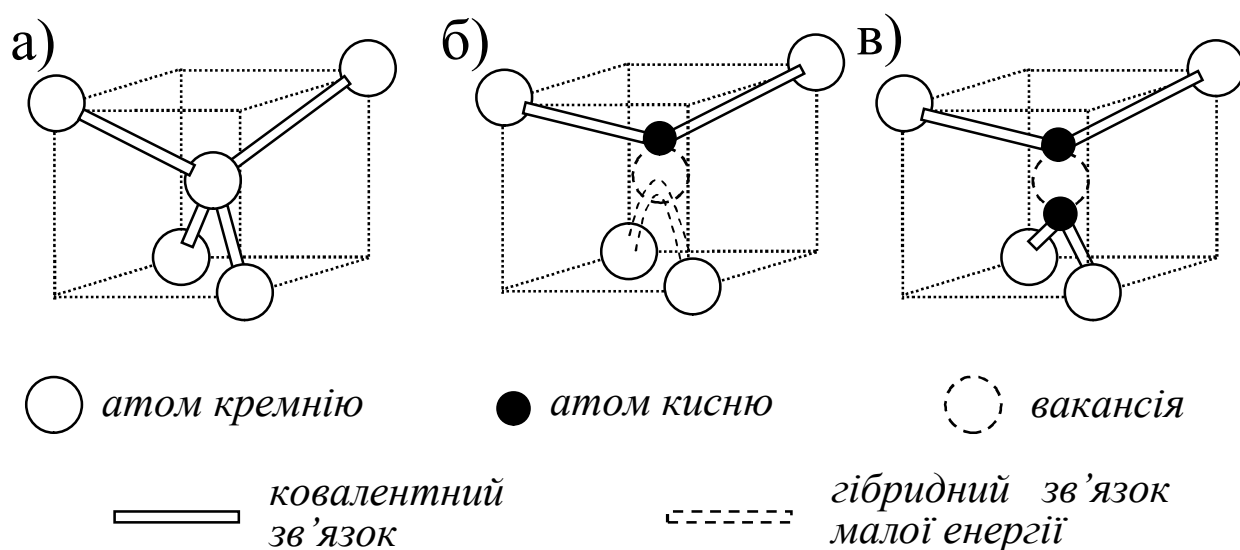


Рис. 7.3. Частина бездефектного кремнію (а), А-центр (б) та комплекс $V(O_i)_2$ (в).

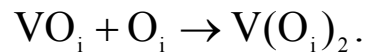
Вигляд А-центру наведено на Рис. 7.3,б. Атом кисню зсунутий приблизно на $9 \cdot 10^{-11}$ м від вузлового положення в напрямку $[100]$. Симетрія дефекту – C_{2v} . Як відомо, при появі вакансії у кремнії руйнуються чотири валентні зв'язки, тобто чотири сусідні до порожнього вузла атоми кремнію мають 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

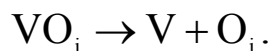
$$E_c - (0.16 + 1.1 \cdot 10^{-4} T) \text{ eV}.$$

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.

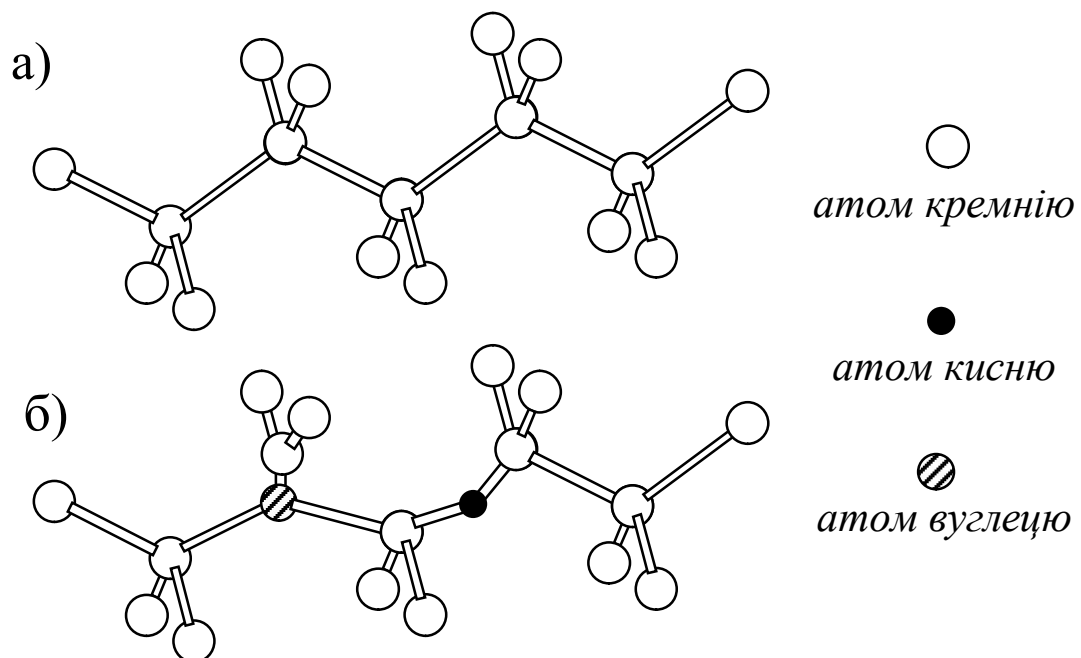
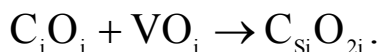


Рис. 7.4. Частина бездефектного кремнію (а) та К-центр (б).

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 на 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 дві одиниці 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^- , у від'ємнозарядженому – V^{2-} . Дефект майже не впливає на рухливість електронів.

Аналогом Е-центру у р-кремнії є комплекси вакансії з акцепторною домішкою (В, Al, Ga). Зазвичай в цьому випадку домішка не перебуває 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 [111].

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. Наприклад, у кристалах Si з високим вмістом кисню при нагріванні з'являються дефекти, яким відповідають рів-

ні, розташовані 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 термодонор 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 лежить 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.

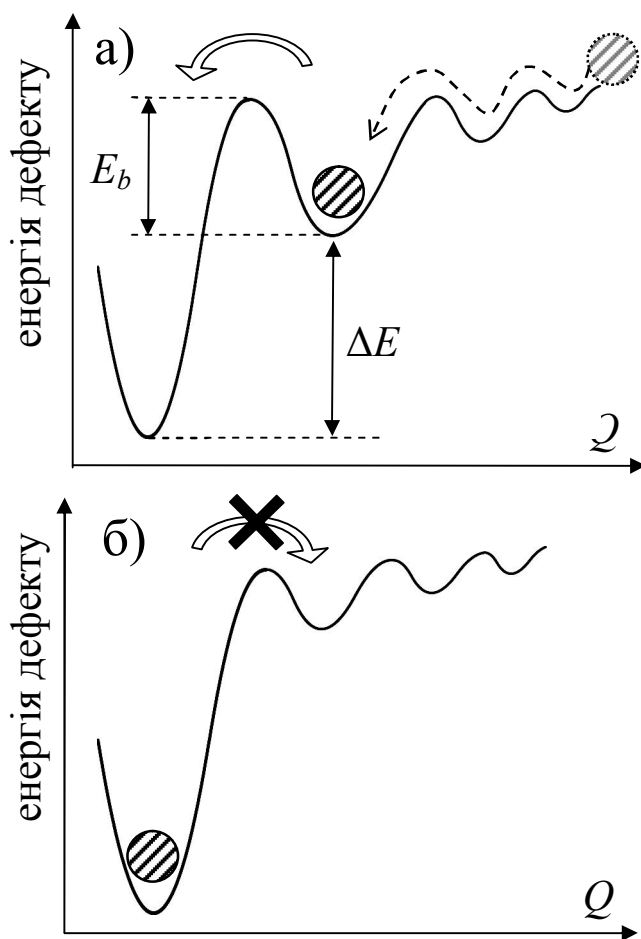


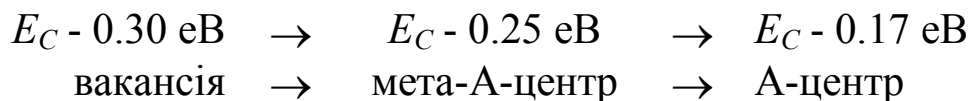
Рис. 7.5. Конфігураційна діаграма метастабільного дефекту до (а) і після (б) переходу в основний стан.

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 (напр., 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.

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 (напр., 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.

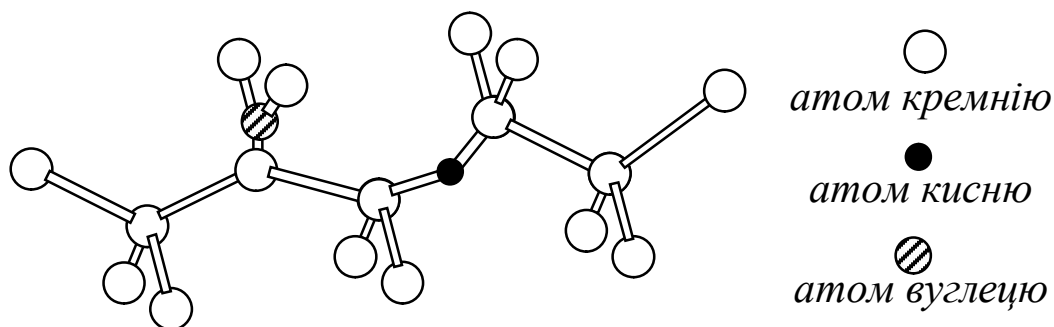


Рис. 7.6. М-центр у кремнії.

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.

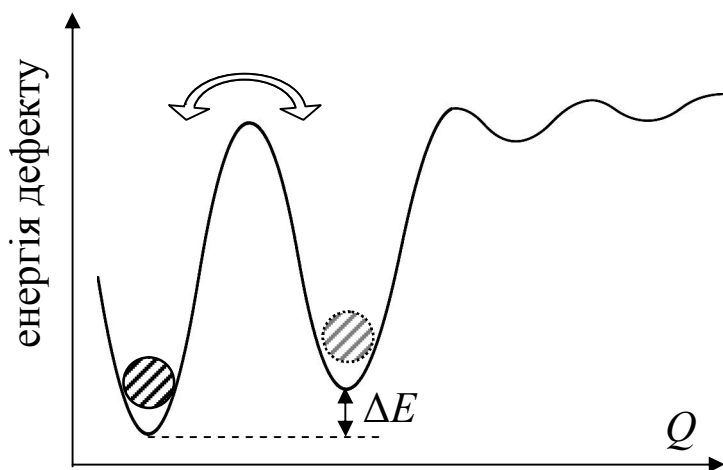


Рис. 7.7. Конфігураційна діаграма бістабільного дефекту.

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 $k_B T$, оскільки 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 істотно залежить насамперед від температури.

Розглянемо декілька прикладів бістабільних дефектів у кремнії.

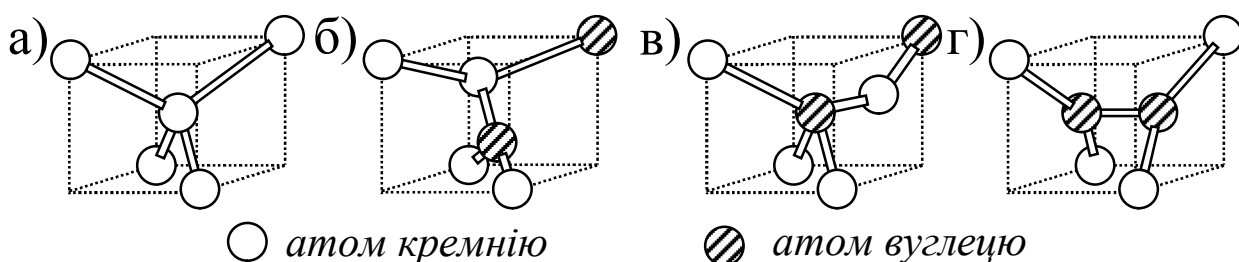


Рис. 7.8. Ідеальна ґратка (а), А-С_iС_s (б), В-С_iС_s (в), С-С_iС_s (г).

Про бістабільність пари С_iС_s було повідомлено на початку 90-х років 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 перебуває в 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 розташований атом кремнію. Енергія переорієнтації комплексу становить 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.

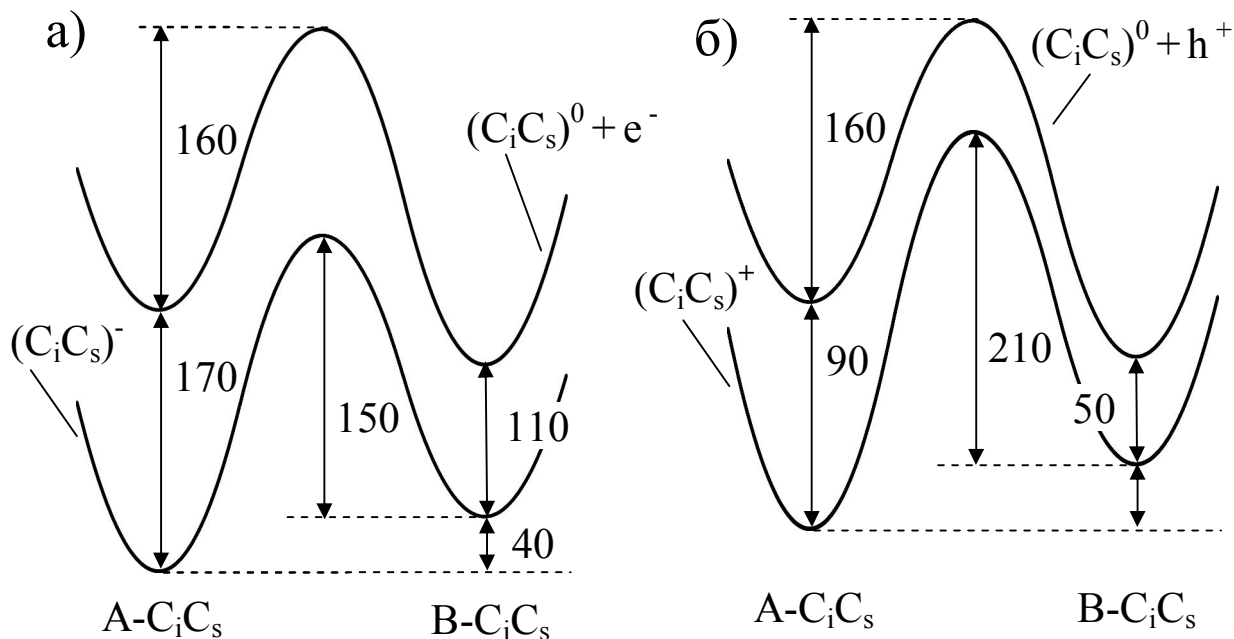


Рис. 7.9. Конфігураційна діаграма пари C_iC_s у кремнії при іонізації (а) та захопленні електрону (б). Величини енергетичних інтервалів наведені у меВ.

Припустимо, що комплекс перебуває у однократно-від'ємному зарядженому стані. Його можна іонізувати, наприклад оптично, при цьому конфігурації А відповідає акцепторний рівень $E_C - 0.17$ еВ $(-/0)$ - Рис. 7.9,а. З іншого боку, різниця енергій А- $(C_iC_s)^-$ та В- $(C_iC_s)^-$ становить лише 0.04 еВ і тому певна частина дефектів буде перебувати не в основній конфігурації. При цьому з іонізацією конфігурації В пов'язаний рівень $E_C - 0.11$ еВ $(-/0)$. Водночас більшість іонізованих дефектів А- $(C_iC_s)^0$ з часом змінить конфігурацію. Як наслідок, термічна енергія іонізації $(C_iC_s)^-$ дорівнює 0.15 еВ (різниця між А- $(C_iC_s)^-$ та В- $(C_iC_s)^0 + e^-$), тобто центру відповідає рівень $E_C - 0.15$ еВ $(-/0)$. 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 $A-(C_iC_s)^0$ та $B-(C_iC_s)^0$ (0.02 eV), а ΔE_A та ΔE_B – оптичні енергії іонізації дірок $A-(C_iC_s)^+$ та $B-(C_iC_s)^+$ (0.09 та 0.05 eV) відповідно.

Близько 2010 р. використовуючи теорію функціоналу густини було показано, що пара C_iC_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.

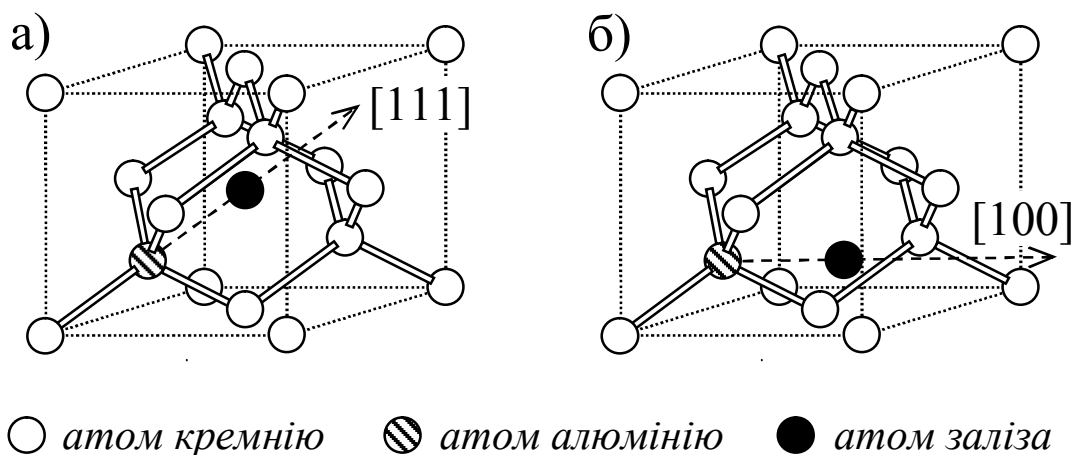


Рис. 7.10. Конфігурації пари $Fe_i Al_s$ у кремнії при розташуванні заліза у найближчому (а) та наступному (б) відносно алюмінію тетраедричному міжвузільях.

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 розміщений у 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.

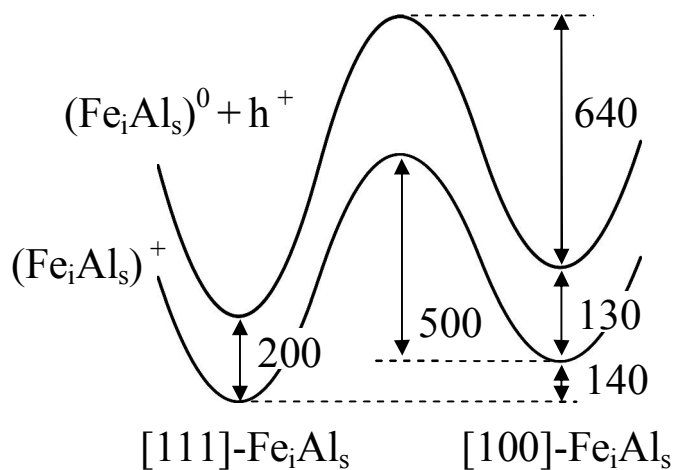


Рис. 7.11. Конфігураційна діаграма пари Fe_iAl_s у кремнії у різних зарядових станах. Величини енергетичних інтервалів наведені у меВ.

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 $\text{A}^0 \rightarrow \text{B}^0$.

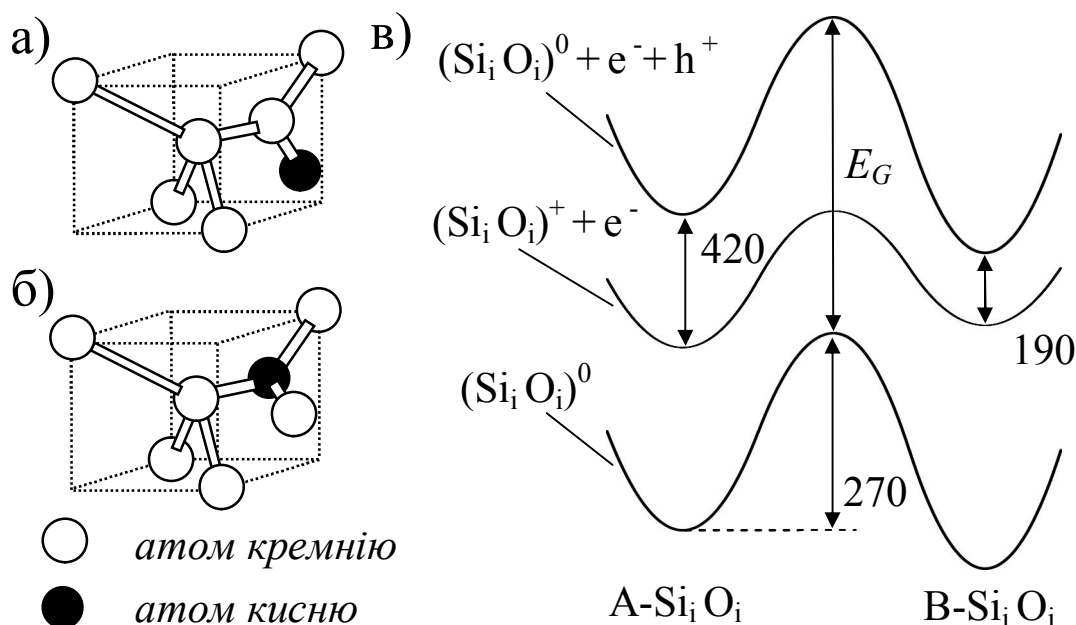


Рис. 7.12. Просторові конфігурації A-Si_i O_i (а), B-Si_i O_i (б) та конфігураційна діаграма цього дефекту (в) у різних зарядових станах. Величини енергетичних інтервалів наведені у меВ.

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).

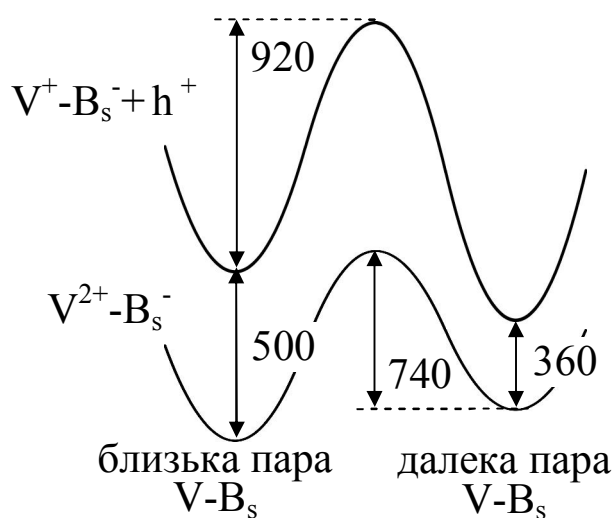


Рис. 7.13. Конфігураційна діаграма С-центру. Енергетичні інтервали наведені у меВ.

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 додатним сумарним зарядом і дефекту відповідати-ме 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 треба 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 $E(n/n+1)$.

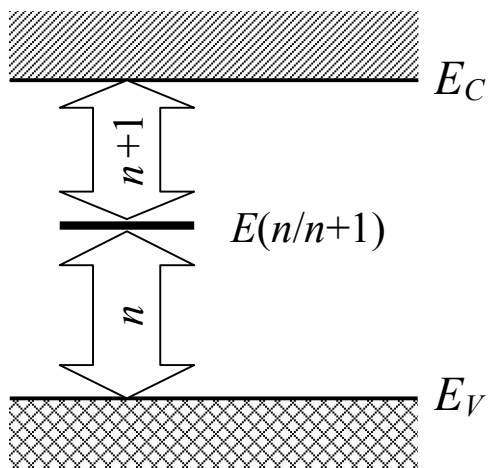


Рис. 7.14. Переважаючий зарядовий стан дефекту залежно від співвідношення рівня Фермі (стрілка) та рівня іонізації.

Якщо рівень Фермі розташовується 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 представити

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 кожний електрон відчуває додаткове відштовхування, зумовлене взаємодією зі ще однією від'ємно зарядженою частинкою, і енергія іонізації зменшується. Як наслідок, рівень $E_0(n+1/n+2)$ розташовується на енергетичній діаграмі вище, ніж $E_0(n/n+1)$ - Рис. 7.15,а. Різниця $E_0(n+1/n+2) - E_0(n/n+1)$ додатна 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 перебувати 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.

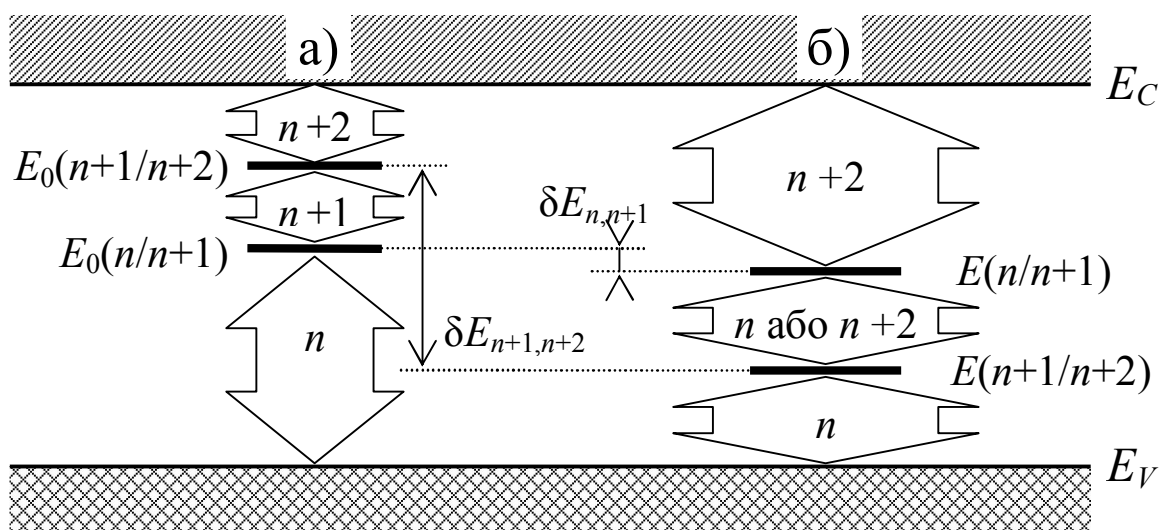


Рис. 7.15. Взаємне розташування рівнів та переважаючі зарядові стани залежно від положення рівня Фермі для дефектів з позитивною (а) та негативною (б) кореляційною енергією.

Як і в попередньому випадку, якщо рівень Фермі розташовується 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, оскільки 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.

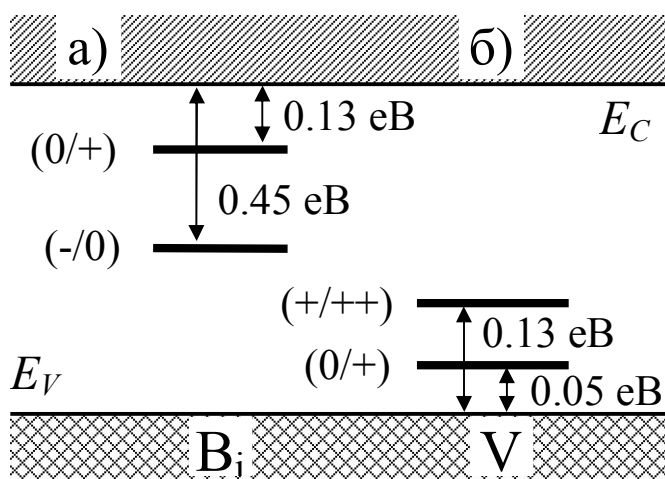
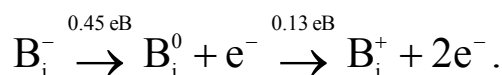


Рис. 7.16. Розташування у забороненій зоні кремнію рівнів, пов'язаних з міжвузольних бором (а) та вакансією (б).

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.

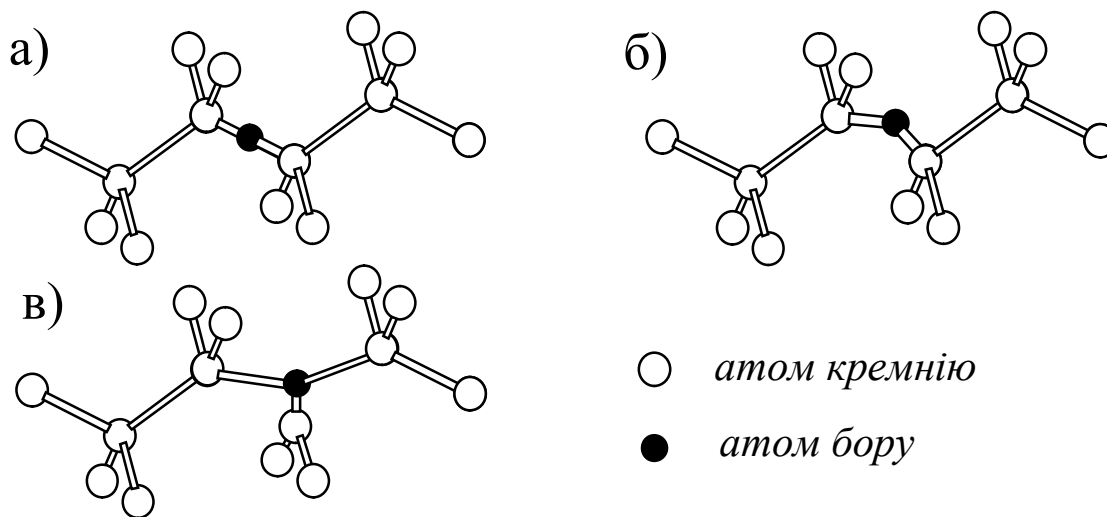
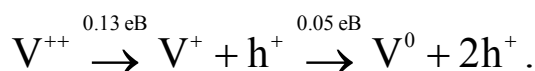


Рис. 7.17. Розташування B_i^+ (а), B_i^0 (б) та B_i^- (в) в Si.

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'язання

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

2. Для бінарної сполуки АВ, що має ґратку типу сфалериту, намалювати дефектний комплекс, до складу якого входять міжвузольний атому типу А, розташований в T_B міжвузлі та вакансія в підґратці 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°C та 1060°C відповідно. Визначити ентальпію та ентропію утворення вакансії в даному матеріалі, знехтувавши кратністю виродження.

5. Знайти відношення кількостей вакансій хлору та міжвузольних атомів срібла в AgCl при $T = 500$ К. При розрахунках вважати, що вільна енергія утворення вакансії хлору $G(V_{\text{Cl}}) = 1.5$ еВ, а міжвузольного атому срібла $G(I_{\text{Ag}}) = 1.3$ 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°C 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 кількостей вакансій та дивакансій у припущенні, що а) підтримується повна рівновага; б) загальна кількість вакантних вузлів не змінюється, 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 кількостей вакансій та 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 максимальну кількість вторинних зміщень при опроміненні кремнію ($K_d = 21$ еВ) ядрами азоту з $W = 1$ МеВ.

20. Максимальна кількість 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 зазвичай 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 орієнтована 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 розташований посередині забороненої зони, а $T = 300$ К, знайти відношення кількостей Е-центрів, які містять V^{2-} до кількості 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 треба передати вузловому атому для його зміщення у міжвузілля

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 перебувати 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 треба 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; нижній індекс (за наявності) для кристалу 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 – гама-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{G} – 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. Наприклад, індекс “ V ” означає, що дана величина стосується вакансії, “ I ” – власного міжвузольного атому, “ $2V$ ” – дивакансії.