

Міністерство освіти і науки України  
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

**В.В. Прокопів, В.В. Прокопів (мол.)**

# **НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ**

*НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК*

Івано-Франківськ  
«Плай»  
2009

УДК 620.22  
ББК 22.373.1  
П 80

Рекомендовано до друку Вченою радою Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Рецензенти:  
доктор фізико-математичних наук, академік АН ВШУ **М.В. Стріха**  
доктор фізико-математичних наук, професор **Д.М. Заячук**  
доктор хімічних наук, професор **В.М. Томашик**

***Прокопів В.В., Прокопів В.В (мол).***

П 80 Напівпровідникові матеріали функціональної електроніки. Навчальний посібник / В.В. Прокопів, В.В. Прокопів (мол). – Івано-Франківськ: Видавництво «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2009. – 216 с.

Описані методи одержання та властивості напівпровідникових матеріалів, які застосовуються для виготовлення пристроїв функціональної електроніки. Наведена їх класифікація. Описано структуру власних і домішкових дефектів у напівпровідникових матеріалах, можливості моделювання, розрахунку та керування їх дефектною структурою для отримання матеріалів з необхідними властивостями. Розроблено тестові завдання, які створюють умови для здійснення об'єктивного контролю і самоконтролю знань з даного предмету.

Посібник призначений для студентів спеціальності «Фізика». Корисний буде аспірантам, науковим та інженерно-технічним працівникам, що займаються проблемами фізичного матеріалознавства.

УДК 620.22  
ББК 22.373.1

© В.В. Прокопів,  
В.В. Прокопів (мол.) 2009  
© Видавництво «Плай» ЦІТ  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2009

## ПЕРЕДМОВА

Сучасні напівпровідникові прилади, пристрої автоматики і телемеханіки не можуть бути створені без застосування високоякісних матеріалів і не можуть правильно експлуатуватися без знання властивостей і особливостей технології матеріалів. Крім того, практика постійно пред'являє нові, жорсткіші і різноманітніші, вимоги до властивостей і поєднання властивостей у матеріалах. Перед фахівцями нерідко виникають завдання не просто підібрати матеріал, що задовольняє комплексу вимог, а синтезувати його з наперед заданими властивостями.

Виходячи із цієї великої ролі, яку відіграють матеріали при конструюванні, виготовленні і експлуатації пристроїв електроніки, впливає важливе значення курсу «Напівпровідникові матеріали функціональної електроніки» в підготовці спеціалістів. Метою курсу є вивчення властивостей матеріалів, областей їх використання і правил вибору.

Основні електричні і фотоелектричні властивості напівпровідникових сполук визначаються точковими дефектами. Тому велика увага в посібнику приділена ознайомленню студентів з структурою власних і домішкових дефектів у напівпровідникових кристалах, можливостями моделювання, розрахунку та керування їх дефектною структурою для отримання матеріалів з необхідними властивостями.

Науково-методичний зміст посібника направлений на формування у майбутніх фахівців принципів фізичного і інженерного підходів до оцінки можливостей використання матеріалів в конкретних елементах і пристроях електронної техніки. У посібнику враховано сучасні тенденції розвитку фізичного матеріалознавства.

Ефективність вивчення курсу в багатьох аспектах залежить від забезпечення оперативного зворотного зв'язку. Контроль знань студентів найкраще проводити стандартизованими процедурами (тестами), при здійсненні яких всі опитувані знаходяться в однакових стандартних умовах. Нами розроблені тестові завдання для здійснення об'єктивного оцінювання, контролю і самоконтролю знань студентів до кожної теми. З цих тематичних тестів можна вибрати завдання для підсумкового контролю знань з усього курсу. Приклад такого тесту наведено у додатку.

Останнім часом популярним стало комп'ютерне тестування, яке набагато точніше і швидше, ніж бланкове. Студент дізнається попередні результати відразу по закінченню тестування. На сьогоднішній день розроблено велику кількість комп'ютерних тестових програм.

Але не всі вони можуть бути використані для проведення тестування в освітній установі. Нами вибрана тестова оболонка, яка вигідно відрізняється з-поміж інших програм наступними параметрами:

- ◆ можливість створювати тести з ілюстраціями і формулами (для їх реалізації використовується текстовий процесор Microsoft Word);
- ◆ можливість проведення різних типів тестів: з обмеженням за часом (і без), на кожне питання і всього тесту, з довільним і послідовним порядком виконання, з можливістю (і без) роботи з калькулятором і іншими програмами;
- ◆ можливість проведення мережевого тестування в локальних і глобальних мережах, підключення до одного сервера тестування безлічі клієнтів;
- ◆ можливість захисту паролем самих тестів і файлів з результатами від змін;
- ◆ невеликий розмір файлів з тестами (використання алгоритму стиснення ZIP).

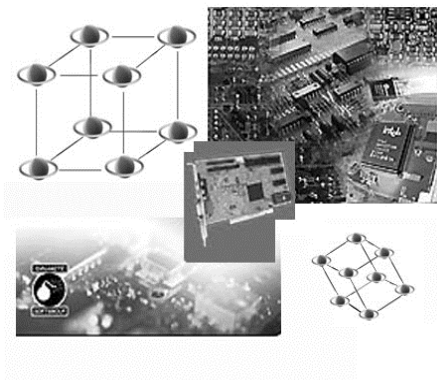
Посібник написаний відповідно до програми курсу і на основі однойменного курсу, що читається в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника.

Автор висловлює глибоку подяку завідувачу кафедри фізики і хімії твердого тіла, професору Д.М. Фреїку та співробітникам кафедри за участь в обговоренні ряду питань, дані поради і конструктивні зауваження.

Зміст посібника викладено як у друкованому так і електронному варіанті.

## Розділ 1

# ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ



### ТЕМА № 1

#### ГЕРМАНІЙ

- 1.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів
- 1.2. Одержання германію
- 1.3. Фізико-хімічні властивості
- 1.4. Електричні властивості
- 1.5. Очищення германію
- 1.6. Вирощування монокристалів
- 1.7. Застосування германію

### 1.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів

Напівпровідники являють собою дуже численний клас матеріалів. У нього входять сотні найрізноманітніших речовин – як елементів, так і хімічних сполук. Напівпровідниковими властивостями можуть володіти як неорганічні, так і органічні речовини, кристалічні й аморфні, тверді й рідкі, немагнітні й магнітні. Незважаючи на істотні розходження в будові й хімічному складі, матеріали цього класу ріднить одна чудова якість – здатність сильно змінювати свої електричні властивості при дії невеликих зовнішніх енергетичних впливів.

Одна з можливих схем класифікації напівпровідникових матеріалів наведена на рис. 1.1. Основу сучасної електроніки складають неорганічні кристалічні напівпровідники. Напівпровідникові властивості виявляють 12 хімічних елементів, що знаходяться в середній частині Періодичної системи. Значення ширини забороненої зони елементар-

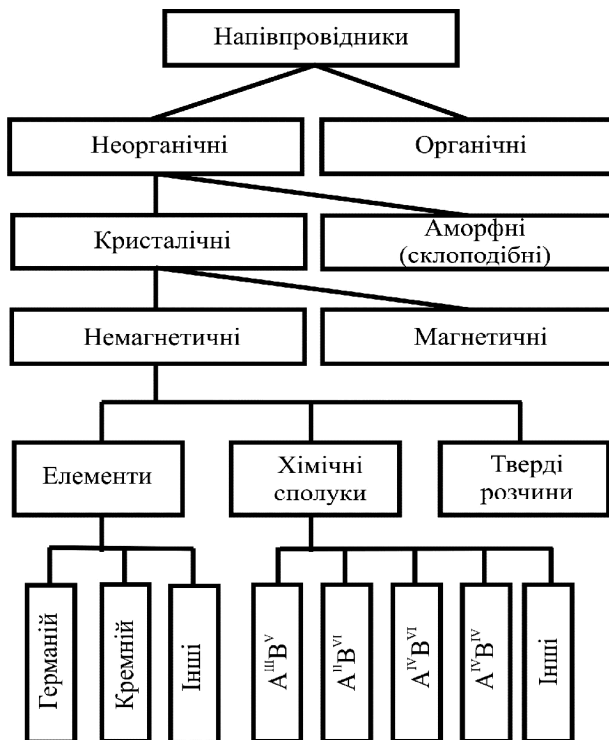


Рис. 1.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів за складом і властивостями

них напівпровідників зазначені в табл. 1.1. Вона зростає в кожному періоді при переході від елемента до елемента зліва направо, але зменшується в кожній групі при русі зверху вниз. З табл. 1.1 видно, що напівпровідниковими властивостями володіють деякі модифікації олова й вуглецю. Останній існує у двох алотропних формах – алмаз і графіт. Графіт за своїми електричними властивостями близький до провідників ( $\Delta E < 0,1$  eV), а чисті алмази є діелектриками. Однак штучні алмази за рахунок введених домішок набувають властивості напівпровідників.

Олово в нормальних умовах є гарним провідником, але при температурі нижче  $13,2^\circ\text{C}$  воно переходить в  $\alpha$ -модифікацію (сіре олово). Процес твердофазного перетворення протікає дуже повільно, що утруднює одержання кристалів, які представляють практичний інтерес.

За сукупністю електрофізичних властивостей, відпрацьованості технологічних процесів, кількості й номенклатури приладів, що випускаються, кремній і германій займають провідне місце серед напівпровідникових матеріалів.

Таблиця 1.1  
Ширина забороненої зони (в eV) елементарних напівпровідників  
(при 300 К)

Елемент	$\Delta E$	Елемент	$\Delta E$
Бор	1,1	Миш'як	1,2
Вуглець (алмаз)	5,6	Сурма	0,12
Кремній	1,12	Сірка	2,5
Германій	0,665	Селен	1,8
Олово ( $\alpha$ -Sn)	0,8	Телур	0,36
Фосфор	1,5	Йод	1,25

Дуже велика група напівпровідникових неорганічних сполук, які можуть складатися з двох, трьох й більшого числа елементів. Як приклади таких сполук можна привести  $\text{InSb}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{ZnSiAs}_2$ ,  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuGe}_2\text{P}_3$ . Кристалічна структура багатьох сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, як це має місце в ґратці алмазу. Такі напівпровідникові сполуки одержали назву алмазоподібних напівпровідників. Серед них найбільший науковий і практичний інтерес представляють бінарні сполуки типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  і  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , які в даний час є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки.

Більшість алмазоподібних напівпровідників із подібними властивостями утворюють між собою ізовалентні тверді розчини.

У твердих розчинах шляхом зміни складу можна плавно і у достатньо широких межах керувати найважливішими властивостями напі-

впровідників, зокрема шириною забороненої зони й рухливістю носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє домогтися кращого узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронної апаратури.

Для виготовлення напівпровідникових приладів використовують як монокристали, так і полікристалічні матеріали. Монокристали являють собою більш прості системи із більш довершеною будовою, ніж полікристалічні матеріали. Вони найбільш глибоко вивчені, фізичні явища в них краще піддаються розрахункам, і вони забезпечують велику надійність і ідентичність параметрів напівпровідникових приладів.

Властивості аморфних, органічних і магнітних напівпровідників вивчені поки що недостатньо, хоча практична значимість речовин безперервно зростає. У механізмі електропровідності аморфних неорганічних і кристалічних органічних напівпровідників виявлений ряд загальних особливостей. Інтерес до органічних напівпровідників проявляється тому, що в деяких із них напівпровідникові властивості поєднуються з еластичністю, що дозволяє виготовляти елементи у вигляді гнучких стрічок і волокон.

## 1.2. Одержання германію

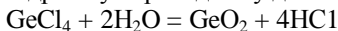
Існування й основні властивості германію передбачив у 1870 р. Д.І. Менделєєв, назвавши його екасиліциєм. У 1886 р. німецький хімік К. Вінклер знайшов у мінеральній сировині новий елемент, який назвав германієм. Германій виявився тотожним екасиліцію. Відкриття германію стало торжеством Періодичного закону.

Германій відноситься до числа сильно розсіяних елементів, тобто часто зустрічається в природі, але є присутнім у різних мінералах у дуже невеликих кількостях. Його вміст в земній корі складає близько  $7 \cdot 10^{-4}\%$ , що приблизно дорівнює природним запасам таких поширених металів як олово й свинець, та істотно перевищує кількість срібла, кадмію, ртуті, сурми й ряду інших елементів. Проте, одержання германію в елементарному вигляді викликає великі труднощі. Мінерали з великою концентрацією германію зустрічаються дуже рідко й не можуть служити сировиною для виробництва напівпровідників. В даний час основними джерелами промислового одержання германію є побічні продукти цинкового виробництва, коксування вугілля, а також германієві концентрати, що одержуються із мідносвинцевинкових руд.

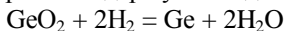
У результаті хімічної переробки вихідної сировини утворюється тетрахлорид германію, який являє собою рідину з невисокою ( $83^\circ\text{C}$ ) температурою кипіння. Рідину піддають глибокому очищенню, вико-



ристовуючи методи екстракції й ректифікації, після чого очищений тетрахлорид шляхом гідролізу переводять у двооксид:



Елементарний германій одержують відновленням двооксиду:



Процес водневого відновлення проводять в електричних печах при температурі 650–700°C з використанням графіту як тигельного матеріалу. Заключна стадія процесу суміщається з плавленням порошку германію, що утворився, і направленою кристалізацією розплаву. Виготовлені таким способом полікристалічні злитки надалі піддають зонній плавці для одержання германію особливої чистоти або використовують у якості вихідного матеріалу при вирощуванні легованих монокристалів методом витягування з розплаву.

### 1.3. Фізико-хімічні властивості

Чистий германій має металевий блиск, характеризується відносно високими твердістю й крихкістю. Подібно до кремнію він кристалізується в структурі алмазу, елементарна комірка якого містить вісім атомів. Кристалічну ґратку типу ґратки алмазу можна розглядати як накладення двох кубічних гранецентрованих ґраток, зміщених одна щодо іншої у напрямку об'ємної діагоналі на чверть її довжини. Кожен атом ґратки знаходиться в оточенні чотирьох найближчих сусідів, розташованих у вершинах правильного тетраедра.

Кристалічний германій хімічно стійкий на повітрі при кімнатній температурі. При нагріванні на повітрі до температур вище 650°C він окиснюється з утворенням двооксиду  $\text{GeO}_2$ . У більшості випадків двооксид германію, що утворюється, являє собою суміш аморфної й гексагональної модифікацій, що мають помітну розчинність у воді. Через нестабільність властивостей власний оксид на поверхні германію, на відміну від власного оксиду кремнію, не може служити надійним захистом матеріалу при проведенні процесів планарної технології (фотолітографії і локальної дифузії).

При кімнатній температурі германій не розчиняється у воді, соляною і розведеною сірчаною кислотами. Активними розчинниками германію в нормальних умовах є суміш азотної і плавикової кислот, розчин перекису водню і травники, що містять у своєму складі реагенти, що окиснюють. При нагріванні германій інтенсивно взаємодіє з галогенами, сіркою і сірчистими сполуками.

Германій володіє відносно невисокою температурою плавлення (936°C) і мізерно малим тиском насиченої пари при цій температурі. Відзначена обставина істотно спрощує техніку кристалізаційного

очищення й вирощування монокристалів. Навіть у розплавленому стані германій практично не взаємодіє з графітом і кварцовим склом, що дозволяє використовувати їх як тиглі й човники при обробці та проведенні металургійних процесів. Рідкий германій має здатність інтенсивно поглинати водень, гранична розчинність якого у твердій фазі не перевищує, однак,  $4 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$ , причому водень є електрично нейтральною домішкою.

Основні фізичні властивості германію наведені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Основні властивості германію, кремнію гексагональної модифікації

Властивості	Германій	Кремній	Селен
Період ґратки $\times 10$ , нм	5,66	5,42	4,36
Густина при $20^\circ\text{C}$ , $\text{Мг}/\text{м}^3$	5,3	2,3	4,8
Температурний коефіцієнт лінійного розширення ( $0-100^\circ\text{C}$ ), $\text{K}^{-1}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Питома теплопровідність $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	55	80	3
Питома теплоємність ( $0-100^\circ\text{C}$ ), $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	333	710	330
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	936	1414	220
Теплота плавлення, $\text{Дж}/\text{кг}$	$4,1 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^4$
Коефіцієнт поверхневого натягу при температурі плавлення, $\text{Н}/\text{м}$	0,6	0,72	0,1
Власний питомий опір при температурі $20^\circ\text{C}$ , $\text{Ом} \cdot \text{м}$	0,47	$2 \cdot 10^3$	–
Власна концентрація носіїв заряду (300 К), $\text{м}^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{19}$	$10^{16}$	–
Ширина забороненої зони, $\text{eV}$ :			
при 0 К	0,746	1,165	2,5
при 300 К	0,665	1,12	2,0
Рухливість електронів при 300 К, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	0,39	0,14	–
Рухливість дірок при 300 К, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	0,19	0,05	$0,2 \cdot 10^{-4}$
Робота виходу електронів, $\text{eV}$	4,8	4,3	2,85
Перший йонізаційний потенціал, В	8,1	8,14	9,75
Діелектрична проникність	16	12,5	6,3

#### 1.4. Електричні властивості

Ширина забороненої зони германію при температурі вище  $200^\circ\text{C}$  змінюється за лінійним законом

$$\Delta E = 0,782 - 3,9 \cdot 10^{-4} T \text{ (eV)}.$$

Екстрапольоване значення 0,782 еВ не слід ототожнювати із шириною забороненої зони при абсолютному нулі, оскільки при низьких температурах порушується лінійність залежності  $\Delta E(T)$ . У нормальних умовах чистий германій прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі більшою за 1,8 мкм.

При кімнатній температурі рухливість електронів приблизно в два рази перевищує рухливість дірок. Однак при зміні температури це співвідношення не залишається сталим.

Для виготовлення напівпровідникових приладів застосовують германій з визначеними добавками електрично активних домішок. Процес уведення домішок в основний матеріал називають легуванням. Як донори і акцептори найчастіше використовують відповідно елементи V і III груп Періодичної системи. Ці домішки створюють мілкі рівні в забороненій зоні з енергією йонізації порядку 0,01 еВ. Більш складною поведінкою характеризуються домішки елементів I, II, VI, VII і VIII груп. При введенні в ґратку германію атоми більшості з цих елементів виявляють властивості багатозарядових центрів, тобто створюють декілька досить глибоких рівнів у забороненій зоні, що обумовлено сильними розходженнями у валентностях атомів домішки й основи.

Усі перераховані елементи утворюють з германієм тверді розчини з дуже обмеженою розчинністю (частки атомного відсотка).

На рис. 1.2 показані температурні залежності розчинності ряду домішок у германії.

Як видно, усі криві мають однотипний характер з максимумом



розчинності в області температур 800–875°C. При цьому розчинність домішок елементів, що утворюють глибокі рівні, істотно менша розчинності простих (тобто однозарядних) донорів і акцепторів.

Вплив домішок, що створюють глибокі рівні, відносно мало позначається на електричній провідності германію. Разом з тим, незважаючи на низьку розчинність, вони можуть відігравати важливу роль у процесах рекомбінації і фотопровідності.

Мілкі донори й акцептори при температурі вище  $90^\circ\text{C}$  цілком іонізовані, тому в нормальних умовах концентрація носіїв заряду в германію визначається концентрацією домішки.

На рис. 1.3 наведені залежності питомої провідності германію  $n$ -типу від температури при різному вмісті домішки миш'яку. На рисунку

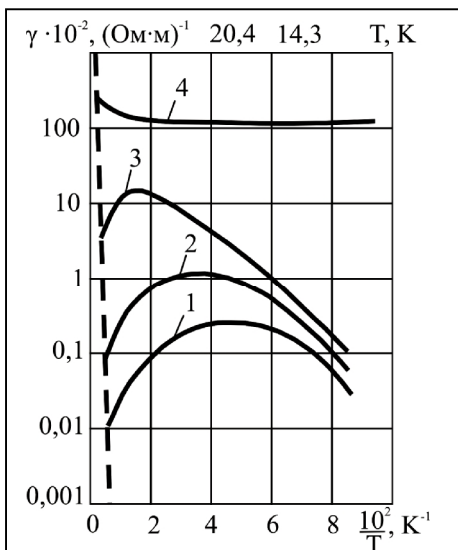


Рис. 1.3 Залежності питомої провідності германію  $n$ -типу від температури. Штриховою лінією показана власна провідність. Концентрація домішки миш'яку:

- 1 –  $8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$ ; 2 –  $8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ ;  
3 –  $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ ; 4 –  $8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$

власна електропровідність виникає при  $50^\circ\text{C}$ , а якщо концентрація донорів складає  $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , то для появи власної електропровідності германій необхідно нагріти вище  $200^\circ\text{C}$ .

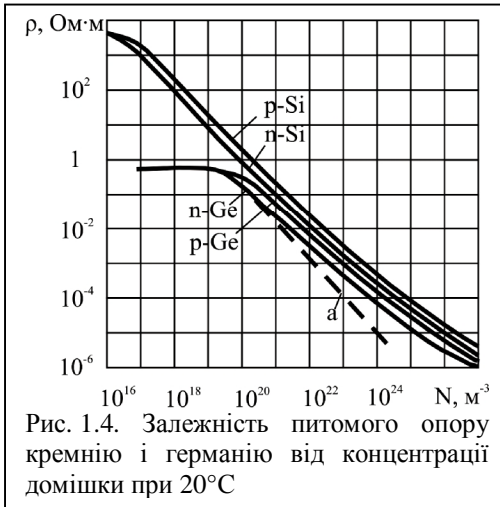
Щоб електропровідність германію була власною при кімнатній температурі, його варто очистити до вмісту домішок не більше  $10^{19} \text{ м}^{-3}$ , тобто на один мільярд атомів германію повинно бути не більш одного

ку видні області температур, в яких виявляються власна і домішкова електропровідності германію. При великому вмісті домішок (крива 4) виходить вироджений напівпровідник.

У слабологованому германії у досить широкому діапазоні температур спостерігається позитивний температурний коефіцієнт питомого опору, тобто зменшення провідності при нагріванні, що обумовлено зниженням рухливості носіїв заряду за рахунок їхнього розсіювання, що підсилюється на теплових коливаннях вузлів ґратки.

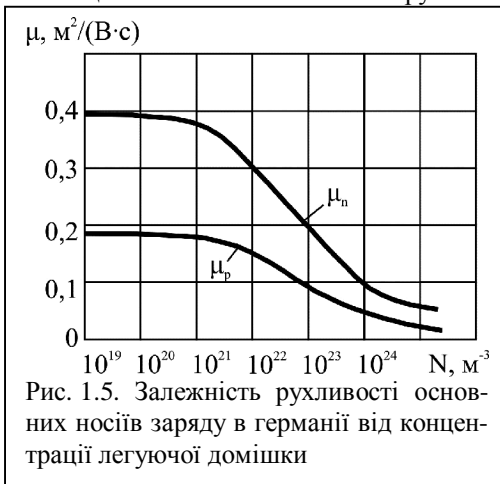
Температура, при якій починає виявлятися власна електропровідність, залежить від концентрації легуючої домішки. Так, при вмісті мілких донорів  $8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$

атома домішки, якщо вважати, що в  $1 \text{ м}^3$  твердого тіла знаходиться близько  $10^{28}$  атомів.



ній температурі мілкі донори й акцептори цілком йонізовані, для питомого опору в області домішкової електропровідності справедливий вираз  $\rho = 1/(eN_0\mu)$ , де  $N_0$  – концентрація домішкових атомів (донорів чи акцепторів).

При невисокій концентрації домішки (менше  $10^{21} \text{ м}^{-3}$ ), коли її вплив ще не позначається на зміні рухливості носіїв заряду, залежність



Практичний інтерес представляє залежність питомого опору германію від концентрації домішкових атомів (донорів чи акцепторів). Ця залежність, встановлена експериментальним шляхом, показана на рис. 1.4. Вона використовується при розрахунках кількості легуючої домішки, необхідної для вирощування монокристалів германію з необхідним питомим опором. Через те, що при кімнатній температурі мілкі донори й акцептори цілком йонізовані, для питомого опору в області домішкової електропровідності справедливий вираз  $\rho = 1/(eN_0\mu)$ , де  $N_0$  – концентрація домішкових атомів (донорів чи акцепторів).

При невисокій концентрації домішки (менше  $10^{21} \text{ м}^{-3}$ ), коли її вплив ще не позначається на зміні рухливості носіїв заряду, залежність  $\lg \rho = -\lg(e\mu) - \lg N_0$  носить лінійний характер. Лінійність порушується в області більш сильного легування, що є наслідком зменшення рухливості носіїв заряду при збільшенні вмісту домішок у напівпровіднику. Концентраційна залежність рухливості електронів і дірок у германію наведена на рис. 1.5. Якщо концентрація домішкових атомів перевищує  $10^{22} \text{ м}^{-3}$ , то розсі-

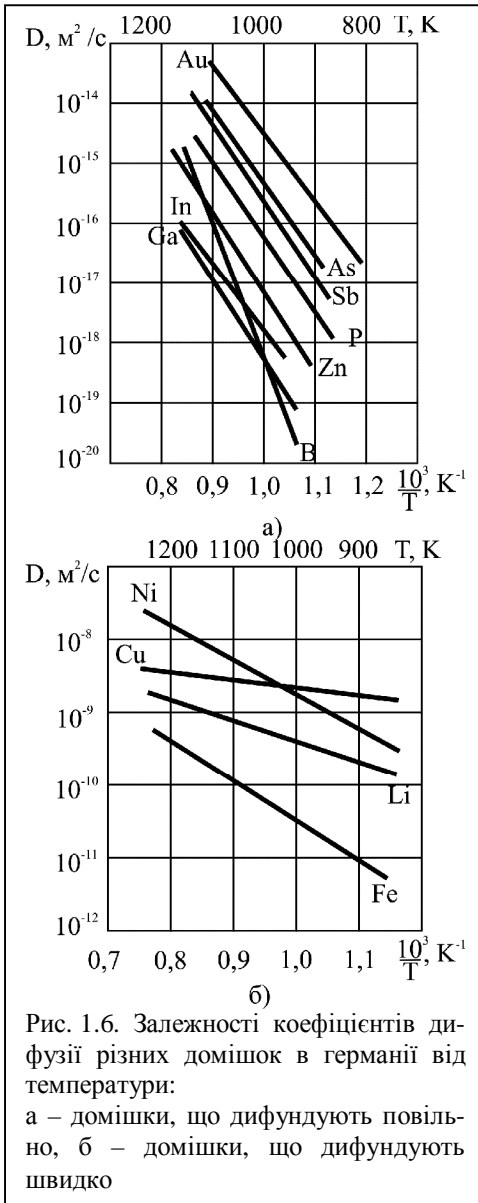


Рис. 1.6. Залежності коефіцієнтів дифузії різних домішок в германії від температури:

а – домішки, що дифундують повільно, б – домішки, що дифундують швидко

ювання на йонізованих домішках починає відігравати істотну роль навіть при кімнатній температурі. При однаковому ступені легування рухливість дірок у матеріалі р-типу завжди менша рухливості електронів у матеріалі n-типу. Тому залежність питомого опору від концентрації легуючих домішок для германію р-типу йде вище, ніж аналогічна залежність для германію n-типу. При концентраціях домішок менше  $10^{19} \text{ м}^{-3}$  питомий опір германію визначається власною електропровідністю.

У технології виготовлення мікроелектронних структур дуже розповсюдженим процесом є дифузія електрично активних домішок у напівпровідник. Прискорена дифузія деяких домішок може призводити до необоротних змін характеристик напівпровідникових приладів у процесі їхньої експлуатації. Дифузійні процеси в германію вивчені досить докладно. Відомості про швидкість дифузії різних домішок у германії систематизовані на рис. 1.6. Звертає на себе увагу розходження в значеннях коефіцієнтів дифузії елементів III–V груп і еле-

ментів I і VIII груп. Останні мають коефіцієнти дифузії на 5–6 порядків вище.

Між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у германію існує певний взаємозв'язок: чим більше розчинність (чим ширша область існування твердого розчину напівпровідник-домішка), тим менший коефіцієнт дифузії, і навпаки (порівн. рис. 1.2 і 1.6). Фізична суть такої кореляції впливає з кінетики теплового руху дефектів у кристалах. Чим менш стійкий стан, тим вища швидкість дифузії. У випадку високої розчинності домішкові атоми проникають у кристалічну ґратку в основному по вакансіях. Якщо ж атоми елемента, що розчиняється, не можуть заміщати вузли ґратки чи не можуть втриматися там внаслідок слабого хімічного зв'язку, то дифузія йде по міжвузлях. Цей механізм характеризується великою швидкістю дифузії. У той же час у міжвузловому просторі може розміститися невелике число атомів, що обумовлює малу розчинність.

Оскільки у германію корисні домішки III і V груп, що спеціально вводяться у напівпровідник для надання йому необхідних властивостей, дифундують дуже повільно, а деякі небажані домішки (особливо мідь) дифундують швидко, треба вживати заходів, що виключають проникнення шкідливих домішок.

Термообробка германію може призводити до істотної зміни його електричних властивостей. Так, якщо зразок n-типу нагріти до температури вище 550°C, витримати деякий час, а потім швидко остудити (загартувати), то можна спостерігати зміну типу електропровідності напівпровідника. Аналогічна термообробка германію р-типу призводить до зниження питомого опору без зміни типу електропровідності. Відпал загартованих зразків при температурі 500–550°C відновлює не тільки тип електропровідності, але і первісне значення питомого опору. Зміну властивостей при загартуванні зразків зв'язують з утворенням у них так званих термоакцепторів, обумовлених дефектами структури.

Плавлення германію супроводжується різкою зміною його електричних властивостей. У розплавленому стані германій має питомий опір ( $\rho_p = 6,5 \cdot 10^{-7}$  Ом·м), близький до питомого опору рідких металів, наприклад, ртуті. Завдяки цьому полегшується індукційний розігрів германію струмами високої частоти при проведенні процесів металургійного очищення і вирощування монокристалів.

### 1.5. Очищення германію

Відтворюваність характеристик напівпровідникових приладів багато в чому залежить від структурної досконалості вихідних криста-

лів і вмісту в них сторонніх домішок. Матеріали, що пройшли хімічне очищення, далеко не завжди задовольняють вимогам напівпровідникового приладобудування. Для одержання кристалів із мінімальною кількістю залишкових домішок використовують різні методи кристалізаційного очищення. Серед них найбільш ефективним є метод зонної плавки.

Кристалізаційне очищення ґрунтується на явищі сегрегації домішок, тобто їх неоднаковій розчинності в рідкій і твердій фазах, що знаходяться в рівновазі. Відношення концентрацій домішки в контактуючих твердій і рідкій фазах називають коефіцієнтом розподілу:  $k_0 = N_m / N_p$ .

Чисельне значення  $k_0$  визначається діаграмою стану напівпровідник-домішка. При цьому, якщо введення домішкової компоненти знижує температуру плавлення чистої речовини, то коефіцієнт розподілу домішки менше одиниці. На практиці подібний випадок найбільш розповсюджений. Зокрема, у германію і кремнію переважна більшість домішок мають коефіцієнти розподілу набагато менше одиниці. Тому в процесі напрямленої кристалізації вони ефективно відтісняються міжфазною границею в об'єм розплаву.



Рис. 1.7. Схема пристрою для зонної плавки:

1 – кварцова труба; 2 – витки контуру високочастотного генератора; 3 – злиток германію, що очищається; 4 – графітовий човник; 5 – зони плавлення (зачорнені) у площині витків; 6 – каретка, що переміщується, на якій укріплені витки

Процес зонного очищення германію проводиться в атмосфері водню, інертних газів або суміші водню й інертних газів. Злиток, що піддається очищенню 3, звичайно, поміщають у графітовий човник 4, який укладений у кварцову трубу 1, по якій неперервно проходить захисний газ (рис. 1.7). За допомогою індуктора 2, що живиться від високочастотного генератора, одержують вузьку розплавлену зону 5 шириною 40–50 мм, яку за допомогою рухливої каретки 6 повільно переміщують уздовж зразка (зі швидкістю 50–100 мкм/с). Довжина злитка доходить до 1000 мм і більше. Необхідний ступінь чистоти досягається після 5–8 послідовних проходів розплавленої зони в одному напрямку.

риною 40–50 мм, яку за допомогою рухливої каретки 6 повільно переміщують уздовж зразка (зі швидкістю 50–100 мкм/с). Довжина злитка доходить до 1000 мм і більше. Необхідний ступінь чистоти досягається після 5–8 послідовних проходів розплавленої зони в одному напрямку.



При більшому числі проходів поліпшення очищення не спостерігається, тому що ефект відтискування домішок перекривається надходженням їх у розплав з човника і навколишньої атмосфери в кількостях, що зростають пропорційно часу контакту. Для прискорення процесу очищення по довжині злитка створюють не одну, а відразу кілька розплавлених зон. У цьому випадку один прохід нагрівача еквівалентний відразу декільком циклам очищення.

Розплавлена зона може бути отримана також при нагріванні злитка за допомогою електронного бомбардування, підведенням теплоти від нагрівальних елементів і ін.

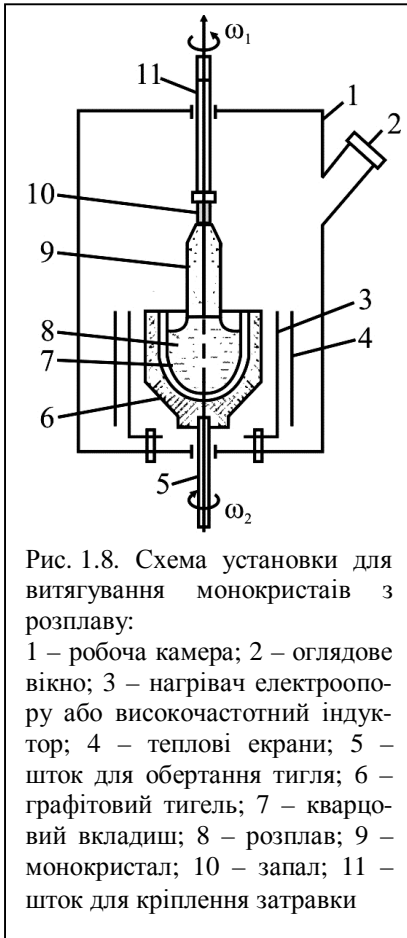


Рис. 1.8. Схема установки для вытягивания монокристалов з розплаву:

1 – робоча камера; 2 – оглядове вікно; 3 – нагрівач електроопору або високочастотний індуктор; 4 – теплові екрани; 5 – шток для обертання тигля; 6 – графітовий тигель; 7 – кварцовий вкладиш; 8 – розплав; 9 – монокристал; 10 – запал; 11 – шток для кріплення затравки

У ході зонної плавки всієї домішки, що мають коефіцієнт розподілу менше одиниці, переважно захоплюються рідкою зоною і разом з нею переносяться у хвостову частину злитка, що обрізається після закінчення процесу очищення. Контроль якості злитків після зонної плавки здійснюється вимірюванням питомого опору матеріалу (рис. 1.4).

### 1.6. Вирощування монокристалів

Найбільш досконалі монокристали германію вирощують методом витягування з розплаву. Для цього використовують германій, ретельно очищений від домішок. Схема установки для вирощування кристалів показана на рис. 1.8. Робочим об'ємом служить герметична сталевая камера, що охолоджується водою, усередині якої створюється вакуум порядку  $10^{-4}$  Па чи захисне газове середовище (із водню чи аргону високої чистоти). Нагрівання тигля найчастіше здійснюється графітовим нагрівачем, що має форму кошика. Система гра-

фітових екранів забезпечує заданий розподіл температури в зоні кристалізації. При поступовому опусканні штока в розплав повільно вводиться монокристалічна затравка, що може бути орієнтована в бажаному кристалографічному напрямку. Затравка витримується в розплаві, поки не оплавиться з поверхні. Коли це досягнуто, затравку, обертаючи, починають повільно піднімати. За затравкою тягнеться рідкий стовпчик розплаву, утримуваний поверхневим натягом. Потрапляючи в область низьких температур над поверхнею тигля, розплав твердне, утворюючи одне ціле із затравкою.

Швидкість витягування може змінюватися в межах  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  м/с. Діаметр злитка, що витягується, можна за бажанням змінювати, трохи знижуючи (для збільшення діаметра) чи підвищуючи (для зменшення діаметра) температуру розплаву.

Щоб одержати монокристали постійного діаметра по всій довжині, температура розплаву повинна підтримуватися постійною з точністю до десятих часток градуса. Цим способом одержують монокристали германію діаметром до 100 мм, а іноді і більше.

Процес витягування монокристалів супроводжується їхнім одночасним легуванням. Легуючі домішки у строго контрольованих кількостях вводяться безпосередньо у розплав. Для одержання германію *n*-типу як донорну домішку, звичайно, використовують сурму, а для вирощування кристалів германію *p*-типу в розплав вводять галій. З врахуванням цього промислові монокристали електронного й діркового германію маркуються відповідно як ГЕС і ГДГ із числовим індексом, що характеризує значення питомого опору, що виражається в Ом·см. Вибір зазначених легуючих домішок визначається лише технологічними зручностями їх введення.

### 1.7. Застосування германію

На основі германію випускається широка номенклатура приладів усілякого призначення і, у першу чергу, діодів і транзисторів. Особливо широке поширення одержали випрямні площинні діоди і сплавні біполярні транзистори.

Випрямні площинні діоди розраховані на прямі струми від 0,3 до 1000 А при спаданні напруги не більше 0,5 В. Недоліком германієвих діодів є невисокі допустимі зворотні напруги. Германієві транзистори можуть бути низькочастотними і високочастотними, потужними і малопотужними. Нанесення плівкової ізоляції з  $\text{SiO}_2$  дозволяє виготовляти германієві транзистори за планарною технологією.

Германій використовується також для створення тунельних діодів, варикапів, точкових високочастотних імпульсних і НВЧ-діодів. В

імпульсних діодах для досягнення високої швидкості переключення потрібен матеріал із малим часом життя нерівноважних носіїв заряду. Цій вимозі задовольняє германій, легованийий золотом. Домішки золота створюють у германії ефективні центри рекомбінації.

Завдяки відносно високій рухливості носіїв заряду германій застосовують для виготовлення датчиків Холла й інших магніточутливих приладів.

Оптичні властивості германію дозволяють використовувати його для виготовлення фототранзисторів і фотодіодів, оптичних лінз із великою світлосилою (для інфрачервоних променів), оптичних фільтрів, модуляторів світла і коротких радіохвиль, а також лічильників ядерних часток. Робочий діапазон температур германієвих приладів від  $-60$  до  $+70^{\circ}\text{C}$ . Невисока верхня межа робочої температури є істотним недоліком германію.

### Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Metallurgiya, 1973. – 496 с.
6. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
7. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
8. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
9. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

### Питання для самоперевірки

1. Назвіть хімічні елементи, що володіють властивостями напівпровідників. Які з них мають найбільше значення для електронної техніки?
2. Що служить сировиною при одержанні германію? Назвіть основні технологічні операції при одержанні германію напівпровідникової чистоти.
3. Яким чином проходить кристалізаційна очистка германію? Який метод одержав найбільше поширення для вирощування масивних монокристалів германію?
4. Як змінюється ширина забороненої зони германію при зниженні температури?
5. Які домішкові елементи створюють у германію мілкі акцепторні і донорні рівні?
6. При якому допустимому вмісті домішок германій буде мати власний опір при кімнатній температурі?
7. Як і чому змінюється рухливість носіїв заряду в германію при збільшенні концентрації легуючих домішок?
8. Який взаємозв'язок існує між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у германію?
9. Якими перевагами володіють епітаксійні методи осадження напівпровідникових шарів?

### Тестові завдання до теми № 1 «Германій»

- 1.1. Скільки хімічних елементів проявляють напівпровідникові властивості?
  - 1) 10;
  - 2) 12;
  - 3) 14;
  - 4) 16.
- 1.2. Значення ширини забороненої зони елементарних напівпровідників при переході від елемента до елемента в Періодичній системі:
  - 1) зростає в кожному періоді зліва направо;
  - 2) зменшується в кожному періоді зліва направо;
  - 3) зростає в кожній групі при русі зверху вниз;
  - 4) зменшується в кожній групі при русі зверху вниз.
- 1.3. Яка ширина забороненої зони вуглецю (алмазу) при 300 К?
  - 1) 0,665 еВ;

- 2) 0,12 eВ;
  - 3) 1,25 eВ;
  - 4) 5,6 eВ.
- 1.4.** Який процент германію міститься у земній корі?
- 1)  $7 \cdot 10^{-2}\%$ ;
  - 2)  $7 \cdot 10^{-3}\%$ ;
  - 3)  $7 \cdot 10^{-4}\%$ ;
  - 4)  $7 \cdot 10^{-5}\%$ .
- 1.5.** Основними джерелами промислового одержання германію є:
- 1) кремнезем;
  - 2) побічні продукти цинкового виробництва;
  - 3) побічні продукти коксування вугілля;
  - 4) германієві концентрати, одержані із мідносвинцевоцинкових руд.
- 1.6.** При промисловому виробництві германію у результаті хімічної переробки вихідної сировини утворюється рідина з невисокою ( $83^\circ\text{C}$ ) температурою кипіння, хімічна формула якої:
- 1)  $\text{GeH}_3\text{Cl}$ ;
  - 2)  $\text{GeH}_2\text{Cl}_2$ ;
  - 3)  $\text{GeHCl}_3$ ;
  - 4)  $\text{GeCl}_4$ .
- 1.7.** Одержання елементарного германію із тетрахлориду описується реакціями:
- 1)  $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$ ,  
 $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
  - 2)  $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO} + 4\text{HCl}$ ,  
 $\text{GeO} + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - 3)  $\text{GeCl}_4 + \text{H}_2 = \text{GeHCl}_3 + \text{HCl}$ ,  
 $\text{GeHCl}_3 + \text{H}_2 = \text{Ge} + 3\text{HCl}$ ;
  - 4)  $2\text{GeCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ge}_2\text{Cl}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$ ,  
 $\text{Ge}_2\text{Cl}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2 = 2\text{Ge} + 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- 1.8.** Процес водневого відновлення двооксиду германію проводять в електричних печах при температурі:
- 1)  $550\text{--}600^\circ\text{C}$ ;
  - 2)  $650\text{--}700^\circ\text{C}$ ;
  - 3)  $750\text{--}800^\circ\text{C}$ ;
  - 4)  $850\text{--}900^\circ\text{C}$ .
- 1.9.** Германій кристалізується у структурі:
- 1) алмазу;
  - 2) вюрциту;
  - 3) сфалериту;

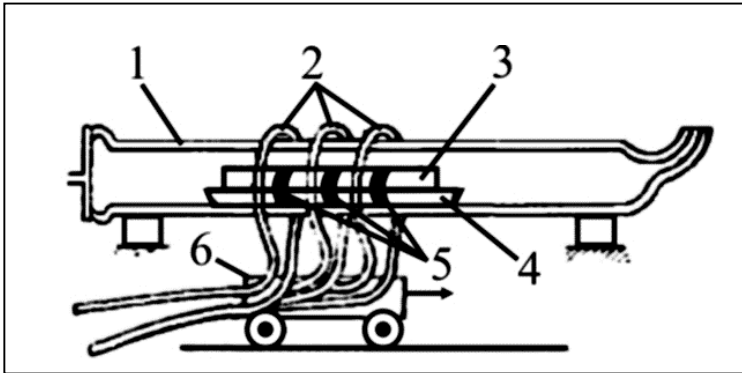
- 4) типу NaCl.
- 1.10.** На повітрі германій починає окиснюватись при температурі:
- 1) 350°C;
  - 2) 450°C;
  - 3) 650°C;
  - 4) 750°C.
- 1.11.** На повітрі германій окиснюється з утворенням:
- 1) GeO;
  - 2) GeO<sub>2</sub>;
  - 3) GeO<sub>4</sub>;
  - 4) Ge<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 1.12.** Яка температура плавлення германію?
- 1) 736°C;
  - 2) 814°C;
  - 3) 936°C;
  - 4) 1414°C.
- 1.13.** За яким законом змінюється з температурою ширина забороненої зони германію?
- 1) синусоїдальним;
  - 2) косинусоїдальним;
  - 3) тангенціальним;
  - 4) лінійним.
- 1.14.** Яка ширина забороненої зони германію при  $T \rightarrow 0$  K?
- 1) 0,665 eV;
  - 2) 0,746 eV;
  - 3) 0,885 eV;
  - 4) 0,945 eV.
- 1.15.** Яка ширина забороненої зони германію при  $T = 300$  K?
- 1) 0,665 eV;
  - 2) 0,746 eV;
  - 3) 0,885 eV;
  - 4) 0,945 eV.
- 1.16.** Яка робота виходу електронів з германію?
- 1) 3,8 eV;
  - 2) 4,8 eV;
  - 3) 5,8 eV;
  - 4) 6,8 eV.
- 1.17.** Яка діелектрична проникність германію?
- 1) 14;
  - 2) 16;
  - 3) 18;

- 4) 20.
- 1.18.** Процес введення домішок в основний матеріал називається:
- 1) епітаксією;
  - 2) каталізацією;
  - 3) легуванням;
  - 4) коксуванням.
- 1.19.** Елементи якої групи Періодичної системи використовуються для германію як донори найчастіше?
- 1) II;
  - 2) III;
  - 3) V;
  - 4) VIII.
- 1.20.** Елементи якої групи Періодичної системи використовуються для германію як акцептори найчастіше?
- 1) II;
  - 2) III;
  - 3) V;
  - 4) VIII.
- 1.21.** Максимумом розчинності домішок у германії лежить в області температур:
- 1) 600–675°C;
  - 2) 700–775°C;
  - 3) 800–875°C;
  - 4) 900–975°C.
- 1.22.** Який зв'язок існує між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у германію?
- 1) чим більша розчинність, тим менший коефіцієнт дифузії;
  - 2) чим більша розчинність, тим більший коефіцієнт дифузії;
  - 3) розчинність і коефіцієнт дифузії не корелюють між собою.
- 1.23.** Щоб електропровідність германію була власною при кімнатній температурі його потрібно очистити до вмісту домішок не більше:
- 1)  $10^{18} \text{ м}^{-3}$ ;
  - 2)  $10^{19} \text{ м}^{-3}$ ;
  - 3)  $10^{20} \text{ м}^{-3}$ ;
  - 4)  $10^{21} \text{ м}^{-3}$ .
- 1.24.** У скільки раз значення коефіцієнтів дифузії елементів III–V груп менші за відповідні значення для елементів I і VIII груп?
- 1) 5 раз;
  - 2) 10 раз;
  - 3)  $10^2$  раз;

- 4)  $10^5$  раз.
- 1.25.** На які властивості найбільше впливає термообробка германію?
- 1) механічні;
  - 2) електричні;
  - 3) магнітні;
  - 4) хімічні.
- 1.26.** Коефіцієнт розподілу домішки визначається формулою:
- 1)  $\kappa_0 = N_{m\sigma} \cdot N_p$ ;
  - 2)  $\kappa_0 = N_p / N_{m\sigma}$ ;
  - 3)  $\kappa_0 = N_{m\sigma} / N_p$ ;
  - 4)  $\kappa_0 = N_{m\sigma} \cdot N_p$ .
- 1.27.** Процес зонного очищення германію проводиться в атмосфері:
- 1) водню;
  - 2) інертних газів;
  - 3) суміші водню і інертних газів;
  - 4) хлору.
- 1.28.** У процесі зонного очищення германію утворюють розплавлену зону шириною:
- 1) 20–30 мм;
  - 2) 40–50 мм;
  - 3) 60–70 мм;
  - 4) 80–90 мм.
- 1.29.** У процесі зонного очищення германію розплавлену зону переміщують із швидкістю:
- 1) 50–100 нм/с;
  - 2) 50–100 мкм/с;
  - 3) 50–100 мм/с;
  - 4) 50–100 см/с.
- 1.30.** Скільки необхідно здійснити послідовних проходів розплавленої зони в одному напрямку у процесі зонного очищення германію для досягнення потрібного ступеня чистоти:
- 1) 2–3;
  - 2) 5–8;
  - 3) 9–10;
  - 4) 12–15.

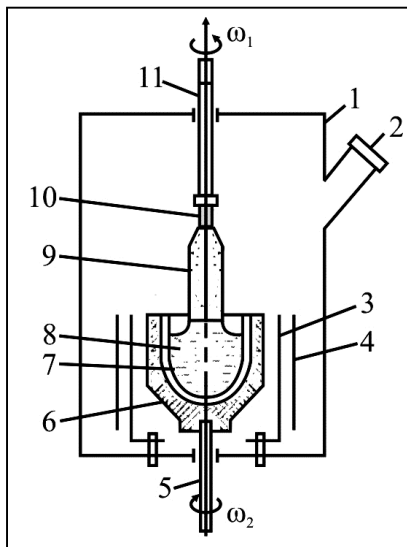


1.31. На рисунку зображена схема пристрою для зонної плавки. Які з позначень правильні?



- 1) 1 – кварцова труба;
- 2) 2 – витки контуру високочастотного генератора;
- 3) 3 – злиток германію, що очищається;
- 4) 4 – графітовий човник;
- 5) 5 – зони плавлення (зачорнені) у площині витків.

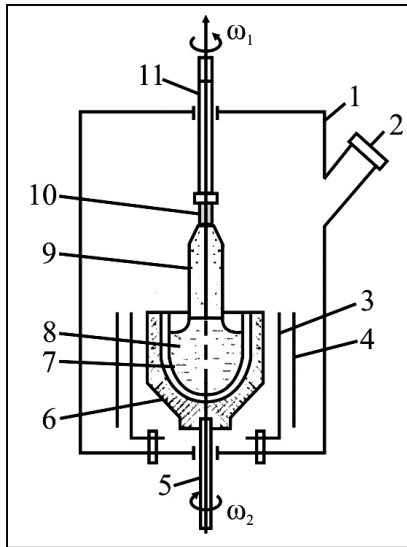
1.32. На рисунку зображена схема установки для витягування



монокристалів з розплаву. Які з позначень правильні?

- 1) 1 – робоча камера;
- 2) 2 – оглядове вікно;
- 3) 3 – нагрівач електроопору або високочастотний індуктор;
- 4) 4 – теплові екрани;
- 5) 5 – шток для обертання тигля.

**1.33.** На рисунку зображена схема установки для витягування монокристалів з розплаву. Які з позначень правильні?



- 1) 6 – графітовий тигель;
- 2) 7 – кварцовий вкладиш;
- 3) 8 – монокристал;
- 4) 9 – розплав;
- 5) 10 – запал.

**1.34.** В яких межах змінюється швидкість витягування кристала германію з розплаву?

- 1)  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  м/с;
- 2)  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  м/с;
- 3)  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  м/с;
- 4)  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  м/с.

**1.35.** Для одержання германію *n*-типу як домішку в промисловості найчастіше використовують:

- 1) Sb;
- 2) As;

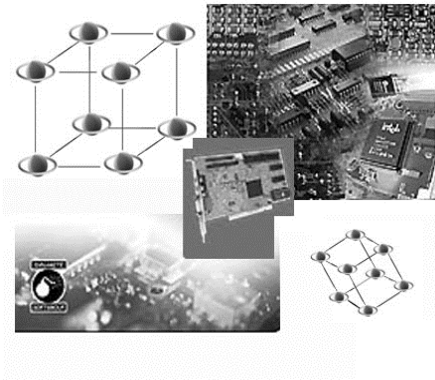
- 3) Ga;  
4) In.
- 1.36.** Для вирощування кристалів германію *p*-типу в промисловості як домішку найчастіше використовують:
- 1) Sb;  
2) As;  
3) Ga;  
4) In.
- 1.37.** Промислові монокристали електронного й діркового германію маркуються:
- 1) ГЕС;  
2) ГДГ;  
3) ГГД;  
4) ГАГ.
- 1.38.** Числовий індекс, у маркуванні германію характеризує:
- 1) концентрацію домішки, що виражається в  $\text{см}^{-3}$ ;  
2) концентрацію домішки, що виражається в  $\text{м}^{-3}$ ;  
3) значення питомого опору, що виражається в Ом·м;  
4) значення питомого опору, що виражається в Ом·см.
- 1.39.** Для виготовлення імпульсних діодів використовують германій, легований:
- 1) Au;  
2) Ag;  
3) Na;  
4) Ca.
- 1.40.** Який діапазон робочих температур германієвих приладів?
- 1)  $-20+70^\circ\text{C}$ ;  
2)  $-30+100^\circ\text{C}$ ;  
3)  $-60+70^\circ\text{C}$ ;  
4)  $-60+150^\circ\text{C}$ .

**Відповіді на тестові завдання до теми № 1  
«Германій»**

- 1.1.** 12;  
**1.2.** зменшується в кожній групі при русі зверху вниз;  
зростає в кожному періоді зліва направо;  
**1.3.** 5,6 eV;  
**1.4.**  $7 \cdot 10^{-4}\%$ ;  
**1.5.** побічні продукти цинкового виробництва;  
побічні продукти коксування вугілля;

- германієві концентрати, одержані із мідносвинцевоцинкових руд;
- 1.6.**  $\text{GeCl}_4$ ;
- 1.7.**  $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$ ,  
 $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- 1.8.** 650–700°C;
- 1.9.** алмазу;
- 1.10.** 650°C;
- 1.11.**  $\text{GeO}_2$ ;
- 1.12.** 936°C;
- 1.13.** лінійним;
- 1.14.** 0,746 еВ;
- 1.15.** 0,665 еВ;
- 1.16.** 4,8 еВ;
- 1.17.** 16;
- 1.18.** легуванням;
- 1.19.** V;
- 1.20.** III;
- 1.21.** 800–875°C;
- 1.22.** чим більша розчинність, тим менший коефіцієнт дифузії;
- 1.23.**  $10^{19} \text{ м}^{-3}$ ;
- 1.24.**  $10^5$  раз;
- 1.25.** електричні;
- 1.26.**  $\kappa_0 = N_{me}/N_p$ ;
- 1.27.** водню;  
інертних газів;  
суміші водню і інертних газів;
- 1.28.** 40–50 мм;
- 1.29.** 50–100 мкм/с;
- 1.30.** 5–8;
- 1.31.** 1 – кварцова труба;  
2 – витки контуру високочастотного генератора;  
3 – злиток германію, що очищається;  
4 – графітовий човник;  
5 – зони плавлення (зачорнені) у площині витків;
- 1.32.** 1 – робоча камера;  
2 – оглядове вікно;  
3 – нагрівач електроопору або високочастотний індуктор;  
4 – теплові екрани;  
5 – шток для обертання тигля.
- 1.33.** 6 – графітовий тигель;

- 7 – кварцовий вкладиш;  
10 – запал;
- 1.34.**  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  м/с;
- 1.35.** Sb;
- 1.36.** Ga;
- 1.37.** ГЕС;  
ГДГ;
- 1.38.** значення питомого опору, що виражається в Ом·см;
- 1.39.** Au;
- 1.40.** -60–+70°C;



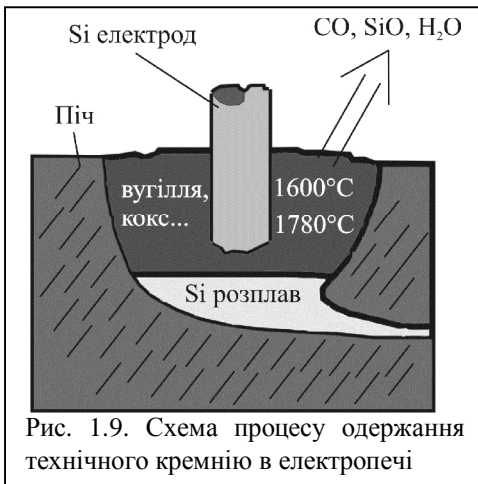
## ТЕМА № 2

### КРЕМНІЙ

- 2.1. Одержання кремнію
- 2.2. Фізико-хімічні властивості
- 2.3. Електричні властивості
- 2.4. Вирощування монокристалів кремнію
- 2.5. Епітаксія
- 2.6. Поверхня кремнію
- 2.7. Полікристалічний кремній
- 2.8. Застосування кремнію
- 2.9. Карбід кремнію

## 2.1. Одержання кремнію

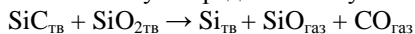
На противагу германію, кремній є одним із найпоширеніших елементів у земній корі, де його міститься 29,5% (по масі). По поширеності кремній займає серед елементів друге місце після кисню. Численні сполуки кремнію входять до більшості гірських порід і мінералів. Пісок і глина, що утворюють мінеральну частину ґрунту, також являють собою сполуки кремнію. Найбільш розповсюдженою сполукою цього елемента є дво-



оксид кремнію  $\text{SiO}_2$ . Вільний двооксид кремнію зустрічається в основному у виді мінералу кварцу. У ряді родовищ чистота кварцового піску досягає 99,9%. Кремній у вільному стані в природі не зустрічається. В елементарному виді він уперше був отриманий у 1811 р., тобто набагато раніше германію.

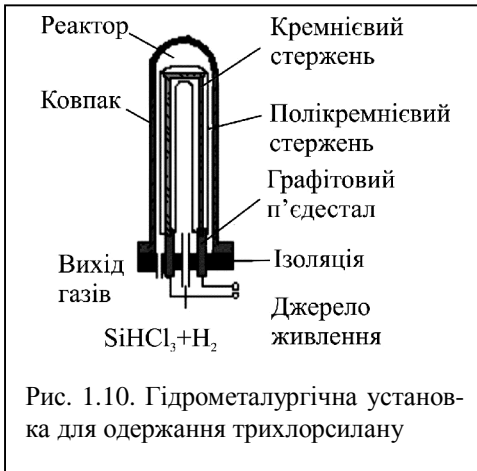
Вихідною сировиною при одержанні кремнію є природний двооксид (кремнезем), із якого кре-

мній відновлюють вуглецевмісним матеріалом в електричних печах. Цей технологічний етап реалізується за допомогою дугової печі (рис. 1.9). Печі загрузається кварцитом  $\text{SiO}_2$  і вуглицем у вигляді вугілля і коксу. Температура реакції  $T = 1800^\circ\text{C}$ . В печі відбувається ряд реакцій, результуюча яких може бути представлена у вигляді:

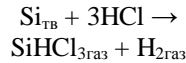


Технічний кремній являє собою дрібнокристалічний матеріал, що містить близько 1% домішок. Використовувати такий кремній для отримання яких-небудь напівпровідникових приладів не можна. Очищення від домішок кремнію, що знаходиться в твердій фазі, є дуже складним завданням. Тому технологія одержання кремнію напівпровідникової чистоти проходить у кілька етапів і містить у собі наступні операції: 1) перетворення технічного кремнію в летку сполуку, яка після очищення може бути легко відновлена; 2) очищення сполуки фізичними і хімічними методами; 3) відновлення сполуки з виділенням

чистого кремнію; 4) остаточне кристалізаційне очищення й вирощування монокристалів.

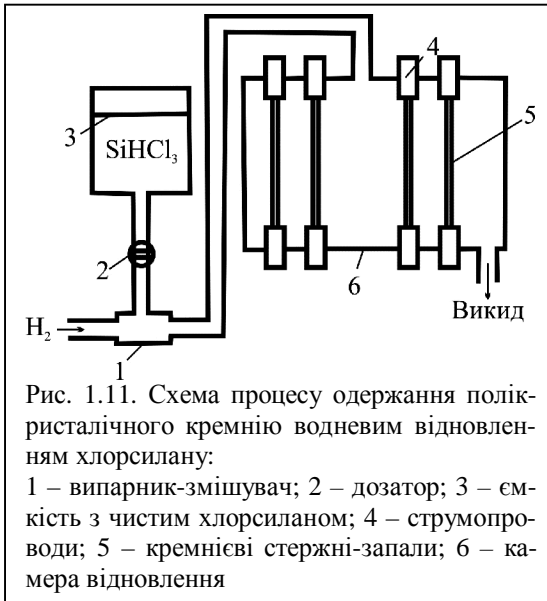


Як газоподібні сполуки кремнію використовуються  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiL}_4$  та інші. У напівпровідниковому виробництві найбільше поширення одержав метод водневого відновлення трихлорсилану  $\text{SiHCl}_3$ . Останній одержують обробкою здрібненого технічного кремнію сухим хлористим воднем при температурі 300–400°C:



Трихлорсилан являє

собою рідину з температурою кипіння 32°C. Тому він легко очищається методами екстракції, адсорбції й ректифікації.

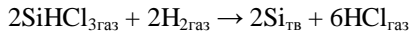


Процес водневого відновлення кремнію здійснюється за схемою, зображеною на рис. 1.11.

Пари очищеного хлорсилану потоком водню доставляють від випарника в камеру відновлення, у якій на спеціальних струмопроводах розташовані тонкі стержні-запали з чистого кремнію. Ці стержні нагріваються при пропусканні по них електричного стру-



му до температури 1200–1300°C. Осадження кремнію, що виділяється, на запалах дозволяє одержувати чисті полікристалічні стержні необхідного діаметра.



## 2.2. Фізико-хімічні й електричні властивості

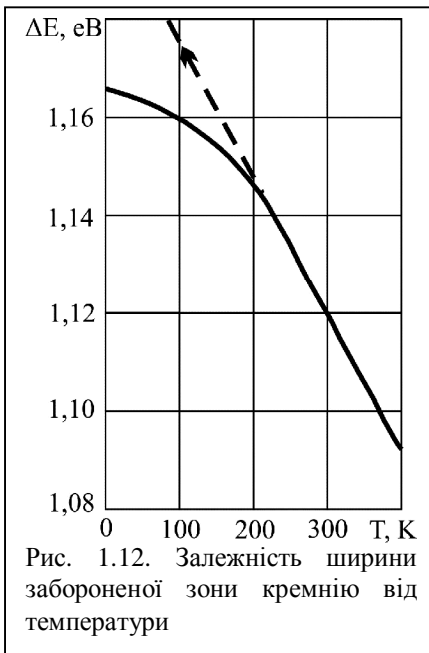
Кремній кристалізується в структурі алмазу з трохи меншим, ніж у германію, періодом кристалічної ґратки. Менші, ніж у германію, відстані між атомами в ґратці обумовлюють більш сильний ковалентний хімічний зв'язок і, як наслідок цього, більш широку заборонену зону. У хімічному відношенні кристалічний кремній при кімнатній температурі є відносно інертною речовиною. Він нерозчинний у воді, не реагує з багатьма кислотами в будь-якій концентрації. Добре розчиняється лише в суміші азотної і плавикової кислот і в киплячих лугах.

Кремній стійкий на повітрі при нагріванні до 900°C. Вище цієї температури він починає інтенсивно окиснюватися з утворенням дво-

оксиду  $\text{SiO}_2$ . При нагріванні кремній легко взаємодіє з галогенами, а при температурах 1100–1300°C здатний безпосередньо з'єднуватися з азотом з утворенням нітриду  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Кремній добре розчинний у багатьох розплавлених металах (Al, Ga, Sn, Au, Ag, і ін.). З металами (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg і ін.) він утворює стійкі хімічні сполуки – силіциди.

Основні фізичні властивості кремнію систематизовані в табл. 1.2. На рис. 1.12 показана зміна ширини забороненої зони кремнію в залежності від температури. Вище 250 К справедливе лінійне наближення  $\Delta E = 1,205 - 2,84 \cdot 10^{-4}T$  (eV).

Кремній має порівняно високу температуру плавлення й у розплавленому стані відрізняється високою хімічною активністю. Тому виникають великі труднощі з підбором тигельного матеріалу при вирощуванні монокристалів. Найбільш чисті матеріали (кварц і гра-



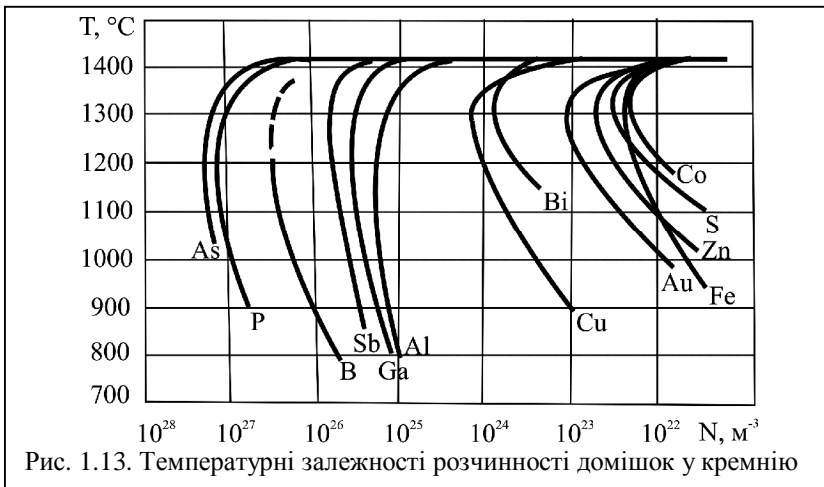
фїт), з яких, звичайно, виготовляють човники й тиглі, при високих температурах взаємодіють із кремнієм. У результаті реакції кремнію з вуглецем утворюється карбід кремнію SiC – дуже стійка хімічна сполука з напівпровідниковими властивостями.

При переході від германію до кремнію край власного оптичного поглинання зміщується ближче до видимої області спектра. У нормальних умовах чистий кремній прозорий для електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі більше 1,1 мкм.

Завдяки більш широкій забороненій зоні власний питомий опір кремнію більш ніж на три порядки перевершує власний опір германію. Однак для спостереження власної електропровідності при кімнатній температурі вміст залишкових домішок у кремнію не повинен перевищувати  $10^{16} \text{ м}^{-3}$  (рис. 1.4). Використовувані методи очищення напівпровідників не дозволяють домогтися настільки високого ступеня чистоти.

Поводження домішок у кремнію підкоряється в основному тим же закономірностям, що й у германію. Атоми елементів III і V груп Періодичної системи, будучи відповідно акцепторами і донорами, створюють мілкі рівні в забороненій зоні. Однак через меншу діелектричну проникність і більшу ефективну масу носіїв заряду енергія йонізації мілких донорів і акцепторів у кремнію істотно більша, ніж у германію, і для більшості домішок складає близько 0,05 еВ. Проте, і в цьому випадку кімнатна температура відповідає області виснаження домішок.

Домішки елементів I, II, VI і VII груп вносять глибокі рівні в за-



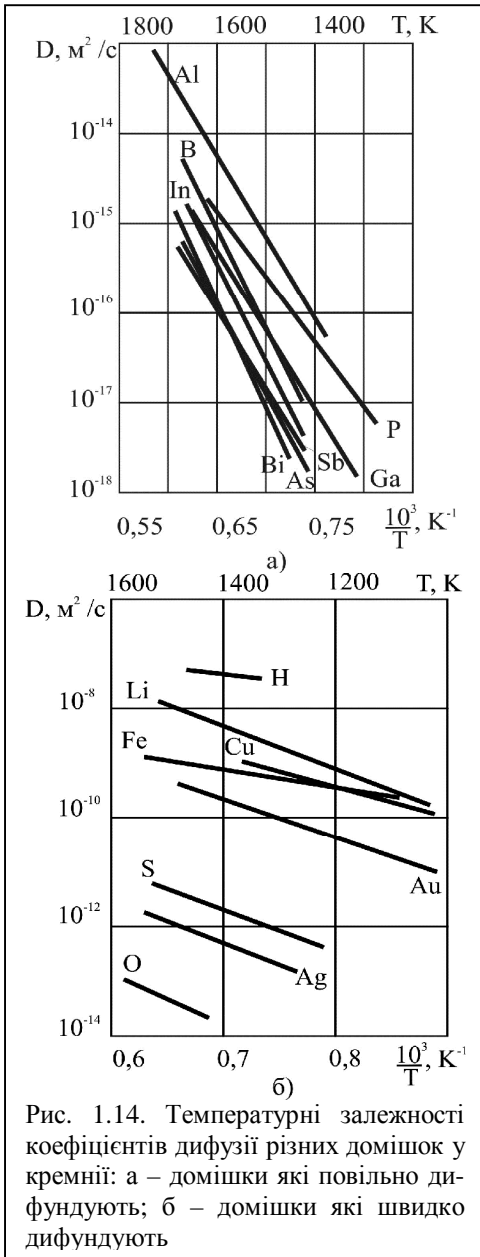


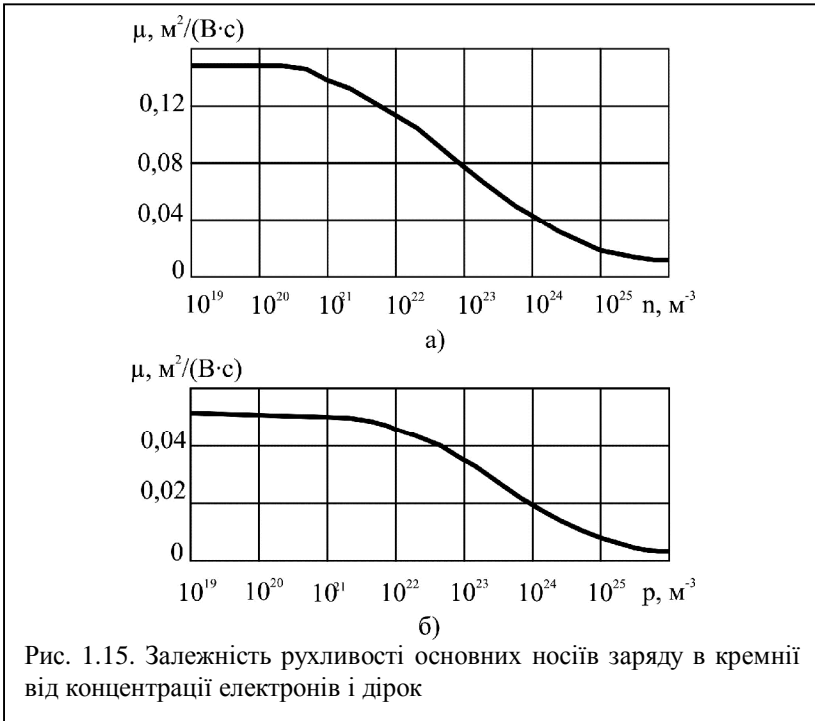
Рис. 1.14. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії різних домішок у кремнії: а – домішки які повільно дифундують; б – домішки які швидко дифундують

боронену зону і сильно обмежують час життя нерівновагих носіїв заряду. У порівнянні з германієм, кремній має більш високу граничну розчинність мілких донорів, і меншу розчинність акцепторів (рис. 1.13). При цьому більшість домішок має максимум розчинності при температурах 1200–1300°C.

У планарній технології кремнієвих приладів одним з основних методів легування напівпровідникових пластин і створення р-п-переходу є дифузія електрично активних домішок. Відомості про коефіцієнти дифузії різних домішок у кремнії наведені на рис. 1.14.

Як видно з рис. 1.14, а, у кремнії всі мілкі донори, за винятком фосфору, дифундують значно повільніше мілких акцепторів. У той же час у германії спостерігаються інші закономірності: швидкість дифузії елементів V групи (донорів) майже на два порядки вища, ніж елементів III групи (акцепторів). Деякі домішкові елементи, такі, наприклад, як золото і цинк, дифундують у кремнії швидше, ніж у германії, хоча міцність зв'язку в

кремнії значно вища, ніж у германії. Така невідповідність між коефіцієнтами дифузії деяких домішок у кремнії й германії обумовлена розходженнями в стані вакансій, що лімітують дифузійні процеси. Вакансії в кристалічних ґратках кремнію і германію є акцепторами і створюють глибокі енергетичні рівні. У германію акцепторний рівень вакансії розташовується в нижній половині забороненої зони, а в кремнію – у верхній половині. Тому при порівнянних температурах у германію виявляється велика концентрація заряджених вакансій. Це і відбивається на дифузії домішок, що для елементів III і V груп відбувається шляхом послідовного переміщення по вакансіях. У германії має місце кулонівська взаємодія між зарядженими домішками і зарядженими вакансіями. Йонізовані донори, що володіють позитивним зарядом, притягаються до негативно заряджених вакансій (йонізовані акцептори), що полегшує переміщення домішок по кристалі. Негативно заряджені йонізовані акцепторні домішки відштовхуються від вакансій, і це утруднює переміщення акцепторних домішок. У кремнії більшість вакансій знаходиться в нейтральному стані, тому кулонівська



взаємодія між ними і домішковими йонами відсутня. Більш висока швидкість дифузії акцепторів обумовлена більш сильною відмінністю їхніх атомних радіусів від розмірів атомів кремнію. рис. 1.4 і 2.15, а і б ілюструють вплив концентрації електрично активних домішок на питомий опір і рухливість носіїв заряду в кремнії. Як і в германії, розсіювання носіїв заряду на йонізованих домішках відіграє істотну роль при кімнатній температурі, якщо вміст легуючої домішки перевершує  $10^{22} \text{ м}^{-3}$ . У чистих кристалах кремнію рухливість електронів приблизно в три рази перевищує рухливість дірок. Зменшення рухливості носіїв заряду при збільшенні ступеня легування кристалів є причиною нелінійної залежності питомої провідності від концентрації легуючих домішок. Низька рухливість носіїв заряду й обмежена розчинність домішок утруднюють одержання кремнію з питомим опором менше  $10^5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . При вмісті домішкових атомів більше  $10^{25} \text{ м}^{-3}$  у напівпровіднику можливе утворення різних комплексів і мікровиділень другої фази, що супроводжується зміною електричної активності домішок.

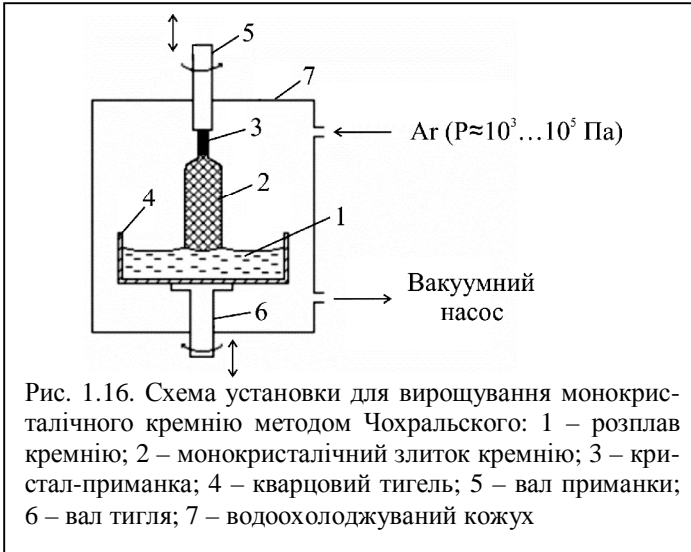
Це виражається в невідповідності концентрації носіїв заряду концентрації введених донорів і акцепторів.

Плавлення кремнію супроводжується деяким збільшенням його густини (приблизно на 10%) і стрибкоподібним зменшенням питомого опору (приблизно в 30 разів). У розплавленому стані кремній має питомий опір порядку  $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$  і поводить себе подібно до рідких металів, тобто характеризується малою рухливістю і високою концентрацією носіїв заряду.

### 2.3. Вирощування монокристалів

На відміну від германію основне очищення кремнію від домішок здійснюється хімічними методами. Кристалізаційні методи мають на меті перетворити полікристалічний кремній, отриманий хімічним шляхом, у монокристали з визначеними електрофізичними властивостями. Об'ємні монокристали кремнію вирощують методами витягування з розплаву і безтигельної зонної плавки. Перший метод застосовується, як правило, для одержання великих монокристалів з відносно невеликим питомим опором (менше  $2,5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ). Другий метод використовується для одержання високоомних монокристалів кремнію (з питомим опором до  $200 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ) з малим вмістом залишкових домішок, особливо кисню.

Витягування монокристалів із розплаву відбувається на установці, схема якої показана на рис. 1.16. Суть методу Чохральського полягає в наступному. Полікристалічний кремній, що пройшов хімічне очищення, поміщають у тигель з оптичного кварцового скла. Чистий,



вільний від дислокацій кристал-затравку приводять у контакт з поверхнею розплавленого кремнію. Шар розплаву кремнію, що перебуває в контакті з кристалом-приманкою, кристалізується, причому структура утвореної твердої фази кремнію повністю повторює структуру кристала-приманки. Обертаючи кристал-затравку і одночасно переміщуючи її вгору, можна витягнути з розплаву монокристалічний злиток кремнію циліндричної форми. Кристал-затравку і тигель обертають в протилежні сторони, що забезпечує радіальну однорідність температурного поля, а також сприяє однорідності кристала, що росте. Бажано, щоб швидкість обертання була максимально можливою, оскільки це дозволяє вивести дислокації за межі кристала. Легування злитка здійснюють шляхом додавання в розплав сильно легованих гранул кремнію. При цьому на однорідність розподілу домішкових атомів по злитку дуже впливає явище сегрегації. Явище сегрегації домішкових атомів обумовлене різною розчинністю атомів в рідкій і твердій фазах і супроводжується перерозподілом концентрації домішки на межі розділу двох фаз. Коефіцієнт розподілу домішки найбільш поширених домішкових атомів наведені в табл. 1.3.

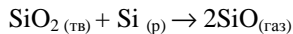
Таблиця 1.3

Коефіцієнти сегрегації деяких домішкових атомів

Домішка	P	As	Sb	B	Al
$K = N_{m0}/C_p$	0,35	0,30	0,023	0,80	0,002

При витягуванні злитка із розплаву в кристал переходять і домішкові атоми, але їх відносна частка в злитку буде меншою, ніж в розплаві. Тому в процесі збільшення розмірів злитка розплав збагачуватиметься домішковими атомами. В результаті виникне неоднорідність розподілу домішок по довжині злитка. Неоднорідність розподілу домішки виникне і по перетину злитка, оскільки його периферійна частина тверднугиме раніше, ніж область, що знаходиться ближче до осі злитка. У результаті опір злитка в радіальному напрямі відрізнятиметься приблизно на 30 %, тоді як у виробництві напівпровідникових мікросхем допускаються варіації не більше 10 %. Термічний відпал значною мірою сприяє усуненню цієї неоднорідності.

Розігрів тигля здійснюється індукційним шляхом чи за допомогою графітових нагрівачів опору. Щоб уникнути деформації тигля, що зумовлюється розм'якшенням кварцового скла, його поміщають у графітову склянку, що одночасно сприяє вирівнюванню теплового поля. Витягування роблять із швидкістю 20–40 мкм/с в атмосфері інертного газу чи у вакуумі. Головним недоліком цього методу є забруднення кристалів киснем і вуглецем. Джерелом кисню служить кварцовий тигель, який взаємодіє з розплавом відповідно до реакції

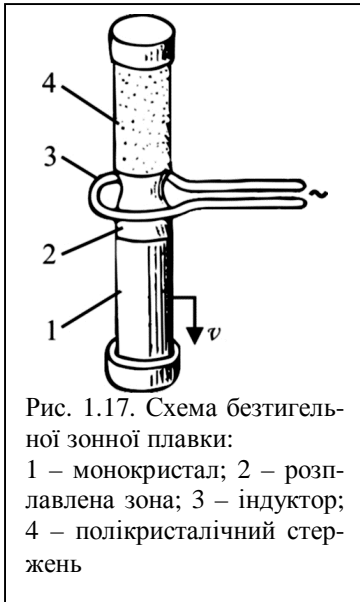


Швидкість розчинення кварцу залежить від швидкості випаровування летучого монооксиду Si з поверхні розплаву. Розчинення кварцу в рідкому кремнії викликає не тільки насичення розплаву киснем, але і вводить домішки, що є присутніми у кварцовому склі. Як правило, кристали кремнію, отримані витягуванням із розплаву, містять кисень  $10^{23}$ – $10^{24}$  м<sup>-3</sup>.

Як легуючі домішки найбільш часто використовують фосфор і бор, що володіють високою розчинністю в кремнії. Такі кристали електронного і діркового кремнію маркуються символами КЕФ і КДБ відповідно.

Методом витягування з розплаву в промислових умовах одержують бездислокаційні монокристали кремнію діаметром 20–50 см і довжиною до 3-х метрів із широким діапазоном номіналів питомого опору.

Вертикальна безтигельна зонна плавка забезпечує можливість кристалізаційного очищення кремнію й одержання кремнію з малим вмістом кисню і великим часом життя неосновних носіїв заряду (до декількох тисяч мікросекунд). У цьому методі вузька розплавлена зона утримується між твердими частинами злитка за рахунок сил поверхневого натягу (рис. 1.17). Мала густина і великий коефіцієнт поверхневого натягу рідкого кремнію забезпечують стійкість розплавленої зони



необхідної висоти, при якій фронт кристалізації мав би плоску форму. На стабільність зони впливає і напрямок її руху відносно заготовки, яка проплавляється. Встановлено, що найбільша стійкість розплавленої зони забезпечується при її русі по кристалу знизу вгору. Розплавлення злитків здійснюють за допомогою високочастотного індуктора. Для індукційного нагрівання використовують генератори, що працюють на частоті 5 МГц. Високочастотне нагрівання дозволяє проводити процес безтигельної зонної плавки і у вакуумі, і в атмосфері захисних газів.

При плавці у вакуумі поряд з витісненням домішок у рідку фазу відбувається їхнє випаровування з розплаву. Тому ефективне очищення від кисню досягається навіть після

одного проходу рідкої зони у вакуумі. Плавка у водні використовується в тих випадках, коли проводиться легування з газової фази (водень служить газоносієм). Протягом усього процесу безтигельної зонної плавки верхня і нижня частини кристала обертаються в різні сторони зі швидкістю близько 30 об/хв.

Методом вертикальної безтигельної зонної плавки одержують однорідні кристали кремнію діаметром 30–60 мм, а удосконалені варіанти методу дозволяють збільшити діаметр злитків до 100 мм.

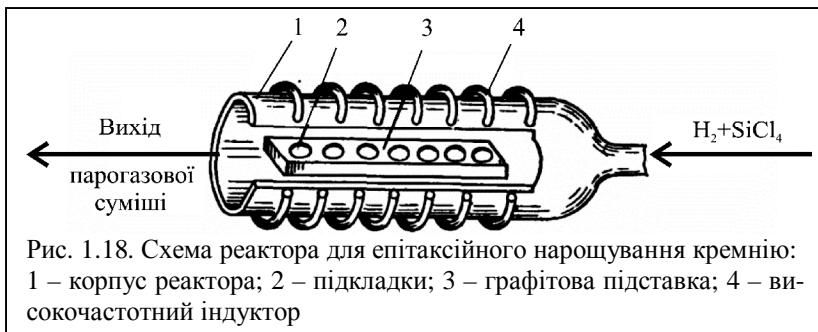
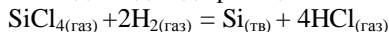
Якщо питомий опір злитків кремнію, вирощених методом Чохральського, рідко перевищує величину 25 Ом·см внаслідок забруднення злитка неконтрольованими домішковими атомами, то питомий опір кристалів, вирощених методом безтигельної зонної плавки, може досягати величини 200 Ом·см. При вирощуванні у вакуумі можна одержати кристали з дуже високим питомим опором – до 30 000 Ом·см.

#### 2.4. Епітаксія кремнію

У планарній технології кремнієвих приладів і інтегральних мікросхем важливу роль відіграють процеси епітаксійного осадження тонких шарів. Термін „епітаксія” означає орієнтоване нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншого кристала, що служить



підкладкою. Для вирощування епітаксійного кремнію використовується один з чотирьох реагентів тетрахлорид кремнію –  $\text{SiCl}_4$ , трихлорсилан –  $\text{SiHCl}_3$ , дихлорсилан –  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  або силан  $\text{SiH}_4$  і водень. Найбільш розповсюджений варіант промислової технології одержання кремнієвих епітаксійних шарів базується на процесі водневого відновлення тетрахлориду кремнію відповідно до реакції:



Газ розкладається на поверхні пластини і на ній осідають атоми кремнію. Розкладання кремнійвмістких компонент відбувається піролітично, тобто тільки за рахунок тепла. Швидкість росту плівки пропорційна парціальному тиску тетрахлориду кремнію. Всі речовини, що поступають в реактор є газами, звідси і назва «хімічне осадження з газової фази». Формування епітаксійних плівок здійснюється при ламінарному потоці газу по трубі, тобто коли число Рейнольдса  $Re = Dv\rho/\eta = 100$  менше критичного значення  $Re_{\text{крит}} = 2000$ , де  $D$  – діаметр труби реактора,  $v$  – швидкість потоку газу,  $\rho$  – густина газу,  $\eta$  – коефіцієнт в'язкості газу. Реакція протікає в кварцових реакторах при температурах порядку  $1200^\circ\text{C}$ . Підкладками служать монокристалічні пластини кремнію, які вирізаються зі злитків і піддаються механічному та хімічному поліруванню. Підкладки розміщуються на графітовій підставці, що нагрівається струмами високої частоти (рис. 1.18). Перед початком осадження підкладки піддаються газовому травленню безпосередньо в реакторі шляхом додавання пари  $\text{HCl}$  у потік газу-носія. Травлення, що відбувається по оборотній реакції, дозволяє одержати чисту неокиснену поверхню напівпровідника. Швидкість росту регулюється співвідношенням газових потоків реагентів і температурою. В оптимальних режимах вона складає  $15\text{--}20$  нм/с. На практиці використовують шари товщиною від  $2$  до  $20$  мкм.

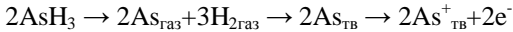
### 2.5. Легування при епітаксії

Для легування використовуються гідриди домішкових елементів (арсин  $\text{AsH}_3$ , диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$ , фосфін  $\text{PH}_3$ ). Процеси, що відбуваються на поверхні кремнію при осадженні:

адсорбція миш'яку на поверхні;

дисоціація молекули;

вбудовування миш'яку в шар, що росте:



Швидкість росту плівки впливає на кількість домішки, що вбудовується в електронний шар, оскільки із збільшенням швидкості не досягається рівновага між твердою і газоподібною фазами реагуючих речовин. Якщо потік легуючої домішки в реактор різко перервати, це не призведе до швидкої зміни рівня легування, що вказує на велику інертність процесу легування.

Процес впровадження в епітаксійний шар домішкових атомів з пластини називається автолегуванням. Розрізняють макроавтолегування, коли небажані легуючі атоми переміщуються усередині реактора від однієї пластини до іншої, і мікроавтолегування, коли сторонні домішкові атоми впроваджуються в локальні області епітаксіального шару тієї ж самої пластини.

Відносно невисокі робочі температури і малі швидкості кристалізації обумовлюють високу чистоту і структурну досконалість епітаксійних шарів, що осаджуються. Епітаксійне вирощування структур з  $p$ - $n$ -переходами одержало широке поширення для ізоляції елементів інтегральних мікросхем областю об'ємного заряду, довжина якої зростає при подачі зворотнього зсуву на  $p$ - $n$ -перехід.

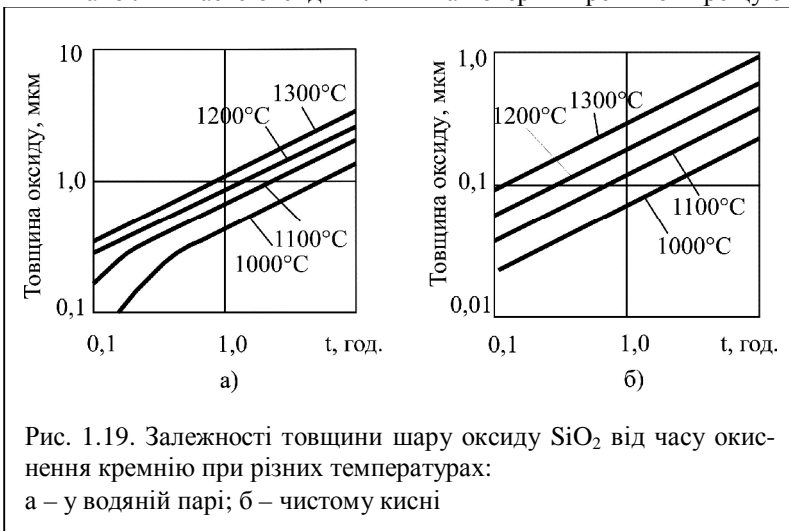
У ряді випадків при виготовленні інтегральних мікросхем епітаксійні шари кремнію осаджують на монокристалічні діелектричні підкладки. Як матеріал таких підкладок використовують різні речовини: сапфір ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), шпінель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ ), оксид берилію ( $\text{BeO}$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ) і ін. Епітаксія кремнію на діелектричних підкладках відкриває можливості створення інтегральних мікросхем із практично ідеальною ізоляцією елементів.

### 2.6. Поверхня кремнію

Поверхня напівпровідника, не захищена належним чином від зовнішніх впливів, звичайно, має нестабільні властивості. Адсорбція різних домішок на поверхні супроводжується утворенням додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні напівпровідника. Перерозподіл носіїв заряду між об'ємними й поверхневими станами може істотно

вплинути на електричні властивості приповерхневої області (аж до утворення шару з електропровідністю протилежного типу). Поверхня кремнію після будь-якого очищення при нетривалому контакті з повітрям покривається плівкою оксиду, товщина якого коливається в межах 1–5 нм. Утворення тонкої окисної плівки ще більш ускладнює картину енергетичних рівнів, оскільки поверхневі стани можуть знаходитися не тільки в напівпровіднику, але й в оксиді. У багатьох випадках поверхневі явища мають більш сильний вплив на характеристики приладів, ніж фізичні властивості об'єму напівпровідника. Це обумовлює застосування різних пасивуючих покриттів, що захищають поверхню напівпровідника і сформовані в ньому р-n-переходи від впливу навколишнього середовища. У кремнієвих приладах як пасивуюче покриття найчастіше використовують плівки  $\text{SiO}_2$ . Для надійного захисту поверхні напівпровідника вимагаються досить товсті окисні шари, що одержуються спеціальним вирощуванням. Одночасно такі шари виконують функції покриття, що маскує, при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем методами фотолітографії.

Найбільш часто окисні плівки на поверхні кремнію вирощують



методом термічного окиснення. Процес окиснення проводять при температурі 1100–1300°C в атмосфері чистого кисню або пари води. На рис. 1.19 наведені залежності товщини шару, що утвориться, від часу для різних умов термічного окиснення кремнію. Оксид, вирощений в атмосфері чистого осушеного кисню, має більш сформовану структу-

ру. На практиці вирощують шари товщиною 0,2–1,2 мкм. Більш товсті шари, як правило, мають тріщини.

Плівки, отримані термічним окисненням, характеризуються склоподібним станом і по своїх властивостях дуже близькі до плавленого кварцу. Вони легко піддаються травленню у водяних розчинах плавикової кислоти.

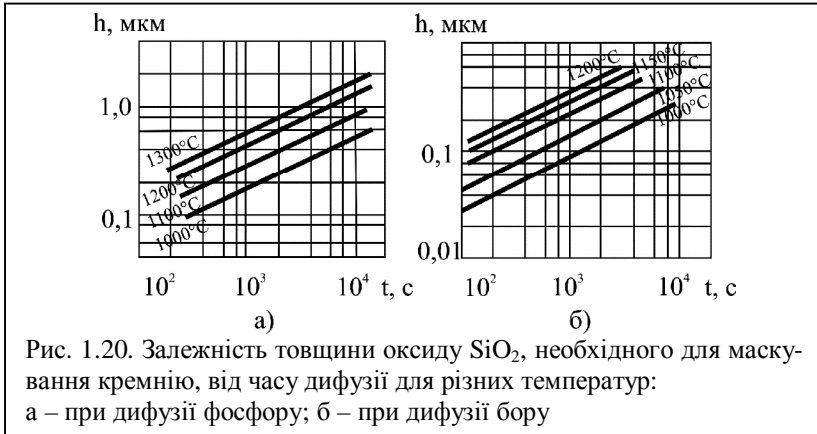


Рис. 1.20. Залежність товщини оксиду  $\text{SiO}_2$ , необхідного для маскування кремнію, від часу дифузії для різних температур:

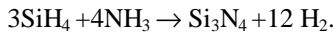
а – при дифузії фосфору; б – при дифузії бору

Шар термічного оксиду має здатність захищати напівпровідник від дифузійного проникнення із зовнішнього середовища ряду електрично активних домішок. Цю властивість оксиду  $\text{SiO}_2$  використовують при проведенні процесів локальної дифузії домішок у задану область монокристалічної пластини кремнію через спеціальні вікна, розкриті в шарі оксиду. Якщо домішки порівняно вільно дифундують через шар  $\text{SiO}_2$ , то стосовно цих домішок оксид кремнію буде володіти поганою здатністю до маскування. З простих акцепторів тільки бор має відносно малий коефіцієнт дифузії в оксиді. З цим зв'язане практично виняткове використання бору при створенні областей р-типу в кремнієвих планарних приладах. Галій дифундує в оксиді приблизно в 400 разів швидше, ніж у кремнії. Ще швидше проникає крізь  $\text{SiO}_2$  алюміній. Прості донори (фосфор, миш'як, сурма) повільно дифундують через  $\text{SiO}_2$ , і оксид може ефективно маскувати кремній від проникнення цих домішок. Найчастіше в планарній технології використовується фосфор. Це пояснюється тим, що він має у кремнії більш високий коефіцієнт дифузії, ніж миш'як і сурма, і більш високу, ніж у сурми, граничну розчинність.

На рис. 1.20 наведені дані про здатність оксиду  $\text{SiO}_2$  ефективно маскувати кремній від дифузії фосфору і бору. З рис. 1.20 а, видно, що при дифузії фосфору шар  $\text{SiO}_2$  товщиною 0,6 мкм може ефективно за-

хищати кремній при 1100°C на протязі 1 год, а при дифузії бору для цього досить шару SiO<sub>2</sub> товщиною трохи більше 0,1 мкм.

Ще кращими захисними й діелектричними властивостями володіють плівки нітриду кремнію Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Навіть дуже тонкі шари нітриду кремнію, товщиною порядку 0,1 мкм, при температурах 1100–1200°C непроникні для більшості донорних і акцепторних домішок, що використовуються при дифузійному легуванні кремнію. Придатні для практичного використання шари Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> найчастіше осаджують за допомогою реакції азотування силану аміаком при температурах 700–1100°C:



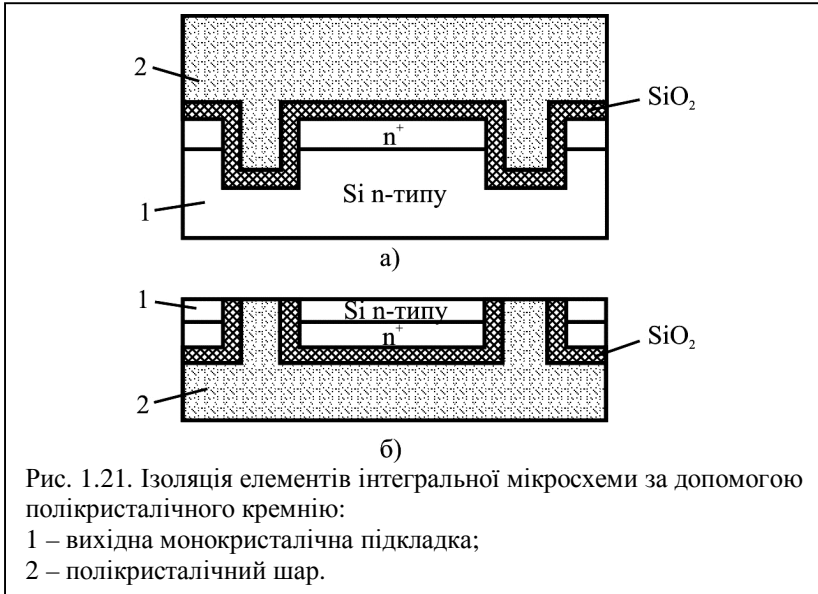
Найбільш простий метод одержання нітриду шляхом безпосередньої реакції азоту з кремнієм, на відміну від термічного окиснення, не знайшов практичного застосування через дуже низьку швидкість реакції нітрування і високі робочі температури.

Для використання в технології планарних приладів й інтегральних мікросхем бажано одержувати аморфні шари, тому що це сприяє зменшенню механічних напруг на границі розділу з підкладкою і знижує ймовірність появи дефектів типу щілин і тріщин, що утворюються на границях розділу між зернами в шарі, який має кристалічну структуру. При одержанні нітриду по реакції азотування силану шари завжди аморфні, якщо температура кремнієвої підкладки не перевищує 900°C.

## 2.7. Полікристалічний кремній

При виготовленні великих інтегральних мікросхем усе більшого поширення одержує метод, заснований на використанні полікристалічного кремнію. Особливість методу полягає у тому, що на поверхню кремнієвих пластин, покритих діелектричною плівкою SiO<sub>2</sub>, осаджується шар полікристалічного кремнію, що може виконувати функції резистора, а також контактних областей до емітера й колектора транзистора. Найчастіше осадження проводять способом термічного розкладання силану SiH<sub>4</sub>. Силановий спосіб дозволяє одержати щільну дрібнозернисту структуру шару при відносно невисоких температурах (700–1000°C).

Нелеговані плівки полікристалічного кремнію, звичайно, характеризуються вмістом залишкових домішок 10<sup>18</sup>–10<sup>20</sup> м<sup>-3</sup> і питомим опором 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> Ом·м, що на кілька порядків перевершує питомий опір нелегованого монокристалічного кремнію. Більш високий опір полікристалічного матеріалу обумовлено впливом границь між окремими зернами.



Високоомний полікристалічний кремній у сполученні з оксидним шаром із  $\text{SiO}_2$  використовується для створення надійної діелектричної ізоляції між елементами інтегральних мікросхем. У структурі, що показана на рис. 1.21, б, окремі області монокристалічного кремнію вкраплені в полікристалічну основу і відділені одна від іншої плівкою оксиду. Подібні планарні структури формують на монокристалічній підкладці (рис. 1.21, а), що згодом видаляють шляхом шліфовки.

Для створення струмопровідних плівкових шин і плівкових резисторів використовують леговані шари полікристалічного кремнію з питомим поверхневим опором  $R = 20 \div 60$  Ом. Легування шарів здійснюють або одночасно з їх осадженням, або в процесі наступної дифузії. На відміну від монокристалів кремнію полікристалічні шари в нормальних умовах характеризуються негативним температурним коефіцієнтом питомого опору. При виготовленні великих інтегральних мікросхем з'єднання з полікристалічного кремнію забезпечують ряд технологічних переваг у порівнянні з металізацією поверхні алюмінієм. Їхня реалізація дозволяє різко підвищити щільність елементів і швидкість великих інтегральних схем.

## 2.8. Застосування кремнію

Кремній є базовим матеріалом при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем. Причин цьому декілька. По-перше, на поверхні кремнію можна легко сформувати оксидну плівку, використовувану як маскуюче покриття при фотолітографії. По-друге, властивостями кремнію легко управляти за допомогою легування його домішковими атомами. По-третє, кремній має достатньо високу механічну міцність і теплопровідність. По-четверте, кремній широко поширений в природі у вигляді сполук, добре обробляється і має невисоку вартість.

Освоєння планарної технології кремнієвих приладів викликало якісний стрибок у напівпровідниковому виробництві. Напівпровідникові інтегральні мікросхеми, що відрізняються дуже малими розмірами і складною конфігурацією активних областей, знайшли особливо широке застосування в прийнятно-підсилювальній апаратурі й обчислювальній техніці.

Незважаючи на інтенсивний розвиток інтегральної мікроелектроніки, у загальному обсязі випуску напівпровідникових виробів значну частку складають кремнієві дискретні прилади. З кремнію виготовляють випрямні, імпульсні і НВЧ-діоди, низькочастотні і високочастотні, потужні і малопотужні біполярні транзистори, польові транзистори і прилади із зарядовим зв'язком. Робочі частоти планарних транзисторів досягають 10 ГГц.

Кремнієві випрямні площинні діоди можуть витримувати зворотні напруги до 1500 В і пропускати струм у прямому напрямку до 1500 А, істотно перевершуючи по цих параметрах германієві діоди.

З кремнію виготовляють тиристори й більшість стабілітронів. Кремнієві стабілітрони в залежності від ступеня легування матеріалу мають напругу стабілізації від 3 до 400 В.

Широке застосування в техніці знайшли кремнієві фоточутливі прилади, особливо фотодіоди, що відрізняються високою швидкістю. Спектр фоточутливості кремнієвих фотодетекторів (0,3–1,1 мкм) добре узгоджується зі спектром випромінювання багатьох напівпровідникових джерел світла. Кремнієві фотоелементи, що служать для перетворення сонячної енергії в електричну, одержали назву сонячних батарей. Вони використовуються в системах енергопостачання космічних апаратів. Їхній коефіцієнт корисної дії у більшості випадків складає 10–12%. Із здешевленням виробництва кремнію сонячні батареї стають перспективними для наземного використання.

Подібно до германію, кремній використовується для виготовлення детекторів ядерних випромінювань, датчиків Холла і тензодат-

чиків. В останніх використовується сильна залежність питомого опору від механічних деформацій.

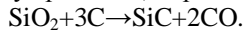
Завдяки тому, що кремній має більш широку заборонену зону, ніж германій, кремнієві прилади можуть працювати при більш високих температурах, ніж германієві. Верхня температурна межа роботи кремнієвих приладів досягає 180–200°C.

## 2.9. Карбід кремнію

Карбід кремнію SiC є єдиною бінарною сполукою, утвореною напівпровідниковими елементами IV групи Періодичної таблиці. У природі цей матеріал зустрічається вкрай рідко і в обмежених кількостях.

За типом хімічного зв'язку карбід кремнію відноситься до ковалентних кристалів. Частка йонного зв'язку, обумовлена дещо різними електронегативностями атомів Si і C, не перевищує 10–12 %. Наслідком сильних хімічних зв'язків між атомами кремнію й вуглецю є дуже висока хімічна і температурна стабільність SiC, а також висока твердість.

Технічний карбід кремнію виготовляють в електричних печах при відновленні двооксиду кремнію (кварцового піску) вуглецем:



До температури 2000°C утворюється кубічна  $\beta$ -модифікація SiC (стала ґратки  $a_0 \approx 0,4359$  нм), при більш високій температурі – гексагональні  $\alpha$ -модифікації (міжатомні відстані Si-C майже такі ж). При температурі понад 2600–2700°C карбід кремнію сублімує.

У печі утворюються зрослі пакети кристалів SiC, які називають друзами. Більшість кристалів у друзах має незначні розміри, однак, зустрічаються і кристали, що мають площу до 1,5–2 см<sup>2</sup>. З друз шляхом дроблення одержують порошок карбіду кремнію. Кристали карбіду кремнію напівпровідникової чистоти одержують методом сублімації у печах із графітовими нагрівачами й екранами. Процес кристалізації проводять в атмосфері аргону при температурі 2400–2600°C. Одержані кристали, звичайно, мають пластинчасту форму з поперечним розміром порядку 1 см<sup>2</sup> і характеризуються концентрацією залишкових домішок на рівні 10<sup>22</sup> м<sup>-3</sup>. Гексагональна модифікація SiC складається з безлічі політипів, тобто кристалічних структур, що відрізняються порядком розташування атомів. Політипізм  $\alpha$ -SiC обумовлений різною орієнтацією одного шару однойменних атомів щодо іншого, хоча у всіх політипах зберігається однаковий ближній порядок, тобто кожен атом кремнію в кристалічній ґратці знаходиться в тетраедрич-



ному оточенні атомів вуглецю, і навпаки. В даний час відомо більше ніж 100 різних політипів SiC.

У різних політипів досить істотно розрізняються значення ширини забороненої зони й рухливості електронів. Варіація основних електрофізичних властивостей у різних політипах SiC дозволяє розглядати карбід кремнію як групу напівпровідникових матеріалів, що мають однаковий хімічний склад.

Керування політипізмом SiC є дуже складною технологічною задачею. Відтворення того чи іншого політипу залежить від багатьох факторів і, у першу чергу, від температури і швидкості росту, складу кристалізаційного середовища, типу легуючих домішок та ін.

На противагу електрофізичним властивостям, механічні фізико-механічні й хімічні властивості кристалів карбиду кремнію мало залежать від структури політипу. Карбід кремнію є однією із найбільш твердих речовин (твердість по мінералогічній шкалі – 9,5). Він стійкий проти окиснення до температур понад 1400°C. При кімнатній температурі карбід кремнію не взаємодіє ні з якими кислотами. При нагріванні він розчиняється в розплавах лугів, а також реагує з ортофосфорною кислотою і сумішшю  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ .

Електропровідність кристалів SiC при нормальній температурі домішкова. Тип електропровідності і забарвлення кристалів карбиду кремнію залежать від сторонніх домішок, або визначаються надлишком атомів Si чи C відносно стехіометричного складу. Чистий карбід кремнію стехіометричного складу безбарвний.

Домішки елементів V групи і заліза в карбіді кремнію дають зелене забарвлення й електропровідність n-типу, елементи II (Ca, Mg) і III груп – блакитне й фіолетове (у товстих шарах – чорне) забарвлення і електропровідність p-типу. Надлишок Si призводить до електронної електропровідності, а надлишок C – до діркової. Власна електропровідність карбиду кремнію спостерігається, починаючи з температури приблизно 1400°C. Питома провідність порошкоподібного карбиду кремнію залежить від питомої провідності зерен вихідного матеріалу, їхнього розміру, ступеня стиску порошку, напруженості електричного поля і температури.

Чудовою особливістю карбиду кремнію є його здатність до люмінесценції у видимій області спектра. Використовуючи різні політипи, а також змінюючи домішковий склад монокристалів, у карбіді кремнію можна одержати люмінесценцію з будь-яким кольором випромінювання – від червоного до фіолетового. Ця властивість карбиду кремнію використовується для створення світлодіодів, тобто джерел випромінювання, що працюють на принципі інжекційної електро-

люмінесценції. Основою світлодіода є р-п-перехід, який формують у процесі дифузії домішок або осадженням епітаксійних шарів із газової фази. Дифузію проводять при температурах 1800–2000°C в замкнутих робочих об'ємах при рівноважному тиску пари SiC, що створюється за рахунок випарування порошкоподібної наважки.

Найбільшого поширення набули світлодіоди жовтого випромінювання, що одержуються дифузією бору в карбід кремнію *n*-типу, легovanого азотом. До недоліків SiC-світлодіодів відноситься невисока ефективність перетворення електричної енергії у світлову. Істотною їхньою перевагою є стабільність характеристик, практично повна відсутність деградації (необоротного погіршення властивостей). Це дозволяє використовувати світлодіоди з карбіду кремнію як світлові еталони й опорні джерела світла у вимірювальних пристроях. На рис. 1.22 показаний вплив оптично активних домішок на зсув спектра електролюмінесценції SiC-світлодіодів.

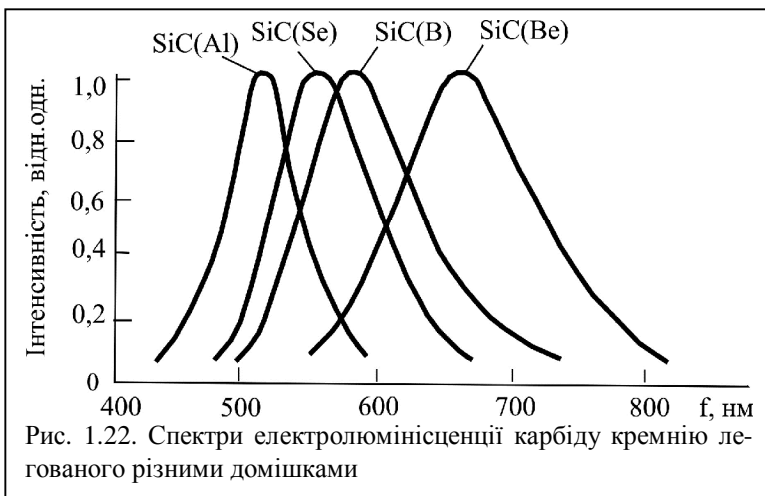


Рис. 1.22. Спектри електролюмінесценції карбіду кремнію легovanого різними домішками

Становить практичний інтерес застосування карбіду кремнію для виготовлення потужних випрямних діодів, високотемпературних тензорезисторів, лічильників частинок високої енергії, що здатні працювати в хімічно агресивних середовищах. Доведено можливість використання карбіду кремнію для створення польових транзисторів із хорошими частотними властивостями, НВЧ-діодів, термісторів і деяких інших приладів.

На основі порошкоподібного карбіду кремнію, скріпленого сполучним матеріалом, виготовляють варистори (нелінійні напівпровід-

никові резистори), високотемпературні нагрівачі. Варистори застосовують у системах автоматики, обчислювальній техніці, електроприладобудуванні для стабілізації струмів і напруги, захисту схем від перенапруги, регулювання і перетворення сигналів. Завдяки високій твердості карбід кремнію використовується для механічної обробки різних матеріалів.

### Література

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
2. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
3. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
4. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металлургия. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
6. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
7. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
8. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
9. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

### Питання для самоперевірки

10. Що служить сировиною при одержанні кремнію? Назвіть основні технологічні операції при одержанні кремнію напівпровідникової чистоти.
11. Яким чином проходить кристалізаційна очистка кремнію? Який метод одержав найбільше поширення для вирощування масивних монокристалів кремнію?
12. Як змінюється ширина забороненої зони кремнію при зниженні температури?

13. Які домішкові елементи створюють у кремнію мілкі акцепторні і донорні рівні?
14. У якому спектральному діапазоні чистий кремній оптично прозорий у нормальних умовах?
15. Як і чому змінюється рухливість носіїв заряду в кремнію при збільшенні концентрації легуючих домішок?
16. Який взаємозв'язок існує між коефіцієнтами дифузії і розчинністю домішок у кремнію?
17. Якими перевагами володіють епітаксійні методи осадження напівпровідникових шарів?
18. Які переваги кремнію обумовлюють його широке застосування при виготовленні планарних транзисторів і інтегральних мікросхем?
19. Чим відрізняються властивості політипів карбіду кремнію? Як ці розходження можна використовувати на практиці?

### Тестові завдання до теми № 2 «Кремній»

- 2.1. Яке місце займає кремній за поширеністю у земній корі, серед інших елементів ?
  - 1) 1;
  - 2) 2;
  - 3) 3;
  - 4) 10.
- 2.2. Найбільш розповсюдженою в природі є сполука кремнію
  - 1) SiC;
  - 2) SiO;
  - 3) SiO<sub>2</sub>;
  - 4) SiO<sub>4</sub>.
- 2.3. Які з цих операцій використовуються в технології кремнію напівпровідникової чистоти?
  - 1) перетворення технічного кремнію в летку сполуку;
  - 2) очищення леткої кремнемісткої сполуки фізичними і хімічними методами;
  - 3) відновлення леткої сполуки з виділенням чистого кремнію;
  - 4) вирощування монокристалів.
- 2.4. За якою реакцією отримують трихлорсилан?
  - 1)  $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_4 + 12\text{H}_4$ ;
  - 2)  $\text{Si} + 6\text{HCl} \leftrightarrow 2\text{SiHCl}_3 + 3\text{H}_2$ ;

- 3)  $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ ;
- 4)  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$ .
- 2.5.** Яка структура кристалічної ґратки кремнію?
- 1) типу NaCl;
  - 2) алмаз;
  - 3) сфалерит;
  - 4) в'юрцит.
- 2.6.** Якими методами очищують трихлорсилан?
- 1) екстракції;
  - 2) адсорбції;
  - 3) ректифікації;
  - 4) каталізації.
- 2.7.** Кремній розчиняється у:
- 1) воді;
  - 2) сірчаній кислоті;
  - 3) суміші азотної і плавикової кислот;
  - 4) киплячих лугах.
- 2.8.** Який період ґратки кремнію?
- 1) 0,436 нм;
  - 2) 0,542 нм;
  - 3) 0,566 нм;
  - 4) 0,588 нм.
- 2.9.** Яка температура плавлення кремнію?
- 1) 936°C;
  - 2) 1036°C;
  - 3) 1414°C;
  - 4) 1450°C.
- 2.10.** Яка власна концентрація носіїв заряду кремнію?
- 1)  $1 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ ;
  - 2)  $1 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$ ;
  - 3)  $2,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ ;
  - 4)  $2,5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ .
- 2.11.** Ширина забороненої зони кремнію при  $T \rightarrow 0 \text{ К}$ :
- 1) 0,665 еВ;
  - 2) 0,746 еВ;
  - 3) 1,12 еВ;
  - 4) 1,165 еВ.
- 2.12.** Ширина забороненої зони кремнію при  $T = 300 \text{ К}$ :
- 1) 0,665 еВ;
  - 2) 0,746 еВ;
  - 3) 1,12 еВ;

- 4) 1,165 eВ.
- 2.13.** Яка діелектрична проникність кремнію?
- 1) 10,5;
  - 2) 12,5;
  - 3) 16;
  - 4) 18.
- 2.14.** Ширина забороненої зони кремнію з температурою змінюється за законом
- 1)  $\Delta E = 0,782 - 0,000391T$ ;
  - 2)  $\Delta E = 1,205 - 0,000284T$ ;
  - 3)  $\Delta E = 3,14 \sin(0,5T)$ ;
  - 4)  $\Delta E = 3,14 \cos(T)$
- 2.15.** Кремній залишається стійким на повітрі до температури:
- 1) 700°C;
  - 2) 800°C;
  - 3) 900°C;
  - 4) 1000°C.
- 2.16.** Атоми третьої групи періодичної системи у кремнії:
- 1) донори;
  - 2) акцептори;
  - 3) електрони;
  - 4) протони.
- 2.17.** Які рівні вносять домішки атомів 1,2,6,7 груп періодичної системи у кремнії?
- 1) глибокі;
  - 2) мілкі;
  - 3) середні;
  - 4) довгі.
- 2.18.** Що швидше дифундує у кремнії:
- 1) мілкі акцептори;
  - 2) мілкі донори;
  - 3) короткі акцептори;
  - 4) глибокі донори.
- 2.19.** Монокристали кремнію в основному вирощують методами:
- 1) за методом Вернейля;
  - 2) витягування з розплаву;
  - 3) безтигельної зонної плавки;
  - 4) росту із парової фази.
- 2.20.** При зонній плавці кристала найбільша стійкість розплавленої зони при русі:
- 1) з ліва на право;

- 2) з гори вниз;
  - 3) з права наліво;
  - 4) знизу вверх.
- 2.21.** Термін „епітаксія” означає ?
- 1) вирощування тонких шарів на поверхні аморфних підкладок;
  - 2) нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншої;
  - 3) орієнтоване нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншої;
  - 4) дифузійне склеювання однієї кристалічної речовини із іншою;
- 2.22.** Що зумовлює високу чистоту і структурну досконалість епітаксійних шарів, що осаджується ?
- 1) невисокі робочі температури;
  - 2) високі робочі температури;
  - 3) малі швидкості кристалізації;
  - 4) великі швидкості кристалізації.
- 2.23.** Які сполуки використовують як діалектичні підкладки для Si при виготовленні інтегральних мікросхем?
- 1) сапфір ( $Al_2O_3$ );
  - 2) кварц ( $SiO_2$ );
  - 3) шпінель ( $MgAl_2O_3$ );
  - 4) оксид берилію ( $BeO$ ).
- 2.24.** Поверхня кремнію після будь-якого очищення при контакті з повітрям покривається плівкою:
- 1) озону;
  - 2) оксиду;
  - 3) кисню;
  - 4) води.
- 2.25.** Як пасивуюче покриття у кремнієвих приладах найчастіше використовують плівки:
- 1)  $SiO$ ;
  - 2)  $SiO_2$ ;
  - 3)  $SiH_4$ ;
  - 4)  $SiC$ .
- 2.26.** Оксидні плівки на поверхні кремнію найчастіше вирощують методом:
- 1) термічного напilenня;
  - 2) термічного окиснення;
  - 3) високочастотного розпилення;

- 4) реактивного йонного розпилення.
- 2.27.** Найкраще захищає кристал кремнію від проникнення в його об'єм домішок плівка:
- 1) SiO;
  - 2) SiO<sub>2</sub>;
  - 3) SiH<sub>4</sub>;
  - 4) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
- 2.28.** Яка концентрація залишкових домішок у полікристалічному кремнії?
- 1)  $10^{16}-10^{17} \text{ м}^{-3}$ ;
  - 2)  $10^{17}-10^{19} \text{ м}^{-3}$ ;
  - 3)  $10^{18}-10^{20} \text{ м}^{-3}$ ;
  - 4)  $10^{19}-10^{21} \text{ м}^{-3}$ .
- 2.29.** Полікристалічний кремній у сполученні з оксидним шаром із SiO<sub>2</sub> використовують для виготовлення:
- 1) *p-n*-переходів;
  - 2) надпровідників;
  - 3) діелектричної ізоляції між елементами інтегральних схем;
  - 4) трансформаторів.
- 2.30.** Леговані шари полікристалічного кремнію використовують для створення:
- 1) пліткових резисторів;
  - 2) струмопровідних пліткових шин;
  - 3) трансформаторів;
  - 4) пліткових транзисторів.
- 2.31.** Для створення струмопровідних плівок використовують полікристалічний кремній з питомим поверхневим опором:
- 1)  $R_w = 10 \div 20 \text{ Ом}$ ;
  - 2)  $R_w = 20 \div 60 \text{ Ом}$ ;
  - 3)  $R_w = 60 \div 80 \text{ Ом}$ ;
  - 4)  $R_w = 80 \div 100 \text{ Ом}$ .
- 2.32.** Кремнієві випрямні площинні діоди можуть витримувати зворотні напруги до:
- 1) 500 В;
  - 2) 1000 В;
  - 3) 1500 В;
  - 4) 2000 В.
- 2.33.** Кремнієві випрямні площинні діоди можуть пропускати струм у прямому напрямку до:
- 1) 100 А;



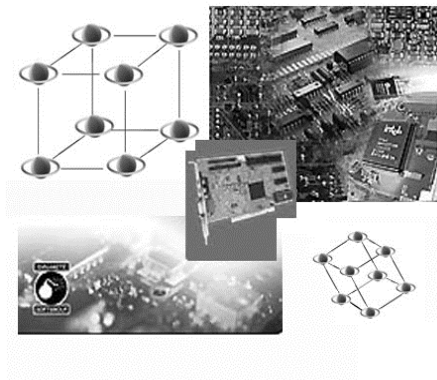
- 2) 500 А;
  - 3) 1000 А;
  - 4) 1500 А.
- 2.34.** Частка йонного зв'язку в кристалах карбіду кремнію не перевищує:
- 1) 5%;
  - 2) 12%;
  - 3) 20%;
  - 4) 30%.
- 2.35.** Процес кристалізації SiC проводять в атмосфері:
- 1) аргону;
  - 2) озону;
  - 3) кисню;
  - 4) гаю.
- 2.36.** Яку твердість має карбід кремнію за мінералогічною шкалою?
- 1) 6,5;
  - 2) 7,5;
  - 3) 8,5;
  - 4) 9,5.
- 2.37.** Якого кольору чистий карбід кремнію стехіометричного складу?
- 1) білого;
  - 2) зеленого;
  - 3) червоного;
  - 4) безбарвний.
- 2.38.** Тип електропровідності забарвлення кристалів карбіду кремнію залежить від:
- 1) сторонніх домішок;
  - 2) надлишку атомів Si над стехіометричним складом;
  - 3) надлишку атомів C над стехіометричним складом;
  - 4) температури.
- 2.39.** Власна електропровідність карбіду кремнію спостерігається починаючи з температури:
- 1) 1000°C;
  - 2) 1200°C;
  - 3) 1400°C;
  - 4) 1600°C.
- 2.40.** Перевагами SiC-світлодіодів є:
- 1) висока ефективність перетворення електричної енергії у світлову;
  - 2) стабільність характеристик;
  - 3) практично повна відсутність деградації;

- 4) можливість одержувати світлодіоди будь-якого кольору випромінювання.

**Відповіді на тестові завдання до теми № 2  
«Кремній»**

- 2.1. 2;  
2.2.  $\text{SiO}_2$ ;  
2.3. перетворення технічного кремнію в летку сполуку;  
очищення леткої кремнемісткої сполуки фізичними і хімічними методами;  
відновлення леткої сполуки з виділенням чистого кремнію;  
вирощування монокристалів;  
2.4.  $\text{Si} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ ;  
2.5. алмаз;  
2.6. екстракції;  
адсорбції;  
ректифікації;  
2.7. суміші азотної і плавикової кислот;  
киплячих лугах;  
2.8. 0,542 нм;  
2.9. 1414°C;  
2.10.  $1 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ ;  
2.11. 1,165 еВ;  
2.12. 1,12 еВ;  
2.13. 12,5;  
2.14.  $\Delta E = 1,205 - 0,000284T$ ;  
2.15. 900°C;  
2.16. акцептори;  
2.17. глибокі;  
2.18. мілкі акцептори;  
2.19. витягування з розплаву;  
безтигельної зонної плавки;  
2.20. знизу вверху;  
2.21. орієнтоване нарощування однієї кристалічної речовини на поверхні іншої;  
2.22. невисокі робочі температури;  
малі швидкості кристалізації;  
2.23. сапфір ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ );  
кварц ( $\text{SiO}_2$ );  
шпінель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ );

- оксид берилію (BeO);
- 2.24.** оксиду;
- 2.25.** SiO<sub>2</sub>;
- 2.26.** термічного окиснення;
- 2.27.** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;
- 2.28.**  $10^{18}-10^{20} \text{ м}^{-3}$ ;
- 2.29.** діелектричної ізоляції між елементами інтегральних схем;
- 2.30.** плівкових резисторів;  
струмопровідних плівкових шин;
- 2.31.**  $R_w = 20 \div 60 \text{ Ом}$ ;
- 2.32.** 1500 В;
- 2.33.** 1500 А;
- 2.34.** 12%;
- 2.35.** аргону;
- 2.36.** 9,5;
- 2.37.** безбарвний;
- 2.38.** сторонніх домішок;  
надлишку атомів Si над стехіометричним складом;  
надлишку атомів С над стехіометричним складом;
- 2.39.** 1400°С;
- 2.40.** стабільність характеристик;  
практично повна відсутність деградації;  
можливість одержувати світлодіоди будь-якого кольору випромінювання;



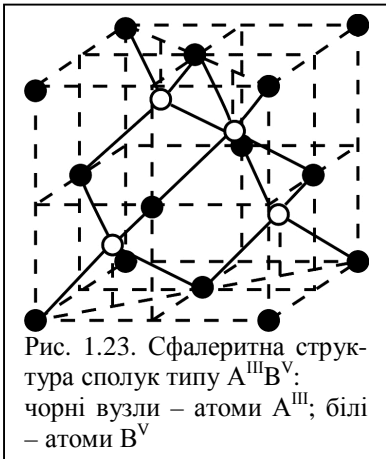
### ТЕМА № 3

#### НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{III}B^V$

- 3.1. Кристалічна структура і хімічний зв'язок
- 3.2. Фізико-хімічні й електричні властивості
- 3.3. Домішки і дефекти структури
- 3.4. Рекombінація носіїв заряду
- 3.5. Одержання монокристалів і епітаксійних шарів
- 3.6. Застосування напівпровідникових сполук типу  $A^{III}B^V$
- 3.7. Тверді розчини на основі сполук  $A^{III}B^V$

### 3.1. Кристалічна структура і хімічний зв'язок

Сполуки  $A^{III}B^V$  є найближчими електронними аналогами кремнію і германію. Вони утворюються в результаті взаємодії елементів ШБ підгрупи Періодичної таблиці (бору, алюмінію, галію, індію) з елементами VB підгрупи (нітрогеном, фосфором, арсеном і стибієм). Вісмут і талій не утворюють сполук розглянутого ряду. Сполуки  $A^{III}B^V$  прийнято класифікувати по металоїдному елементі. Відповідно, розрізняють нітриди, фосфіди, арсеніди й антимоніди.



За винятком нітридів, усі сполуки  $A^{III}B^V$  кристалізуються в ґратку цинкової обманки кубічного типу (сфалерит) (рис. 1.23). Для нітридів характерна структура гексагонального типу (в'юрцит). У ґратках того й іншого типів кожен атом елемента III групи знаходиться в тетраедричному оточенні чотирьох атомів елемента V групи і навпаки. Структура сфалериту, на відміну від структури алмазу, не має центра симетрії. Ця особливість призводить до розходження у властивостях поверхонь  $(111)$  і  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , цілком складених з різно-

імєнних атомів. Різна поведінка граней  $(111)$  і  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  виявляється при травленні, окисненні і при вирощуванні кристалів. Для сполук  $A^{III}B^V$  характерний особливий тип хімічного зв'язку, що називається донорно-акцепторним. З чотирьох ковалентних зв'язків, якими кожен атом вбудовується в ґратку, три утворюються усупільненням валентних електронів атомів  $A^{III}$  і  $B^V$ , а четвертий зв'язок здійснюється неподіленою парою валентних електронів атомів  $B^V$ . Утворення цього зв'язку відповідає енергетично вигідному переходу електронів від атома  $B^V$  в енергетичний стан, загальний для донора (атома  $B^V$ ) і акцептора (атома  $A^{III}$ ). У кожному ковалентному зв'язку максимум електронної щільності зміщений у бік атома з більш високою електронегативністю, тобто електронні хмари стягнуті до вузлів ґраток, де знаходяться атоми  $B^V$ . Завдяки такій поляризації зв'язків атоми  $A^{III}$  набувають деякого ефективного позитивного заряду, а атоми  $B^V$  – негативного. Величина цього ефективного заряду ( $q$ ) визначає ступінь йонності сполуки, що за-

кономірно змінюється при переході від однієї сполуки до іншої відповідно до положення хімічних елементів у Періодичній таблиці.

### 3.2. Фізико-хімічні й електричні властивості

Напівпровідникові сполуки  $A^{III}B^V$  утворюють гомологічний ряд, у якому простежується закономірна зміна багатьох властивостей при зміні атомних номерів компонентів.

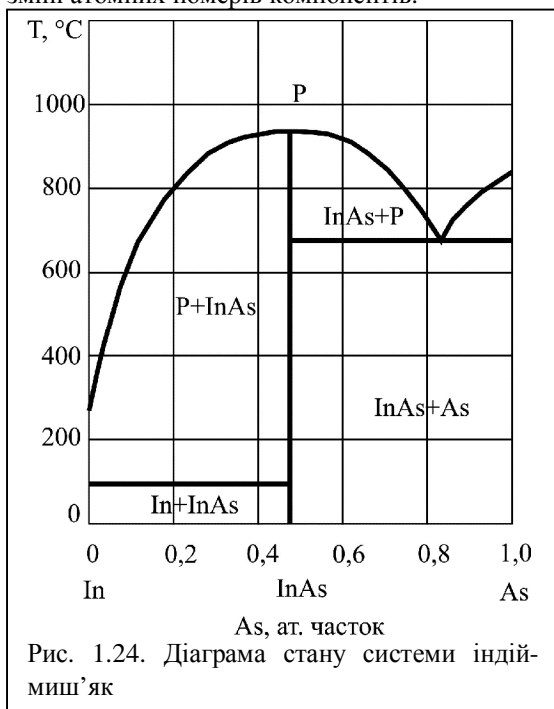


Рис. 1.24. Діаграма стану системи індію-миш'як

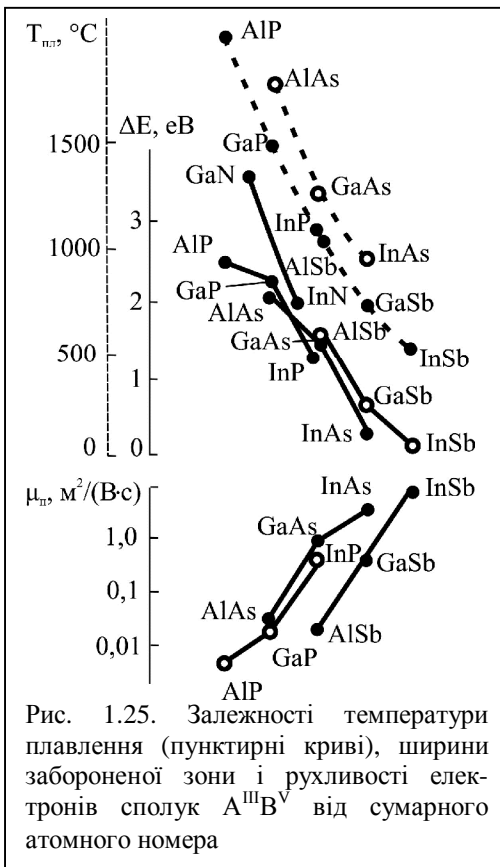
лення сурми ( $630^{\circ}\text{C}$ ) і індію ( $157^{\circ}\text{C}$ ).

За винятком антимонідів, усі сполуки  $A^{III}B^V$  розкладаються при нагріванні, причому розкладання відбувається за схемою:



Рівноважний тиск насиченої пари, що складається практично з молекул компонента  $B^V$  росте з підвищенням температури й у точці плавлення досягає значень  $10^4$ – $10^5$  Па для арсенідів і  $10^6$ – $10^7$  Па для фосфідів. У середині кожної групи сполук-аналогів спостерігається зменшення ширини забороненої зони з ростом сумарного атомного номера й атомних мас, що входять у сполуку елементів (рис. 1.25). Це пояснюється більш сильним розмиттям „електронних хмар” ковалент-

Діаграми стану систем  $A^{III}B^V$  мають однотипний евтектичний характер (рис. 1.24). Поліморфізм не спостерігається аж до точки плавлення. У більшості випадків евтектика вироджена у бік легкоплавкого компонента. Точки плавлення лежать вище відповідних температур плавлення елементів, з яких складається сполука, за винятком антимоніду індію, температура плавлення якого ( $525^{\circ}\text{C}$ ) лежить між температурою плавлення



ви дипольного моменту, що є ефективним центром розсіювання електронів і дірок. Чим більша різниця електронегативності елементів, що утворюють сполуку, тим сильніше виражена йонна складова хімічного зв'язку. Відповідно зростає розсіювання на оптичних коливаннях і зменшується рухливість носіїв заряду.

У ряді ковалентних напівпровідників рухливість електронів росте при переході від алмазу до кремнію і далі до германію, тобто приблизно можна вважати, що рухливість носіїв заряду збільшується з ростом атомної маси. Аналогічна залежність, більш чітко виражена для електронів, ніж для дірок, має місце й у сполуках  $A^{III}B^V$  (рис. 1.25). Збільшення атомної маси компонентів веде до зменшення амплітуди теплових коливань атомів, що, у свою чергу, призводить до зменшення

них зв'язків у міру руху вниз по Періодичній таблиці, завдяки чому підсилюється металевий характер зв'язку. Одночасно з ослабленням ковалентних хімічних зв'язків знижуються температура плавлення і твердість матеріалу, тобто напівпровідник стає більш пластичним, наближається по своїх механічних властивостях до металів.

Рухливість носіїв заряду в напівпровідниках  $A^{III}B^V$  обмежується, в основному, розсіюванням електронів і дірок на оптичних теплових коливаннях ґратки, під якими варто розуміти протифазний зсув сусідніх атомів. Оскільки атоми  $A^{III}$  і  $B^V$  володіють деяким йонним зарядом, то їхній протифазний зсув призводить до поя-

розсіювання носіїв заряду на цих коливаннях. Оскільки в тому ж напрямку відбувається ослаблення йонної складової зв'язку, то рухливість носіїв заряду різко зростає. Серед усіх напівпровідників антимонід індію має рекордно високу рухливість електронів. Абсолютне значення рухливості електронів для більшості сполук істотно перевищує рухливість дірок. Виключення складає тільки антимонід алюмінію, у якого рухливість дірок майже в три рази перевищує рухливість електронів.

Унаслідок великого розходження в значеннях рухливості електронів і дірок у InSb, InAs, InP і GaAs їх власний питомий опір практично цілком визначається рухом електронів. При фіксованій температурі мінімальна питома провідність у цих матеріалах спостерігається в зразків р-типу в області змішаної електропровідності.

### 3.3. Домішки і дефекти структури

Більшість сполук  $A^{III}B^V$  характеризується незначними відхиленнями від стехіометричного складу, тому вони відносно прості по механізму легування, у них легко формуються електронно-діркові переходи. Як правило, введення надлишку одного з компонентів у середовище кристалізації не позначається істотно на електрофізичних властивостях матеріалу. Виключення складають нітриди, у яких виникають труднощі з інверсією типу електропровідності. Зокрема, нітрид галію незалежно від умов одержання кристалів завжди виявляє електропровідність n-типу.

Домішки заміщення в кристалічних ґратках сполук  $A^{III}B^V$  розподіляються таким чином, щоб не виникало центрів з великим надлишковим зарядом. Тому домішки елементів II групи, що утворюють тверді розчини заміщення, завжди займають у ґратках  $A^{III}B^V$  вузли металевого компонента і при цьому є акцепторами, завдяки меншій валентності в порівнянні з валентністю атомів, що заміщаються. У той же час домішки елементів VI групи завжди розташовуються у вузлах  $B^V$  і відіграють роль донорів. Більш складним характером відрізняється поведінка домішок елементів IV групи. Оскільки в цьому випадку при заміщенні атомів однієї з двох підґраток є надлишок чи нестача лише одного валентного електрона, то атоми домішок IV групи можуть займати як вузли  $A^{III}$ , так і  $B^V$ , виявляючи при цьому донорні чи акцепторні властивості відповідно. Заміщення повинно супроводжуватися найменшою деформацією кристалічної ґратки. Тому критерієм донорної чи акцепторної дії домішок може служити відповідність розмірів атомів.



У більшості випадків атоми домішок елементів IV групи локалізуються в одній підгратці. Наприклад, в антимоніді індію кремній і германій заміщають тільки атоми стибію і є акцепторами, а в арсеніді індію заміщають індій і є тільки донорами. Однак, у деяких сполуках спостерігається амфотерна поведінка цих домішок. Так, в арсеніді і фосфіді галію спостерігається парне входження атомів кремнію і германію в кристалічну ґратку сполуки з одночасним заміщенням вузлів  $A^{III}$  і  $B^V$ . У залежності від ступеня легування, температури росту і складу кристалізаційного середовища має місце переважне входження цих домішок у ту чи іншу підгратку.

Домішки елементів III б і V б підгруп звичайно, заміщають відповідно атоми  $A^{III}$  і  $B^V$  у ґратках сполуки, утворюючи нейтральні центри. Розчинність цих елементів у більшості випадків настільки велика, що вдається одержувати кристали твердих розчинів у всьому діапазоні концентрацій.

Домішки елементів перехідної групи (Fe, Co і ін.) створюють у напівпровідниках  $A^{III}B^V$  глибокі енергетичні рівні акцепторного типу і є ефективними рекомбінаційними пастками. Легування арсеніду галію залізом або хромом використовується для одержання кристалів з високим питомим опором (до  $10^7$  Ом·м). Такий матеріал називають напівізолюючим.

У напівпровідниках з високою рухливістю електронів (InSb, InAs, GaAs) енергія йонізації мілких донорів (S, Se, Te, Sn) складає лише від однієї до декількох тисячних часток електрон-вольта.

Істотною особливістю процесу дифузії в напівпровідниках  $A^{III}B^V$  є його залежність від тиску пари леткого компонента групи  $B^V$ , який визначає концентрацію дефектів у ґратках. Для одержання відтворюваних результатів дифузію здебільшого проводять у запаяній кварцовій ампулі, у якій, крім легуючого компонента, поміщають наважку фосфору чи миш'яку. Встановлено, що в арсеніді галію з ростом тиску пари миш'яку коефіцієнт дифузії акцепторних домішок зменшується, а донорних збільшується. Це зв'язано з тим, що з ростом тиску миш'яку зменшується концентрація вакансій миш'яку в кристалічній ґратці і збільшується концентрація вакансій галію. Відповідно зміщується рівновага між кількістю домішкових атомів, які знаходяться у вузлах і міжвузлях. Аналогічні закономірності мають місце й в інших напівпровідниках типу  $A^{III}B^V$ .

Донори в сполуках типу  $A^{III}B^V$  характеризуються низькими значеннями коефіцієнтів дифузії. Щоб проникнення донорів досягло вимірних розмірів, необхідна висока температура (у межах 200–300°C від точки плавлення основної речовини) і тривалий час дифузії. Це приз-

водить до порушення (ерозії) поверхні через перенос легкого елемента V групи під впливом невеликих градієнтів температури усередині ампули. Крім того, дифузія таких донорів, як S, Se, Te, ускладнюється утворенням на поверхні напівпровідника шару складної фазової сполуки (хімічних сполук типу  $Ga_2S_3$ ).

На практиці при формуванні р-n-структур використовується лише дифузія цинку, що є акцепторною домішкою і має досить високу розчинність у напівпровідниках типу  $A^{III}B^V$ . Температурна залежність коефіцієнта дифузії (у  $m^2/c$ ) цинку в арсеніді галію визначається виразом

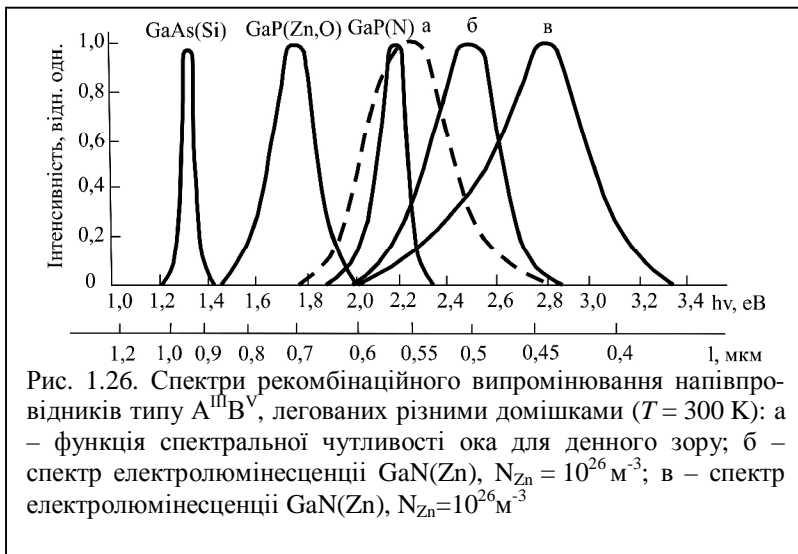
$$D_{Zn} = 15 \exp[-2,49/kT].$$

Щоб знизити поверхневу концентрацію акцепторів, дифузію цинку в GaAs часто проводять через тонкий шар  $SiO_2$ , який наноситься на поверхню пластин. Для дифузії цинку в GaP як джерела легуючої домішки з успіхом застосовують  $ZnP_2$ , який поміщають в ампулу разом із пластинами фосфіду галію.

Великими коефіцієнтами дифузії в напівпровідниках типу  $A^{III}B^V$  володіють елементи I групи, особливо мідь. Мала енергія активації процесу дифузії цих домішок вказує на міжвузловий механізм їхньої міграції у кристалічних ґратках сполуки.

### 3.4. Рекомбінація носіїв заряду

Цінною властивістю багатьох напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  є ви-



сока ефективність випромінюючої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Для генерації випромінювання у видимій області спектра ширина забороненої зони напівпровідника повинна перевищувати 1,7 еВ. Зі сполук типу  $A^{III}B^V$ , освоєних у технологічному відношенні, цій умові задовольняють фосфід галію і нітрид галію. Матеріали з більш вузькою забороненою зоною здатні ефективно випромінювати в інфрачервоній області. До їхнього числа відноситься, зокрема, арсенід галію, що має  $E_g = 1,43$  еВ. Випромінювання фотонів відбувається в результаті прямої міжзонної рекомбінації електронів і дірок. Ефективна люмінесценція в GaN і GaP виникає лише при введенні спеціальних домішок. Так, при легуванні нітриду галію цинком у залежності від концентрації останнього можна одержати рекомбінаційне випромінювання в жовтій, зеленій чи голубій областях спектра. У фосфіді галію найбільш інтенсивна люмінесценція обумовлена рекомбінацією за участю ізоелектронних пасток. Роль таких пасток відіграють атоми азоту чи нейтральні комплекси Zn-O. Останні утворюються в тому випадку, коли атоми цинку (мілкого акцептора) і кисню (глибокого донора) займають сусідні вузли в ґратках GaP. Ізоелектронні пастки азоту викликають люмінесценцію фосфиду галію в зеленій області спектра, а комплекси Zn-O відповідальні за червоне випромінювання. Найбільший практичний інтерес представляє інжекційна електролюмінесценція, що збуджується при прямому включенні *p-n*-переходів. На рис. 1.26 показані спектри випромінювання ряду напівпровідників типу  $A^{III}B^V$ , легу-

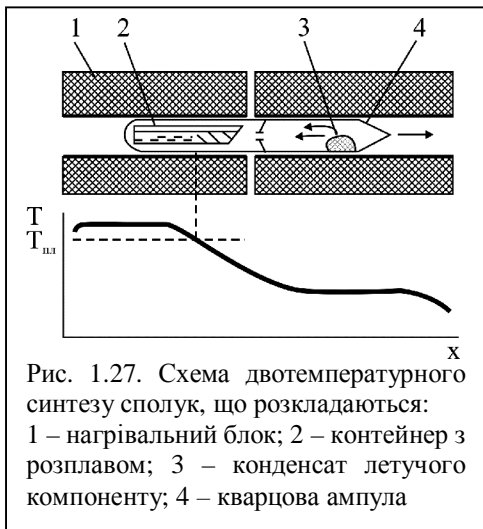


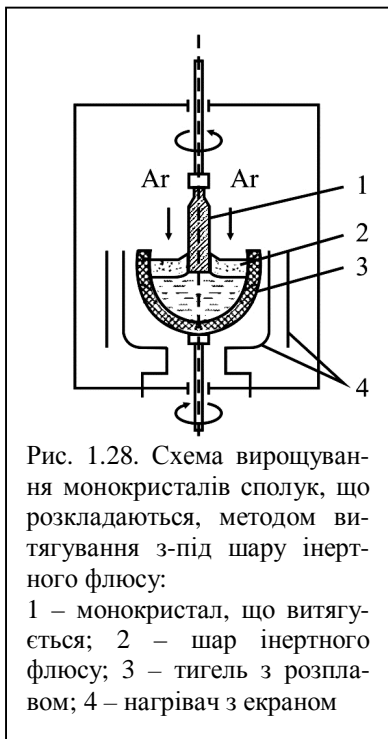
Рис. 1.27. Схема двотемпературного синтезу сполук, що розкладаються: 1 – нагрівальний блок; 2 – контейнер з розплавом; 3 – конденсат летучого компонента; 4 – кварцова ампула

ваних різними домішками. У нітриді галію, у якому не вдається створити *p-n*-перехід, для збудження електролюмінесценції використовується ефект тунелювання електронів через область об'ємного заряду, розташовану поблизу контакту. Квантовий вихід люмінесценції (відношення числа випромінених фотонів до числа рекомбінуючих пар носіїв заряду) визначається співвідношенням швидкостей випромінювальної і безвипромінювальної реком-

бінації. У свою чергу, швидкість безвипромінювальної рекомбінації залежить від кількості залишкових домішок і дефектів структури, особливо вакансій у підґратці металевого компонента. Зниження температури кристалізації дозволяє істотно зменшити як ступінь забруднення матеріалу, так і концентрацію точкових дефектів структури. Саме тому випромінювальні структури виготовляють на основі епітаксійних шарів.

### 3.5. Одержання монокристалів і епітаксійних шарів

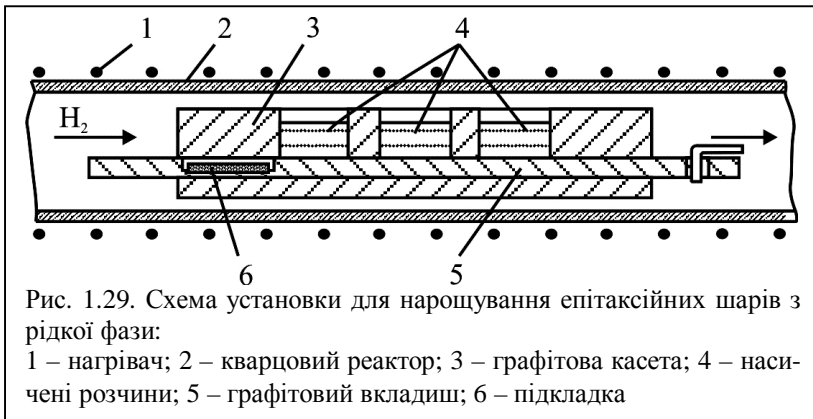
Технологія одержання напівпровідникових сполук відрізняється від технології одержання елементарних напівпровідників наявністю операції синтезу. При одержанні сполук, що не розкладаються, типу  $A^{III}B^V$  (антимонідів) синтез здійснюють безпосереднім сплавленням вихідних компонентів, наприклад, індію і сурми. Подальші технологічні операції (кристалізаційне очищення, легування, вирощування монокристалів) принципово не відрізняються від застосовуваних у технології одержання германію.



При одержанні кристалів сполук, що розкладаються, технологічне устаткування ускладнюється. Для запобігання випаруванню летучого компонента синтез і кристалізацію необхідно проводити в замкнутому об'ємі, що нагрівається. Синтез арсенідів і фосфідів у більшості випадків здійснюють двотемпературним методом, схема якого показана на рис. 1.27. За допомогою низькотемпературної зони над розплавом створюється тиск пари летучого компонента (миш'яку чи фосфору), рівний тиску дисоціації сполуки в точці плавлення.

Процес синтезу полягає в розчиненні пари миш'яку чи фосфору в розплаві вихідного металу з наступним етапом спрямованої кристалізації.

Найбільш ефективним методом вирощування монокристалів сполук, що розкладаються, є витягування на затравку з-під шару інертного флюсу. Шар рідкого прозорого флюсу, що знаходиться під тиском інертного газу, забезпечує повну герметизацію тигля і придушує випаровування летучого компонента з розплаву (рис. 1.28). У якості герметизуючої рідини використовують розплав борного ангідриду  $B_2O_3$ , що володіє низькою хімічною активністю і невисокою темпера-



турою розм'якшення. Товщина шару флюсу, звичайно, складає близько 1 см.

Монокристали, отримані витягуванням з розплаву, мають недостатньо високу хімічну чистоту, містять значну кількість точкових дефектів структури, що є ефективними рекомбінаційними пастками і обумовлюють малий час життя нерівноважних носіїв заряду. Тому більшість напівпровідникових приладів виготовляють на основі епітаксійних шарів, що осаджуються з рідкої чи газової фази. Як підкладки використовують пластини, вирізані з монокристалічних злитків у заданому кристалографічному напрямку. При проведенні процесів рідкофазової епітаксії найбільш широке поширення одержав метод багатоканального човника. На рис. 1.29 показана одна з можливих конструкцій човника – касети пенального типу. Звичайно, касети виготовляють із графіту. В осередках касети формують насичені розчини (наприклад, Ga-As) із легуючими домішками різних типів. Контакткування підкладки з рідкою фазою забезпечується переміщенням графітового вкладиша. Осадження шарів відбувається при повільному охолодженні розчинів у визначеному інтервалі температур. Послідовне переміщення підкладки від одного розчинного осередку до іншої дозволяє сформу-

вати багат шарову структуру. Епітаксію можна проводити одночасно на декількох підкладках.

### 3.6. Застосування напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$

Багато властивостей напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  обумовлює їхнє широке застосування в приладах і пристроях різного технічного призначення. Особливий інтерес до цієї групи матеріалів був викликаний потребами оптоелектроніки у швидкодійних джерелах і прийमा-чах випромінювання.

Інжекційні лазери і світлодіоди на основі напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  характеризуються високою ефективністю перетворення електричної енергії в електромагнітне випромінювання. Істотними перевагами таких приладів є малі габаритні розміри, простота конструкції, можливість внутрішньої модуляції випромінювання шляхом зміни керуючої напруги, сумісність з елементами інтегральних мікросхем за робочими параметрами і технологічними операціями.

Завдяки цьому напівпровідникові лазери і світлодіоди з успіхом використовуються в обчислювальній, інформаційно-вимірjuвальній і оборонній техніці, у космонавтиці, зв'язку, а також у побутовій апаратурі. Арсенід галію був першим напівпровідником, на якому в 1962 р. був створений інжекційний лазер, тобто здійснена генерація когерентного випромінювання за допомогою  $p$ - $n$ -переходу. Лазерний ефект виникає лише у випадку, якщо густина струму через  $p$ - $n$ -перехід перевищує деяке граничне значення.

Зіставлення ефективності люмінесценції різних матеріалів показує, що квантовий вихід росте зі збільшенням довжини хвилі. Тому, якщо зореве сприйняття інформації не є обов'язковим, у пристроях оптоелектроніки використовують в основному випромінювачі інфрачервоного діапазону (арсенід галію і тверді розчини на його основі). Зовнішній квантовий вихід, як правило, значно менший внутрішнього, оскільки через високий показник заломлення значна частка світлового потоку зазнає на поверхні кристала повного внутрішнього відбивання. Для боротьби з ним у світлодіодах використовують оптичні середовища, які узгоджуються.

Великий набір значень ширини забороненої зони в напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  дозволяє створювати на їхній основі різні види фотоприймачів, що перекривають широкий діапазон спектра. Серед них найбільше поширення одержали фотодіоди і фотоелементи. Арсенід галію потенційно є одним із кращих фоточутливих матеріалів для застосування в сонячних батареях. Антимонід індію має важливе техніч-

не значення для виготовлення приймачів інфрачервоного випромінювання, що володіють фоточутливістю аж до  $\lambda \approx 7$  мкм.

Різновидом фотонних приймачів випромінювання є фотоелектронні помножувачі, що працюють на основі зовнішнього фото ефекту. Напівпровідники  $A^{III}B^V$  дозволяють створювати ефективні фотокатооди і емітери вторинних електронів. Наприклад, фотокатооди з арсеніду галію р-типу, активованого плівкою  $Cs_2O$  для зниження роботи виходу електронів, мають квантовий вихід у ближній інфрачервоній області спектра на кілька порядків вищий, ніж у фотокатодів із традиційних матеріалів.

Струмова нестійкість у сильних електричних полях, обумовлена переходами електронів, використовується для створення генераторів НВЧ-коливань (генераторів Ганна), що працюють у діапазоні частот  $10^9 - 10^{10}$  Гц. Крім арсеніду галію перспективними матеріалами для цих цілей є InP, InAs і тверді розчини на їхній основі.

Арсенід галію й антимонід індію застосовуються для виготовлення тунельних діодів. У порівнянні з германієвими діодами прилади з арсеніду галію характеризуються більш високою робочою температурою, а діоди з InSb володіють кращими частотними властивостями при низьких температурах.

На основі вузькозонних напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  (InSb, InAs), що володіють високою рухливістю електронів, виготовляють магніторезистори і перетворювачі Холла.

Прогрес у технології арсеніду галію відкрив широкі перспективи застосування цього матеріалу для створення польових транзисторів і швидкодіючих інтегральних мікросхем. У порівнянні з кремнієм арсенід галію є більш складним у технологічному плані матеріалом. На ньому важко виростити стабільний власний оксид, він не допускає дифузійного легування донорними домішками. Розкладання при високих температурах створює труднощі при проведенні операцій відпалу. Однак удосконалення техніки епітаксії, освоєння технології йонного легування, лазерного відпалу, електронно-променевої літографії, розробка нових методів осадження захисних шарів дозволяють реалізувати можливості арсеніду галію в підвищенні ступеня інтеграції і швидкодії інтегральних мікросхем.

### 3.7. Тверді розчини на основі сполук $A^{III}B^V$

Тверді розчини дозволяють істотно розширити в порівнянні з елементарними напівпровідниками і напівпровідниковими сполуками набір електрофізичних параметрів, що визначають можливість застосування матеріалів у конкретних напівпровідникових приладах.

Серед алмазоподібних напівпровідників, у тому числі сполук типу  $A^{III}B^V$  поширені тверді розчини заміщення. Необхідними умовами утворення твердих розчинів є кристалохімічна подібність кристалічних ґраток сполук-компонентів і близькість їхніх періодів ідентичності. Найбільш добре вивчені потрійні тверді розчини, у яких заміщення відбувається лише по вузлах однієї з підґраток бінарної сполуки (металевої чи металоїдної). Сполуку таких твердих розчинів прийнято характеризувати символами  $A_xB_{1-x}C$  і  $AC_yD_{1-y}$ , де  $A$  і  $B$  позначають елементи III групи, а  $C$  і  $D$  – елементи V групи. У формулі  $A_xB_{1-x}C$  індекс  $x$  визначає мольну частку сполуки  $AC$  у твердому розчині. Якщо тверді розчини існують у всьому діапазоні концентрацій, то  $x$  може змінюватися від 0 до 1. У потрійних твердих розчинах має місце статистично неупорядкований розподіл атомів компонентів, що заміщаються, по вузлах відповідної підґратки. Зі зміною сполуки твердого розчину спостерігається лінійна зміна періоду кристалічних ґраток. Ця закономірність відома в кристалохімії як закон Вегарда. Вона дозволяє визначити сполуку твердого розчину по вимірах періоду ґратки за допомогою дифракції рентгенівських променів.

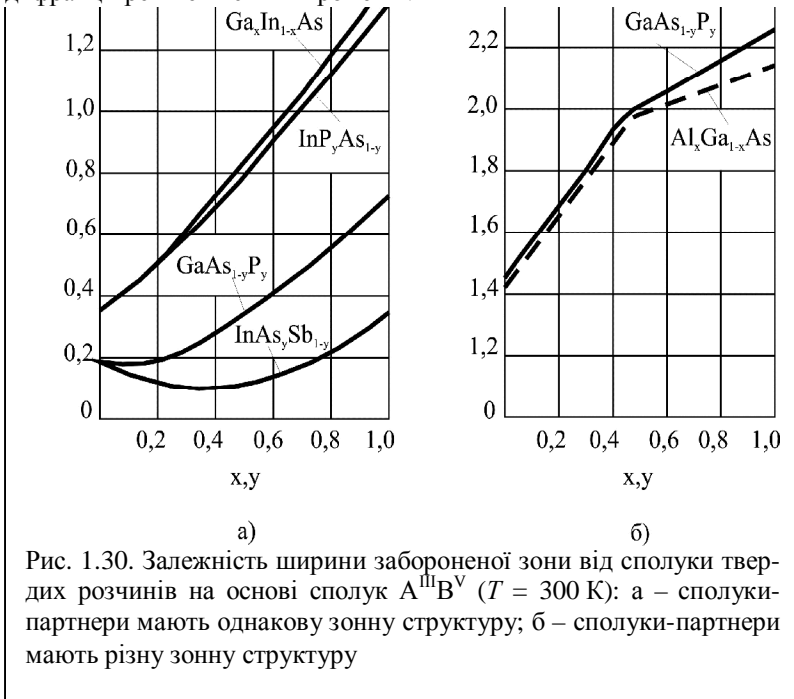


Рис. 1.30. Залежність ширини забороненої зони від сполуки твердих розчинів на основі сполук  $A^{III}B^V$  ( $T = 300$  K): а – сполуки-партнери мають однакову зонну структуру; б – сполуки-партнери мають різну зонну структуру



Як і в бінарних сполуках  $A^{III}B^V$ , у твердих розчинах не спостерігається істотних відхилень від стехіометрії, тому вони прості по механізму легування. Тими ж методами, що й у бінарних сполуках, у них можуть бути отримані електронно-діркові переходи. Температурні зміни електричних параметрів також принципово не відрізняються від відповідних залежностей для сполук-партнерів. Особливий інтерес до твердих розчинів обумовлений можливістю плавного керування шириною забороненої зони напівпровідників шляхом зміни їхньої компонентної сполуки. Можливі варіанти цих залежностей показані на рис. 1.30. Як видно з рисунка, залежність ширини забороненої зони від сполуки в деяких системах твердих розчинів ( $Ga_xBn_{1-x}As$ ,  $InP_yAs_{1-y}$ )

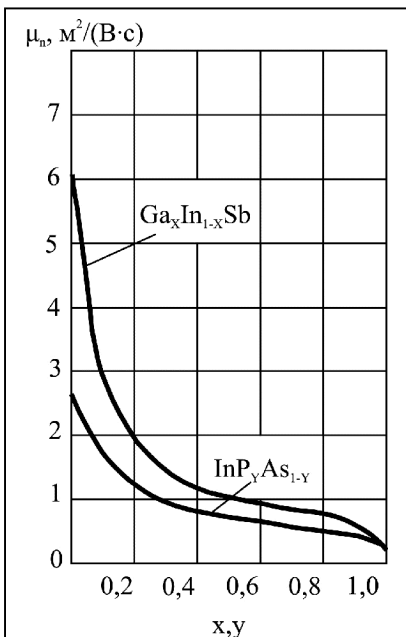


Рис. 1.31. Залежність рухливості електронів у твердих розчинах ( $Ga_xBn_{1-x}As$ ;  $InP_yAs_{1-y}$ ) від складу сполуки ( $T = 300\text{ K}$ )

дуже близька до лінійної, але може й істотно відрізнятися від неї, виявляючи екстремум чи злам при визначеному співвідношенні між компонентами. Конкретний характер залежності багато в чому визначається типом зонної структури сполук-партнерів, тобто положенням їхніх енергетичних рівнів у просторі квазіімпульсів ( $k$ -простір). Зокрема, злам залежності  $\Delta E(x)$  спостерігається в тих системах твердих розчинів, у яких вихідні бінарні сполуки мають зонні структури різних типів, тобто різне розташування головних енергетичних мінімумів зони провідності в  $k$ -просторі.

Рухливість носіїв заряду в напівпровідникових твердих розчинах в основному обмежується тими ж факторами, що й у бінарних сполуках. Підтвердженням цьому можуть служити залежності, показані на рис. 1.31. Відсутність екстремуму в ході кривих вказує на те, що в загальному механізмі розсіювання носіїв заряду частка розсіювання на статистичних неоднорідностях структури матеріалу відносно мала.

У іншому випадку повинний був би спостерігатися мінімум рухливості носіїв для твердих розчинів із сполукою, близьким до  $x = 0,5$ . Відзначена закономірність у поведженні носіїв заряду відрізняє напівпровідникові тверді розчини від металевих сплавів, у яких розсіювання електронів на статистичних неоднорідностях структури відіграє дуже істотну роль.

Разом з тим, як і в металевих сплавах, ефекти статистичного розподілу в кристалічних ґратках впливають на питому теплопровідність напівпровідників, що у твердих розчинах виявляється помітно нижче, ніж у бінарних сполук. Наприклад, у твердих розчинах  $\text{GaAs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ ; і  $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  значення питомої теплопровідності приблизно на порядок менше, ніж у чистих кристалах  $\text{GaAs}$ .

Зміна ширини забороненої зони у твердих розчинів супроводжується відповідним зсувом спектрів оптичного поглинання і пропускання, люмінесценції й фоточутливості. Зі зміною складу твердого розчину змінюються значення діелектричної проникності і показника заломлення, відбувається зсув домішкових енергетичних рівнів. У ряді систем при визначеному співвідношенні між компонентами можна одержати якісно нову сукупність властивостей. Так, тверді розчини  $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$  і  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (з  $x$  і  $y$  у порядку 0,3–0,4) мають досить широку заборонену зону ( $\Delta E(x) > 1,7$  eV) і високий квантовий вихід міжзонної випромінювальної рекомбінації. Такі матеріали використовують для створення ефективних електролюмінісцентних джерел червоного випромінювання (світлодіодів і лазерів). Тверді розчини  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  із  $x = 0,5$ –0,7 мають ефективну люмінесценцію в жовто-зеленій області спектра.

Одержання однорідних твердих розчинів заданої сполуки являє собою дуже важку технологічну задачу. Звичайними методами кристалізації з розплаву в кращому випадку вдається одержувати однорідні полікристалічні злитки. Монокристалічні шари твердих розчинів, що використовуються у приладових структурах, осаджують винятково методами епітаксії. Епітаксію твердих розчинів  $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$  здійснюють на підкладках  $\text{GaAs}$  чи  $\text{GaP}$  за допомогою хімічних реакцій, що протікають у газовій фазі. У той же час найбільш досконалі епітаксійні шари  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  одержують методом рідиннофазної епітаксії з використанням галію чи індію як розчинника.

Тверді розчини відкривають широкі можливості створення гетеропереходів і приладів на їхній основі. Під гетеропереходом розуміють контакт двох напівпровідників із різною шириною забороненої зони. Для одержання гетеропереходів із властивостями ідеального контакту

необхідно виконати ряд умов сумісності матеріалів за механічними, кристалохімічними і термічними властивостями. Вирішальним критерієм при виборі матеріалів контактної пари є відповідність періодів їхніх кристалічних ґраток і температурних коефіцієнтів лінійного розширення. Якщо компоненти гетеропари мають взаємну розчинність у всьому інтервалі концентрацій, то з'являється унікальна можливість створювати гетеропереходи між хімічною сполукою АС і твердим розчином  $A_xB_{1-x}C$  на її основі. Ця обставина дозволяє плавно змінювати властивості матеріалів на контактній границі, що важливо при виготовленні ряду приладів оптоелектроніки і, насамперед, джерел і приймачів випромінювання. Серед напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  найкращими парами матеріалів для створення ідеальних гетеропереходів є системи  $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$ ,  $GaSb-Al_xGa_{1-x}Sb$ . Переваги зазначених гетеропар полягають у тому, що період ґратки твердих розчинів  $Al_xGa_{1-x}As$  і

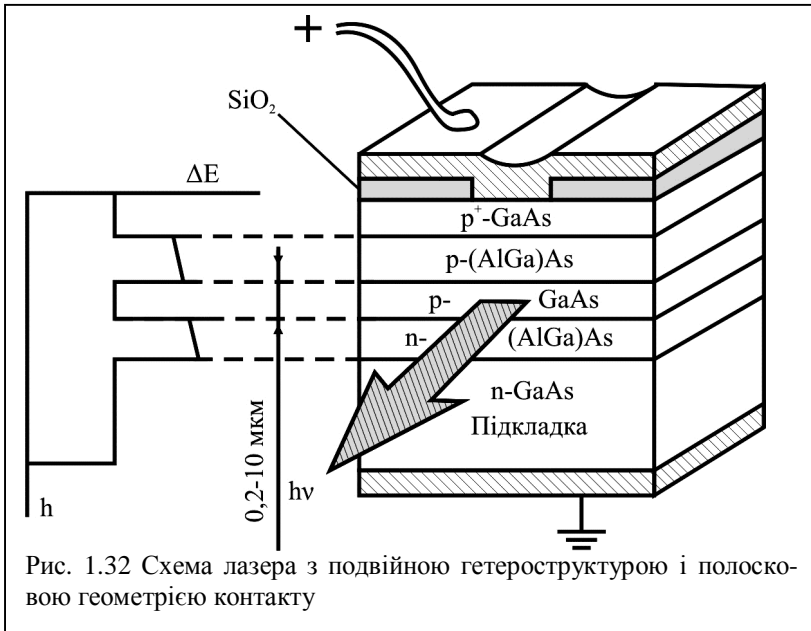


Рис. 1.32 Схема лазера з подвійною гетероструктурою і полосковою геометрією контакту

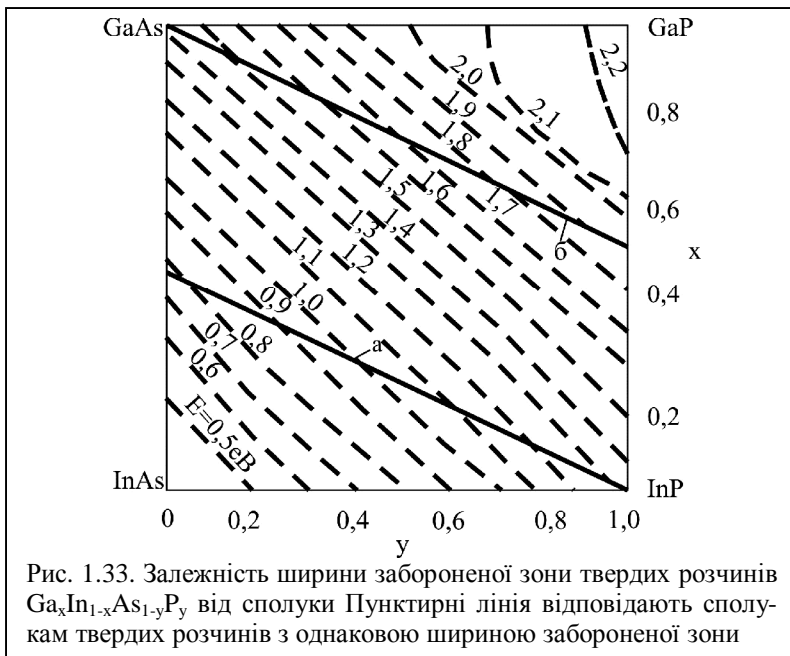
$Al_xGa_{1-x}Sb$  мало залежить від сполуки і близький до періоду ґратки бінарної сполуки (відповідно  $GaAs$  і  $GaSb$ ).

На рис. 1.32, як приклад, наведена схема лазера з подвійною гетероструктурою. Область рекомбінації носіїв заряду і світлового випромінювання зосереджена в середньому вузькозонному активному

шарі ( $p$ -GaAs), що знаходиться між двома широкозонними емітерами ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ).

При подачі прямого зсуву в такій структурі має місце двостороння інжекція носіїв заряду в активний шар. Завдяки ефективному порушенню вдається досягти дуже високого квантового виходу люмінесценції й істотно знизити граничну густину струму, необхідну для генерації когерентного випромінювання. Зниження граничного струму збільшує термін служби приладів і дозволяє здійснити безперервний режим генерації при кімнатній температурі, що не вдається реалізувати в інжекційних лазерах на гомогенних структурах із  $p$ - $n$ -переходом.

Додаткові ступені свободи для варіювання параметрами напівпровідникових матеріалів, що сполучаються, при одержанні ідеальних гетеропереходів виникають при використанні чотирьохкомпонентних твердих розчинів типу  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$ . Серед цієї групи матеріалів най-



більш цікавими і вивченими є тверді розчини  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ , у яких має місце заміщення в обох підгратках при збереженні загальної стехіометрії, тобто рівність сумарних кількостей атомів металу і металоїду. Як вихідні компоненти такого твердого розчину можна розглядати чотири бінарних сполуки: GaP, InP, GaAs і InAs. Діаграма на рис. 1.33

дає уявлення про закономірності зміни ширини забороненої зони. Координати  $x$  і  $y$  будь-якої точки на площині сполук визначають мольну частку компонентів у твердому розчині. Прямі лінії  $a$  і  $b$  є ізоперіодами, тобто вони відповідають сполукам тих твердих розчинів, у яких період ґратки співпадає або з періодом InP (лінія  $a$ ), або з періодом GaAs (лінія  $b$ ). Особливий інтерес представляють тверді розчини  $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$  з ізоперіодичним заміщенням стосовно InP. У залежності від сполуки їхня заборонена зона може змінюватися в межах від 0,75 до 1,35 еВ.

Інжекційні лазери на основі гетеропари InP-Ga $_x$ In $_{1-x}$ As $_{1-y}$ P $_y$  перспективні для застосування у волоконно-оптичних лініях зв'язку, оскільки спектральний діапазон їхнього випромінювання відповідає мінімальним оптичним втратам кварцового волокна.

### Література

20. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
21. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
22. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
23. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
24. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Metallurgy, 1973. – 496 с.
25. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
26. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
27. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
28. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
29. Арсенид галлия в микроэлектронике. Перевод с англ. под ред. В.Н. Мордковича. – М.: Мир, 1988.
30. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

**Питання для самоперевірки**

1. Який тип хімічного зв'язку характерний для напівпровідникових сполук типу  $A^{III}B^V$ ? Які закономірності в зміні електрофізичних властивостей цих напівпровідників вам відомі?
2. Яким чином здійснюється синтез і вирощування монокристалів напівпровідникових сполук, що розкладаються?
3. Як змінюється ширина забороненої зони напівпровідникових твердих розчинів у залежності від складу?
4. Які матеріали використовуються для виготовлення інжекційних лазерів і світлодіодів?
5. Які напівпровідникові матеріали найбільш перспективні для створення гетеропереходів із властивостями ідеального контакту?

**Тестові завдання до теми № 3  
«Напівпровідникові сполуки типу  $A^{III}B^V$ »**

- 3.1. Сполуки  $A^{III}B^V$  класифікують за:
  - 1) елементом групи А;
  - 2) елементом групи В;
  - 3) температурою плавлення;
  - 4) взаємодією з домішками.
- 3.2. Сполуки  $A^{III}B^V$ , за винятком нітридів, кристалізуються в ґратках типу:
  - 1) вюрцит;
  - 2) сфалерит;
  - 3) алмаз;
  - 4) NaCl.
- 3.3. Нітриди металів третьої групи, кристалізуються в ґратках типу:
  - 1) вюрцит;
  - 2) сфалерит;
  - 3) алмаз;
  - 4) NaCl.
- 3.4. Який тип хімічного зв'язку характерний для сполук  $A^{III}B^V$ ?
  - 1) ковалентний полярний;
  - 2) ковалентний неполярний.
  - 3) донорно-акцепторний;
  - 4) йонний.
- 3.5. Для якої сполуки температура плавлення вища відповідних температур плавлення елементів, з яких вона складається?
  - 1) InSb;
  - 1) InAs;

- 2) GaAs;
  - 3) InP.
- 3.6.** При нагріванні сполуки  $A^{III}B^V$ , крім антимонідів, розкладаються за схемою:
- 1)  $A^{III}B^V \rightarrow A^{III} + \frac{1}{3}B_3^V$ ;
  - 2)  $A^{III}B^V \rightarrow A^{III} + \frac{1}{4}B_4^V$ ;
  - 3)  $A^{III}B^V \rightarrow A^{III} + \frac{1}{2}B_2^V$ ;
  - 4)  $A^{III}B^V \rightarrow A^{III} + \frac{1}{5}B_5^V$ .
- 3.7.** Рівноважний тиск насиченої пари арсенідів металів третьої групи у точці плавлення досягає значень:
- 1)  $10^3-10^4$  Па;
  - 2)  $10^4-10^5$  Па;
  - 3)  $10^6-10^7$  Па;
  - 4)  $10^7-10^8$  Па.
- 3.8.** Рівноважний тиск насиченої пари фосфідів металів третьої групи у точці плавлення досягає значень:
- 1)  $10^3-10^4$  Па;
  - 2)  $10^4-10^5$  Па;
  - 3)  $10^6-10^7$  Па;
  - 4)  $10^7-10^8$  Па.
- 3.9.** Рівноважний тиск насиченої пари сполук  $A^{III}B^V$  з підвищенням температури:
- 1) зростає;
  - 2) спадає;
  - 3) не змінюється.
- 3.10.** Як змінюється ширина забороненої зони сполук  $A^{III}B^V$  з збільшенням сумарного атомного номера елементів, що входять у сполуку?
- 1) зростає;
  - 2) спадає;
  - 3) майже не змінюється.
  - 4) нема ніякої закономірності.
- 3.11.** Як змінюється температура плавлення сполук  $A^{III}B^V$  із збільшенням сумарного атомного номера елементів, що входять у сполуку?
- 1) зростає;

- 2) спадає;
  - 3) майже не змінюється;
  - 4) нема ніякої закономірності.
- 3.12.** Як змінюється рухливість носіїв заряду у сполуках  $A^{III}B^V$  із збільшенням різниці електронегативності елементів, що утворюють сполуку?
- 1) зростає;
  - 2) спадає;
  - 3) майже не змінюється;
  - 4) нема ніякої закономірності.
- 3.13.** Серед усіх напівпровідників рекордно високу рухливість електронів має:
- 1) GaAs;
  - 2) InAs;
  - 3) InSb;
  - 4) InP.
- 3.14.** Абсолютне значення рухливості електронів для більшості сполук  $A^{III}B^V$ :
- 1) дорівнює рухливості дірок;
  - 2) істотно перевищує рухливість дірок;
  - 3) істотно менше рухливості дірок.
- 3.15.** Рухливість дірок в антимоніді алюмінію перевищує рухливість електронів майже в:
- 1) два рази;
  - 2) три рази;
  - 3) чотири рази;
  - 4) п'ять разів.
- 3.16.** Який з матеріалів завжди виявляє електропровідність  $n$ -типу незалежно від умов одержання:
- 1) InSb;
  - 2) InAs;
  - 3) GaAs;
  - 4) GaN.
- 3.17.** Домішки елементів II групи у напівпровідниках  $A^{III}B^V$ :
- 1) донори;
  - 2) акцептори;
  - 3) електронейтральні;
  - 4) донори або акцептори.
- 3.18.** Домішки елементів VI групи у напівпровідниках  $A^{III}B^V$ :
- 1) донори;
  - 2) акцептори;



- 3) електронейтральні;
  - 4) донори або акцептори.
- 3.19.** Домішки елементів IV групи у напівпровідниках  $A^{III}B^V$ :
- 1) донори;
  - 2) акцептори;
  - 3) електронейтральні;
  - 4) донори або акцептори.
- 3.20.** Атоми кремнію і германію в арсеніді і фосфіді галію заміщають вузли  $A^{III}$  чи  $B^V$  у залежності від:
- 1) ступеня легування;
  - 2) температури росту;
  - 3) складу кристалізаційного середовища;
  - 4) вологості.
- 3.21.** Домішки елементів перехідної групи (Fe, Co і ін.) створюють у напівпровідниках  $A^{III}B^V$ :
- 1) мілкі рівні акцепторного типу;
  - 2) мілкі рівні донорного типу;
  - 3) глибокі рівні донорного типу;
  - 4) глибокі рівні акцепторного типу.
- 3.22.** Енергія йонізації мілких донорів у сполук  $A^{III}B^V$  приблизно складає:
- 1) 0,1 еВ;
  - 2) 0,05 еВ;
  - 3) 0,01 еВ;
  - 4) 0,001 еВ.
- 3.23.** Яка акцепторна домішка найчастіше використовується для легування  $A^{III}B^V$ ?
- 1) Al;
  - 2) Zn;
  - 3) Ga;
  - 4) In.
- 3.24.** Для генерації випромінювання у видимій області спектра ширина забороненої зони напівпровідника повинна перевищувати:
- 1) 1,3 еВ;
  - 2) 1,5 еВ;
  - 3) 1,7 еВ;
  - 4) 1,9 еВ.
- 3.25.** Зі сполук типу  $A^{III}B^V$ , освоєних у технологічному відношенні, випромінюють у видимій області спектра:
- 1) InSb;
  - 2) InAs;

- 3) GaP;
- 4) GaN.

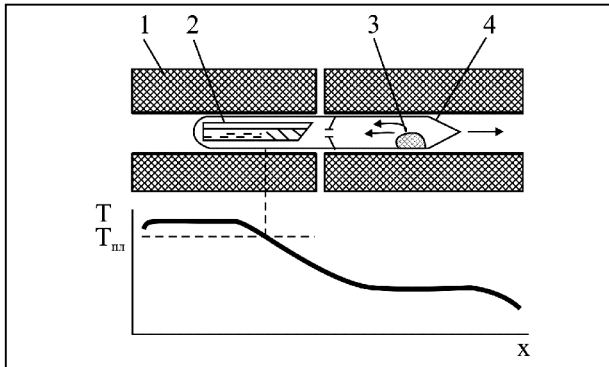
3.26. Квантовий вихід люмінесценції це:

- 1) кількість фотонів, що випромінює кристал за 1 секунду;
- 2) кількість фотонів, що випромінює кристал за 1 секунду з поверхні  $1 \text{ м}^2$ ;
- 3) відношення числа випромінених фотонів до числа носіїв заряду;
- 4) відношення числа випромінених фотонів до числа пар носіїв заряду, що рекомбінують.

3.27. Швидкість безвипромінюючої рекомбінації залежить від кількості:

- 1) залишкових домішок;
- 2) вакансій;
- 3) міжвузлових атомів.

3.28. На рисунку зображена схема двотемпературного синтезу сполук, що розкладаються. Які з позначень правильні?

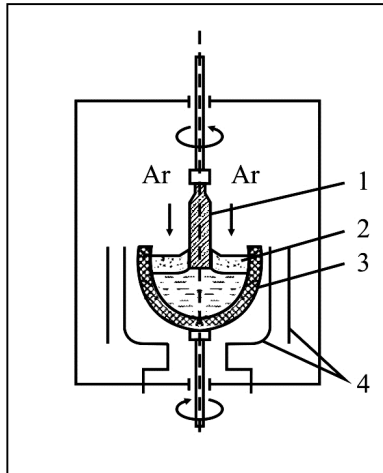


- 1) 1 – нагрівальний блок;
- 2) 2 – конденсат летучого компоненту;
- 3) 3 – контейнер з розплавом;
- 4) 4 – кварцова ампула.

3.29. Який з методів отримання монокристалів найбільш ефективний для вирощування сполук  $A^{III}B^V$ ?

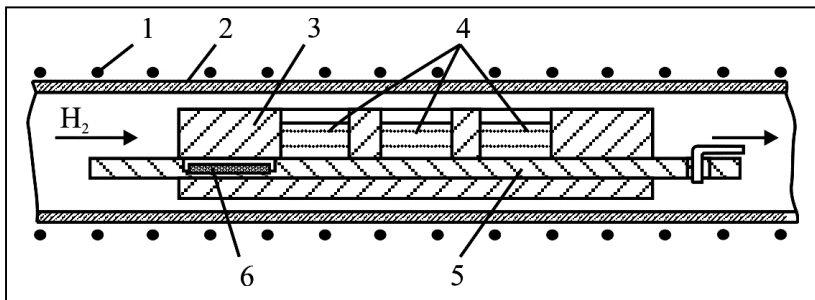
- 1) витягування з розплаву з під шару флюсу;
- 2) епітаксія;
- 3) пресування;
- 4) зонна плавка.

3.30. На рисунку зображена схема вирощування монокристалів сполук, що розкладаються, методом витягування з-під шару інертного флюсу. Які з позначень правильні?



- 1) 1 – шар інертного флюсу;
- 2) 2 – монокристал, що витягається;
- 3) 3 – тигель з розплавом;
- 4) 4 – нагрівач з екраном.

3.31. На рисунку зображена схема установки для нарощування епітаксійних шарів з рідкої фази. Які з позначень правильні?



- 1) 1 – нагрівач;
- 2) 2 – кварцовий реактор;
- 3) 3 – графітова касета;
- 4) 4 – насичені розчини;
- 5) 5 – графітовий вкладиш.

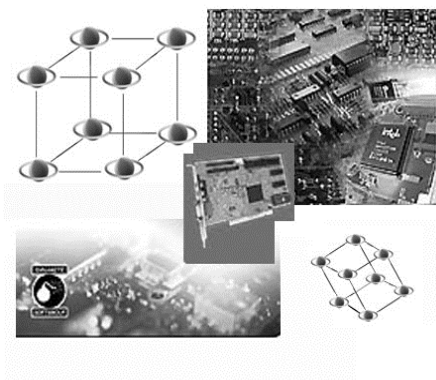
- 3.32.** При вирощуванні монокристалів сполук  $A^{III}B^V$  як флюс використовують:
- 1)  $CaO$ ;
  - 2)  $B_2O_3$ ;
  - 3)  $Al_2O_3$ ;
  - 4)  $Ga_2O_3$ .
- 3.33.** З якого матеріалу  $A^{III}B^V$  вперше виготовили інжекційний лазер?
- 1)  $GaAs$ ;
  - 2)  $AuAs$ ;
  - 3)  $AlN$ ;
  - 4)  $GaN$ .
- 3.34.** Квантовий вихід зі збільшенням довжини хвилі:
- 1) зростає;
  - 2) спадає;
  - 3) майже не змінюється.
- 3.35.** Що є причиною того, що зовнішній квантовий вихід нижчий ніж внутрішній?
- 1) розсіювання на домішках;
  - 2) відбивання від поверхні;
  - 3) взаємодія з фононами;
  - 4) гіпергеометричні ефекти.
- 3.36.** У якому діапазоні частот працюють генератори Ганна?
- 1)  $10^5-10^6$  Гц;
  - 2)  $10^7-10^8$  Гц;
  - 3)  $10^9-10^{10}$  Гц;
  - 4)  $10^{12}-10^{13}$  Гц.
- 3.37.** За яким законом змінюється стала ґратки при зміні складу сполуки  $A_xB_{1-x}C$ ?
- 1) параболічним;
  - 2) гіперболічним;
  - 3) лінійним;
  - 4) експоненціальним.
- 3.38.** Злам залежності  $\Delta E(x)$  спостерігається в тих системах твердих розчинів, у яких вихідні бінарні сполуки мають:
- 1) зонні структури різних типів;
  - 2) різні типи переважаючих точкових дефектів;
  - 3) різні температури плавлення;
  - 4) різні коефіцієнти поверхневого натягу у рідкій фазі.
- 3.39.** Питома теплопровідність твердих розчинів напівпровідників у порівнянні з бінарними сполуками, що їх утворили:
- 1) помітно нижче;

- 2) набагато вища;  
така ж сама.
- 3.40.** Найбільш досконалі епітаксійні шари  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Al_xGa_{1-x}Sb$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As$ ,  $Ga_xIn_{1-x}P$  одержують методом:
- 1) рідиннофазної епітаксії;
  - 2) епітаксії з газової фази;
  - 3) термічного напилення;
  - 4) високочастотного розпилення.

**Відповіді на тестові завдання до теми № 3  
«Напівпровідникові сполуки типу  $A^{III}B^V$ »**

- 3.1.** елементу групи В;  
**3.2.** сфалерит;  
**3.3.** вюрцит;  
**3.4.** донорно-акцепторний;  
**3.5.** InSb;
- 3.6.**  $A^{III}B^V \rightarrow A^{III} + \frac{1}{2}B_2^V$  ;
- 3.7.**  $10^4$ – $10^5$  Па;  
**3.8.**  $10^6$ – $10^7$  Па;  
**3.9.** зростає;  
**3.10.** спадає;  
**3.11.** спадає;  
**3.12.** спадає;  
**3.13.** InSb;  
**3.14.** істотно перевищує рухливість дірок;  
**3.15.** три рази;  
**3.16.** GaN;  
**3.17.** акцептори;  
**3.18.** донори;  
**3.19.** донори або акцептори;  
**3.20.** ступеня легування;  
температури росту;  
складу кристалізаційного середовища;  
**3.21.** глибокі рівні акцепторного типу;  
**3.22.** 0,001 eВ;  
**3.23.** Zn;  
**3.24.** 1,7 eВ;  
**3.25.** GaP;  
GaN;

- 3.26.** відношення числа випромінених фотонів до числа пар носіїв заряду, що рекомбінують;
- 3.27.** залишкових домішок;  
вакансій;  
міжвузлових атомів;
- 3.28.** 1 – нагрівальний блок;  
4 – кварцова ампула;
- 3.29.** витягування з розплаву з під шару флюсу;
- 3.30.** 3 – тигель з розплавом;  
4 – нагрівач з екраном;
- 3.31.** 1 – нагрівач;  
2 – кварцовий реактор;  
3 – графітова касета;  
4 – насичені розчини;  
5 – графітовий вкладиш;
- 3.32.**  $V_2O_3$ ;
- 3.33.** GaAs;
- 3.34.** зростає;
- 3.35.** відбивання від поверхні;
- 3.36.**  $10^9$ – $10^{10}$ Гц;
- 3.37.** лінійним;
- 3.38.** зонні структури різних типів;
- 3.39.** помітно нижче;
- 3.40.** рідиннофазної епітаксії.



## ТЕМА № 4

### НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПЛУКИ ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$

- 4.1. Напівпровідникові сполуки типу  $A^{II}B^{VI}$ 
  - 4.1.1. Будова і хімічний зв'язок
  - 4.1.2. Особливості властивостей
  - 4.1.3. Застосування
  - 4.1.4. Синтез і вирощування кристалів
- 4.2. Напівпровідникові сполуки типу  $A^{IV}B^{VI}$

#### 4.1. Напівпровідникові сполуки типу $A^{II}B^{VI}$

##### 4.1.1. Будова і хімічний зв'язок

До сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  відносять халькогеніди цинку, кадмію й ртуті. Серед них можна виділити сульфіді, селеніді й телуриди. У цю групу не входять оксиди зазначених металів.

Будучи алмазоподібними напівпровідниками, сполуки типу  $A^{II}B^{VI}$  кристалізуються в структурі цинкової обманки кубічного (сфалерит) чи гексагонального (вюрцит) типу. Хімічний зв'язок має змішаний ковалентно-йонний характер. У порівнянні з напівпровідниками типу  $A^{III}B^V$ , у халькогенідах сильніше виражена йонна складова зв'язку, що обумовлено великими розходженнями в електронегативностях елементів, що утворюють сполуки. Це впливає на властивості сполук.

З ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах закономірно зменшуються ширина забороненої зони і температура плавлення сполук. Одночасно зростає рухливість носіїв заряду. Через збільшення міжатомних відстаней міцність хімічних зв'язків падає при переході від сульфідів до селенідів і далі – до телуридів. Телурид ртуті при всіх температурах виявляє властивості напівметалів.

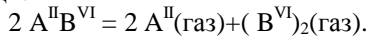
Велика частка йонного зв'язку в сполуках  $A^{II}B^{VI}$ , у порівнянні з напівпровідниками  $A^{III}B^V$ , призводить до великих значень ширини забороненої зони і низьких значень рухливості носіїв заряду в рядах ізоелектронних аналогів. Ізоелектронними аналогами називають речовини, що мають однакову кристалічну структуру й однаковий сумарний заряд ядра двох атомів-партнерів. Наприклад, ізоелектронними аналогами є Ge, GaAs, ZnSe, а також Si, InSb і CdTe. Поведінка домішок у сполуках типу  $A^{II}B^{VI}$  в основному підпорядковується тим же закономірностям, що й у напівпровідниках типу  $A^{III}B^V$ , тобто домішки заміщення, які мають валентність меншу валентності атомів, що витісняються, відіграють роль акцепторів, а домішки з більш високою валентністю є донорами. Стан домішкових атомів більш стійкий, якщо їхнє входження в ґратку не супроводжується утворенням великих локальних зарядів. Наприклад, домішкові атоми елементів I групи (Cu, Ag, Au), заміщаючи Zn або Cd у кристалічній ґратці напівпровідника, виявляють акцепторні властивості. При цьому, як правило, вони утворюють глибокі енергетичні рівні. Атоми елементів III групи (Al, Ga, In), також заміщають катіони і поведуться як донори з малими енергіями йонізації. Відповідно акцепторні і донорні властивості проявляють



елементи V і VII груп Періодичної таблиці, що заміщують у ґратці  $A^{II}B^{VI}$  атоми халькогенів.

#### 4.1.2. Особливості властивостей

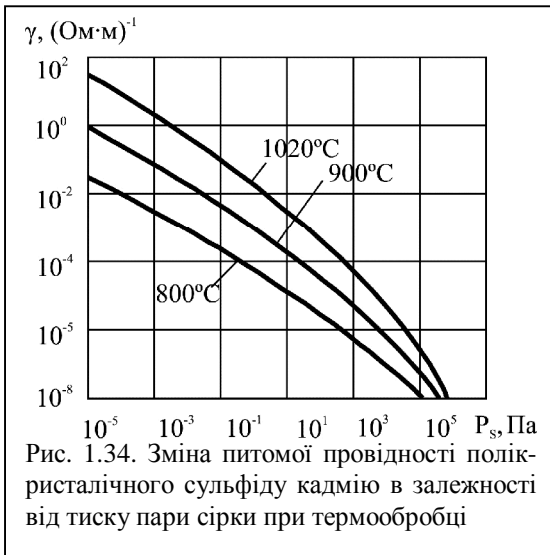
При підвищених температурах усі сполуки  $A^{II}B^{VI}$  розкладаються відповідно до реакції:



Присутність у паровій фазі молекул АВ хоча цілком і не виключається, але для більшості сполук їхня концентрація мала і можна при-

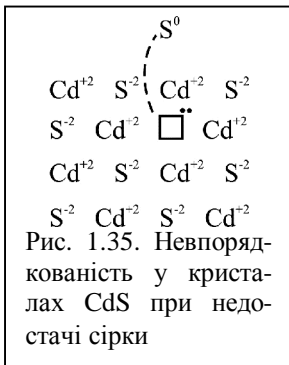
йняти, що дисоціація є повною. Рівноважний тиск пари летучих компонентів сильно залежить від температури.

Важлива особливість напівпровідників типу  $A^{II}B^{VI}$  полягає в тому, що багато з них виявляють електропровідність лише одного типу незалежно від умов одержання і характеру легування кристалів. Так, сульфіді і селеніди цинку, кадмію і ртуті завжди є напівпровідниками  $n$ -типу. На відміну від них, телурид цинку володіє тільки дірковою електропровідністю. І лише CdTe і HgTe можуть мати електропровідність як  $n$ -, так і  $p$ -типу в залежності від умов виготовлення і типу легуючих домішок. Відсутність інверсії типу електропровідності істотно обмежує можливості практичного використання напівпровідників типу  $A^{II}B^{VI}$ .

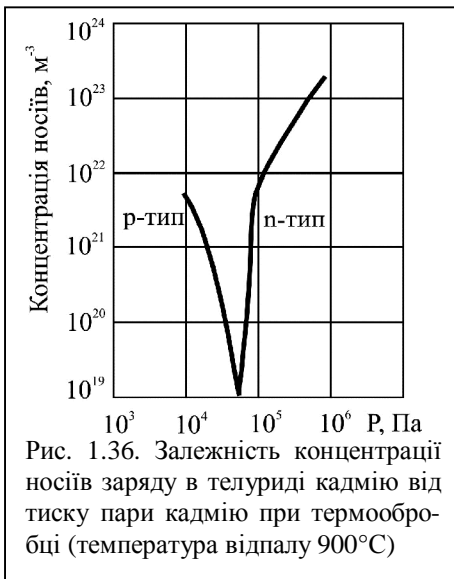


Провідність сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  може бути значно (на кілька порядків) змінена шляхом термообробки в парі власних компонентів. Наприклад, питома провідність сульфід кадмію при термообробці в парі сірки може змінитися на 10 порядків (рис. 1.34). Настільки сильна зміна електричних властивостей обумовлена порушеннями стехіометричного складу сполуки.

Провідність сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  може бути значно (на кілька порядків) змінена шляхом термообробки в парі власних компонентів. Наприклад, питома провідність сульфід кадмію при термообробці в парі сірки може змінитися на 10 порядків (рис. 1.34). Настільки сильна зміна електричних властивостей обумовлена порушеннями стехіометричного складу сполуки.



атомам компонентів повний йонний заряд (рис. 1.35). Вакансії в аніонних вузлах утворюються при недостатці сірки. Остання може залишати кристал лише у виді нейтральних атомів  $S^0$ , залишаючи на вакансіях надлишкові електрони. Кожна вакансія створює енергетичний рівень поблизу зони провідності, заповнений електронами при низькій температури.



при тиску більше  $7 \cdot 10^4$  Па спричиняє появу електронної електропровідності. Якщо ж тиск пари кадмію при термообробці менший зазначеного значення, то виходить матеріал  $p$ -типу (рис. 1.36).

Оскільки напівпровідники типу  $A^{II}B^{VI}$  характеризуються значною часткою йонного зв'язку, нестехіометричні дефекти поводяться як електрично активні центри, зокрема вакансії в металоїдній підгратці відіграють роль донорів, а вакансії в підгратці металу поводяться як акцептори.

При термообробці переважно виникають ті дефекти, енергія утворення яких менша. У сульфідах і селенідах домінуючим типом дефектів є вакансії в аніонній підгратці. Щоб зрозуміти їх роль у сульфіді кадмію, припишемо (для простоти аналізу)

атому компонентів повний йонний заряд (рис. 1.35). Вакансії в аніонних вузлах утворюються при недостатці сірки. Остання може залишати кристал лише у виді нейтральних атомів  $S^0$ , залишаючи на вакансіях надлишкові електрони. Кожна вакансія створює енергетичний рівень поблизу зони провідності, заповнений електронами при низькій температури. Досить невеликого впливу, щоб відірвати електрони від дефекту структури, тобто перевести їх у зону провідності.

У кристалах ZnTe переважно утворюються вакансії в катіонній підгратці. Йони цинку, залишаючи кристал, відбирають відсутні електрони в найближчих йонів телуру, завдяки чому з'являється діркова електропровідність.

На відміну від CdS і ZnTe телурид кадмію може бути електронним і дірковим напівпровідником. Наприклад, термообробка при температурі  $900^{\circ}\text{C}$  в парі кадмію

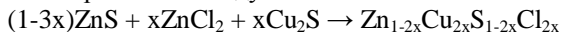
Таким чином, хімічна чистота є хоча і необхідною, але недостатньою умовою для одержання кристалів сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  із заданими властивостями. Потрібно обов'язково керувати ступенем дефектності кристалічних ґраток, тобто концентрацією вакансій. Самокомпенсація сульфідів і селенідів власними дефектами структури є основною причиною, що перешкоджає зміні типу електропровідності при їхньому легуванні.

До цього варто додати, що акцептори мають малу розчинність у напівпровідниках  $A^{II}B^{VI}$  і, як правило, утворюють глибокі рівні.

#### 4.1.3. Застосування

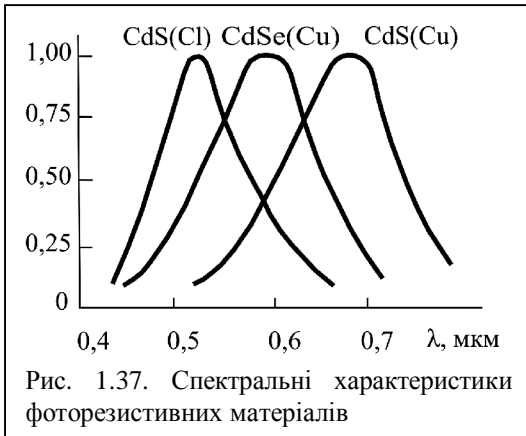
З усіх сполук, типу  $A^{II}B^{VI}$  за масштабами застосування виділяються сульфід цинку і кадмію. Перший є основою для багатьох промислових люмінофорів, а другий широко використовується для виготовлення фоторезисторів, що володіють високою чутливістю у видимій області спектра. Саме на сульфіді цинку Г. Дестрію вперше спостерігав світіння в змінному електричному полі. Досі люмінофори з ZnS перевершують інші матеріали за внутрішнім квантовим виходом. У залежності від умов синтезу ZnS кристалізується у двох модифікаціях – високотемпературній гексагональній і низькотемпературній кубічній. Точка фазового переходу лежить поблизу 1020°C. Перевагу віддають люмінофорам з кубічною структурою через підвищену яскравість світіння. Однак практично майже завжди в сульфідних люмінофорах є суміш обох модифікацій. Важливою особливістю сульфиду цинку є те, що він утворює неперервний ряд твердих розчинів з Cd, CdSe, ZnSe. При цьому добавка Cd стабілізує гексагональну модифікацію, а добавка ZnSe – кубічну.

Спектр випромінювання люмінофорів визначається типом активаторів люмінесценції, що вводяться. Найбільшого поширення одержали електролюмінофори, активовані міддю, що випромінюють у зеленій і голубій областях спектра. Щоб підвищити розчинність акцепторної домішки міді, до складу люмінофора вводять еквівалентну кількість донорів (галогенів), що виступають у якості співактиваторів люмінесценції. Розчинення домішкових йонів у ґратках основи можна описати хімічним рівнянням виду:



Ефективні люмінофори з випромінюванням у жовтій області спектра одержують при активації сульфиду цинку марганцем. Недоліком електролюмінесцентних пристроїв на основі сульфиду цинку є відносно висока швидкість деградації приладів (погіршення їхніх властивостей), обумовлена посиленням йонного характеру хімічного зв'язку, що стимулює процеси електролізу.

Домішки можуть відігравати істотну роль і в механізмі власної фотопровідності напівпровідників  $A^{II}B^{VI}$ , оскільки від їхньої природи і концентрації залежить час життя нерівноважних носіїв заряду, а він визначає фоточутливість і швидкість фотовідповіді. При цьому важливий не стільки донорний чи акцепторний характер домішочих атомів, скільки належність їх до центрів рекомбінації чи пасток захоплення. Уведенням спеціальних домішок, так званих центрів сенсibiliзації, можна істотно підвищити чутливість власних фоторезисторів.



У сульфіді кадмію такими центрами є скомпенсовані акцептори, у якості яких можуть виступати вакансії кадмію. Концентрація останніх зростає при легуванні донорами. Відповідно зростає і власна фотопровідність. Високою фоточутливістю володіють також зразки сульфідів кадмію, легуваного міддю. При сильному легуванні міддю домінуючу роль починає відігравати домішкова фотопровідність, що впливає на зсув спектральної характеристики (рис. 1.37).

Крім сульфідів кадмію для виготовлення фоторезисторів, чутливих до видимого випромінювання, використовують плівки і спечені порошкоподібні солі CdSe.

Вузькозонні напівпровідники типу  $A^{II}B^{VI}$  становлять інтерес для створення приймачів далекого ІЧ-випромінювання. Особливу увагу привертають тверді розчини  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , спектр фоточутливості яких перебиває атмосферне „вікно прозорості” в області 8–4 мкм.

Плівки із селеніду й телуриду ртуті, завдяки високій рухливості електронів, застосовують для виготовлення високочутливих датчиків Холла. Висока ефективність випромінювальної рекомбінації у напівпровідниках типу  $A^{II}B^{VI}$  дозволяє використовувати монокристали цих сполук як робоче тіло напівпровідникових лазерів, що збуджуються електронним пучком.

#### 4.1.4. Синтез і вирощування кристалів

Технологія вирощування монокристалів напівпровідникових сполук  $A^{II}B^{VI}$  розроблена значно гірше, ніж технологія напівпровідників типу  $A^{III}B^V$ . Широкозонні напівпровідники  $A^{II}B^{VI}$  являють собою в технологічному відношенні важкі об'єкти, тому що мають високі температури плавлення і високі тиски дисоціації у точці плавлення. Синтез вихідних сполук  $A^{II}B^{VI}$ , зокрема, порошку для люмінофорів, найчастіше здійснюється за реакціями обмінного розкладу, що протікають у водному середовищі. Так, сульфід цинку осаджують із водного розчину сульфату  $ZnSO_4$  пропусканням через нього сірководню  $H_2S$ . Для виробництва продуктів з малим вмістом оксидів синтез проводиться шляхом взаємодії відповідних металів II групи із сірко- і селеноводнем. Вирощування монокристалів тугоплавких сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  у більшості випадків здійснюється перекристалізацією попередньо синтезованої сполуки через парову фазу в запаяних кварцових ампулах.

#### 4.2. Напівпровідникові сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$

Серед напівпровідникових сполук типу  $A^{IV}B^{VI}$  найбільш вивченими є халькогеніди свинцю. Як вузькозонні напівпровідники вони давно застосовуються як детектори ІЧ-випромінювання.

Усі сполуки кристалізуються в кубічній структурі типу  $NaCl$ . Хімічні зв'язки в цих кристалах не є чисто йонними, але характеризуються яскраво вираженою йонною складовою. Електричні властивості халькогенідів свинцю в більшості випадків визначаються відхиленням від стехіометрії, що при певних умовах синтезу й термообробки сполук досягають значень порядку  $10^{-3}$  ат. часток. Надлишок атомів свинцю викликає електронну провідність, а надлишок халькогену – діркову. При термообробці кристалів  $p$ -типу у вакуумі чи в присутності пари металічного свинцю вони одержують електропровідність  $n$ -типу. При відпалі халькогенідів у парі халькогену напівпровідники набувають провідності  $p$ -типу. У випадку дуже великої кількості надлишкових атомів свинцю в  $PbS$  виникають металеві мостики. Такі зразки в електричному відношенні поводяться як металічний свинець. Для них спостерігається надпровідність при температурі нижче 7,2 К.

Існують великі труднощі в одержанні зразків із малими концентраціями носіїв заряду. Фактично, для виготовлення приладів використовують зразки з концентраціями носіїв заряду більше  $10^{23} \text{ м}^{-3}$ .

Тип електропровідності матеріалів можна змінювати і введенням домішкових атомів. Атоми елементів I групи ( $Na$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ) заміщають свинець і є акцепторами. Заміна атомів свинцю тривалентним ме-

талом (наприклад, Ві) означає введення донорної домішки. Донорні властивості виявляють і домішки VII групи (галогени).

Енергетичні рівні більшості домішок у халькогенідах свинцю зливаються з краєм відповідної зони, тому що розглянуті сполуки мають великі діелектричні проникності (на порядок вищі, ніж у напівпровідників  $A^{III}B^V$ ). З цієї причини концентрація носіїв заряду в таких напівпровідниках практично не залежить від температури (від дуже низьких і до температур вище 300 К, коли настає власна електропровідність).

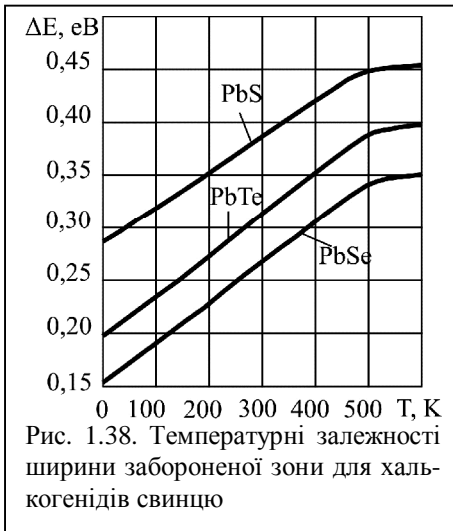


Рис. 1.38. Температурні залежності ширини забороненої зони для халькогенідів свинцю

Сімейство халькогенідів свинцю відрізняється від більшості інших напівпровідників незвичайною температурною залежністю ширини забороненої зони (рис. 1.38). У всіх трьох напівпровідників – PbS, PbSe, PbTe – ширина забороненої зони зростає з підвищенням температури, причому температурні коефіцієнти дуже близькі один до одного. Несподіваною є та обставина, що ширина забороненої зони PbSe менша, ніж у PbTe. Зі зниженням температури різко зростає рухливість носіїв

заряду. Наприклад, у PbTe при 4,2 К рухливість електронів і дірок досягає рекордно високих значень – порядку  $10^2$  ( $m^2/V \cdot c$ ).

Тонкі плівки і полікристалічні шари халькогенідів свинцю мають високу fotocутливість у далекій інфрачервоній області спектра, причому „червона” межа внутрішнього фотоефекту із зниженням температури зміщується в довгохвильову область. Завдяки добрим фотоелектричним властивостям халькогеніди свинцю широко використовуються для виготовлення фоторезисторів.

При низьких температурах у цих матеріалах можлива ефективна випромінювальна рекомбінація, що дозволяє створювати на їхній основі лазери інжекційного типу. Крім того, халькогеніди свинцю мають сприятливе поєднання властивостей для виготовлення термоелементів напівпровідникових термоелектричних генераторів.

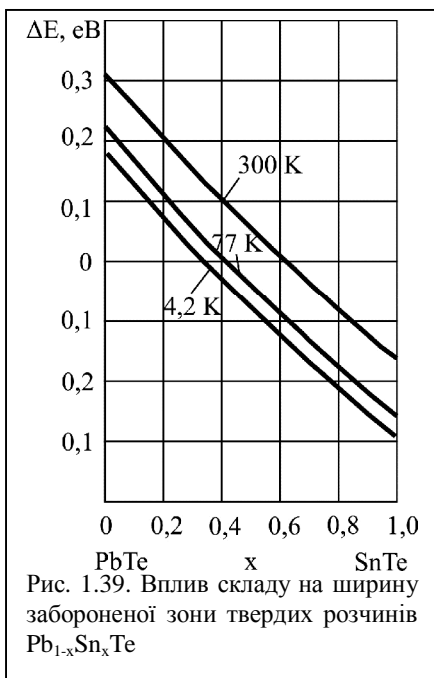


Рис. 1.39. Вплив складу на ширину забороненої зони твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$

Великий науковий і практичний інтерес представляють тверді розчини на основі телуридів свинцю й олова. Телурид олова має таку ж кристалічну структуру ( $a = 0,603$  нм), що і  $PbTe$ . Тому система  $PbTe-SnTe$  характеризується повною взаємною розчинністю. Унікальний характер має зміна ширини забороненої зони в залежності від складу твердого розчину  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , показана на рис. 1.39. При деякому співвідношенні між компонентами ширина забороненої зони стає нульовою. Незвичайна (двостороння) шкала дозволяє краще простежити закономірності зміни властивостей розчину в залежності від складу. Тверді розчини з надлишком телуриду свинцю мають

властивості, близькі до властивостей  $PbTe$ , включаючи позитивний температурний коефіцієнт ширини забороненої зони.

У рівноважному стані  $SnTe$  завжди містить надлишок  $Te$  і незмінно проявляє електропровідність  $p$ -типу з концентрацією дірок порядку  $10^{25} \text{ м}^{-3}$ . Тверді розчини, збагачені  $SnTe$ , характеризуються аналогічною поведінкою. Тому існує обмежений діапазон складів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , у межах яких можна здійснювати інверсію типу електропровідності й одержувати  $p$ - $n$ -переходи.

У твердих розчинах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  легше, ніж у вихідних бінарних сполуках, зменшити відхилення від стехіометрії, завдяки чому можна одержувати матеріал із відносно невисокою концентрацією носіїв заряду (менше  $10^{22} \text{ м}^{-3}$ ).

Одна з головних причин підвищеного інтересу до твердих розчинів на основі халькогенідів свинцю пов'язана з використанням цих матеріалів для виготовлення фотоприймачів з високою спектральною чутливістю в діапазоні „атмосферного вікна” 4–8 мкм, яке відповідає максимуму випромінювання абсолютно чорного тіла при 300 К. Перспективне використання твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  для інжекційних

лазерів з випромінюванням у спектральному діапазоні до 30 мкм. Це значення відповідає максимальній довжині хвилі випромінювання для напівпровідникових лазерів.

### Література

6. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа, 1990. – 306 с.
7. Материалы микроэлектронной техники. Под ред. В.М. Андреева. – М.: Радио и связь, 1989. – 350 с.
8. Антипов Б.Л., Сорокин В.С., Терехов В.А. Материалы электронной техники. Задачи и вопросы. – СПб.: Лань, 2003. – 208 с.
9. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Пер. с англ. О.А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
10. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металлургия. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
11. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ . – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 164 с.
12. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Прокопів В.В. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. Івано-Франківськ: Плай, 2002. – 150 с.
13. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 679 с.
14. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
15. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. шк., 1990. – 423 с.
16. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
17. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

### Питання для самоперевірки

1. Який тип хімічного зв'язку характерний для напівпровідникових сполук типу  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$ ?
2. Як змінюються властивості сполук  $A^{II}B^{VI}$  з ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах?
3. Як залежить ширина забороненої зони у халькогенідів свинцю від температури?



4. Чому більшість напівпровідникових сполук  $A^{II}B^{VI}$  виявляє лише один тип електропровідності, незалежно від характеру легування?
5. Яким чином можна змінювати тип електропровідності у напівпровідникових сполуках типу  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$ ?
6. Як змінюється ширина забороненої зони напівпровідникових твердих розчинів у залежності від складу?

**Тестові завдання до теми № 4**  
**«Напівпровідникові сполуки типу  $A^{II}B^{VI}$  та  $A^{IV}B^{VI}$ »**

- 4.1. До сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  відносять:
  - 1) халькогеніди цинку;
  - 2) халькогеніди кадмію;
  - 3) халькогеніди олова;
  - 4) халькогеніди ртуті.
- 4.2. Сполуки  $A^{II}B^{VI}$  кристалізуються у структурі:
  - 1) алмазу;
  - 2) вюрциту;
  - 3) сфалериту;
  - 4) типу NaCl.
- 4.3. Який хімічний зв'язок характерний для сполук  $A^{II}B^{VI}$ ?
  - 1) ковалентний;
  - 2) йонний;
  - 3) донорно-акцепторний;
  - 4) ковалентно-йонний.
- 4.4. Домішкові атоми елементів I групи (Cu, Ag, Au) у сполуках  $A^{II}B^{VI}$ :
  - 1) відіграють роль донорів;
  - 2) поводяться як акцептори;
  - 3) проявляють амфотерні властивості;
  - 4) електрично нейтральні.
- 4.5. Домішкові атоми елементів III групи (Al, Ga, In) у сполуках  $A^{II}B^{VI}$ :
  - 1) відіграють роль донорів;
  - 2) поводяться як акцептори;
  - 3) проявляють амфотерні властивості;
  - 4) електрично нейтральні.
- 4.6. З ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах сполук  $A^{II}B^{VI}$ :
  - 1) зменшуються ширина забороненої зони;
  - 2) збільшується ширина забороненої зони;
  - 3) зменшуються температура плавлення;

- 4) збільшується температура плавлення.
- 4.7.** З ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах сполук  $A^{II}B^{VI}$ :
- 1) міцність хімічних зв'язків спадає;
  - 2) міцність хімічних зв'язків зростає;
  - 3) спадає рухливість носіїв заряду;
  - 4) зростає рухливість носіїв заряду.
- 4.8.** При підвищених температурах сполуки  $A^{II}B^{VI}$  розкладається відповідно до реакції:
- 1)  $2A^{II}B^{VI} = 2A^{II}(\text{газ}) + (B^{VI})_2(\text{газ})$ .
  - 2)  $A^{II}B^{VI} = A^{II}(\text{газ}) + (B^{VI})(\text{газ})$ .
  - 3)  $2A^{II}B^{VI} = 2A^{II}(\text{газ}) + 2(B^{VI})(\text{газ})$ .
  - 4)  $2A^{II}B^{VI} = A^{II}(\text{газ}) + (B^{VI})_2(\text{газ})$ .
- 4.9.** Який з вказаних матеріалів  $A^{II}B^{VI}$  може мати як  $n$  так і  $p$ -тип провідності?
- 1) ZnSe;
  - 2) CdTe;
  - 3) ZnS;
  - 4) HgTe.
- 4.10.** Який з вказаних матеріалів  $A^{II}B^{VI}$  може мати тільки  $n$ -тип провідності?
- 1) ZnSe;
  - 2) CdS;
  - 3) ZnTe;
  - 4) HgSe.
- 4.11.** На скільки порядків може змінитися питома провідність сульфиду кадмію при термообробці в парі сірки?
- 1) 1;
  - 2) 2;
  - 3) 5;
  - 4) 10.
- 4.12.** Вакансії в металоїдній підґратці сполук  $A^{II}B^{VI}$ :
- 1) відіграють роль донорів;
  - 2) поведуться як акцептори;
  - 3) проявляють амфотерні властивості;
  - 4) електрично нейтральні.
- 4.13.** Вакансії в підґратці металу сполук  $A^{II}B^{VI}$ :
- 1) відіграють роль донорів;
  - 2) поведуться як акцептори;
  - 3) проявляють амфотерні властивості;
  - 4) електрично нейтральні.

- 4.14.** Телурид кадмію  $n$ -типу провідності можна одержати термообробкою при температурі  $900^{\circ}\text{C}$  в парі кадмію при тиску більшому за:
- 1)  $7 \cdot 10^1$  Па;
  - 2)  $7 \cdot 10^2$  Па;
  - 3)  $7 \cdot 10^3$  Па;
  - 4)  $7 \cdot 10^4$  Па.
- 4.15.** Акцепторні домішки у напівпровідниках  $A^{II}B^{VI}$ , як правило:
- 1) утворюють глибокі рівні;
  - 2) утворюють мілкі рівні;
  - 3) мають малу розчинність;
  - 4) мають велику розчинність.
- 4.16.** Фоточутливість і швидкість фотовідповіді напівпровідників  $A^{II}B^{VI}$  в першу чергу залежить від:
- 1) донорний чи акцепторний характер мають домішвові атоми;
  - 2) часу життя нерівноважних носіїв заряду;
  - 3) рухливості нерівноважних носіїв заряду;
  - 4) рухливості основних носіїв заряду.
- 4.17.** Для стабілізації кубічної модифікації  $\text{ZnS}$  вводять добавку:
- 1)  $\text{ZnTe}$ ;
  - 2)  $\text{CdS}$ ;
  - 3)  $\text{CdTe}$ ;
  - 4)  $\text{ZnSe}$ .
- 4.18.** Який з вказаних матеріалів  $A^{II}B^{VI}$  має найбільший квантовий вихід?
- 1)  $\text{ZnTe}$ ;
  - 2)  $\text{CdS}$ ;
  - 3)  $\text{CdTe}$ ;
  - 4)  $\text{ZnS}$ .
- 4.19.** Щоб одержати електролюмінофор, що випромінює у зеленій і голубій областях спектра сульфід цинку активують:
- 1)  $\text{Mn}$ ;
  - 2)  $\text{Cu}$ ;
  - 3)  $\text{Cd}$ ;
  - 4)  $\text{Hg}$ .
- 4.20.** Щоб одержати електролюмінофор, що випромінює у жовтій області спектра сульфід цинку активують:
- 1)  $\text{Mn}$ ;
  - 2)  $\text{Cu}$ ;
  - 3)  $\text{Cd}$ ;

- 4) Hg.
- 4.21. Тверді розчини  $Cd_xHg_{1-x}Te$  використовують для створення детекторів випромінювання:
- 1) УФ;
  - 2) ІЧ;
  - 3) Х;
  - 4)  $\gamma$ .
- 4.22. Що є вихідним матеріалом для отримання ZnS?
- 1) ZnO;
  - 2) ZnCu;
  - 3) ZnSO<sub>4</sub>;
  - 4) Zn<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.
- 4.23. Широкозонні напівпровідники  $A^{II}B^{VI}$  являють собою в технологічному відношенні важкі об'єкти, тому що мають:
- 1) високі температури плавлення;
  - 2) низькі температури плавлення;
  - 3) високі тиски дисоціації у точці плавлення;
  - 4) низькі тиски дисоціації у точці плавлення.
- 4.24. Сполуки  $A^{IV}B^{IV}$  є:
- 1) вузькозонні;
  - 2) широкозонні;
  - 3) напівметали.
- 4.25. Детекторами якого випромінювання можуть бути сполуки  $A^{IV}B^{IV}$ :
- 1) УФ;
  - 2) ІЧ;
  - 3) Х;
  - 4)  $\gamma$ .
- 4.26. Сполуки  $A^{IV}B^{VI}$  кристалізуються у структурі:
- 1) алмазу;
  - 2) сфалериту;
  - 3) типу NaCl.
  - 4) вюрциту.
- 4.27. Який хімічний зв'язок характерний для сполук  $A^{IV}B^{VI}$ ?
- 1) ковалентно-йонний;
  - 2) ковалентний;
  - 3) йонний;
  - 4) донорно-акцепторний.
- 4.28. Надлишкові атоми металу А в сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ :
- 1) відіграють роль донорів;
  - 2) поведуться як акцептори;

- 3) проявляють амфотерні властивості;
  - 4) електрично нейтральні.
- 4.29.** При термообробці кристалів халькогенідів свинцю  $n$ -типу провідності у парі свинцю:
- 1) збільшується концентрація електронів;
  - 2) збільшується концентрація дірок;
  - 3) зменшується концентрація електронів;
  - 4) концентрація носіїв заряду не змінюється.
- 4.30.** При термообробці у вакуумі кристалів халькогенідів свинцю  $n$ -типу провідності:
- 1) збільшується концентрація електронів;
  - 2) збільшується концентрація дірок;
  - 3) зменшується концентрація електронів;
  - 4) концентрація носіїв заряду не змінюється.
- 4.31.** При термообробці кристалів сполук  $A^{IV}B^{VI}$   $p$ -типу провідності у вакуумі в них:
- 1) зменшується концентрація дірок;
  - 2) збільшується концентрація дірок;
  - 3) збільшується концентрація електронів;
  - 4) концентрація носіїв заряду не змінюється.
- 4.32.** При термообробці кристалів сполук  $A^{IV}B^{VI}$   $p$ -типу провідності у парі халькогену в них:
- 1) збільшується концентрація дірок;
  - 2) зменшується концентрація дірок;
  - 3) збільшується концентрація електронів;
  - 4) концентрація носіїв заряду не змінюється.
- 4.33.** Провідність халькогенідів свинцю  $n$ -типу можна змінити на  $p$ -тип шляхом відпалу:
- 1) у вакуумі;
  - 2) у парі халькогену;
  - 3) у парі свинцю;
  - 4) змінити тип провідності термообробкою не можливо.
- 4.34.** Провідність телуриду олова  $p$ -типу можна змінити на  $n$ -тип шляхом відпалу:
- 1) у вакуумі;
  - 2) у парі телуру;
  - 3) у парі олова;
  - 4) змінити тип провідності термообробкою не можливо.
- 4.35.** У випадку дуже великого надлишку атомів свинцю у PbS виникають:
- 1) металеві дірки;

- 2) металеві мостики;
  - 3) *n-p*-переходи;
  - 4) друзи.
- 4.36.** Домішкові атоми елементів I групи (Na, Cu, Ag,) у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ :
- 1) відіграють роль донорів;
  - 2) поводяться як акцептори;
  - 3) проявляють амфотерні властивості;
  - 4) електрично нейтральні.
- 4.37.** Домішкові атоми елементів III групи у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ :
- 1) відіграють роль донорів;
  - 2) поводяться як акцептори;
  - 3) проявляють амфотерні властивості;
  - 4) електрично нейтральні.
- 4.38.** Ширина забороненої зони халькогенідів свинцю з ростом температури?
- 1) збільшується;
  - 2) зменшується;
  - 3) майже не змінюється;
  - 4) швидко зменшується.
- 4.39.** Як змінюється концентрація вільних носіїв заряду в халькогенідів свинцю з ростом температури від гелієвої (4,2 K) до кімнатної?
- 1) збільшується;
  - 2) зменшується;
  - 3) майже не змінюється;
  - 4) різко зменшується.
- 4.40.** Який ефект можна отримати у розчині SnTe-PbTe змінюючи його склад?
- 1) високотемпературну надпровідність;
  - 2) нульову ширину забороненої зони;
  - 3) переважання йонної провідності над електронною;
  - 4) зовнішній квантовий вихід рівний одиниці.

**Відповіді на тестові завдання до теми № 4  
«Напівпровідникові сполуки типу  $A^{II}B^{VI}$  та  $A^{IV}B^{VI}$ »**

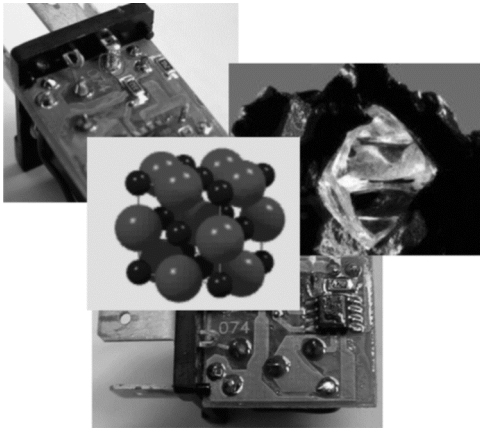
- 4.1.** халькогеніди цинку;  
халькогеніди кадмію;  
халькогеніди ртуті;
- 4.2.** вюрцити;  
сфалериту;

- 4.3. ковалентно-йонний;
- 4.4. поводяться як акцептори;
- 4.5. відіграють роль донорів;
- 4.6. зменшуються температура плавлення;  
зменшуються ширина забороненої зони;
- 4.7. міцність хімічних зв'язків спадає;  
зростає рухливість носіїв заряду;
- 4.8.  $2A^{II}B^{VI}=2A^{II}(\text{газ})+(B^{VI})_2(\text{газ})$ ;
- 4.9. HgTe;  
CdTe;
- 4.10. HgSe;  
CdS;  
ZnSe;
- 4.11. 10;
- 4.12. відіграють роль донорів;
- 4.13. поводяться як акцептори;
- 4.14.  $7 \cdot 10^4$ ;
- 4.15. утворюють глибокі рівні;  
мають малу розчинність;
- 4.16. часу життя нерівноважних носіїв заряду;
- 4.17. ZnSe;
- 4.18. ZnS;
- 4.19. Cu;
- 4.20. Mn;
- 4.21. ГЧ;
- 4.22. ZnSO<sub>4</sub>;
- 4.23. високі температури плавлення;  
високі тиски дисоціації у точці плавлення;
- 4.24. вузькозонні;
- 4.25. ГЧ;
- 4.26. типу NaCl;
- 4.27. ковалентно-йонний;
- 4.28. відіграють роль донорів;
- 4.29. збільшується концентрація електронів;
- 4.30. збільшується концентрація електронів;
- 4.31. зменшується концентрація дірок;  
збільшується концентрація електронів;
- 4.32. збільшується концентрація дірок;
- 4.33. у парі халькогену;
- 4.34. змінити тип провідності термообробкою не можливо;
- 4.35. металеві мостики;

- 4.36. поведуться як акцептори;
- 4.37. відіграють роль донорів;
- 4.38. збільшується;
- 4.39. майже не змінюється;
- 4.40. нульову ширину забороненої зони.



Розділ 2  
**ВЛАСНІ ТА ДОМІШКОВІ ТОЧКОВІ  
ДЕФЕКТИ У НАПІВПРОВІДНИКАХ**



**ТЕМА № 5**

**СТРУКТУРА ВЛАСНИХ І ДОМІШКОВИХ ДЕФЕКТІВ У  
НАПІВПРОВІДНИКАХ**

- 5.1. Вступ
- 5.2. Теплова генерація дефектів
- 5.3. Константи рівноваги
- 5.4. Природа і тип власних дефектів
  - 5.4.1. Розупорядкування за Шотткі
  - 5.4.2. Розупорядкування за Френкелем
  - 5.4.3. Антиструктурне розупорядкування
- 5.5. Залежність концентрації дефектів від температури
- 5.6. Зміна концентрації власних дефектів при легуванні
- 5.7. Комплекси дефектів
- 5.8. Домішкові дефекти

### 5.1. Вступ

Точкові дефекти визначають основні електричні та фотоелектричні властивості напівпровідникових матеріалів. Дефекти можуть бути зумовлені відхиленням від стехіометрії, тепловою генерацією, опромінюванням частинками високих енергій та іншими способами. При вирощуванні кристалів, особливо дуже великих, важко контролювати процеси дефектоутворення. Тому для отримання матеріалу з заданими властивостями, які необхідні для створення напівпровідникових приладів, проводять післяростову обробку попередньо вирощених кристалів. Одним з методів такої обробки є двотемпературний відпал, в процесі якого кристал при високих температурах утримується деякий час у парі певних хімічних елементів. Тому важливою задачею матеріалознавства є визначення концентрації дефектів та встановлення їх впливу на параметри кристалів при двотемпературному відпалі.

Точкові дефекти за своєю природою можуть бути обумовлені неупорядкованістю атомів речовини, з якої складається сам кристал, або ж наявністю сторонніх домішок. Перший тип дефектів прийнято називати власними, а другий – домішковими. Дефекти характеризуються набором параметрів, що визначають їх основні властивості. Такими параметрами є:

- природа;
- тип;
- заряд;
- ентальпія утворення;
- енергія йонізації;
- функціональність (центри рекомбінації, прилипання носіїв заряду, розсіювання).

Сукупність цих параметрів складає структуру дефектів. Незавжди бачити, що по відомій структурі дефектів можна визначити електричні, фотоелектричні і інші властивості кристалів, розрахувати технологічні режими одержання цієї структури і, таким чином, управляти електрофізичними властивостями напівпровідників.

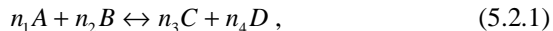
По генезису дефектів їх можна розбити на два типи: теплові і радіаційні. Перший з них обумовлений тепловими флуктуаціями атомів і відхиленням складу кристала від стехіометричного. Другий – зсувом атомів з вузлів під впливом частинок високих енергій. Ми основну увагу приділимо вивченню теплових дефектів.

## 5.2. Теплова генерація дефектів. Закон діючих мас

Теплові флуктуації атомів в кристалах можуть призвести до зсуву окремих атомів із вузлів, які вони займають, в міжвузлове положення, якщо випадкова енергія атома перевищить деяке значення.

Окремому структурному елементу не може бути приписаний хімічний потенціал, оскільки введення одного структурного елемента незмінно пов'язане із зміною іншого. Наприклад, в сполучі типу АВ при введенні атома А у вузол кристалічної ґратки виникає інший структурний елемент – вакансія атома В. Однак для таких елементів вводиться ефективний хімічний потенціал, який відрізняється від істинного лише постійним множником. Виявляється, що при розв'язанні реальних завдань структурні елементи завжди виступають в таких комбінаціях, при яких згаданий невизначений множник зникає.

При введенні структурних елементів і використанні методу квазіхімічних реакцій, які задовольняють вимогам звичайних хімічних реакцій, окрім збереження маси і заряду, повинні враховуватися і співвідношення між кількістю місць кожного типу атомів в кристалах. Для структурних елементів А, В, С і D, що мають ефективні хімічні потенціали  $m_l^*$  (індекс  $l = 1$  відповідає елементу А,  $l = 2$  – елементу В,  $l = 3$  – елементу С,  $l = 4$  – елементу D) і беруть участь у реакції:



де  $n_l$  – кількість відповідних структурних елементів, в рівноважних умовах можна записати:

$$\sum_l n_l m_l^* = 0. \quad (5.2.2)$$

При випадковому розподілі структурного елемента в кристалічній ґратці його потенціал буде:

$$m_l^* = m_0^* + kT \ln y_l, \quad (5.2.3)$$

де  $m_0^*$  – ефективний хімічний потенціал в стандартних умовах;  $y_l$  – частка місць даного типу, зайнятих даним структурним елементом.

Для невинного розподілу структурного елемента вводиться поняття активності  $a$ :

$$a_l = f y_l, \quad (5.2.4)$$

де  $f$  – коефіцієнт активності.

В цьому випадку рівняння (5.2.3) зберігає свою форму і записується таким чином:

$$m_l^* = m_0^* + kT \ln a_l. \quad (5.2.5)$$

Підставляючи рівняння (5.2.3) в (5.2.2), отримуємо:

$$\ln \prod_l y_l^{n_l} = -\sum_l n_l m_l^* / (kT) . \quad (5.2.6)$$

Звідси:

$$\prod_l y_l^{n_l} = \exp\left(-\sum_l n_l m_l^* / (kT)\right) = K . \quad (5.2.7)$$

Рівняння (5.2.7) є математичним виразом закону діючих мас, який використовується при визначенні концентрації конкретних структурних елементів.

Застосовуючи замість (5.2.3) рівняння (5.2.5), маємо:

$$\prod_l a_l^{n_l} = K \prod_l f^{-n_l} . \quad (5.2.8)$$

Величина  $K$  називається константою рівноваги реакції (5.2.1).

### 5.3. Константи рівноваги

Константи рівноваги типу (5.2.8) визначаються і через інші термодинамічні величини. Для дійсного хімічного потенціалу  $m_l$  маємо:

$$m_l = \Delta U_l + PV - T\Delta S_l , \quad (5.3.1)$$

де  $\Delta U_l$  – внутрішня енергія.

Для ефективних хімічних потенціалів в правій частині додається невизначена стала  $b$ :

$$m_l^* = \Delta U_l + PV - T\Delta S_l + b ; \quad (5.3.2)$$

$$m_{l_0}^* = \Delta U_{l_0} + PV - T\Delta S_{l_0} + b , \quad (5.3.3)$$

де  $\Delta U_{l_0}$  і  $\Delta S_{l_0}$  – відповідно внутрішня енергія і ентропія за стандартних умов. При вирішенні реальних задач структурні елементи завжди використовуються таким чином, що невизначена стала скорочується. Тоді при підстановці рівняння (5.3.3) в (5.2.7) маємо:

$$K = \exp\left(-\sum_l n_l (\Delta U_{l_0} + PV) / (kT) + \sum_l n_l \Delta S_{l_0} / k\right) = \exp(\Delta S_0 / k) \exp(-\Delta H_0 / (kT)) , \quad (5.3.4)$$

де  $\Delta H_0$  – ентальпія реакції за стандартних умов.

З виразу (5.3.4) видно, що температурна залежність константи рівноваги реакції (5.1.1) експоненційна, а  $\Delta H_0$  і  $\Delta S_0$  самі залежать від температури. Для зручності практичного застосування формули (5.3.4) часто в неї замість  $\Delta H_0$  і  $\Delta S_0$  вводяться їх ефективні величини  $\Delta H_0^*$  і  $\Delta S_0^*$ , які не залежать від температури, а для врахування температурної

залежності  $\Delta H_0$  і  $\Delta S_0$  вводиться безрозмірний множник типу  $T^m$ . Тоді маємо:

$$K = T^m \exp(\Delta S_0^* / k) \exp(-\Delta H_0^* / (kT)) = K_0 \exp(\Delta H_0^* / (kT)). \quad (5.3.5)$$

Отже, для розрахунку концентрації дефектів, що виникають за квазіхімічними реакціями типу (5.1.1), необхідне знання змін ентропії і ентальпії, що відбуваються при цих реакціях. Оцінки цих змін будуть приведені при розгляді структури дефектів.

#### 5.4. Природа і тип власних дефектів

Згідно Крегеру, дефекти в сполуках АВ розділяються на три симетричні і три несиметричні типи. До симетричних відносяться:

1) дефекти за Шотткі – вакансії  $V_A$  і  $V_B$ , що виникають за наступною квазіхімічною реакцією (індекси „А” і „В” відповідають структурним елементам А і В, індекси при  $\Delta H$  – типу реакції):

$$"0" = V_A + V_B + \Delta H_S(AB); \quad (5.4.1)$$

2) міжвузлове розупорядкування – атоми  $A_i$  і  $B_i$  в міжвузлях (індекс «i» відповідає міжвузлю):

$$A_A + B_B + V_{iA} + V_{iB} = A_{iA} + B_{iB} + \Delta H_i(AB); \quad (5.4.2)$$

3) антиструктурне розупорядкування – атоми А у вузлах атомів В і навпаки:

$$A_A + B_B = A_B + B_A + \Delta H_{AB}(AB). \quad (5.4.3)$$

Несиметричними типами є:

1) розупорядкування за Френкелем:

$$A_A + V_i = A_i + V_A + \Delta H_F(A); \quad (5.4.4)$$

$$B_B + V_i = B_i + V_B + \Delta H_F(B); \quad (5.4.5)$$

2) симетрично-антиструктурне (S-A) розупорядкування:

$$A_A = A_B + V_A + \Delta H_{SA}(A); \quad (5.4.6)$$

$$B_B = B_A + V_B + \Delta H_{SA}(B); \quad (5.4.7)$$

3) міжвузлово-антиструктурне (i-A) розупорядкування:

$$A_A + B_B + V_{iA} + V_{iB} = B_{iB} + A_B + \Delta H_{iA}(BA). \quad (5.4.8)$$

і відповідне рівняння для  $B_A$  і  $A_{iA}$ .

В принципі, всі згадані типи розупорядкування можуть мати місце в напівпровідникових сполуках, хоча за літературними даними найчастіше зустрічаються наступні типи розупорядкування: за Шотткі, за Френкелем і антиструктурне.

### 5.4.1. Розупорядкування за Шотткі

Дефектами в цьому випадку є вакантні вузли. Спробуємо розрахувати енергію утворення таких вакансій. Будемо розглядати вакансію як макроскопічний міхур, що має поверхневу ентальпію на одиницю поверхні  $E_s^*$  і поверхню  $A^*$ . Для цієї моделі маємо ентальпію утворення вакансії атома А:

$$\Delta H_s(A) = A^* E_s^* . \quad (5.4.9)$$

Розіб'ємо  $E_s^*$  на дві частини: енергію, що відноситься до виникнення вакансії з металевої фази, і енергію розриву зв'язків при виникненні вакансії. Беручи площу поверхні, де  $r_w$  – радіус комірки Вігнера-Зейтца, і враховуючи, що реальна поверхня вакансії відрізняється геометричним множником 1,1826, одержимо наступну формулу для розрахунку ентальпії утворення вакансії:

$$\Delta H_s(A) = 30,52 r_A^2 E_s^m + E_s^b , \quad (5.4.10)$$

де  $r_A = 0,6978 r_w$  – ковалентний радіус атома А в сполучі АВ.

І хоча отримувані величини  $\Delta H_s$  слід вважати орієнтовними, їх використання допомагає приблизно оцінити мінімальні концентрації стехіометричних власних дефектів типу Шотткі, які виходять порядку  $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для різних напівпровідникових сполук. При відхиленні від стехіометрії слід очікувати ще більших концентрацій дефектів. Ці концентрації будуть приведені пізніше, після розгляду решти двох типів найбільш вірогідних дефектів.

### 5.4.2. Розупорядкування за Френкелем

Цей тип дефектів описується квазіхімічними реакціями (5.4.4) і (5.4.5). Для сполук АВ маємо відповідно дві константи рівноваги, пов'язані з розупорядкуванням в окремих підгратках. Оскільки дефект за Френкелем виникає під час переходу атома з вузла в міжвузлове положення, то і ентальпія утворення френкелевої пари складатиметься з суми двох ентальпій: ентальпії утворення вакансії і міжвузлового атома відповідно. Першу з ентальпій розглянуто в попередньому пункті, тому далі представимо методику розрахунку ентальпії впровадження атома в міжвузля.

Кажучи про міжвузлові атоми, їх розділяють на: 1) ті, що не створюють ковалентних зв'язків з навколишніми атомами; 2) ті, що створюють ковалентні зв'язки з найближчим оточенням; 3) ті, що не тільки створюють зв'язки з найближчим оточенням, але й призводять до значного розупорядкування певної області кристала.

Проведемо термодинамічну оцінку ентальпії утворення міжвузлових атомів. Розглянемо рівновагу між зовнішньою газовою фазою, в якій знаходяться атоми речовини С, і кристалом АВ. Припускаючи, що взаємодія атомів С в зовнішній фазі дуже мала, ентальпія впровадження атома С з зовнішньої фази в міжвузля кристала  $\Delta H_i(C)$  буде рівна:

$$\Delta H_i(C) \approx \Delta U_i(C), \quad (5.4.11)$$

де  $\Delta U_i(C)$  – внутрішня енергія взаємодії атома С в міжвузлі з кристалом АВ. Розбивши енергію  $\Delta U_i$  на енергію притягання Ван-дер-Ваальса і енергію відштовхування Борна-Майєра, можна розрахувати ентальпії вкорінення нейтральних атомів. Для врахування впливу йонізації міжвузлових атомів на  $\Delta H_i$  будемо розглядати впровадження йонів як суму двох самостійних процесів: вкорінення  $z$ -кратно йонізованого атомного остову, де  $z$  – заряд, і його електронів. Енергія впровадження йона розраховується як енергія Борна-Майєра з вирахуванням поляризації, а енергія, пов'язана з його електронами, приймається рівною сумі атомних потенціалів йонізації. Розрахунки дають хороше співпадання з експериментом для багатовалентних атомів впровадження, але концентрації міжвузлових багатовалентних атомів, розраховані по цій методиці, відрізнялися від експериментально знайдених більше, ніж на порядок. Це, очевидно, можна пояснити наступним чином: по-перше, припущення про  $z$ -кратну йонізацію не виправдане для  $z > 2$ , по-друге, врахування енергії поляризації рівної  $\approx 3z^2 \epsilon$  є дуже грубим наближенням.  $\Delta H_i(C)$  складається з двох членів: 1)  $\Delta H_i^m$  – обумовленого далекодією і залежним від концентрації вільних носіїв; 2)  $\Delta H_i^b$  – обумовленого ковалентними зв'язками в кристалі АВ. Взявши як зовнішню фазу рідку фазу, можна вважати, що  $\Delta H_i^m \approx 0$ , оскільки стехіометрична рідина має ту ж композицію, що і тверда фаза. Тоді:

$$\Delta H_i(C) \approx \Delta H_i^b(C) \quad (5.4.12)$$

і функції атомів  $C_i$  повинні бути ортогональними зайнятим станам кристала АВ. В цьому випадку  $\Delta H_i$  можна апроксимувати добутком кількості хвильових функцій атома  $C_i$ , злагоджених з локалізованими функціями станів зони провідності, на ентальпію формування останніх щодо енергії Фермі  $E_F$ . Приймаючи кількість таких хвильових функцій рівним формальній валентності атома С, а ентальпію формування локалізованих станів, що виникають із зони провідності, як  $E_g/2$ , де  $E_g$  – ширина забороненої зони кристала АВ, для нейтральних міжвузлових атомів  $C_i$  одержимо:

$$\Delta H_i(C) = E_g / 2 \cdot z(C_i), \quad (5.4.13)$$

а для йонізованих міжвузлових атомів  $C_i$ :

$$\Delta H_i(C') = \Delta H_i(C) - (E_c - E_F), \quad (5.4.14)$$

де  $E_c$  – енергія дна зони провідності.

Маючи ентальпію утворення вакансії і міжвузлового атома, можемо записати і ентальпію утворення френкелевої пари:

$$\Delta H_F(A) = \Delta H_i(A) + \Delta H_s(A). \quad (5.4.15)$$

Розрахувати ентальпію утворення дефектів Шоттки і Френкеля можна і за допомогою йонної моделі, яка базується на використанні емпіричних міжатомних потенціалів і поляризації атомів. Розрахунки, проведені для селеніду цинку, дали дещо більші значення  $\Delta H_s$ , ніж розрахунки за допомогою двозонної діелектричної моделі. Для дефектів Френкеля були одержані ентальпії утворення  $\Delta H_F$ , в 3 рази менші, ніж дає діелектрична модель.

### 5.4.3. Антиструктурне розупорядкування

Цей тип розупорядкування, описаний квазіхімічною реакцією типу (5.4.23), експериментатори довгий час не враховували, вважаючи, що він не є домінуючим. Таку упередженість, можливо, зумовила нечисленність як теоретичних, так і експериментальних робіт, в яких розглянуті дефекти цього типу. На даний час є як теоретичні оцінки або розрахунки ентальпії утворення антиструктурних ізольованих дефектів і пар, так і експериментальні дані, що інтерпретуються наявністю антиструктурного розупорядкування.

Термодинамічні розрахунки ентальпії утворення антиструктурних дефектів можна зробити за допомогою ентальпії змішування псевдобінарних сполук АВ і СВ:

$$\Delta H_{AC}(AC) = \Delta H_{AC}(C_{y_C} A_{1-y_C}) - y_C \Delta H_{AC}(C) - (1 - y_C) \Delta H_{AC}(A). \quad (5.4.16)$$

$\Delta H_{AC}$  розбивають на два доданки, обумовлених розупорядкуванням кристала при впровадженні домішки С і зміною числа вільних електронів, і застосовуючи формулу (5.4.16), розраховують ентальпії утворення антиструктурних ізольованих дефектів, а по сумі цих ентальпій – і пар. Ці розрахунки для багатьох сполук  $A^3B^5$  і  $A^2B^6$  дають значення  $\Delta H_{AC}$  значно нижче, ніж для дефектів Шоттки або Френкеля. Низькі ентальпії утворення антиструктурних пар виходять і при розрахунку по класичній формулі Полінга:

$$\Delta H_{AB}(AB) = 6(y_A - y_B)^2 \cdot z(A) / 4. \quad (5.4.17)$$



Розрахунки по чисто йонній моделі дають значення ентальпії утворення антиструктурних пар в селеніді цинку, що майже на порядок перевищують ці величини, одержані по (5.4.16) або (5.4.17).

### 5.5. Залежність концентрації дефектів від температури

Як впливає з квазіхімічних реакцій, залежність концентрації дефектів від температури експоненційна. Сумарна концентрація дефектів визначається умовою мінімуму вільної енергії Гіббса. Розглянемо бінарну сполуку АВ, в якій є  $N_{iA}$  і  $N_{iB}$  міжвузлових атомів, а також  $N_{VA}$  і  $N_{VB}$  вакансій в підгратках компонент А і В відповідно. При термодинамічній рівновазі  $\partial G / \partial N = 0$  і при нехтуванні впливом тиску концентрації дефектів виражаються наступними співвідношеннями:

$$\frac{N_{VA}}{N_A} \left( \frac{\alpha N_A - N_{iA}}{\alpha N_A} \right)^\alpha = \exp \left( \frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H_s(A)}{kT} \right), \quad (5.5.1)$$

$$\frac{N_{iA} N_A}{N_A - N_{VA}} \frac{(\alpha N_A)^\alpha}{(\alpha N_A - N_{iA})^{\alpha+1}} = \exp \left( \frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H_i(A)}{kT} \right), \quad (5.5.2)$$

$$\frac{N_{VB}}{N_B} \left( \frac{\beta N_B - N_{iB}}{\beta N_B} \right)^\beta = \exp \left( \frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H_s(B)}{kT} \right), \quad (5.5.3)$$

$$\frac{N_{iB} N_B}{N_B - N_{VB}} \frac{(\beta N_B)^\beta}{(\beta N_B - N_{iB})^{\beta+1}} = \exp \left( \frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H_i(B)}{kT} \right), \quad (5.5.4)$$

де  $a$  і  $b$  – число міжвузль, що припадають на один вузол в підгратках А і В відповідно;  $N_A$  і  $N_B$  – концентрація атомів в підгратках А і В. Так як часто  $a = b = 1$ , то при рівності концентрації вакансій і міжвузлових атомів в кожній підгратці матимемо:

$$N_{VA} = N_{iA} = \sqrt{2} N_A \exp \left( \frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H_s(A) + \Delta H_i(A)}{kT} \right), \quad (5.5.5)$$

$$N_{VB} = N_{iB} = \sqrt{2} N_B \exp \left( \frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H_s(B) + \Delta H_i(B)}{kT} \right). \quad (5.5.6)$$

При розгляді представлених температурних залежностей концентрації дефектів слід врахувати, що ентальпія утворення дефектів також є функцією температури внаслідок теплового розширення кристала.

### 5.6. Зміна концентрації власних дефектів при легуванні

Одним з поширених методів зміни концентрації дефектів в напівпровідниках є легування їх різними донорними і акцепторними домішками. Зрозуміло, що введення певної кількості легуючої домішки не може ототожнюватися з такою ж зміною сумарної концентрації дефектів в кристалі. Дійсно, при легуванні із-за відмінності ковалентних радіусів домішки і елемента, що заміщується нею, відбудеться зміна умов утворення власних дефектів, впровадження електрично активних домішок зумовить зміну положення рівня Фермі, що у свою чергу змінить концентрацію йонізованих дефектів. Також може відбутися утворення різних комплексів дефектів, що складаються з власних і домішкових атомів і т.д.

Зміна концентрації вакансій при легуванні напівпровідника виходить з квазіхімічних реакцій. Так, за наявності донорних вакансій  $V_A^0 \Leftrightarrow V_A^+ + e^-$  константа рівноваги:

$$K = \frac{[V_A^+]}{[V_A^0]} n, \quad (5.6.1)$$

тобто зміна концентрації електронів призводить і до зміни числа вакансій. В загальному випадку:

$$\frac{[V_A^+]}{[V_A^0]} = \exp\left(\frac{E_F^+ - E_F}{kT}\right), \quad (5.6.2)$$

де індекс „+” відповідає власному, а його відсутність – домішковому напівпровіднику. Показник степеня експоненційного члена буде позитивною величиною при легуванні акцепторними домішками, отже, загальна концентрація донорних вакансій в такому кристалі зростатиме. Інакше, при легуванні донорними домішками ( $E_F^+ - E_F$ ), буде негативною величиною, і сумарна концентрація вакансій зменшуватиметься. Протилежна картина матиме місце за наявності акцепторних вакансій.

З формули (5.6.2) виходить, що концентрація йонізованих вакансій дуже чутлива до зміни положення рівня Фермі. Аналогічні висновки можна зробити і при розгляді йонізованих міжвузлових атомів.

Іншою можливою причиною зміни концентрації власних дефектів в кристалі при його легуванні є зміна ентальпії утворення дефектів внаслідок локальних деформацій кристалічної ґратки при відмінності ковалентних радіусів чужорідного атома і атомів основної речовини (легуюча домішка з великим радіусом в порівнянні з домішкою, що заміщується нею, приведе до появи стискувальної напруги, а вкорінений атом з малим ковалентним радіусом зумовить локальне розтягування). Енергія утворення вакансій поблизу домішкового атома в ґратці змі-

нюється на величину  $\Delta H_{S1}$ , яка може бути приблизно визначена за формулою:

$$\Delta H_{S1} \approx \frac{6p(r_B - r_C)^2 r_C}{z(1-a)x_B}, \quad (5.6.3)$$

де  $a = (1+h)x_C r_C / (2(1-h)x_B r_B)$ ;  $r_C$ ,  $r_B$  – радіуси домішкового атома і атома основної речовини;  $x_C$  і  $x_B$  – стисливості розчиненої і основної речовин;  $\eta$  – коефіцієнт Пуассона основної речовини.

### 5.7. Комплекси дефектів

За наявності в напівпровідниках істотної концентрації домішок і власних дефектів є вірогідність утворення їх комплексів. У комплекси можуть об'єднуватися протилежно заряджені дефекти, утворюючи кулонівську пару, нейтральні дефекти, наприклад, вакансії, утворюючи при цьому бівакансії або тривакансії. При об'єднанні чотирьох і більше дефектів в комплекс утворюється кластер. Утворення комплексів з елементів А і В можна описати наступною квазіхімічною реакцією:



і відповідно:

$$K_{AB} = \frac{[AB]}{[A][B]}. \quad (5.7.2)$$

Зміна ентальпії при утворенні комплексу може бути обумовлена як кулонівською взаємодією заряджених центрів, так і ковалентними силами зв'язку. Інші види взаємодії, наприклад, коливна або пружна взаємодії, виявляються при доволі низьких температурах і за відсутності сильніших взаємодій.

Зміна ентальпії  $\Delta H_c$  за рахунок кулонівських сил при утворенні комплексу з двох протилежно заряджених дефектів може бути записана у вигляді:

$$\Delta H_c = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{A-B}}, \quad (5.7.3)$$

де  $r_{A-B}$  – відстань між дефектами А і В, що входять в комплекс;  $z_A$ ,  $z_B$  – заряди дефектів А і В відповідно;  $\epsilon_0$  – діелектрична стала;  $\epsilon$  – відносна діелектрична проникність;  $e$  – заряд електрона.

Проте при розгляді формули (5.7.3) невідомо, яку величину слід вибрати як діелектричну проникність, оскільки статична величина  $\epsilon$  навряд чи підходить для двох дефектів в сусідніх вузлах ґратки. Крім

того, в рівняння (5.7.3) не входить сила відштовхування, що утримує дефекти на певній відстані. Потенціал відштовхування  $U_{від}$  можна виразити як  $U_{від} \approx r_{A-B}^{-\beta}$ , де, згідно Крегера,  $\beta \approx 8-9$ , що призводить до ослаблення сили зв'язку на 10-15 %. Оцінка діелектричної проникності для малих відстаней обумовлює збільшення енергії зв'язку також на 10-15 %. Таким чином, для неполярних кристалів обидві поправки взаємно компенсуються, тому для зміни ентальпії можна використовувати вираз (5.7.3). Для полярних кристалів слід ще врахувати поляризацію атомів, тому діелектрична проникність, що входить в (5.7.3), повинна бути близькою до статичної.

При утворенні пари вакансій, що знаходяться в сусідніх вузлах, сумарна поверхня такої бівакансії зменшується на одну третину. Тоді енергію зв'язку нейтральних вакансій можна визначити, виходячи з моделі макроскопічної порожнечі, яка вже застосовувалася для розрахунку ентальпії розупорядкування за Шотткі:

$$V_A + V_B \Leftrightarrow V_{AB} + \Delta H_{2S}(AB), \quad (5.7.4)$$

$$\Delta H_{2S}(AB) = \Delta H_S(AB) - \Delta H_S(A) - \Delta H_S(B). \quad (5.7.5)$$

Зміна ентропії  $\Delta S_c$  при виникненні комплексу складається з конфігураційної частини  $\Delta S_{c1}$  і коливної частини  $\Delta S_{c2}$ . Конфігураційна частина зміни ентропії:

$$\Delta S_{c1} = k \ln(n_{cn} / \theta), \quad (5.7.6)$$

де  $n_{cn}$  – число способів, якими може утворитися комплекс;  $\theta$  – фактор симетрії. Для комплексу (AB)  $n_{cn}$  рівне числу еквівалентних місць на найкоротшій відстані від А, причому  $\theta = 1$ .

Колівна частина зміни ентропії:

$$\Delta S_{c2} = k \ln f^*, \quad (5.7.7)$$

де  $f^* = \prod_k \partial n_k / \partial n_k^*$ ;  $\nu_k, \nu_k^*$  – частоти коливань вільних і асоційованих дефектів.

Розрахунки показують, що при визначенні ентальпії утворення пари вакансій в найближчих вузлах слід враховувати як ентальпію утворення нейтральної пари, так і кулонівську взаємодію. Для дальших пар основний внесок має кулонівська взаємодія. У випадку комплексів, що складаються з власного дефекта і домішки, до ентальпії утворення дефекта за рахунок кулонівських сил слід додати зміну ентальпії при деформації ґратки, визначену за (5.6.3).

### 5.8. Домішкові дефекти

Згідно загальноприйнятим уявленням, домішки можуть займати вузлові місця в кристалічних ґратках, стаючи домішками заміщення, або ж розташовуватися в міжвузловій положенні, утворюючи домішки впровадження. Валентність домішок може співпадати або не співпадати з валентністю атома початкової речовини, що заміщується. Особливий клас домішок складають перехідні метали.

Потенціал впровадженої домішки  $U_{\text{дом}}$  можна представити як суму окремих потенціалів:

$$U_{\text{дом}} = U_o + U_e + U_n + U_K, \quad (5.8.1)$$

де  $U_o$  – різниця потенціалів остовів домішкового і основного атомів (цей потенціал діє в межах атомного радіуса;  $U_e$  – зміна потенціалу, пов'язана з перебудовою валентної електронної оболонки (радіус порядку параметра ґратки);  $U_n$  – потенціал, пов'язаний з геометричною перебудовою навколишніх атомів;  $U_K$  – кулонівський потенціал у випадку впровадження атома в йонізованому стані.

Максимальна концентрація впроваджених домішок залежить від величини потенціалу  $U_{\text{дом}}$ . Можна вважати, що потенціал (5.8.1) збільшуватиметься із збільшенням валентності домішки, а отже, коефіцієнт розчинності домішки зменшуватиметься. Якщо основну роль виконує потенціал  $U_n$ , то можна чекати залежності коефіцієнта розчинності від співвідношення ковалентних радіусів домішки і атома, що заміщується. Наприклад, передбачається велика вірогідність впровадження атомів літію, що заміщують кадмій в його халькогенідах, і мала вірогідність аналогічного розміщення калію або рубідію, оскільки відношення відповідних ковалентних радіусів 0,9; 1,3; 1,44. Експериментально така закономірність спостерігалася при легуванні сульфідів кадмію різними домішками. Проте інші доданки (5.8.1) можуть мати важливе значення у випадку приблизної рівності ковалентних радіусів домішки і атома, що заміщується. Прикладом може бути поведінка кремнію і германію в арсеніді галію, ковалентні радіуси яких по Полінгу наступні: Si – 0,111 нм; Ge – 0,127 нм; Ga – 0,126 нм; As – 0,119 нм. Здавалося б, кремній і германій можуть розміщуватися як в катіонних, так і в аніонних вузлах, тобто проявляти амфотерні властивості. А експеримент показує, що кремній, в основному, розміщується в катіонних вузлах, а германій поводить себе амфотерно. Пояснення слід шукати у величинах перших двох членів рівняння (5.8.1), пов'язаних з відсутністю або наявністю заповненої  $d$ -оболонки в компонентах сполук. Заміщення атома із заповненою  $d$ -оболонкою іншим, що не має

такої заповненої оболонки, енергетично вигідніше, якщо заміщується катіонний вузол.

Енергії йонізації мілких домішок розраховані по узагальненій теорії в наближенні ефективної маси. Ця теорія застосовувалася і в тому випадку, якщо до чисто кулонівського додався і короткодіючий потенціал. Однак такий підхід некоректний, оскільки, по-перше, енергетичне положення домішки не пов'язане з передумовами, що базуються на спрощених схемах; по-друге, електрон-граткова взаємодія має сильний вплив на спектральні властивості і не може бути врахована в наближенні теорії збурень і, по-третє, домішки можуть мати декілька зарядових станів в забороненій зоні.

Хоча в розрахунках глибоких домішок враховуються короткодіючі потенціали  $U_0$  і  $U_e$ , проте незнання потенціалу  $U_n$ , зв'язаного з реконструкцією навколишніх атомів, не дозволяє провести кількісне порівняння з експериментом. Посилаючись на експеримент і на загальні міркування, можна вважати, що домішка заміщення буде донором, якщо її валентність вища валентності атома, що заміщується, і акцептором – якщо валентність нижча. Експеримент показує, що домішки заміщення III і VII груп в сполуках  $A^2B^6$  є мілкими донорами, а домішки VI групи – в сполуках  $A^3B^5$ . Домішки ж IV групи можуть бути амфотерними. Що стосується акцепторних домішок I групи для сполук  $A^2B^6$  і I і II груп для сполук  $A^3B^5$ , то більшість експериментів показують, що вони утворюють глибокі центри.

**Ізоелектронні домішки.** В цьому випадку потенціал домішки складається з короткодіючого потенціалу і потенціалу, зв'язаного з реконструкцією ґратки. Величина короткодіючого потенціалу повинна залежати від різниці електронегативностей домішкових і заміщених атомів. Розрахунки порівнювалися з надійним експериментом в випадку системи GaP:N. Величини енергій зв'язку електрона одержані при цьому від 1 еВ до декількох десятків міліелектронвольт при врахуванні реконструкції ґратки. Експериментально встановлена енергія зв'язку електрона 50 меВ. Загальне правило поведінки ізоелектронних домішок наступне: легкі заміщаючі атоми з верхньої частини періодичної системи завдяки меншому атомному числу мають більшу спорідненість до електрона, ніж атоми, що заміщуються, тому вони можуть зв'язувати електрон, утворюючи ізовалентний акцептор. Важчі атоми відповідно будуть донорами. Проте слід ще врахувати і напрям реконструкції ґратки: для домішок з меншим ковалентним радіусом енергія зв'язку електрона з домішкою повинна збільшуватися, внаслідок чого енергетичний рівень домішки повинен наблизитися до валентної зони. Отже, з врахуванням реконструкції азот у фосфіді галію буде мілкі-

шим акцептором, ніж в випадку врахування тільки короткодіючого потенціалу. Якщо ж ковалентний радіус ізовалентної домішки буде більшим, ніж радіус атома, що заміщується, то така домішка повинна проявляти донорні властивості.

**Перехідні метали.** Їх електронні властивості обумовлені багатоелектронною *d*-оболонкою. Теоретичні розрахунки електронної структури атомів перехідних металів в кристалічних ґратках виконані в наближенні кристалічного поля, розвиненого для йонних систем за наявності майже вільних йонів. В цьому випадку внутрішні заповнені оболонки не перебудовуються під дією кристалічного поля, і одноелектронні хвильові функції магнітних електронів мають ту ж симетрію, що і хвильові функції йонів. Ця проста модель виправдана і експериментально для сполук з високою йонністю. Якщо розглянути *3d*-стани, то *3d*-хвильові функції домішки в діелектричному середовищі модифікуються кристалічним полем, тому має місце частковий перерозподіл заряду між магнітним йоном і лігандами. Хвильові функції магнітних електронів формують змішані орбіталі, включаючи збуджені *4s*-, *4p*-стани металу, а також стани лігандів. Якщо ці орбіталі є *d*-орбіталами з ідентичними радіальними частинами, то електрон-електронна взаємодія, що включає локалізовані електрони, описується тільки трьома параметрами, один з яких є мірою енергії йонізації дефекта. Експериментально встановлені енергії йонізації перехідних металів в сполуках  $A^3B^5$  і  $A^2B^6$  хоча і розходяться по величинах енергій, проте співпадають в одному – всі перехідні метали заміщення є глибокими домішками, в основному акцепторами.

**Міжвузлові атоми.** Зарядовий стан міжвузлових атомів є предметом дискусій в багатьох публікаціях. Експериментальні дослідження міжвузлових атомів не дозволяють чітко ідентифікувати їх зарядовий стан і енергію йонізації.

**Комплекси домішок з дефектами.** Домішки, згідно різним дослідженням, охоче утворюють комплекси з дефектами. На відміну від комплексів дефектів, описаних вище, енергія утворення комплексу домішки з дефектом складається, в основному, з кулонівської взаємодії, дещо ослабленої поляризацією атомів. Енергії утворення таких комплексів можна знайти за зарядністю атомів, що входять в комплекси, і взаємним їх розташуванням в кристалічній ґратці. Розрахунки ймовірності утворення комплексів залежно від відстані між атомами, які створюють пари, показують, що із збільшенням цієї відстані ймовірності утворення комплексів зменшується, тому концентрація пар першої координаційної сфери повинна бути максимальною.

### Література

7. Сакалас А., Янюшкявичус З. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. Вильнюс: Мокслас, 1988. 155 с.
8. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ . – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 164 с.
9. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М: Мир, 1969. – 654 с.
10. Баранський П. І. та ін. Напівпровідникова електроніка. – Київ: Наукова думка, 1975. – 703 с.
11. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. – Л.: Наука, 1972. – 384 с.
12. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.

### Питання для самоперевірки

1. Що розуміють під терміном «структура дефектів»?
2. В чому суть закону діючих мас?
3. Що таке константа рівноваги квазіхімічної реакції?
4. Яка природа дефектоутворення за Шоттки, за Френкелем, антиструктурного розупорядкування?
5. Як залежить концентрація дефектів від температури?
6. Як впливає легування на концентрацію власних дефектів кристала?
7. При яких умовах утворюються комплекси дефектів? Які види комплексів ви знаєте?
8. Яке загальне правило поведінки ізоелектронних домішок у напівпровідникових кристалах?
9. Які особливості утворення комплексів домішок з дефектами?

### Тестові завдання до теми № 5

#### «Структура власних і домішкових дефектів у напівпровідниках»

- 5.1. До власних точкових дефектів відносять дефекти, які обумовлені:
- 1) невпорядкованістю атомів речовини, з якої складається сам кристал;
  - 2) тепловою генерацією;
  - 3) опромінюванням частинками високих енергій;
  - 4) наявністю в кристалі сторонніх домішок.



- 5.2.** Домішковими дефектами називають дефекти, які обумовлені:
- 1) неупорядкованістю атомів речовини, з якої складається сам кристал;
  - 2) тепловою генерацією;
  - 3) опромінюванням частинками високих енергій;
  - 4) наявністю в кристалі сторонніх домішок.
- 5.3.** Ефективний хімічний потенціал  $m_i^*$  знаходять за виразом:
- 1)  $m_i^* = \Delta U_i + PV - T\Delta S_i + b$  ;
  - 2)  $m_i^* = \Delta U_i + PV - T\Delta S_i$  ;
  - 3)  $m_i^* = m_0^* + kT \ln y_i$  ;
  - 4)  $m_i^* = m_0^* + kT \ln a_i$  .
- 5.4.** Яке рівняння є математичним виразом закону діючих мас?
- 1)  $n_1A + n_2B \leftrightarrow n_3C + n_4D$  ;
  - 2)  $m_i^* = \Delta U_i + PV - T\Delta S_i + b$  ;
  - 3)  $\prod_i y_i^{n_i} = \exp\left(-\sum_i n_i m_0^* / (kT)\right)$  ;
  - 4)  $\prod_i a_i^{n_i} = K \prod_i f^{-n_i}$  .
- 5.5.** За якою формулою можна знайти константу рівноваги квазіхімічної реакції?
- 1)  $K = \exp(\Delta S_0 / k) \exp(-\Delta H_0 / (kT))$  ;
  - 2)  $K = T^m \exp(\Delta S_0 / k) \exp(-\Delta H_0 / (kT))$  ;
  - 3)  $K = T^m \exp(\Delta S_0^* / k) \exp(-\Delta H_0^* / (kT))$  ;
  - 4)  $K = K_0 \exp(-\Delta H_0^* / (kT))$  .
- 5.6.** Які з цих формул описують розупорядкування за Шотткі?
- 1)  $"0" = V_A + V_B + \Delta H_S(AB)$  ;
  - 2)  $A_A + V_i = A_i + V_A + \Delta H_F(A)$  ;
  - 3)  $B_B + V_i = B_i + V_B + \Delta H_F(B)$  ;
  - 4)  $A_A + B_B = A_B + B_A + \Delta H_{AB}(AB)$  ;
- 5.7.** Які з цих формул описують розупорядкування за Френкелем?
- 1)  $"0" = V_A + V_B + \Delta H_S(AB)$  ;
  - 2)  $A_A + V_i = A_i + V_A + \Delta H_F(A)$  ;
  - 3)  $B_B + V_i = B_i + V_B + \Delta H_F(B)$  ;
  - 4)  $A_A + B_B = A_B + B_A + \Delta H_{AB}(AB)$  .

- 5.8.** Які з цих формул описують антиструктурне розупорядкування?
- 1)  $"0" = V_A + V_B + \Delta H_S(AB)$  ;
  - 2)  $A_A + V_i = A_i + V_A + \Delta H_F(A)$  ;
  - 3)  $B_B + V_i = B_i + V_B + \Delta H_F(B)$  ;
  - 4)  $A_A + B_B = A_B + B_A + \Delta H_{AB}(AB)$  .
- 5.9.** До симетричного типу дефектів відносяться:
- 1) дефекти за Шотткі;
  - 2) дефекти за Френкелем;
  - 3) міжвузлове розупорядкування;
  - 4) антиструктурне розупорядкування.
- 5.10.** До несиметричного типу дефектів відносяться:
- 1) дефекти за Шотткі;
  - 2) дефекти за Френкелем;
  - 3) міжвузлово-антиструктурне ( $i-A$ ) розупорядкування;
  - 4) симетрично-антиструктурне ( $S-A$ ) розупорядкування.
- 5.11.** Яка залежність концентрацій дефектів від температури?
- 1) лінійна;
  - 2) квадратична;
  - 3) показникова;
  - 4) експоненційна.
- 5.12.** Домішки, які займають вузли в кристалічній ґратці, називаються:
- 1) домішками впровадження;
  - 2) домішками заміщення;
  - 3) донорними домішками;
  - 4) акцепторними домішками.
- 5.13.** Домішки, які розташовуються в міжвузлових положеннях, називаються:
- 1) домішками впровадження;
  - 2) домішками заміщення;
  - 3) донорними домішками;
  - 4) акцепторними домішками.
- 5.14.** Кластером називають об'єднання в комплекс дефектів числом, більшим за:
- 1) три;
  - 2) чотири;
  - 3) п'ять;
  - 4) десять.
- 5.15.** Енергія утворення вакансій поблизу домішкового атома в ґратці змінюється на величину:

$$1) \quad \Delta H \approx \frac{6p(r_B - r_C)^2 r_C}{z(1-a)x_B};$$

$$2) \quad \Delta H \approx \frac{4p(r_B - r_A)^2 e^2}{zr_B};$$

$$3) \quad \Delta H = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi r_{A-B}};$$

$$4) \quad \Delta H = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r_{A-B}}.$$

**5.16.** Зміна ентальпії  $\Delta H$  за рахунок кулонівських сил при утворенні комплексу з двох протилежно заряджених дефектів може бути записана у вигляді:

$$1) \quad \Delta H \approx \frac{6p(r_B - r_C)^2 r_C}{z(1-a)x_B};$$

$$2) \quad \Delta H \approx \frac{4p(r_B - r_A)^2 e^2}{zr_B};$$

$$3) \quad \Delta H = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi r_{A-B}};$$

$$4) \quad \Delta H = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r_{A-B}}.$$

**5.17.** Згідно до загального правила поведінки ізоелектронних домішок, легкі заміщаючі атоми з верхньої частини періодичної системи є:

- 1) донорами;
- 2) акцепторами;
- 3) амфотерними домішками;
- 4) нейтральними атомами.

**5.18.** Якщо ковалентний радіус ізовалентної домішки більший, ніж радіус атома, що заміщується, то така домішка є:

- 1) донором;
- 2) акцептором;
- 3) нейтральним атомом;
- 4) амфотерною домішкою.

**5.19.** Електронні властивості перехідних металів обумовлені багатоелектронною:

- 1) *s*-оболонкою;
- 2) *p*-оболонкою;

- 3)  $d$ -оболонкою;
- 4)  $f$ -оболонкою.

**5.20.** Перехідні метали заміщення в сполуках  $A^3B^5$  і  $A^2B^6$  є:

- 1) мілкими домішками, в основному донорами;
- 2) мілкими домішками, в основному акцепторами;
- 3) глибокими домішками, в основному донорами;
- 4) глибокими домішками, в основному акцепторами.

### Відповіді на тестові завдання до теми № 5

#### «Структура власних і домішкових дефектів у напівпровідниках»

- 5.1.** неупорядкованістю атомів речовини, з якої складається сам кристал;  
тепловою генерацією;  
опромінюванням;
- 5.2.** наявністю в кристалі сторонніх домішок;
- 5.3.**  $m_l^* = \Delta U_l + PV - T\Delta S_l + b$  ;  
 $m_l^* = m_0^* + kT \ln y_l$  ;  
 $m_l^* = m_0^* + kT \ln a_l$  ;
- 5.4.**  $\prod_l y_l^{n_l} = \exp\left(-\sum_l n_l m_0^* / (kT)\right)$  ;  
 $\prod_l a_l^{n_l} = K \prod_l f^{-n_l}$  ;
- 5.5.**  $K = \exp(\Delta S_0 / k) \exp(-\Delta H_0 / (kT))$  ;  
 $K = T^m \exp(\Delta S_0^* / k) \exp(-\Delta H_0^* / (kT))$  ;  
 $K = K_0 \exp(\Delta H_0^* / (kT))$  ;
- 5.6.** "0" =  $V_A + V_B + \Delta H_S (AB)$  ;
- 5.7.**  $A_A + V_i = A_i + V_A + \Delta H_F (A)$  ;  
 $B_B + V_i = B_i + V_B + \Delta H_F (B)$  ;
- 5.8.**  $A_A + B_B = A_B + B_A + \Delta H_{AB} (AB)$  ;
- 5.9.** дефекти за Шотткі;  
міжвузлове розупорядкування;  
антиструктурне розупорядкування;
- 5.10.** дефекти за Френкелем;  
міжвузлово-антиструктурне ( $i$ - $A$ ) розупорядкування;  
симетрично-антиструктурне ( $S$ - $A$ ) розупорядкування;
- 5.11.** експоненційна;

5.12. домішками заміщення;

5.13. домішками впровадження;

5.14. чотири;

$$5.15. \Delta H \approx \frac{6p(r_B - r_C)^2 r_C}{z(1-a)x_B};$$

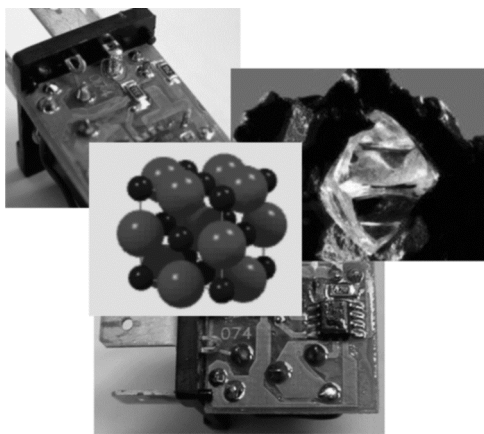
$$5.16. \Delta H = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A-B}};$$

5.17. акцепторами;

5.18. донором;

5.19. *d*-оболонкою;

5.20. глибокими домішками, в основному акцепторами.



## ТЕМА № 6

### **МОДЕЛЮВАННЯ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В НАПІВПРОВІДНИКАХ МЕТОДОМ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ**

- 6.1. Рівновага власних точкових дефектів у напівпровідникових сполуках
- 6.2. Квазіхімічне моделювання дефектоутворення у халькогенідах свинцю
- 6.3. Квазіхімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова
- 6.4. Квазіхімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду кадмію
- 6.5. Вплив області гомогенності на концентрацію точкових дефектів

### 6.1. Рівновага власних точкових дефектів у напівпровідникових сполуках

Для моделювання утворення власних точкових дефектів і розрахунку їх концентрацій застосовують закон діючих мас. В рівняннях цього закону враховують концентрації електронів і дірок, вакансій та інших дефектів. Вважаючи, що переважаючими атомними дефектами є однократно йонізовані дефекти, пов'язані з розупорядкуванням за механізмом Шоттки, високотемпературну обробку кристалів MN в парах металу M або неметалу N можна описати рядом нижче перерахованих квазіхімічних реакцій, компонентами яких є дефекти: вакансії металу  $V_M$ , вакансії неметалу  $V_N$ , електрони  $e^-$ , дірки  $h^+$  та ін.

Утворення нейонізованих дефектів за Шоттки проходить наступним чином:

$$"0" = V_N^0 + V_M^0; \quad K_S = [V_N^0][V_M^0]. \quad (6.1.1)$$

де  $K_S$  – константа рівноваги Шоттки; знак «0» вказує на те, що дефекти нейонізовані.

Дефекти, що утворилися, йонізуються:

$$V_M^0 = V_M^- + h^+ + E_a, \quad K_a = [V_M^-]p/[V_M^0]; \quad (6.1.2)$$

$$V_N^0 = V_N^+ + e^- + E_b, \quad K_b = [V_N^+]n/[V_N^0], \quad (6.1.3)$$

де  $K_a, K_b$  – константи рівноваги реакцій йонізації;  $[V_N^+]$  – концентрація позитивно заряджених вакансій металу,  $[V_M^-]$  – концентрація негативно заряджених вакансій металу;  $n, p$  – концентрація електронів і дірок відповідно.

Збудження власної провідності описується реакцією

$$"0" = e^- + h^+ + E_i, \quad K_i = np, \quad (6.1.4)$$

де  $K_i$  – константа рівноваги реакції збудження власної провідності, «0» – позначення незбудженого стану. Запишемо комбінацію реакцій (6.1.1)–(6.1.4):

$$"0" = V_N^+ + V_M^- + \Delta H'_S, \quad K'_S = [V_N^-] \cdot [V_N^+] = K_S K_a K_b / K_i, \quad (6.1.5)$$

$$\Delta H'_S = \Delta H_S - E_i + E_a + E_b,$$

де  $K'_S$  – константа утворення йонізованих дефектів за Шоттки.

Оскільки кристал електрично нейтральний, то сума позитивних зарядів дорівнює сумі негативних:

$$[V_M^-] + n = [V_N^+] + p, \quad (6.1.6)$$

а число вузлів  $M$  дорівнює числу вузлів  $N$ :

$$[M_M^0] + [V_M^0] + [V_M^-] = [X_N^0] + [V_N^0] + [V_N^+].$$

Умову рівності вузлів  $M$  і  $N$  можна записати у вигляді:

$$\delta = [M_M^0] - [N_N^0] = [V_N^0] + [V_N^+] - [V_M^0] - [V_M^-].$$

Рівноважна концентрація дефектів, а відповідно і стехіометрія матеріалу, визначається не тільки гомогенними квазіхімічними реакціями (6.1.4)–(6.1.6), але і реакціями, що описують взаємодію між парою і дефектами:

$$M^V = M_M^0 + V_N^0 + \Delta H_1; \quad K_1 = [V_N^0] / P_M, \quad (6.1.7)$$

$$\frac{1}{2} N_2^V = N_N^0 + V_M^0 + \Delta H_2; \quad K_2 = [V_M^0] \cdot P_{N_2}^{-1/2}. \quad (6.1.8)$$

З (6.1.7) і (6.1.8) випливає, що в області гомогенності сполуки добуток  $P_M P_{N_2}^{1/2}$  при  $T = \text{const}$  є додатнім:

$$P_M P_{N_2}^{1/2} = [V_N^0][V_M^0] / (K_1 K_2) = K_S / (K_1 K_2) = K_{MN}. \quad (6.1.9)$$

Із нестехіометричного кристалічного матеріалу атоми металу і неметалу переходять в пару у вигляді молекул  $MN$ , атомів  $M$  і молекул  $N_2$ :

$$MN^S = MN^V, \quad K = P_{MN}, \quad (6.1.10)$$

$$MN^S = M^V + \frac{1}{2} N_2^V, \quad K_{MN} = P_M P_{N_2}^{1/2}. \quad (6.1.11)$$

В парі молекули  $MN$  дисоціюють:

$$MN^S = M^V + \frac{1}{2} N_2^V, \quad K_{\text{дис}} = P_M P_{N_2}^{1/2} / P_{MN}. \quad (6.1.12)$$

З рівнянь (6.10) – (6.12) отримуємо вираз для  $K_{MN}$ :

$$P_M P_{N_2}^{1/2} = K_{MN} = K_{\text{дис}} P_{MN}. \quad (6.1.13)$$

Розглянемо залежність кількості дефектів в кристалі від парціального тиску халькогену  $P_{N_2}$ . Концентрації дефектів  $n$ ,  $p$ ,  $[V_M^0]$ ,  $[V_M^-]$ ,  $[V_N^0]$ ,  $[V_N^+]$  з рівнянь (6.1.6)–(6.1.13) виразимо через  $P_{N_2}$  і константи рівноваг.

Для розв'язання використовують наближений метод, розроблений Броуером. Суть методу полягає в наступному. В напівпровідниковій сполуці, що знаходиться при певній температурі і тиску пари компонент, в основному, переважають два типи дефектів різнойменного знаку, тобто один тип донорного і один тип акцепторного дефектів. Тоді в повному рівнянні електронейтральності, що містить всі можливі



типи дефектів, можна з великою точністю залишити лише два члени, одержавши тим самим наближене рівняння електронейтральності (НРЕ). Очевидно, при різних температурах або тиску пари компонент НРЕ можуть бути різними.

Використання НРЕ зменшує до мінімуму кількість необхідних параметрів і робить систему рівнянь, що описує дефектну структуру, легко вирішуваною.

В табл. 2.1 наведені відповідні аналітичні залежності для трьох випадків наближення умов нейтральності. При цьому в області низьких тисків  $P_{N_2}$  (область I) в надлишку є атоми металу, які практично і визначають концентрацію електронів, тобто рівняння (6.1.6) спрощується:

$$n = [V_N^+]. \quad (6.1.6,а)$$

Таблиця 2.1

Концентрація дефектів при трьох умовах нейтральності

Дефект	Область I $n = [V_N^+]$	Область II $n = p$	Область III $p = [V_M^-]$
$n$	$(K_i K'_S / K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$(K_i / K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$
$p$	$(K_i K_a K_2 P_{N_2}^{1/2} K'_S)^{1/2}$	$K_i^{1/2}$	$(K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_X^+]$	$K'_S K_i / (K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$	$K_i^{1/2} K'_S / K_a K_2 P_{N_2}^{1/2}$	$K'_S / (K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_M^-]$	$(K_a K'_S K_2 P_{N_2}^{1/2} / K_i)^{1/2}$	$K_a K_2 P_{N_2}^{1/2} / K_i^{1/2}$	$(K_a K_2 P_{N_2}^{1/2})^{1/2}$
$[V_M^0]$	$K_2 P_{N_2}^{1/2}$	$K_2 P_{N_2}^{1/2}$	$K_2 P_{N_2}^{1/2}$
$[V_X^0]$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{N_2}^{1/2}$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{N_2}^{1/2}$	$K_i K'_S / K_a K_b K_2 P_{N_2}^{1/2}$

В області високих значень  $P_{N_2}$  (область III), навпаки, діркова провідність визначається йонізацією вакансій  $[V_M^0]$ , тому рівняння (6.1.6) має вигляд:

$$p = [V_M^-]. \quad (6.1.6,б)$$

В області I концентрація електронів зменшується, а концентрація дірок збільшується прямо пропорційно  $P_{N_2}^{-1/4}$ . З ростом  $P_{N_2}$  при

умові  $K_i > K_S$  концентрації дірок і електронів вирівнюються (область II), причому  $n = p = K_i^{1/2}$ . Із даних таблиці 2.1 випливає, що  $p$ - $n$ -переходу відповідає парціальний тиск неметалу:

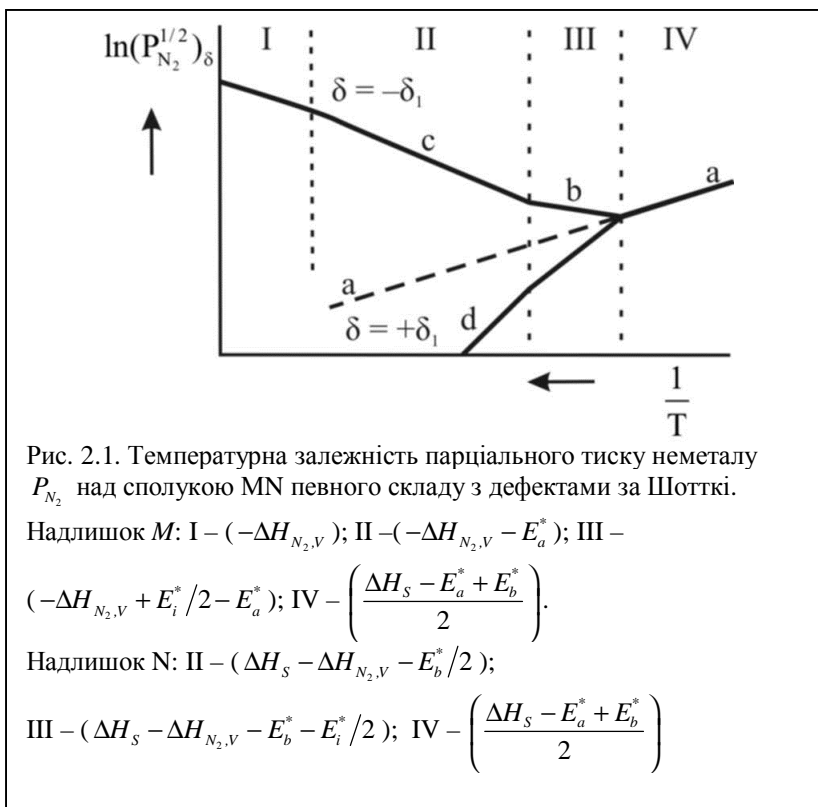
$$P_{N_2} = K_i K'_F / K_b^2 K_2^2. \quad (6.1.14)$$

З умови  $[V_N^+] = [V_M^-]$ , в області II знаходять і константу Шоттки  $K'_S$ , яка характеризує утворення йонізованих дефектів:

$$(K'_S)^{1/2} = [V_N^+] = [V_M^-], \quad (6.1.15)$$

де  $K'_S$  – величина, потрібна для практичних цілей, оскільки  $(K'_S)^{1/2}$  характеризує найменше регульоване відхилення від стехіометрії. Фактично не можна приготувати кристали із відтворюваним відхиленням від стехіометрії, меншим, ніж  $(K'_S)^{1/2}$ .

Використовуючи метод, описаний вище, можна побудувати



ізотерми концентрацій дефектів для різних температур і скласти просторову діаграму, в якій концентрації дефектів будуть представлені у вигляді функції  $f(P_{N_2}, T)$ . Такі діаграми наглядно показують зміну з ростом температури не тільки концентрацій, але й координат характерних точок, наприклад, стехіометричної точки або точок, що відповідають границям областей, де переважають ті чи інші дефекти. Оскільки концентрації дефектів визначаються або окремими константами, або їх простими комбінаціями, а константи можна записати як  $K = K^0 \exp(-DH/kT)$ , то графіки залежності логарифмів концентрацій від  $1/T$  будуть прямими лініями. На рис. 6.1 представлена температурна залежність парціального тиску неметалу  $P_{N_2}$  над сполукою MN певного складу з дефектами за Шотткі. Зміни в нахилах відбуваються в точках переходу із однієї області в іншу. При високих температурах всі криві наближаються до лінії, що відповідає  $\delta = 0$ . Причина полягає в тому, що, як зауважувалось вище, не можна приготувати кристали із відтвореним відхиленням від стехіометрії, меншим, ніж  $(K'_S)^{1/2}$ .

## 6.2. Квазіхімічне моделювання дефектоутворення у халькогенідах свинцю

Проведемо квазіхімічний аналіз дефектоутворення в сульфіді, селеніді і телуридів свинцю в припущенні дефектоутворення за Френкелем. Розглянемо модель дефектної підсистеми кристала із одночасним існуванням одно- і двозарядних міжвузлових атомів ( $Pb_i^+$ ,  $Pb_i^{2+}$ ) і вакансій ( $V_{Pb}^-$ ,  $V_{Pb}^{2-}$ ) у металевій підгратці халькогенідів свинцю.

Встановлено, що для халькогенідів свинцю стехіометричний склад можна змінювати, задавши парціальний тиск складових компонент (свинець, халькоген) над твердою фазою чи температуру. Рівновагу «кристал – пара» у методі двотемпературного відпалу можна описати за допомогою такої системи рівнянь квазіхімічних реакцій:

$$PbX^S = Pb^V + \frac{1}{2} X_2^V, \quad K_{PbX} = P_{Pb} P_{X_2}^{1/2}; \quad (6.2.1)$$

$$Pb^V = Pb_i^+ + e^-, \quad K'_{Pb,V} = [Pb_i^+] n P_{Pb}^{-1}; \quad (6.2.2)$$

$$\frac{1}{2} X_2^V = V_{Pb}^- + X_X^0 + h^+, \quad K'_{X_2,V} = [V_{Pb}^-] p P_{X_2}^{-1/2}; \quad (6.2.3)$$

$$Pb^V = Pb_i^{2+} + 2e^-, \quad K''_{Pb,V} = [Pb_i^{2+}] n^2 P_{Pb}^{-1}; \quad (6.2.4)$$

$$\frac{1}{2} X_2^V = V_{Pb}^{2-} + X_X^0 + 2h^+, \quad K''_{X_2, V} = [V_{Pb}^{2-}] P^2 P_{X_2}^{-1/2}. \quad (6.2.5)$$

Тут «S» – тверда фаза, «V» – пара;  $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$  – константи рівноваги, де  $K_0$  і  $\Delta H$  – величини, які мало залежать від температури;  $P_{Pb}$  і  $P_{X_2}$  – парціальні тиски пари свинцю і халькогену відповідно;  $e^-$  – електрони;  $h^+$  – дірки;  $n$  і  $p$  – концентрації електронів і дірок. Реакція (6.2.1) визначає перехід молекул  $PbX$  із кристала (S) в пару (V) та їх наступну дисоціацію при температурі  $T$  відпалу. Рівняння (6.2.2)–(6.2.5) описують рівноважну концентрацію власних атомних дефектів у кристалі  $PbX$  при взаємодії із парою металу чи халькогену відповідно. Необхідно зауважити, що в умовах термодинамічної рівноваги для області гомогенності сполук  $PbX$  добуток  $P_{Pb} P_{X_2}^{1/2}$  при  $T = const$  є сталою величиною.

Прояв власної провідності та йонізація дефектів Френкеля у металевій підґратці  $Pb_{Pb}$  кристала відбуваються згідно таких рівнянь:

$${}''0 = e^- + h^+, \quad K_i = n \cdot p; \quad (6.2.6)$$

$$Pb_{Pb} = V_{Pb}^- + Pb_i^{2+}, \quad K'_F = [V_{Pb}^-][Pb_i^{2+}]; \quad (6.2.7)$$

$$Pb_{Pb} = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^{2+}, \quad K''_F = [V_{Pb}^{2-}][Pb_i^{2+}]; \quad (6.2.8)$$

$$Pb_{Pb} = V_{Pb}^- + Pb_i^{2+} + e^-, \quad K_F^{(e)} = [V_{Pb}^-][Pb_i^{2+}]n; \quad (6.2.9)$$

$$Pb_{Pb} = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^{2+} + h^+, \quad K_F^{(h)} = [V_{Pb}^{2-}][Pb_i^{2+}]p. \quad (6.2.10)$$

Загальна умова електронейтральності має вигляд:

$$p + [Pb_i^{2+}] + 2[Pb_i^{2+}] = n + [V_{Pb}^-] + 2[V_{Pb}^{2-}]. \quad (6.2.11)$$

Рівняння (6.2.1)–(6.2.11) дають можливість визначити концентрацію електронів  $n$  через константи квазіхімічних реакцій  $K$  і парціальні тиски пари халькогену  $P_{X_2}$ :

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0. \quad (6.2.12)$$

Тут

$$A = 2K''_{X_2, V} K'_F \cdot (K_{PbX} K'_{Pb, V} K'_{X_2, V} K_i)^{-1} P_{X_2}^{1/2};$$

$$B = 1 + K'_F \cdot (K_{PbX} K'_{Pb, V})^{-1} P_{X_2}^{1/2};$$

$$C = K_i + K_{PbX} K'_{Pb, V} \cdot P_{X_2}^{-1/2};$$

$$D = 2K_{PbX} K''_{Pb, V} \cdot P_{X_2}^{-1/2}.$$

На основі співвідношень (6.2.1)–(6.2.11) можна визначити також концентрації для всього спектра дефектної підсистеми кристала:

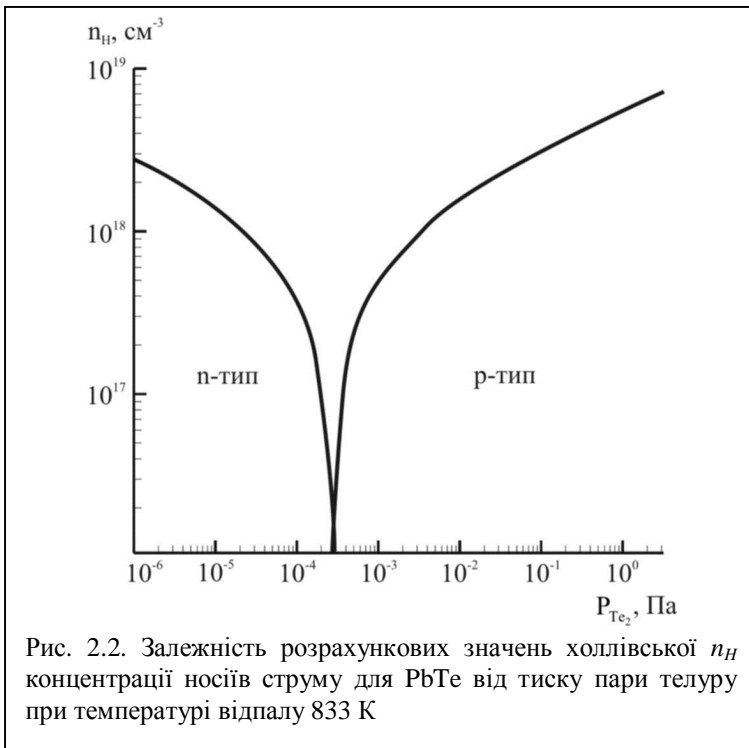
$$[Pb_i^+] = K_{PbX} K'_{Pb,V} n^{-1} P_{X_2}^{-1/2}; \quad (6.2.13)$$

$$[Pb_i^{2+}] = K_{PbX} K''_{Pb,V} n^{-2} P_{X_2}^{-1/2}; \quad (6.2.14)$$

$$[V_{Pb}^-] = K'_F n (K_{PbX} K'_{Pb,V})^{-1} P_{X_2}^{1/2}; \quad (6.2.15)$$

$$[V_{Pb}^{2-}] = K''_{X_2,V} K'_F n^2 (K_{PbX} K'_{Pb,V} K'_{X_2,V} K_i)^{-1} P_{Te_2}^{1/2}. \quad (6.2.16)$$

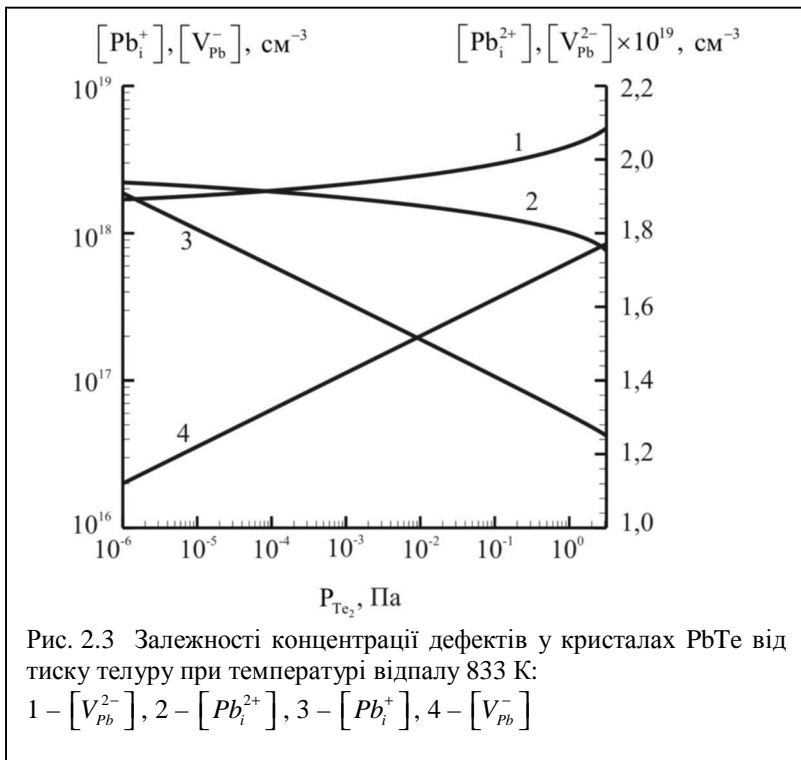
Запропонована кристалохімічна модель може бути застосована для чисельних розрахунків рівноважних концентрацій носіїв струму та концентрацій атомних дефектів в усіх халькогенідах свинцю при врахуванні загальної умови електронейтральності, якщо відомі з достатньою точністю основні константи рівноваги квазіхімічних реакцій та їхні температурні залежності. Приклад результатів таких розрахунків для випадку PbTe наведено на рис. 6.2 і 6.3.



Як видно з рисунків, збільшення парціального тиску пари халькогену призводить до зменшення концентрації електронів, інверсії

типу провідності з  $n$ - на  $p$ -тип (термодинамічний  $n$ - $p$ -перехід) і подальшого зростання концентрації дірок. Враховуючи зарядовий стан власних точкових дефектів, можна стверджувати, що малі парціальні тиски халькогену сприяють утворенню (генеруванню) переважаючих дефектів, пов'язаних із міжвузловими атомами свинцю  $Pb_i$  і вільними електронами  $e^-$  (рис. 6.3). Це й зумовлює електронну провідність матеріалу (рис. 6.2). Значні парціальні тиски халькогену призводять до інтенсифікації процесів генерації вакансій у металевій підґратці  $V_{Pb}^-$  і дірок  $h^+$ . Останнє й визначає  $p$ -тип провідності кристалів (рис. 6.2).

При відсутності надійних даних про температурні залежності параметрів  $K_0$  і  $\Delta H$  для квазіхімічних констант особливий інтерес має виявлення всіх можливих типів залежностей рівноважних концентрацій носіїв струму і дефектів від величини парціального тиску пари халькогену  $P_{X_2}$  при сталій температурі і різних "парціальних" умовах нейтральності, які є частинними випадками загальної умови (6.2.11)



електронейтральності. Лише порівняння з експериментом дає можливість виявити, яка з цих “парціальних” умов електронейтральності є переважаючою в певному діапазоні зміни тиску халькогену  $P_{X_2}$ .

Таким чином, зазначена кристалохімічна модель дає можливість з успіхом аналізувати складний спектр дефектної підсистеми халькогенідів свинцю в залежності від технологічних факторів вирощування кристалів і тонких плівок.

### 6.3. Квазіхімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова

Рівновагу „кристал – пара” для телуриду олова у методі двотемпературного відпалу можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у табл. 2.2. Тут  $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$  – константи рівноваги, де  $K_0$  і  $\Delta H$  – величини, які не залежать від температури;  $P_{Te_2}$  – парціальний тиск пари телуру;  $e^-$  – електрони;  $h^+$  – дірки;  $n$  і  $p$  – концентрації електронів і дірок відповідно, « $V$ » – пара.

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за механізмом Шоттки, а (II) – нейтральних вакансій олова при взаємодії з парою халькогену; (III)-(IV) – реакції йонізації утворених вакансій; (V) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (VI) – загальна умова електронейтральності кристала.

За умови, що при відпалі кристалів телуриду олова утворюються однозарядні дефекти за Шоттки  $V_{Sn}^- - V_{Te}^+$ , концентрація дірок згідно рівнянь (I)-(VI) через константи рівноваги і парціальний тиск пари телуру буде рівна:

$$p + \frac{K_a K_S p}{K_i K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2}} = \frac{K_i}{p} + \frac{K_b K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2}}{p}. \quad (6.3.1)$$

Спростивши, остаточно будемо мати:

$$p^2 = \frac{K_b K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} + K_i}{K_a K_S (K_i K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2})^{-1} + 1}. \quad (6.3.2)$$

Рівняння (I)-(V) та (6.3.2) дають можливість також визначити холлівську концентрацію дірок  $p_X$ , електронів  $n$ , однократно йонізованих вакансій олова  $[V_{Sn}^-]$  і телуру  $[V_{Te}^+]$ :

$$p_X = p - Ki / p; \quad [V_{Sn}^-] = K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} K_b \cdot p^{-1}; \quad (6.3.3)$$

$$n = Ki / p; \quad [V_{Te}^+] = K_a K_S (K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} K_i)^{-1} \cdot p. \quad (6.3.4)$$

Таблиця 2.2

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	$K^0$ , (см <sup>-3</sup> , Па)	$DH$ , еВ
I	"0" = $V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_S = [V_{Sn}^0] \cdot [V_{Te}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48*}$	2,38*
II	$\frac{1}{2}Te_2^V = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2,V} = [V_{Sn}^0] \cdot P_{Te}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17*}$	-0,38*
III	$V_{Te}^0 = V_{Te}^+ + e^-$	$K_a = [V_{Te}^+] \cdot n / [V_{Te}^0]$	$1,21 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	0,01
IIIa	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02
IV	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^- + h^+$	$K_b = [V_{Sn}^-] \cdot p / [V_{Sn}^0]$	$1,21 \cdot 10^{16} \cdot T^{3/2}$	0,01
IVa	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Sn}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02
IVб	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{4-} + 4h^+$	$K''_b = [V_{Sn}^{4-}] \cdot p^4 / [V_{Sn}^0]$	$2,14 \cdot 10^{64} \cdot T^6$	0,04
V	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	0,18
VI	$[V_{Sn}^-] + n = [V_{Te}^+] + p$			
VIa	$2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$			
VIб	$[V_{Sn}^-] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = [V_{Te}^+] + 2[V_{Te}^{2+}] + p$			
VIв	$4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$			
VIг	$4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + [V_{Sn}^-] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + p$			

\*– ефективні значення.



У випадку переважання у кристалах SnTe двократно йонізованих дефектів за Шотткі (вакансій олова  $V_{Sn}^{2-}$  і телуру  $V_{Te}^{2+}$ ) концентрацію дірок знайдемо, розв'язуючи рівняння електронейтральності (VIa, табл. 2.2). При цьому одержимо рівняння четвертого степеня:

$$Ap^4 + Bp^3 - Cp - D = 0. \quad (6.3.5)$$

Тут

$$\begin{aligned} A &= 2K'_a K_S \left( K_{Te_2, V} K_i^2 P_{Te_2}^{1/2} \right)^{-1}; \\ B &= 1; \quad C = K_i; \\ D &= 2K'_b K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.3.6)$$

Вирази для концентрацій двократно йонізованих вакансій олова  $[V_{Sn}^{2-}]$  і телуру  $[V_{Te}^{2+}]$  будуть мати вигляд:

$$[V_{Sn}^{2-}] = K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe} \cdot p^{-2}; \quad (6.3.7)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a K_S \left( K_i^2 K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} \right)^{-1} \cdot p^2. \quad (6.3.8)$$

У випадку одночасного існування у кристалах SnTe одно- і двократно йонізованих вакансій олова  $V_{Sn}^-$ ,  $V_{Sn}^{2-}$  і телуру  $V_{Te}^+$ ,  $V_{Te}^{2+}$  концентрація дірок, згідно рівняння електронейтральності (VIб, табл. 2.2), також описується рівнянням четвертого степеня (6.3.5), коефіцієнти якого мають вигляд:

$$\begin{aligned} A &= 2K'_a K_S \left( K_i^2 K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} \right)^{-1}; \quad B = 2K_a K_S \left( K_i K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} \right)^{-1} + 1; \\ C &= K_b K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} + K_i; \quad D = 2K'_b K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.3.9)$$

Холлівська концентрація дірок  $p_X$ , концентрація електронів  $n$ , вакансій олова  $[V_{Sn}^-]$ ,  $[V_{Sn}^{2-}]$  і телуру  $[V_{Te}^+]$ ,  $[V_{Te}^{2+}]$  при цьому буде також визначатися рівняннями (6.3.3)–(6.3.4), (6.3.7)–(6.3.8).

Якщо припустити, що при відпалі кристалів телуриду олова утворюються двозарядні дефекти за Шотткі  $V_{Sn}^{2-} - V_{Te}^{2+}$  і чотиризарядні вакансії олова  $V_{Sn}^{4-}$ , то рівняння електронейтральності набере вигляду (VIв) (табл. 2.2). Його розв'язок дає рівняння шостого степеня:

$$Ap^6 + Bp^5 - Cp^3 - Dp^2 + Fp = 0. \quad (6.3.10)$$

Тут

$$\begin{aligned}
 A &= 2K'_a K_S \left( K_i^2 K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} \right)^{-1}; \\
 B &= 1; \quad C = Ki + K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} K_b; \\
 D &= 2K'_b K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2}; \\
 F &= 4K''_b K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2}.
 \end{aligned}
 \tag{6.3.11}$$

Вираз для концентрацій вакансій олова  $[V_{Sn}^{4-}]$  буде мати вигляд:

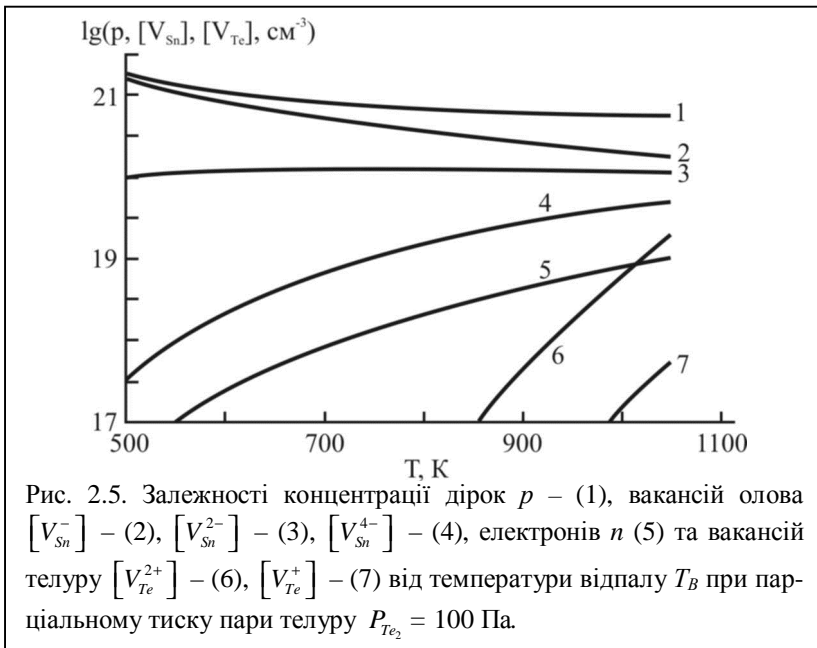
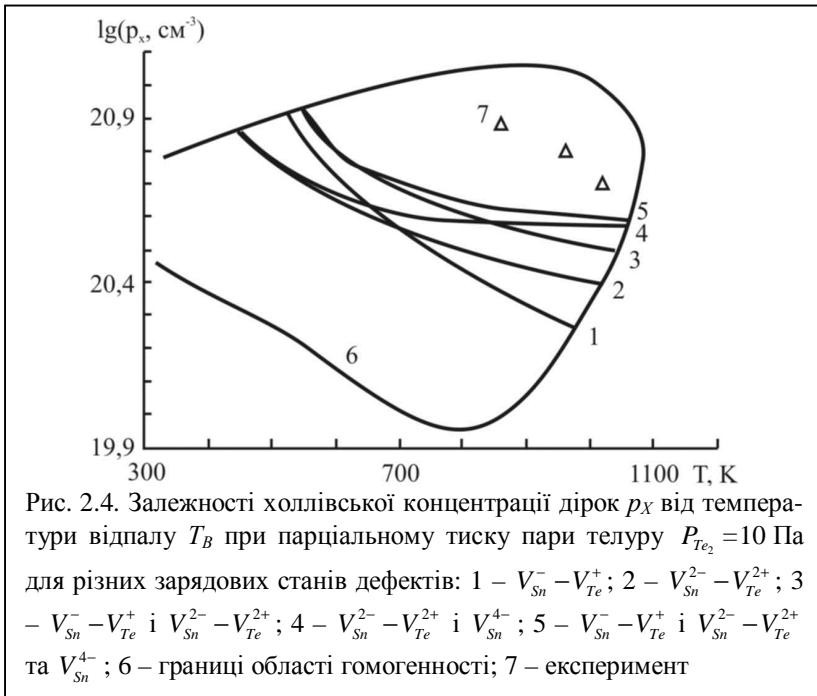
$$[V_{Sn}^{4-}] = 4K''_b K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} \cdot p^{-4}. \tag{6.3.12}$$

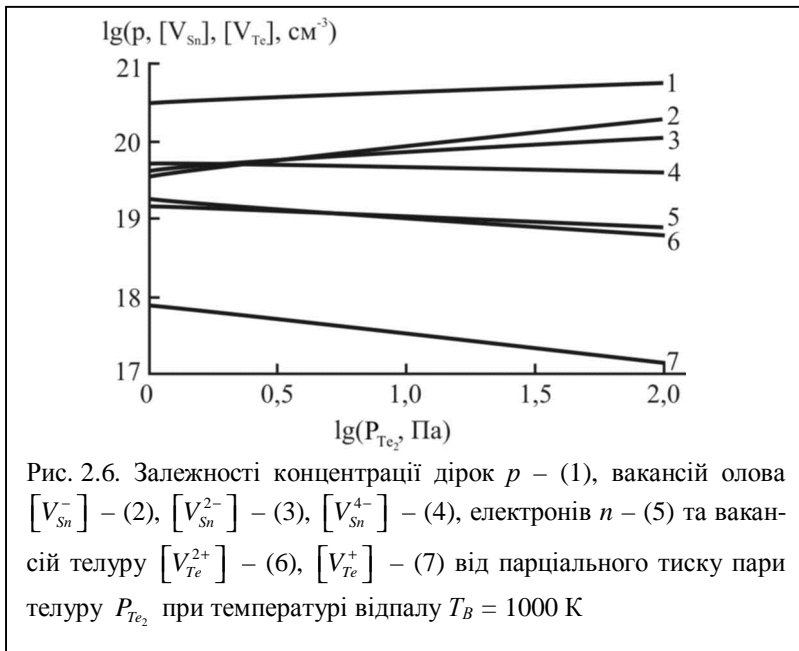
У випадку одночасного існування у кристалах SnTe одно- і двократно йонізованих вакансій олова  $V_{Sn}^-$ ,  $V_{Sn}^{2-}$  і телуру  $V_{Te}^+$ ,  $V_{Te}^{2+}$  та чотиризарядних вакансії олова  $V_{Sn}^{4-}$  концентрацію дірок знайдемо, розв'язуючи рівняння електронейтральності (VIг) (табл. 2.2). При цьому отримаємо рівняння шостого степеня (6.3.10), коефіцієнти якого будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned}
 A &= 2K'_a K_S \left( K_i^2 K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} \right)^{-1}; \\
 B &= 1 + K_a K_S \left( K_i K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} \right)^{-1}; \\
 C &= Ki + K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2} K_b; \\
 D &= 2K'_b K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2}; \\
 F &= 4K''_b K_{Te_2, V} P_{Te_2}^{1/2}.
 \end{aligned}
 \tag{6.3.13}$$

Результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури відпалу і парціального тиску пари телуру наведено на рис. 6.4–6.6. З рис. 6.4 видно, що в межах області гомогенності при сталому парціальному тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  з підвищенням температури відпалу холлівська концентрація дірок зменшується, що якісно узгоджується з експериментом. При цьому найближче до експериментальних точок проходить розрахункова крива для моделі одночасного існування одно-  $V_{Sn}^- - V_{Te}^+$  і двозарядних  $V_{Sn}^{2-} - V_{Te}^{2+}$  дефектів за Шоттки і чотиризарядних вакансій олова  $V_{Sn}^{4-}$ .

При відпалі телуриду олова в умовах, коли матеріал насичується металом чи халькогеном, концентрація дірок визначається границями області гомогенності (рис. 6.4 – крива б).





Розрахунок концентрації дефектів показав, що у кристалах SnTe вакансії телуру  $V_{Te}^+$ ,  $V_{Te}^{2+}$  утворюються у незначних кількостях (рис. 6.5 – криві 6, 7) і концентрація носіїв струму визначається, в основному, вакансіями олова. Причому, концентрація однократно заряджених вакансій олова  $[V_{Sn}^-]$  із збільшенням температури відпалу при сталому парціальному тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  спадає, а вакансій більшого ступеня йонізації  $[V_{Sn}^{2-}]$  і  $[V_{Sn}^{4-}]$  зростає, і при температурах близьких до температури плавлення значення концентрацій всіх типів дефектів вирівнюється. При низьких температурах відпалу переважають однократно заряджені вакансії олова  $V_{Sn}^-$  (рис. 6.5 – криві 2, 3, 4).

Підвищення парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  при незмінній температурі відпалу призводить до зростання концентрації дірок (рис. 6.6). При цьому зростає концентрація одно-  $[V_{Sn}^-]$  і двократно  $[V_{Sn}^{2-}]$  йонізованих вакансій олова, а концентрація чотирикратно йонізованих вакансій  $[V_{Sn}^{4-}]$  спадає.

#### 6.4. Квазіхімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду кадмію

В нелегованому телуриді кадмію тип і концентрація вільних носіїв заряду зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу і халькогену та міжвузловими атомами. Рівноважний стан власних атомних дефектів кристалів CdTe при їх термічному відпалі у парі кадмію можна описати системою квазіхімічних рівнянь, наведених у табл. 2.3. Тут: індекс «V» – пара;  $Cd_{Cd}$  – атоми у вузлі;  $Cd_i$ ,  $Te_i$  – міжвузлові атоми;  $V_{Cd}$ ,  $V_{Te}$  – вакансії кадмію і телуру відповідно;  $e^-$  – електрони;  $h^+$  – дірки; «-», «+» – знаки заряду.

Таблиця 2.3

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду кадмію та їх константи рівноваги  $K = K^o \exp(-\Delta H / kT)$

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	$K^o$ , (см <sup>-3</sup> , Па)	$\Delta H$ , eB
I	$0 \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = np$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50
II	$Cd^V \Leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [V_{Te}^{2+}] P_{Cd}^{-1} n^2$	$3 \cdot 10^{57}$	1,47
III	$Cd^V \Leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [Cd_i^{2+}] n^2 P_{Cd}^{-1}$	$8 \cdot 10^{60}$	2,09
IV	$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$	$K_{10} = [V_{Cd}^{2-}] P_{Cd} n^{-2}$	$1 \cdot 10^{-15}$	1,14
V	$Cd_{Cd}^0 + e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^V$	$K_{11} = [V_{Cd}^-] P_{Cd} n^{-1}$	$8 \cdot 10^6$	2,08
VI	$CdTe + e^- \Leftrightarrow Te_i^- + Cd^V$	$K_{12} = [Te_i^-] P_{Cd} n^{-1}$	395	1,19
VII	$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] = p + 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}]$			

У вибраній моделі реакція (I) описує збудження власної провідності, реакція (II) – рівновагу «пара кадмію – вакансії телуру»; реакції (III) і (VI) – рівновагу «пара кадмію – міжвузлові атоми кадмію і телуру» відповідно; реакція (IV)–(V) – рівновагу «пара кадмію – вакансії кадмію»; (VII) – повне рівняння електронейтральності.

Сумісний розв'язок системи рівнянь (I)–(VI) дає можливість визначити концентрації дефектів через константи рівноваги  $K$ , парціальний тиск пари кадмію  $P_{Cd}$  та концентрацію електронів  $n$ :

$$[V_{Cd}^-] = K_{11} \cdot n / P_{Cd}; \quad (6.4.1)$$

$$[V_{Cd}^{2-}] = K_{10} \cdot n^2 / P_{Cd}; \quad (6.4.2)$$

$$[Te_i^-] = K_{12} \cdot n / P_{Cd}; \quad (6.4.3)$$

$$[Cd_i^{2+}] = K_9 \cdot P_{Cd} / n^2; \quad (6.4.4)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K_8 \cdot P_{Cd} / n^2. \quad (6.4.5)$$

Маючи вирази для концентрації дефектів (6.4.1)–(6.4.5) і враховуючи умову повної електронейтральності (табл. 2.3, VII), можна записати рівняння для визначення концентрації електронів  $n$ :

$$2 \cdot K_{10} \cdot n^4 + (K_{11} + K_{12} + P_{Cd}) \cdot n^3 - K_1 \cdot P_{Cd} \cdot n - 2 \cdot P_{Cd}^2 \cdot (K_8 + K_9) = 0. \quad (6.4.6)$$

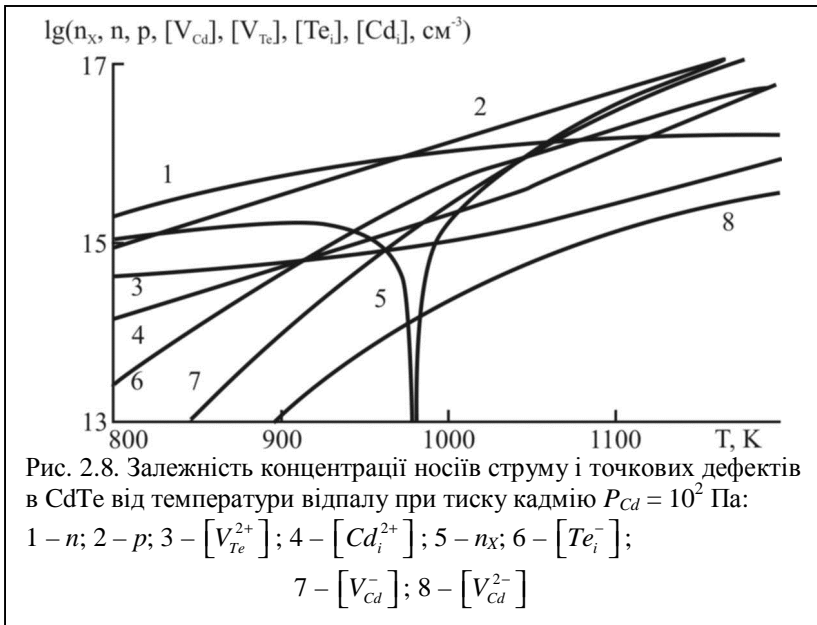
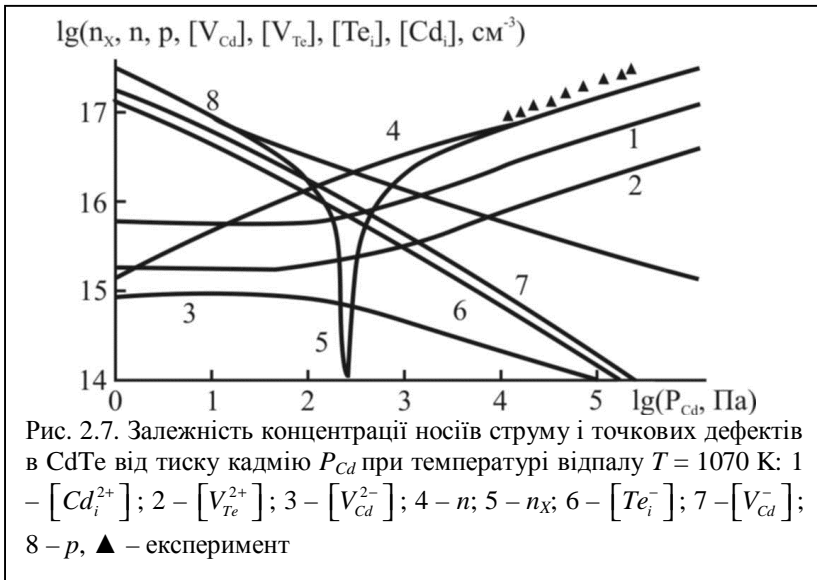
Холлівську концентрацію носіїв струму  $n_X$ , що визначають на експерименті, знаходять з умови, що  $n_X = n \cdot p$ . Оскільки  $p = K_i/n$  (табл. 2.3, I), тоді:

$$n_X = n \cdot K_i/n. \quad (6.4.7)$$

Маючи на увазі, що термодинамічний  $n$ - $p$ -перехід настає за умови  $n = p$ , з рівняння електронейтральності (табл. 2.3, VII) одержимо вираз для парціального тиску кадмію  $P_{Cd}^*$ , що відповідає термодинамічному  $p$ - $n$ -переходу:

$$P_{Cd}^* = \left( \frac{(K_1)^{3/2} \cdot (K_{11} + K_{12} + 2 \cdot K_{10} \cdot (K_1)^{3/2})}{2 \cdot (K_8 + K_9)} \right)^{1/2}. \quad (6.4.8)$$

Результати розрахунку, отримані на основі теоретичних моделей, і експериментальні дані наведені на рис. 6.7–6.9. Із графіків видно, що при відпалі кристалів CdTe змінюються не тільки концентрація холлівських носіїв струму, але і тип провідності. Результати теоретичного аналізу вказують на те, що збільшення парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}$  (рис. 6.7), як і зниження температури відпалу  $T$  (рис. 6.8), зумовлюють топологічно ідентичні зміни. При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}$  одержуємо матеріал  $p$ -типу провідності. Із збільшенням  $P_{Cd}$  спостерігається зменшення концентрації дірок  $p$ , інверсія провідності з  $p$ - на  $n$ -тип (термодинамічний  $p$ - $n$ -перехід) і подальше зростання концентрації електронів  $n$  (рис. 6.7). У випадку температурної залежності холлівської концентрації носіїв струму при низьких значеннях температури відпалу  $T$  одержуємо матеріал  $n$ -типу провідності; із підвищення  $T$  спочатку відбувається спадання концентрації електронів  $n$ , аж до моменту настання  $n$ - $p$ -



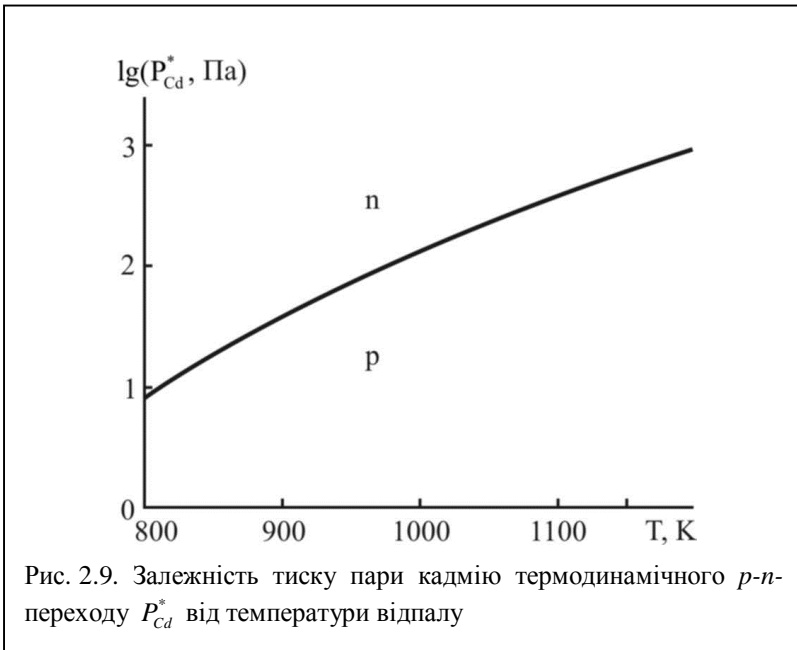


Рис. 2.9. Залежність тиску пари кадмію термодинамічного  $p$ - $n$ -переходу  $P_{Cd}^*$  від температури відпалу

переходу, а потім зростання концентрації дірок  $p$  (рис. 6.8). Зауважимо, що підвищення температури відпалу  $T$  зміщує значення парціального тиску кадмію, що відповідає термодинамічному  $p$ - $n$ -переходу, в сторону більш високих значень (рис. 6.9). При цьому змінити тип провідності матеріалу, змінюючи лише температуру відпалу  $T$ , можна для інтервалу тисків кадмію 10–1000 Па. При тисках  $P_{Cd} < 10$  Па одержуємо матеріал тільки  $p$ -типу, а при  $P_{Cd} > 1000$  Па – тільки  $n$ -типу провідності для всього інтервалу температур відпалу  $T$  (800–1200 К).

### 6.5. Вплив області гомогенності на концентрацію точкових дефектів

У сполуках, що складаються з двох і більше компонент, співвідношення між якими не завжди стехіометричне, існує деякий інтервал концентрації компонент, в якому можливе існування сполуки. Тим самим відхилення від стехіометрії зумовить і виникнення певної концентрації дефектів. На прикладі однієї з найбільш широко вивчених сполук – арсеніду галію – розглянемо вплив відхилення від стехіометрії в області гомогенності на концентрацію і тип точкових дефектів в кристалі.



Розрахунок концентрацій дефектів проведемо методом квазіхімічних реакцій. Система рівнянь, що містить такі точкові дефекти як нейтральні вакансії галію і миш'яку ( $V_{Ga}^0$ ,  $V_{As}^0$ ), дивакансії галію ( $(V_{Ga})_2^-$ ), міжвузлові атоми миш'яку  $As_i$ , однократно негативно йонізовані вакансії  $V_{Ga}^-$ , дивакансії галію ( $(V_{Ga})_2^-$ ) і позитивно йонізовані вакансії миш'яку  $V_{As}^+$ , має наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
 0 &\Leftrightarrow V_{As}^0 + V_{Ga}^0, & K_1 &= [V_{As}^0][V_{Ga}^0]; \\
 As_{As} &\Leftrightarrow V_{As}^0 + As_i^0, & K_2 &= [V_{As}^0][As_i^0]; \\
 2V_{Ga}^0 &\Leftrightarrow (V_{Ga})_2^-, & K_3 &= [(V_{Ga})_2^-]/[V_{Ga}^0]^2; \\
 V_{As}^0 &\Leftrightarrow V_{As}^+ + e^-, & K_4 &= n[V_{As}^+]/[V_{As}^0]; \\
 V_{Ga}^0 &\Leftrightarrow V_{Ga}^- + h^+, & K_5 &= p[V_{Ga}^-]/[V_{Ga}^0]; \\
 (V_{Ga})_2^0 &\Leftrightarrow (V_{Ga})_2^- + h^+, & K_6 &= [(V_{Ga})_2^-]p/[V_{Ga}^0]_2; \\
 0 &\Leftrightarrow e^- + h^+, & K_7 &= np; \\
 1/2 As_2^V &\Leftrightarrow As_{As}^0 + V_{Ga}^0, & K_8 &= [V_{Ga}^0]/P^{1/2},
 \end{aligned} \tag{6.5.1}$$

де  $e^-$  – електрон;  $h^+$  – дірка;  $n$ ,  $p$  – концентрації електронів і дірок відповідно; « $V$ » – газова фаза. Умова електронейтральності кристала має вигляд:

$$n + [V_{Ga}^-] + [(V_{Ga})_2^-] = p + [V_{As}^+]. \tag{6.5.2}$$

Для розрахунку відхилення складу від стехіометричного скористаємося методом Броуера і приймемо, що при температурі  $T = 870$  К і вище домінуючими дефектами є нейтральні вакансії і міжвузлові атоми. Чисельне відхилення складу кристала від стехіометричного дорівнює сумі концентрацій окремих видів точкових дефектів (в даному випадку нейтральних вакансій і міжвузлових атомів миш'яку).

Отримана область гомогенності арсеніду галію представлена на рис. 6.10, з якого видно, що максимальна температура плавлення сполуки зміщена на бік надлишку галію ( $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) і рівна 1511 К. З пониженням температури область гомогенності стає ширшою у бік надлишку миш'яку. Проте максимально можливі концентрації розчинності Ga і As в сполуці приблизно рівні і складають для галію  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 1440$  К і для миш'яку  $4,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 1400$  К, тобто можливе відхилення від стехіометрії до 0,1 ат. %.

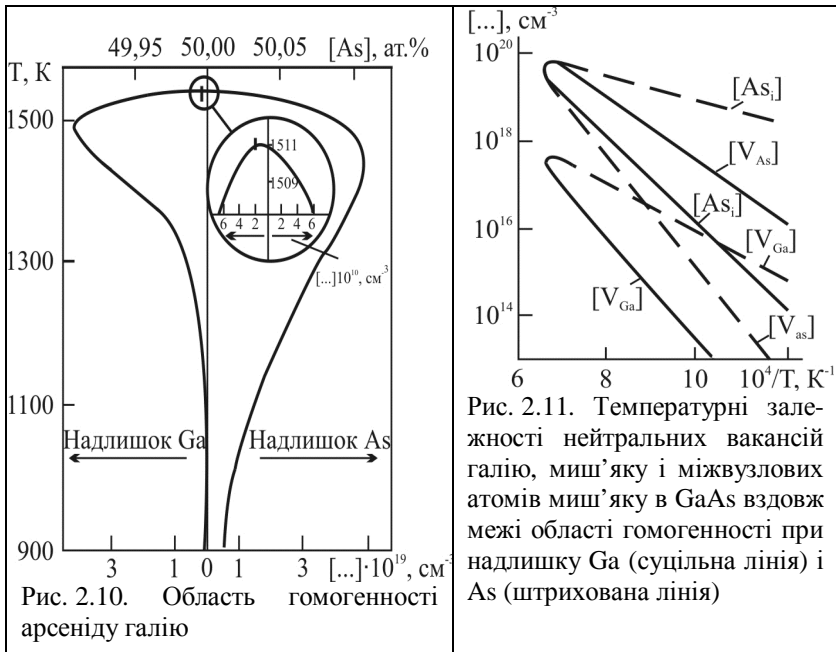


Рис. 2.10. Область гомогенності арсеніду галію

Рис. 2.11. Температурні залежності нейтральних вакансій галію, миш'яку і міжвузлових атомів миш'яку в GaAs вздовж межі області гомогенності при надлишку Ga (суцільна лінія) і As (штрихована лінія)

Зміна концентрації вакансій галію і миш'яку, а також міжвузлового миш'яку вздовж межі області гомогенності представлено на рис. 6.11. Видно, що домінуючими дефектами в дослідженому інтервалі температур є  $V_{As}$  при вирішуванні з надлишком галію і  $As_i$  в кристалах з надлишком миш'яку. Їх концентрація з пониженням температури зменшується і для міжвузлового миш'яку складає 1,5 порядку, а для його вакансій – майже 4 порядки при зменшенні температури від 1670 до 830 К.

Після заміни восьмого рівняння в системі рівнянь (6.5.1) іншим, відповідним постійному складу кристала і рівним:

$$[V_{Ga}^0] + [As_i^0] - [V_{As}^0] = \delta = const, \quad (6.5.3)$$

система зводиться до квадратного рівняння відносно  $[V_{As}^0]$ , розв'язок якого має вигляд:

$$[V_{As}^0] = \delta/2 + ((\delta/2)^2 + (K_1^* + K_2^*)^{1/2})^{1/2}, \quad (6.5.4)$$

де  $K_1^* = K_1 N_{As}^2$ ,  $K_2^* = K_2 N_{As}^2$ ,  $N_{As}$  – число атомів миш'яку в  $1 \text{ cm}^3 \text{ GaAs}$ .

Концентрації вакансій галію і міжвузлового миш'яку рівні:

$$[As_i^0] = K_2^* / [V_{As}^0]; \quad (6.5.5)$$

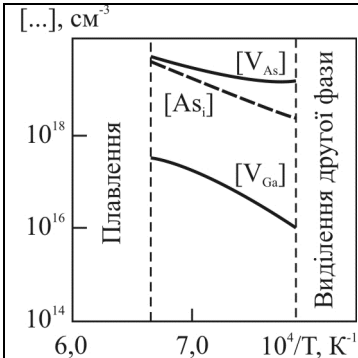


Рис. 2.12. Залежності концентрації нейтральних вакансій галію, миш'яку і міжвузлових атомів миш'яку від температури в арсеніді галію з надлишком галію ( $\delta = -7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ )

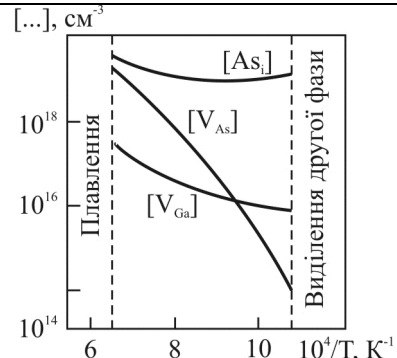


Рис. 2.13. Температурні залежності концентрації нейтральних вакансій галію, миш'яку і міжвузлових атомів миш'яку в GaAs з надлишком миш'яку ( $\delta = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ )

$$[V_{Ga}^0] = K_1^* / [V_{As}^0]. \quad (6.5.6)$$

Чисельні розрахунки температурних залежностей цих дефектів представлені на рис. 6.12 і 6.13 для кристалів з надлишком галію і миш'яку відповідно. З них виразно видно, що концентрації домінуючих дефектів залежать від температури у меншій мірі в порівнянні з концентраціями решти типів дефектів.

З наведеного прикладу на основі арсеніду галію впливає, що в кристалах, що складаються з більш ніж одного компонента, концентрація точкових дефектів, обумовлена відхиленням від стехіометрії складу, може значно перевищувати концентрації стехіометричних дефектів.

### Література

1. Крегер Ф. Химия несовершенных кристалов. – М.: Мир, 1969.
2. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матейк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ . – Івано-Франківськ: Плай, 2000.
3. Зломанов В.П. Р-Т-х – діаграми двохкомпонентних систем. – М.: МГУ, 1980.
4. Абрикосов Н.Д., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . – М.: Наука, 1975.

5. Бублик В.Т. и др. Расчет области гомогенности арсенида галлия // Кристаллография. – 1979. – Т. 24. – Вып. 6. – С. 1230-1236.

### Питання для самоперевірки

10. В чому полягає особливість квазіхімічних рівнянь?
11. В чому суть розв'язування рівняння електронейтральності наближеним методом Броуера?
12. Як змінюється концентрація вільних носіїв заряду в кристалах халькогенідів свинцю при двотемпературному відпалі з підвищенням парціального тиску халькогену?
13. Що таке термодинамічний *n-p*-перехід?
14. Як змінюється дефектний стан телуриду олова з підвищенням температури відпалу?
15. Як змінюється концентрація вільних носіїв заряду в кристалах телуриду кадмію при двотемпературному відпалі з підвищенням парціального тиску халькогену?
16. Як змінюється дефектний стан телуриду кадмію з підвищенням температури відпалу?
17. Що слід розуміти під областю гомогенності сполуки?

### Тестові завдання до теми № 6

#### «Моделювання дефектоутворення в напівпровідниках методом квазіхімічних реакцій»

- 6.1.** Збудження власної провідності в напівпровідниковому кристалі описується квазіхімічною реакцією:

$$\begin{aligned}
 1) \quad "0" &= V_N^0 + V_M^0, & K_S &= [V_N^0][V_M^0]; \\
 2) \quad V_M^0 &= V_M^- + h^+ + E_a, & K_a &= [V_M^-]p/[V_M^0]; \\
 3) \quad V_N^0 &= V_N^+ + e^- + E_b, & K_b &= [V_N^+]n/[V_N^0]; \\
 4) \quad "0" &= e^- + h^+ + E_i, & K_i &= np; \\
 5) \quad 0 &= V_N^+ + V_M^- + \Delta H'_S, & K'_S &= [V_N^-] \cdot [V_N^+].
 \end{aligned}$$

- 6.2.** Утворення нейонізованих дефектів за Шотткі проходить за реакцією:

$$\begin{aligned}
 1) \quad "0" &= V_N^0 + V_M^0, & K_S &= [V_N^0][V_M^0]; \\
 2) \quad V_M^0 &= V_M^- + h^+ + E_a, & K_a &= [V_M^-]p/[V_M^0]; \\
 3) \quad V_N^0 &= V_N^+ + e^- + E_b, & K_b &= [V_N^+]n/[V_N^0];
 \end{aligned}$$

$$4) \quad "0" = e^- + h^+ + E_i, \quad K_i = np;$$

$$5) \quad 0 = V_N^+ + V_M^- + \Delta H'_S, \quad K'_S = [V_N^-] \cdot [V_N^+].$$

**6.3.** Утворення йонізованих дефектів за Шотткі проходить за реакцією:

$$1) \quad "0" = V_N^0 + V_M^0, \quad K_S = [V_N^0][V_M^0];$$

$$2) \quad V_M^0 = V_M^- + h^+ + E_a, \quad K_a = [V_M^-] p / [V_M^0];$$

$$3) \quad V_N^0 = V_N^+ + e^- + E_b, \quad K_b = [V_N^+] n / [V_N^0];$$

$$4) \quad "0" = e^- + h^+ + E_i, \quad K_i = np;$$

$$5) \quad 0 = V_N^+ + V_M^- + \Delta H'_S, \quad K'_S = [V_N^-] \cdot [V_N^+].$$

**6.4.** Умову рівності вузлів М і N у кристалі MN можна записати у вигляді:

$$1) \quad \delta = [M_M^0] - [N_N^0] = [V_N^0] + [V_N^+] - [V_M^0] - [V_M^-];$$

$$2) \quad [M_M^0] + [V_M^0] + [V_M^-] = [N_N^0] + [V_N^0] + [V_N^+];$$

$$3) \quad [V_M^-] + [V_M^0] + [M_M^0] + n = [V_N^+] + [N_N^0] + [V_N^0] + p;$$

$$4) \quad [V_M^-] + n = [V_N^+] + p.$$

**6.5.** Не можна приготувати кристали із відтворюваним відхиленням від стехіометрії меншим, ніж:

$$1) \quad (K'_i)^{1/2};$$

$$2) \quad (K'_S)^{1/2};$$

$$3) \quad (K'_S)^{1/3};$$

$$4) \quad (K'_S)^2.$$

**6.6.** Рівноважну концентрацію власних атомних дефектів у кристалі PbX при взаємодії із парою компонент описують рівняннями:

$$1) \quad PbX^S = Pb^V + \frac{1}{2} X_2^V; \quad ;$$

$$2) \quad Pb^V = Pb_i^+ + e^-;$$

$$3) \quad \frac{1}{2} X_2^V = V_{Pb}^- + X_X^0 + h^+;$$

$$4) \quad Pb^V = Pb_i^{2+} + 2e^-;$$

$$5) \frac{1}{2} X_2^V = V_{Pb}^{2-} + X_X^0 + 2h^+ .$$

**6.7.** Утворення йонізованих дефектів Френкеля у металевій підґратці PbX проходить згідно таких рівнянь:

$$1) Pb_{Pb} = V_{Pb}^- + Pb_i^+ ;$$

$$2) Pb_{Pb} = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^{2+} ;$$

$$3) Pb^V = Pb_i^+ + e^- ;$$

$$4) Pb^V = Pb_i^{2+} + 2e^- .$$

**6.8.** При відпалі кристалів PbTe підвищення парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  при незмінній температурі відпалу  $T$  призводить до:

1) зменшення концентрації електронів, інверсії типу провідності з  $n$ - на  $p$ -тип і подальшого зростання концентрації дірок;

2) зменшення концентрації дірок, інверсії типу провідності з  $p$ - на  $n$ -тип і подальшого зростання концентрації електронів;

3) збільшення концентрації електронів, інверсії типу провідності з  $n$ - на  $p$ -тип і подальшого спадання концентрації дірок;

**6.9.** У випадку одночасного існування у кристалах SnTe одно- і двократно йонізованих вакансій олова  $V_{Sn}^-$ ,  $V_{Sn}^{2-}$  і телуру  $V_{Te}^+$ ,  $V_{Te}^{2+}$  рівняння електронейтральності має вигляд:

$$1) [V_{Sn}^-] + n = [V_{Te}^+] + p ;$$

$$2) 2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p ;$$

$$3) [V_{Sn}^-] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = [V_{Te}^+] + 2[V_{Te}^{2+}] + p ;$$

$$4) 4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p ;$$

$$5) 4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + [V_{Sn}^-] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + p .$$

**6.10.** Якщо припустити, що при відпалі кристалів телуриду олова утворюються двозарядні дефекти за Шотткі  $V_{Sn}^{2-} - V_{Te}^{2+}$  і чотиризарядні вакансії олова  $V_{Sn}^{4-}$ , то рівняння електронейтральності набере вигляду:

$$1) [V_{Sn}^-] + n = [V_{Te}^+] + p ;$$

- 2)  $2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$ ;
- 3)  $[V_{Sn}^{-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = [V_{Te}^{+}] + 2[V_{Te}^{2+}] + p$ ;
- 4)  $4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$ ;
- 5)  $4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + [V_{Sn}^{-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^{+}] + p$ .

**6.11.** При відпалі кристалів SnTe при сталому парціальному тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  з підвищенням температури відпалу  $T$ :

- 1) холлівська концентрація дірок зменшується;
- 2) холлівська концентрація дірок збільшується;
- 3) концентрація однократно заряджених вакансій олова  $[V_{Sn}^{-}]$  спадає;
- 4) концентрація вакансій більшого ступеня йонізації  $[V_{Sn}^{2-}]$  і  $[V_{Sn}^{4-}]$  зростає.

**6.12.** При низьких температурах відпалу кристалів SnTe переважаючими дефектами будуть:

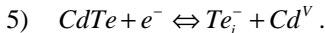
- 1) однократно заряджені вакансії олова  $V_{Sn}^{-}$ ;
- 2) двократно заряджені вакансії олова  $V_{Sn}^{2-}$ ;
- 3) однократно заряджені вакансії телуру  $V_{Te}^{+}$ ;
- 4) двократно заряджені вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$ .

**6.13.** При відпалі кристалів SnTe підвищення парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  при незмінній температурі відпалу  $T$  призводить до:

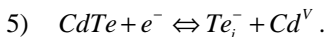
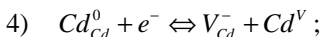
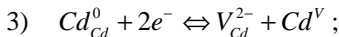
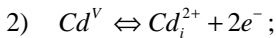
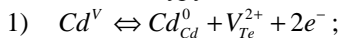
- 1) зростання концентрації дірок;
- 2) спадання концентрації дірок;
- 3) зростання концентрації однократно йонізованих вакансій олова  $[V_{Sn}^{-}]$ ;
- 4) зростання концентрації однократно заряджених вакансій телуру  $[V_{Te}^{+}]$ .

**6.14.** Яка реакція описує рівновагу «пара кадмію – вакансії телуру»?

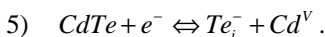
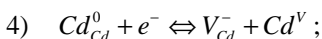
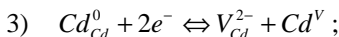
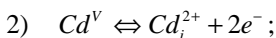
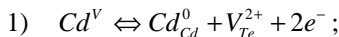
- 1)  $Cd^V \Leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^{-}$ ;
- 2)  $Cd^V \Leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^{-}$ ;
- 3)  $Cd_{Cd}^0 + 2e^{-} \Leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$ ;
- 4)  $Cd_{Cd}^0 + e^{-} \Leftrightarrow V_{Cd}^{-} + Cd^V$ ;



**6.15.** Які реакції описують рівновагу “пара кадмію – міжвузлові атоми кадмію і телуру”?



**6.16.** Які реакції описують рівновагу “пара кадмію – вакансії кадмію”?



**6.17.** Термодинамічний  $n$ - $p$ -перехід при відпалі кристалів CdTe настає за умови:

$$1) \quad n = p ;$$

$$2) \quad [V_{Cd}^-] = [Cd_i^{2+}] ;$$

$$3) \quad [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] = 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}] ;$$

$$4) \quad [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] = 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}] .$$

**6.18.** При відпалі кристалів CdTe в інтервалі температур відпалу  $T$  800–1200 К при тисках  $P_{Cd} < 10$  Па одержуємо матеріал:

1) тільки  $p$ -типу провідності;

2) тільки  $n$ -типу провідності;

3) при низьких значеннях температури відпалу  $T$  одержуємо матеріал  $p$ , а при високих –  $n$ -типу провідності;

4) при низьких значеннях температури відпалу  $T$  одержуємо матеріал  $n$ , а при високих –  $p$ -типу провідності.

**6.19.** При відпалі кристалів CdTe в інтервалі температур відпалу  $T$  800–1200 К при тисках  $P_{Cd} = 100$  Па одержуємо матеріал:

1) тільки  $p$ -типу провідності;

2) тільки  $n$ -типу провідності;



- 3) при низьких значеннях температури відпалу  $T$  одержуємо матеріал  $p$ , а при високих  $n$ -типу провідності;
- 4) при низьких значеннях температури відпалу  $T$  одержуємо матеріал  $n$ , а при високих  $p$ -типу провідності.

**6.20.** З пониженням температури область гомогенності арсеніду галію стає

- 1) вужчою у бік надлишку миш'яку;
- 2) ширшою у бік надлишку миш'яку;
- 3) ширшою у бік надлишку галію;
- 4) не змінює ширину.

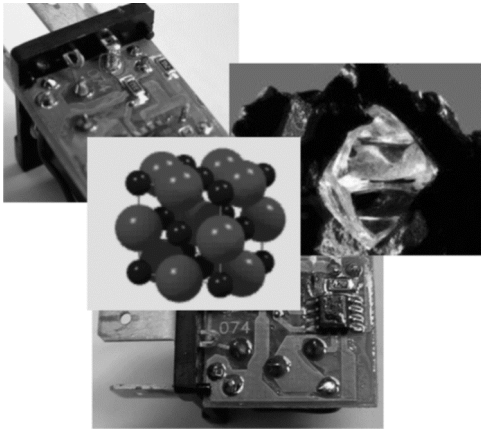
**Відповіді на тестові завдання до теми № 6 «Моделювання дефектоутворення в напівпровідниках методом квазіхімічних реакцій»**

- 6.1.**  ${}^0n = e^- + h^+ + E_i, \quad K_i = np;$
- 6.2.**  ${}^0n = V_N^0 + V_M^0; \quad K_S = [V_N^0][V_M^0];$
- 6.3.**  $0 = V_N^+ + V_M^- + \Delta H'_S, \quad K'_S = [V_N^-] \cdot [V_N^+];$
- 6.4.**  $\delta = [M_M^0] - [N_N^0] = [V_N^0] + [V_N^+] - [V_M^0] - [V_M^-];$   
 $[M_M^0] + [V_M^0] + [V_M^-] = [N_N^0] + [V_N^0] + [V_N^+];$
- 6.5.**  $(K'_S)^{1/2};$
- 6.6.**  $Pb^V = Pb_i^{2+} + 2e^-;$   
 $Pb^V = Pb_i^+ + e^-;$   
 $\frac{1}{2} X_2^V = V_{Pb}^- + X_X^0 + h^+;$   
 $\frac{1}{2} X_2^V = V_{Pb}^{2-} + X_X^0 + 2h^+;$
- 6.7.**  $Pb_{Pb} = V_{Pb}^- + Pb_i^+;$   
 $Pb_{Pb} = V_{Pb}^{2-} + Pb_i^{2+};$
- 6.8.** зменшення концентрації електронів, інверсії типу провідності з  $n$ - на  $p$ -тип і подальшого зростання концентрації дірок;
- 6.9.**  $[V_{Sn}^-] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = [V_{Te}^+] + 2[V_{Te}^{2+}] + p;$
- 6.10.**  $4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p;$
- 6.11.** холлівська концентрація дірок зменшується;

концентрація однократно заряджених вакансій олова  $[V_{Sn}^-]$  спадає;

концентрація вакансій більшого ступеня йонізації  $[V_{Sn}^{2-}]$  і  $[V_{Sn}^{4-}]$  зростає.

- 6.12.** однократно заряджені вакансії олова  $[V_{Sn}^-]$ ;  
двократно заряджені вакансії олова  $[V_{Sn}^{2-}]$ ;
- 6.13.** зростання концентрації дірок;  
зростання концентрації однократно йонізованих вакансій олова  $[V_{Sn}^-]$ ;
- 6.14.**  $Cd^V \Leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$  ;
- 6.15.**  $Cd^V \Leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$  ;  
 $CdTe + e^- \Leftrightarrow Te_i^- + Cd^V$  .
- 6.16.**  $Cd_{Cd}^0 + 2e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$  ;  
 $Cd_{Cd}^0 + e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^V$  ;
- 6.17.**  $n = p$ ;
- 6.18.** тільки  $p$ -типу провідності;
- 6.19.** при низьких значеннях температури відпалу  $T$  одержуємо матеріал  $p$ , а при високих –  $n$ -типу провідності;
- 6.20.** ширшою у бік надлишку миш'яку.



## ТЕМА № 7

### ТЕРМОДИНАМІКА ВЛАСНИХ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛАХ

- 7.1. Рівноважна концентрація точкових дефектів у кристалі при заданій температурі
  - 7.1.1. Умова рівноваги
  - 7.1.2. Термодинамічний потенціал кристала
  - 7.1.3. Умова електронейтральності
  - 7.1.4. Вільна коливна енергія
  - 7.1.5. Конфігураційна ентропія
- 7.2. Концентрація точкових дефектів у кристалі при його рівновазі з парою
  - 7.2.1. Умова рівноваги
  - 7.2.2. Хімічний потенціал
- 7.3. Чисельне розв'язування отриманих систем рівнянь та основні результати
  - 7.3.1. Методи розв'язування
  - 7.3.2. Параметри точкових дефектів

## 7.1. Рівноважна концентрація точкових дефектів у кристалі при заданій температурі

### 7.1.1. Умова рівноваги

Рівноважний стан системи при заданих параметрах визначається мінімумом характеристичного потенціалу.

Будь-який кристал при відмінній від нуля температурі утворює атомну структуру, яка відповідає мінімуму вільної енергії  $F$ . В загальному випадку вільна енергія визначається як різниця між внутрішньою енергією  $U$  та зв'язаною енергією  $TS$ , що є функцією ентропії системи:

$$F = U - TS. \quad (7.1.1)$$

При  $T = 0$  зв'язана енергія дорівнює нулю і  $F = U$ , всі атоми розміщуються у відповідних вузлах ґратки кристалічної структури, що забезпечує мінімум внутрішньої енергії  $U$ .

При  $T > 0$  ентропійний член відмінний від нуля, і в рівноважному стані з найменшою вільною енергією кристал існуватиме з певним рівнем розупорядкування. Основним розупорядкуванням у напівпровідникових кристалах є електрони, дірки та власні атомні точкові дефекти.

Таким чином, концентрації точкових дефектів у кристалі можуть бути знайдені шляхом мінімізації вільної енергії як функції від концентрації точкових дефектів.

В дійсності кристал майже завжди знаходиться під дією зовнішнього тиску  $P$ . Тому мінімізувати треба не вільну енергію  $F$ , а енергію Гіббса  $G$ :

$$G = F + PV = U - TS + PV = H - TS, \quad (7.1.2)$$

де  $H$  – ентальпія. Але для кристала виконується:  $H \approx U$ , тому  $G \approx F$ .

### 7.1.2. Термодинамічний потенціал кристала

Якщо єдиними дефектами у кристалі є власні електрони  $n_i$  та власні дірки  $p_i$ , то енергія Гіббса такого кристала (опущено доданок, що не залежить від концентрації дефектів):

$$G = n_i E_C - p_i E_V - T(S_n + S_p), \quad (7.1.3)$$

де  $E_C, E_V$  – енергії дна зони провідності та стелі валентної зони,  $S_n, S_p$  – ентропія електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

Якщо у кристалі також присутні точкові дефекти з концентрацією  $[D]$ , то:

$$G = n_i E_C - p_i E_V - T(S_n + S_p) + \sum H[D] - TS_k, \quad (7.1.4)$$

де  $H$  – ентальпія утворення дефекту,  $S_k$  – конфігураційна ентропія.

Кожен утворений дефект створює у зонній енергетичній структурі кристала додаткові енергетичні рівні  $\epsilon_i$ . Якщо вони заповнені електронами, то існує ймовірність переходу електронів з цих рівнів у зону провідності. При цьому енергія кристала змінюється на величину:

$$\Delta E = (E_C - \sum \epsilon)[D]. \quad (7.1.5)$$

Якщо утворені рівні незайняті, то існує ймовірність переходу електрона з валентної зони на ці рівні. Тоді:

$$\Delta E = (\sum \epsilon - E_V)[D]. \quad (7.1.6)$$

Енергія Гіббса кристала з електронами, дірками та власними структурними дефектами:

$$G = n_i E_C - p_i E_V - T(S_n + S_p) + \sum H[D] - TS_k + \sum_{donor} (E_C - \sum \epsilon)[D] + \sum_{acceptor} (\sum \epsilon - E_V)[D]. \quad (7.1.7)$$

Після проведення серії простих перетворень енергію Гіббса можна представити у такому вигляді:

$$G = \sum_{z=0}^Z (H_0 - \frac{Z}{|Z|} \sum_{i=1}^z \epsilon)[D_z] + \left( n_i + \sum_{donor} Z[D] \right) E_C - \left( p_i + \sum_{acceptor} |Z|[D] \right) E_V - T(S_n + S_p + S_k). \quad (7.1.8)$$

Якщо є тільки одно- та двозарядні дефекти, то:

$$G = \sum \left[ H_0 D_0 + (H_0 - \frac{Z}{|Z|} \epsilon_1) D_1 + (H_0 - \frac{Z}{|Z|} (\epsilon_1 + \epsilon_2)) D_2 \right] + \left( n_i + \sum_{donor} Z[D] \right) E_C - \left( p_i + \sum_{acceptor} |Z|[D] \right) E_V - T(S_n + S_p + S_k). \quad (7.1.9)$$

Або

$$G = \sum H^z D^z + n E_C - p E_V - T(S_n + S_p + S_k), \quad (7.1.10)$$

де  $H^z = (H_0 - \frac{Z}{|Z|} \sum_{i=1}^z \epsilon)$  – ентальпія утворення дефекта з зарядом  $z$ ;

$n = n_i + \sum_{donor} Z[D]$  – загальна концентрація електронів у зоні провідності;

ті;

$p = p_i + \sum_{acceptor} |Z|[D]$  – загальна концентрація дірок у валентній зоні.

### 7.1.3. Умова електронейтральності

Оскільки при утворенні дефектів кристал в цілому повинен залишатися електрично нейтральним, то на утворення дефектів накладається додаткова умова електронейтральності:

$$n - p = \sum Z \cdot [D^z]. \quad (7.1.11)$$

Концентрація електронів і дірок у невідродженому напівпровіднику визначається за статистикою Больцмана:

$$n = N_c e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad p = N_v e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}}, \quad (7.1.12)$$

де  $N_c, N_v$  – густини станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно,  $\mu$  – хімічний потенціал електронів.

Тоді повне рівняння електронейтральності:

$$\sum Z_i [D]_i = N_c e^{\frac{\mu}{kT}} - N_v e^{-\frac{E_g + \mu}{kT}}. \quad (7.1.13)$$

Для врахування умови електронейтральності при мінімізації енергії Гіббса визначимо з рівняння електронейтральності хімічний потенціал електронів і підставимо його у  $n$  та  $p$ , що входять у  $G$ .

Отже, з рівняння ПЕН:

$$\begin{aligned} N_c e^{\frac{\mu}{kT}} - N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} e^{\frac{\mu}{kT}} - \sum Z_i [D]_i &= 0; \\ N_c e^{\frac{\mu}{kT}} e^{\frac{\mu}{kT}} - N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} - e^{\frac{\mu}{kT}} \sum Z_i [D]_i &= 0; \\ (e^{\frac{\mu}{kT}})^2 N_c - e^{\frac{\mu}{kT}} \sum Z_i [D]_i - N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} &= 0; \\ (e^{\frac{\mu}{kT}})_{1,2} &= \frac{\sum Z_i [D]_i \pm \sqrt{(\sum Z_i [D]_i)^2 + 4 N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2 N_c}. \end{aligned} \quad (7.1.14)$$

Другий доданок у чисельнику завжди більший від першого:

$$\sum Z_i [D]_i \leq \sqrt{(\sum Z_i [D]_i)^2 + 4 N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}. \quad (7.1.15)$$

Функція справа від знаку рівності повинна бути більшою від нуля, щоб рівняння мало дійсні корені. Тому залишається один розв'язок:

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{\sum Z_i [D]_i + \sqrt{(\sum Z_i [D]_i)^2 + 4 N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2 N_c}; \quad (7.1.16)$$

$$\mu = kT \ln \left( \frac{\sum Z_i [D]_i + \sqrt{(\sum Z_i [D]_i)^2 + 4 N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}{2 N_c} \right). \quad (7.1.17)$$

#### 7.1.4. Вільна коливна енергія

Атоми в кристалі при  $T > 0$  здійснюють коливання навколо своїх рівноважних положень. Частота коливань цих атомів визначається типом самих атомів та характером міжатомних зв'язків. При високих температурах, розглядаючи кристал як систему осциляторів, вільна енергія одного осцилятора може бути визначена за формулою:

$$F_{vib} = 3kT \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - kT. \quad (7.1.18)$$

Отже, при утворенні вакансії чи міжвузлового атома енергія кристала зменшується або зростає на величину вільної коливної енергії.

При утворенні дефекта також відбувається зміна міжатомних відстаней та зв'язків, що призводить до зміни частот атомів в околі дефекта. Зміна вільної енергії при зміні частоти коливань з  $\omega_0$  на  $\omega$  становить:

$$\Delta F_{vib} = x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \quad (7.1.19)$$

де  $x$  – кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань.

Тоді повна зміна коливної вільної енергії:

$$F_{vib} = 3kT \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - kT + x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right). \quad (7.1.20)$$

А ентальпію утворення одного дефекта можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} H^z &= (H_0 - \frac{Z}{|Z|} \sum_{i=1}^z \epsilon) + F_{vib} = \\ &= (H_0 - \frac{Z}{|Z|} \sum_{i=1}^z \epsilon) \pm \left\{ 3kT \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - kT + x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (7.1.21)$$

де знак «+» – для міжвузлових атомів, а «-» – для вакансій.

#### 7.1.5. Конфігураційна ентропія

За законом Больцмана, ентропія визначається як:

$$S = k \ln W, \quad (7.1.22)$$

де  $W$  – термодинамічна ймовірність підгратки. Якщо кристал є сполукою, у якій можна виділити різні підгратки (аніонна, катіонна), то:

$$S_k = k \ln(\prod W_j) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j, \quad (7.1.23)$$

де  $W_j$  – термодинамічна ймовірність  $j$ -ї підгратки. Термодинамічні ймовірності можуть бути визначені за законами комбінаторики, шля-

хом визначення кількості можливих способів розташування у підґратці з  $J$  вузлами  $[D]$  дефектів та  $(J - [D])$  власних атомів:

$$W_j = \frac{J!}{(J - [D])! [D]!}. \quad (7.1.24)$$

Для підґратки з кількома різними видами дефектів:

$$W_j = \frac{J!}{(J - \sum [D])! \prod [D]!}. \quad (7.1.25)$$

Остання формула значно спрощується, якщо використати наближену формулу Стірлінга для факторіалу:  $x! \approx x^x e^{-x}$ :

$$W_j = \frac{N^N}{[D]^{[D]} (N - [D])^{(N - [D])}}. \quad (7.1.26)$$

Тоді конфігураційна ентропія:

$$S_j = k (J \ln J - \sum [D] \ln [D] - (J - \sum [D]) \ln (J - \sum [D])). \quad (7.1.27)$$

По аналогії до конфігураційної ентропії можна визначити термодинамічні ймовірності та ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні:

$$W_n = \frac{N_c!}{(N_c - n)! n!}, \quad W_p = \frac{N_v!}{(N_v - p)! p!}; \quad (7.1.28)$$

$$S_n = k (N_c \ln N_c - n \ln n - (N_c - n) \ln (N_c - n)); \quad (7.1.29)$$

$$S_p = k (N_v \ln N_v - p \ln p - (N_v - p) \ln (N_v - p)). \quad (7.1.30)$$

Якщо кількість дефектів набагато менша кількості вузлів підґратки  $J \gg [D]$ , то можна отримати простий вираз для конфігураційної ентропії:

$$\begin{aligned} S &= k \cdot \ln W = k \cdot \ln \frac{J!}{(J - [D])! [D]!} = \\ &= k \cdot (\ln(J!) - \ln((J - [D])!) - \ln([D]!)). \end{aligned} \quad (7.1.31)$$

Перепишучи умову Стірлінга у вигляді  $\ln(x!) \approx x \ln x - x$ , далі отримаємо:

$$S = k \cdot [D] \left( 1 + \ln \left( \frac{J}{[D]} \right) \right), \quad (7.1.32)$$

отже:

$$S_j = k \cdot [D] \left( 1 + \ln \frac{N}{[D]} \right). \quad (7.1.33)$$

На рис. 2.14 наведено графіки  $S([D])$ , побудовані за формулами, отриманими в різних наближеннях.



Для кристала, в якому точкові дефекти об'єднані у комплекси, у вираз для термодинамічної ймовірності буде входити також множник  $P$ , що враховує ентропію самого комплексу та ймовірність його утворення.

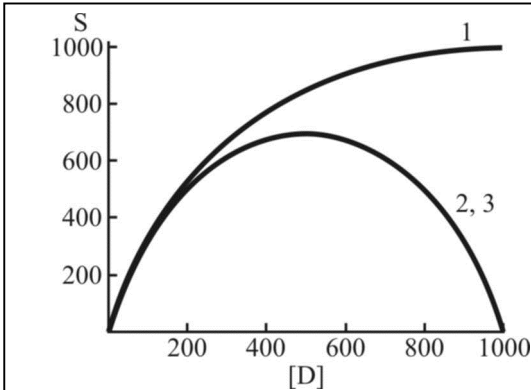


Рис. 2.14. Графіки функцій:

$$1 - S = k \ln \frac{N!}{(N - [D])! [D]!};$$

$$2 - S = k [D] \left( 1 + \ln \frac{N}{[D]} \right);$$

$$3 - S_j = k (N \ln N - \sum [D] \ln [D] - (N - \sum [D]) \ln (N - \sum [D]))$$

Математично формування  $K$  комплексів описується законом Бернуллі: ймовірність отримання  $i$  вдалих випробувань при загальній кількості випробувань  $n$  і при ймовірності отримання одного вдалого випробування  $p$  визначається за формулою:

$$P = c_n^i \cdot p^i (1 - p)^{n-i};$$

$$c_n^i = \frac{n!}{i!(n-i)!}.$$

Комплекс може утворюватись з атомів різних сортів, що перебувають у різних підгратках. Ймовірність того, що атом певного сорту буде в тому місці, де утворюється комплекс:

$$p = \frac{[D_i] + K}{J}. \quad (7.1.34)$$

Тут  $([D_i] + K)$  – загальна кількість дефектів, що можуть ввійти у комплекс (ті, що ввійшли  $K$ , і ті, що не ввійшли  $[D_i]$ ). Тоді ймовірність того, що  $K$  атомів певного сорту буде в тих місцях, де утворюються комплекси (вважаючи, що утворення комплексу це удача, а утворення вільного дефекту – невдача):

$$P = c \cdot \left( \frac{[D_i] + K}{J} \right)^K \left( 1 - \frac{[D_i] + K}{J} \right)^{[D_i]}. \quad (7.1.35)$$

Якщо у комплекс входять кілька різних типів дефектів з підгратки, то для цілого кристала:

$$P = \prod_j \prod_i \left\{ c \cdot \left( \frac{[D_i] + K}{J} \right)^K \left( 1 - \frac{[D_i] + K}{J} \right)^{[D_i]} \right\}. \quad (7.1.36)$$

Тоді загальна термодинамічна ймовірність кристала:

$$\begin{aligned} W &= \prod_j W_j \cdot \prod_K \{ r_K P_K \} = \\ &= \prod_j \left\{ \frac{J!}{(J - \sum [D] - \sum [K])! \cdot \prod [D]! \cdot \prod [K]!} \right\} \times \\ &\times \prod_K \left\{ r_K \cdot c \prod_j \prod_i \left\{ \left( \frac{[D_i] + K}{J} \right)^K \left( 1 - \frac{[D_i] + K}{J} \right)^{[D_i]} \right\} \right\}, \end{aligned} \quad (7.1.37)$$

де  $r$  – виродження комплексу. Виродження комплексу визначається як кількість можливих розміщень атомів, при яких утворюється комплекс.

Якщо є один дефект, навколо якого утворюється інший (один чи кілька), то виродження такого комплексу може бути визначено за формулою:

$$r = \frac{n!}{i!(n-i)!}, \quad (7.1.38)$$

де  $n$  – кількість вузлів, в яких може утворитися дефект,  $i$  – кількість атомів.

Розглянемо вирази для  $P$  комплексів, що найчастіше зустрічаються (без загальної конфігураційної частини):

Ентропія комплексу ( $V_{Cd} - V_{Cd}$ ):

$$P_{[V_{Cd}V_{Cd}]} = \left\{ \left( \frac{[V_{Cd}V_{Cd}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right)^{[V_{Cd}V_{Cd}]} \cdot \left( 1 - \frac{[V_{Cd}V_{Cd}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right)^{[V_{Cd}]} \right\}^2; \quad (7.1.39)$$

$$S_{[V_{Cd}V_{Cd}]} = k \ln (P_{[V_{Cd}V_{Cd}]}) =$$

$$= 2k \left\{ [V_{Cd}V_{Cd}] \ln \left( \frac{[V_{Cd}V_{Cd}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + [V_{Cd}] \ln \left( 1 - \frac{[V_{Cd}V_{Cd}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) \right\}; \quad (7.1.40)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{[V_{Cd}V_{Cd}]}}{d[V_{Cd}V_{Cd}]} &= 2k \ln \left( \frac{[V_{Cd}V_{Cd}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + \\ &+ 2k \left( \frac{[V_{Cd}V_{Cd}]}{[V_{Cd}V_{Cd}] + [V_{Cd}]} - \frac{[V_{Cd}]}{Nc - ([V_{Cd}V_{Cd}] + [V_{Cd}])} \right); \end{aligned} \quad (7.1.41)$$

$$\frac{dS_{[V_{Cd}V_{Cd}]}^{[V_{Cd}V_{Cd}]} = 2k \times \quad (7.1.42)$$

$$\times \ln \left( 1 - \frac{[V_{Cd}V_{Cd}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + \frac{[V_{Cd}V_{Cd}]}{[V_{Cd}V_{Cd}] + [V_{Cd}]} - \frac{[V_{Cd}]}{Nc - ([V_{Cd}V_{Cd}] + [V_{Cd}])}$$

Ентропія комплексу ( $V_{Cd}-J_{Te}$ ):

$$P_{[V_{Cd}J_{Te}]} = \left\{ \left( \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right)^{[V_{Cd}J_{Te}]} \cdot \left( 1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right)^{[V_{Cd}]} \right\} \times \quad (7.1.43)$$

$$\times \left\{ \left( \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{Na} \right)^{[V_{Cd}J_{Te}]} \cdot \left( 1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{Na} \right)^{[J_{Te}]} \right\};$$

$$S_{[V_{Cd}J_{Te}]} = k \ln (P_{[V_{Cd}J_{Te}]}) =$$

$$= k \left\{ [V_{Cd}J_{Te}] \ln \left( \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + [V_{Cd}] \ln \left( 1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) \right\} + \quad (7.1.44)$$

$$+ k \left\{ [V_{Cd}J_{Te}] \ln \left( \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{Na} \right) + [J_{Te}] \ln \left( 1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{Na} \right) \right\};$$

$$\frac{dS_{[V_{Cd}J_{Te}]}^{[V_{Cd}J_{Te}]} = k \left( \ln \left( \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + \frac{[V_{Cd}J_{Te}]}{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]} - \right.$$

$$\left. - \frac{[V_{Cd}]}{Nc - ([V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}])} + \ln \left( \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{Na} \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{[V_{Cd}J_{Te}]}{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]} - \frac{[J_{Te}]}{Na - ([V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}])} \right) \quad (7.1.45)$$

$$\frac{dS_{[V_{Cd}J_{Te}]}^{[V_{Cd}J_{Te}]} = k \left( \ln \left( 1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]}{Nc} \right) + \frac{[V_{Cd}J_{Te}]}{[V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}]} - \right.$$

$$\left. - \frac{[V_{Cd}]}{Nc - ([V_{Cd}J_{Te}] + [V_{Cd}])} \right) \quad (7.1.46)$$

$$\frac{dS_{[V_{Cd}J_{Te}]}^{[V_{Cd}J_{Te}]} = k \left( \ln \left( 1 - \frac{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]}{Na} \right) + \frac{[V_{Cd}J_{Te}]}{[V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}]} - \right.$$

$$\left. - \frac{[J_{Te}]}{Na - ([V_{Cd}J_{Te}] + [J_{Te}])} \right) \quad (7.1.47)$$

## 7.2. Концентрація точкових дефектів у кристалі при його рівновазі з паром

### 7.2.1. Умова рівноваги

Якщо між кристалом та зовнішнім середовищем відбувається обмін частинками (наприклад, дифузія атомів з газової фази у об'єм кристала), то рівноважний стан буде визначатися не мінімумом енергії Гіббса кристалу, а мінімумом енергії Гіббса системи «кристал + газ»:

$$G = G^s + G^g. \quad (7.2.1)$$

Диференціюючи функцію та прирівнюючи до нуля, отримаємо:

$$dN_i^s \frac{\partial G^s}{\partial N_i} + dN_i^g \frac{\partial G^g}{\partial N_i} = 0, \quad (7.2.2)$$

де  $\mu_i = dG / dN_i$  – хімічний потенціал компонента  $i$  у газі  $g$  та кристалі  $s$ ;

$dN_i^s = \pm dN_i^g$  – зміна концентрації частинок компонента  $i$  у газі  $g$  та кристалі  $s$ .

Таким чином, для розрахунку рівноважної концентрацій точкових дефектів одержується система рівнянь типу:

$$\pm \mu_{D_i}^s = \mu_i^g. \quad (7.2.3)$$

Кожне таке рівняння записується для всіх точкових дефектів, що присутні у кристалі.

Якщо утворення дефекта відбувається за участю кількох компонентів системи або складні дефектні комплекси утворюються з простих точкових дефектів, то для розрахунку концентрації таких дефектів одержується рівняння типу:

$$\sum \pm \mu_{D_i}^{s,g} = 0. \quad (7.2.4)$$

### 7.2.2. Хімічний потенціал

Хімічний потенціал газу:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (7.2.5)$$

Для одноатомного газу Cd:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2})). \quad (7.2.6)$$

Для двоатомного газу Te<sub>2</sub>:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(h\nu / kT)), \quad (7.2.7)$$

де  $m$  – маса атома або молекули,  $I = ml^2$  – момент інерції молекули,  $l$  – відстань між ядрами молекули,  $\nu$  – внутрішня частота коливань молекули.

**Хімічний потенціал дефектів (загальний вираз).** Хімічний потенціал дефекта, що дорівнює хімічному потенціалу компонента, взятому зі знаком «+» або «-» в залежності від типу дефекта, може бути визначений шляхом диференціювання енергії Гіббса по концентрації дефектів:

$$m = \frac{dG}{d[D]}, \quad \frac{dG}{dD} = H + E_c \frac{dn}{dD} - E_v \frac{dp}{dD} - T \left( \frac{dS_n}{dD} + \frac{dS_p}{dD} + \frac{dS_k}{dD} \right). \quad (7.2.8)$$

Для виродженого напівпровідника:

$$\frac{dn}{dD} = \frac{d}{dD} (N_c e^{\frac{\mu}{kT}}) = N_c e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot \frac{1}{kT} \frac{d\mu}{dD} = \frac{n}{kT} \cdot \frac{d\mu}{dD}; \quad (7.2.9)$$

$$\frac{dp}{dD} = \frac{d}{dD} (N_v e^{\frac{\mu + E_g}{kT}}) = N_v e^{\frac{\mu + E_g}{kT}} \cdot \left( -\frac{1}{kT} \right) \frac{d\mu}{dD} = -\frac{p}{kT} \cdot \frac{d\mu}{dD}; \quad (7.2.10)$$

$$\frac{d\mu}{dD} = ZkT \cdot \frac{1}{\sqrt{(\sum Z_i [D]_i)^2 + 4N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}. \quad (7.2.11)$$

$$\frac{dS_j}{dD} = k \cdot \ln \frac{N - \sum [D]}{D}; \quad (7.2.12)$$

$$\frac{dS_n}{dD} = k \cdot \ln \frac{N_c - n}{n} \cdot \frac{dn}{dD}; \quad (7.2.13)$$

$$\frac{dS_p}{dD} = k \cdot \ln \frac{N_v - p}{p} \cdot \frac{dp}{dD}; \quad (7.2.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dD} &= H - kT \ln \frac{N - \sum [D]}{D} + \\ &+ \left( n \left( \frac{E_c}{kT} - \ln \frac{N_c - n}{n} \right) + p \left( \frac{E_v}{kT} + \ln \frac{N_v - p}{p} \right) \right) \cdot b \frac{d\mu}{dD}. \end{aligned} \quad (7.2.15)$$

В результаті:

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dD} &= H - kT \ln \frac{N - \sum [D]}{D} + \left( n \left( \frac{E_c}{kT} - \ln \frac{N_c - n}{n} \right) + p \left( \frac{E_v}{kT} + \ln \frac{N_v - p}{p} \right) \right) \frac{d\mu}{dD} = \\ &= H - kT \ln \frac{N - \sum [D]}{D} + \left( n \left( \frac{E_c}{kT} - \ln \frac{N_c - n}{n} \right) + p \left( \frac{E_v}{kT} + \ln \frac{N_v - p}{p} \right) \right) \times \end{aligned}$$

$$\times \frac{ZkT}{\sqrt{(\sum Z_i [D]_i)^2 + 4N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}}}. \quad (7.2.16)$$

Отже:

$$\begin{aligned} \mu_{D_i}^s = & H_i - kT \ln \left( \frac{J - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \\ & + \left[ n \left( \frac{E_c}{kT} - \ln \left( \frac{N_c - n}{n} \right) \right) + p \left( \frac{E_v}{kT} + \ln \left( \frac{N_v - p}{p} \right) \right) \right] \times \\ & \times \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z [D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}}. \end{aligned} \quad (7.2.17)$$

### 7.3. Чисельне розв'язування отриманих систем рівнянь та основні результати

#### 7.3.1. Методи розв'язування

При виведенні рівнянь для визначення рівноважної концентрації дефектів ми отримали систему рівнянь типу  $\pm \mu_{D_i}^s = \mu_i^g$ . Задача знаходження розв'язку системи рівнянь еквівалентна задачі мінімізації будь-якої зростаючої функції від абсолютних величин нев'язок  $|\pm \mu_{D_i}^s - \mu_i^g|$ . Основним критерієм при виборі цієї функції є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшукуванні мінімуму. Тому отриману нами систему рівнянь розв'язують шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок:

$$L_{MIN} = \sum (\pm \mu_{D_i}^s - \mu_i^g)^2. \quad (7.3.1)$$

Координатами мінімуму функції  $L_{MIN}$  є рівноважні значення концентрацій дефектів при заданих тиску  $P$  та температурі  $T$ .

#### 7.3.2. Параметри точкових дефектів.

Основними атомними дефектами в телуриді кадмію будемо вважати вакансії і міжвузлові атоми кадмію і телуру:  $V_{Cd}$ ,  $V_{Te}$ ,  $Cd_i$ ,  $Te_i$ . Кожен з цих дефектів може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений.

Для розрахунку системи точкових дефектів використовують енергії утворення дефектів, розраховані ab initio (табл. 2.4). Кристал моделюється 32-атомною періодичною коміркою, в центр якої поміщено дефект.

Складною задачею є розрахунок зміни частоти коливань атомів в околі дефекту для визначення коливної енергії  $F_{vib}$ . Складність таких розрахунків зумовлює те, що різні розраховані значення відрізняються між собою більш ніж у два рази. Вважатимемо, що утворення вакансії збільшує, а утворення міжвузлового атома зменшує частоту коливань

атомів. Самі ж числові значення  $\frac{\omega}{\omega_0}$  виберемо таким чином, щоб

отримати найкраще узгодження розрахованих концентрацій вільних носіїв заряду з експериментально визначеними значеннями (табл. 2.4).

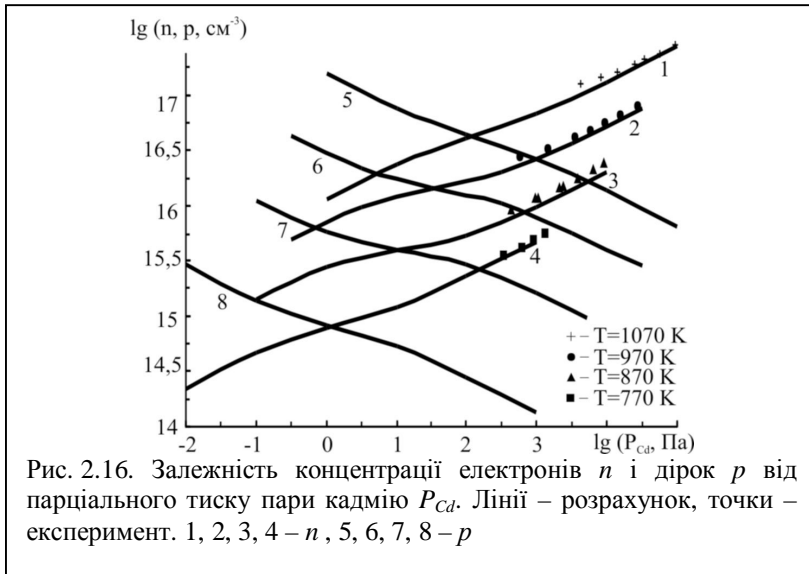
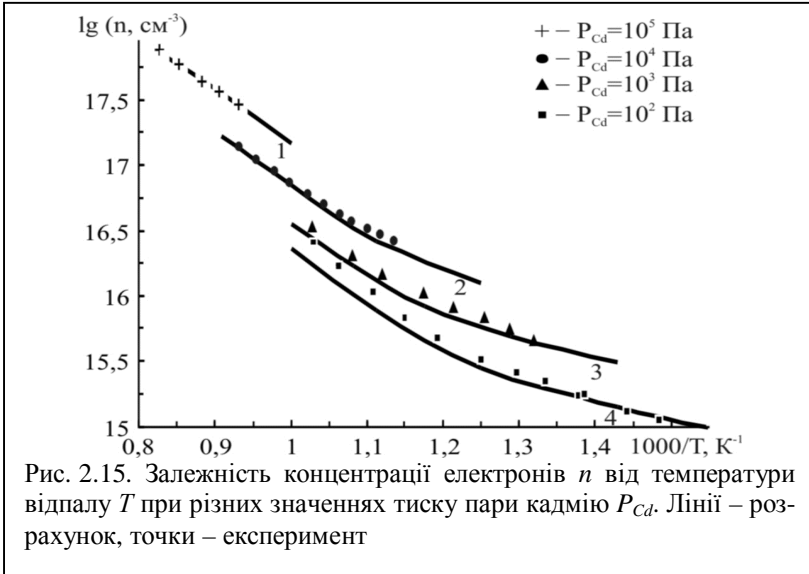
Таблиця 2.4  
Енергетичні параметри дефектів у кристалах CdTe

	$V_{Cd}$	$Cd_i$	$V_{Te}$	$Te_i$
$E$ , eВ	2,67	2,04	3,24	3,41
$\varepsilon_1$ , eВ	$E_V + 0,05$	$E_C - 0,02$	$E_C - 0,01$	$E_V + 0,15$
$\varepsilon_2$ , eВ	$E_V + 0,8$	$E_C - 0,17$	$E_C - 0,34$	$E_V + 0,57$
$x$	4	5	4	5
$\omega/\omega_0$	3,75	0,25	1,60	0,15

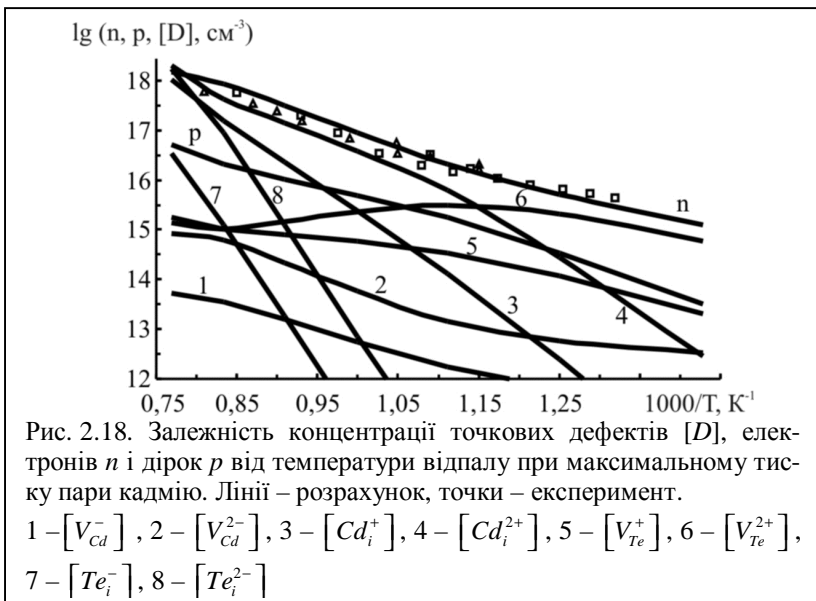
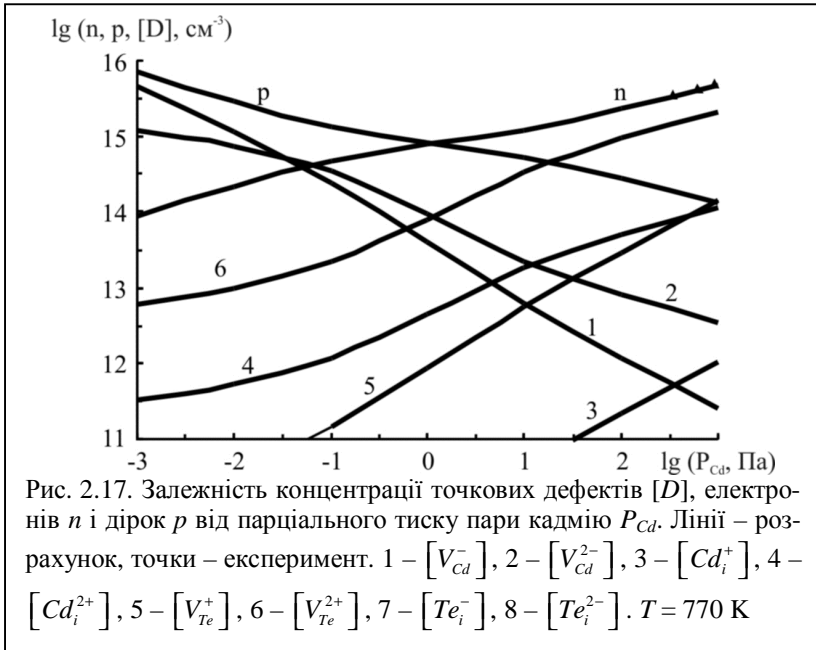
Таблиця 2.5  
Параметри, що використовуються при розрахунку

Параметр	Значення
Внутрішня частота коливань молекули $Te_2$	$0,625102 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$
Відстань між ядрами у молекулі $Te_2$	$2,59 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
Константа $K = P_{Te_2} P_{Cd}^2$	$K = (-29475/T + 18,923) \times (101325)^3, \text{ Па}^3$
Ефективна маса електронів	$0,11 m_0$
Ефективна маса дірок	$0,35 m_0$
Ширина забороненої зони	$E_g = 1,65 - 0.000535 T, \text{ eВ}$
Температура Дебая	$T_\theta = 200 \text{ К}$

Використовуючи виведені формули, проведено розрахунок концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду у CdTe. Результати представлені на рис. 2.15–2.18.







Як видно з рис. 2.15 та 2.16, теоретично визначена концентрація електронів  $n$  дірок  $p$  задовільно описує експериментальні дані, причому як для баричних залежностей, так і для температурних.

Домінуючим донорним дефектом у матеріалі  $n$ -типу, згідно з результатами розрахунків, є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію  $Cd_i^{2+}$  при температурах  $T > 870$  К (рис. 2.18 – крива 4) та  $V_{Te}^{2+}$  при  $T < 870$  К (рис. 2.17, 2.18 – крива 6). В матеріалі  $p$ -типу спостерігається подібна картина. До температур  $T \approx 1200$  К домінує однократно йонізована вакансія кадмію  $V_{Cd}^-$ , а при вищих температурах –  $Te_i^-$ .

Для всіх значень температури відпалу  $T$  та парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}$  домінуючі дефекти є зарядженими. Концентрації нейтральних дефектів є на один-два порядки нижчими, ніж концентрації заряджених дефектів.

### Література

1. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М.: Наука, 1975.
2. Медведев С.А. Физика и химия соединений  $A^2B^6$ . М.: Мир, 1970.
3. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут С.В., Борисик М.М. Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості. – К.: Іван Федоров, 2000.
4. Фочук П.М., Панчук О.Е., Щербак Л.П. Природа домінуючих точкових дефектів у кристалах CdTe: область насичення Cd // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004 – Т. 5. – № 1. – С. 136–141.
5. Прокопів В.В., Фочук П.М., Горічок І.В., Вержак С.В. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8. – № 2. – С. 380–387.

### Питання для самоперевірки

1. Які термодинамічні параметри необхідні для визначення дефектного стану кристала?
2. Чи впливають на термодинамічні властивості кристала носії електричних зарядів – електрони та дірки?
3. Яким чином дефекти впливають на коливні характеристики атомів у кристалі?
4. Як визначається конфігураційна ентропія кристала?
5. Як впливає на дефектну структуру кристала газова фаза, що його оточує?

6. Як визначати концентрації дефектів у кристалі при наявності газової фази?
7. Як чисельно реалізується знаходження концентрації дефектів з виведених рівнянь?

### Тестові завдання до теми № 7

#### «Термодинаміка власних атомних дефектів у напівпровідникових матеріалах»

- 7.1. Кристал при відмінній від нуля температурі утворює атомну структуру, яка відповідає:
  - 1) мінімуму вільної енергії  $F$ ;
  - 2) мінімуму ентропії  $S$ ;
  - 3) максимуму вільної енергії  $F$ ;
  - 4) максимуму внутрішньої енергії  $U$ .
- 7.2. Енергія Гібса визначається за формулою:
  - 1)  $G=U-TS$ ;
  - 2)  $G=U-TS+PV$ ;
  - 3)  $G=U+PV$ ;
  - 4)  $G=U-TP$ .
- 7.3. При прямуванні температури  $T$  до нуля, до нуля прямує і:
  - 1) вільна енергія  $F$ ;
  - 2) ентропія  $S$ ;
  - 3) внутрішня енергія  $U$ ;
  - 4) ентальпія  $H$ .
- 7.4. Концентрація електронів і дірок у невиродженому напівпровіднику визначається за статистикою:
  - 1) Больцмана;
  - 2) Пуасона;
  - 3) Лоренца;
  - 4) Нернста.
- 7.5. Умова електронейтральності кристала з дефектами має вигляд:
  - 1)  $n - p = \sum Z \cdot [D^z]$ ;
  - 2)  $n - p = \prod Z \cdot [D^z]$ ;
  - 3)  $n - p = 0$ ;
  - 4)  $np = K_i$ .
- 7.6. Кожен утворений дефект створює у зонній енергетичній структурі кристала:
  - 1) додаткові енергетичні рівні;
  - 2) додатковий протон;

- 3) глюонний перехід;  
4) пустоту Торічеллі.
- 7.7.** При високих температурах, розглядаючи кристал як систему осциляторів, вільна енергія одного осцилятора може бути визначена за формулою:
- 1)  $F_{vib} = 5 \cdot kT \ln\left(\frac{T_q}{T}\right)$ ;
  - 2)  $F_{vib} = 3kT \ln\left(\frac{T_q}{T}\right) - kT$ ;
  - 3)  $F_{vib} = 3kT \ln(T) - kT$ ;
  - 4)  $F_{vib} = 3kT$ .
- 7.8.** Зміна вільної коливної енергії пропорційна:
- 1)  $\ln(\omega \cdot \omega_0)$ ;
  - 2)  $\ln(\omega / \omega_0)$ ;
  - 3)  $\ln(\omega + \omega_0)$ ;
  - 4)  $(\omega / \omega_0)^2$ .
- 7.9.** Конфігураційна ентропія визначається за законом:
- 1) Больцмана;
  - 2) Пуассона;
  - 3) Лоренца;
  - 4) Мак-Лорена.
- 7.10.** Якщо система складається з кількох підсистем, то загальна термодинамічна ймовірність системи дорівнює:
- 1) добутку термодинамічних ймовірностей підсистем;
  - 2) сумі термодинамічних ймовірностей підсистем;
  - 3) логарифму від суми термодинамічних ймовірностей підсистем;
  - 4) кореню квадратному від добутку термодинамічних ймовірностей підсистем.
- 7.11.** Наближена формула Стірлінга для факторіалу має вигляд:
- 1)  $x! \approx x^2$ ;
  - 2)  $x! \approx x^x e^x$ ;
  - 3)  $x! \approx x^x e^{-x}$ ;
  - 4)  $x! \approx x^x e^{-\ln(x)}$ .
- 7.12.** Формула Стірлінга застосовується:
- 1) завжди;

- 2) для дуже великих чисел;
  - 3) для чисел, близьких до нуля;
  - 4) для чисел, близьких до одиниці.
- 7.13.** Конфігураційна ентропія пропорційна логарифму:
- 1) чисел Фібоначі;
  - 2) рядів Ньютона;
  - 3) термодинамічної ймовірності;
  - 4) параметра Грюнайзена.
- 7.14.** Зазвичай співвідношення між кількістю дефектів  $[D]$  та кількістю вузлів  $J$  таке:
- 1)  $J \gg [D]$ ;
  - 2)  $J \ll [D]$ ;
  - 3)  $J \approx [D]$ ;
  - 4)  $[D] \approx J'$ .
- 7.15.** Математично формування  $K$  комплексів дефектів описується законом:
- 1) Бернуллі;
  - 2) Ньютона;
  - 3) Фаренгейта;
  - 4) Генрі.
- 7.16.** Концентрація точкових дефектів у кристалі при рівновазі з газом визначається з рівності:
- 1) поверхневих енергій;
  - 2) внутрішніх енергій;
  - 3) хімічних потенціалів;
  - 4) термодинамічних ймовірностей.
- 7.17.** Хімічний потенціал газу визначається за формулою:
- 1)  $\mu^g = kT \ln P + \mu_0$ ;
  - 2)  $\mu^g = kT \ln P + P^2$ ;
  - 3)  $\mu^g = kT \exp(P) + \mu_0$ ;
  - 4)  $\mu^g = kT \cdot P + \mu_0$ .
- 7.18.** Хімічний потенціал дефекта може бути визначений шляхом диференціювання по концентрації дефектів:
- 1) поверхневої енергії;
  - 2) енергії Гіббса;
  - 3) кінетичної енергії;
  - 4) потенціальної енергії.
- 7.19.** Задача знаходження розв'язку системи рівнянь еквівалентна задачі:

- 1) інтегруванню кожного рівняння;
- 2) мінімізації зростаючої функції від нев'язок;
- 3) логарифмуванню функції від нев'язок;
- 4) Фур'є-перетворенню функції від нев'язок.

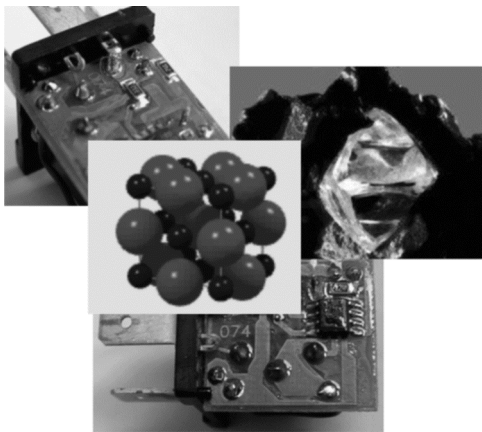
**7.20.** Ефективна маса електронів та дірок у CdTe відповідно дорівнюють:

- 1)  $1,10 m_0$  та  $3,50 m_0$ ;
- 2)  $1,00 m_0$  та  $1,00 m_0$ ;
- 3)  $0,11 m_0$  та  $0,35 m_0$ ;
- 4)  $0,001 m_0$  та  $0,005 m_0$ .

### Відповіді на тестові завдання до теми № 7

#### «Термодинаміка власних атомних дефектів у напівпровідникових матеріалах»

- 7.1. мінімуму вільної енергії  $F$ ;
- 7.2.  $G=U-TS+PV$ ;
- 7.3. ентропія  $S$ ;
- 7.4. Больцмана;
- 7.5.  $n - p = \sum Z \cdot [D^z]$ .
- 7.6. додаткові енергетичні рівні;
- 7.7.  $F_{vib} = 3kT \ln \left( \frac{T_q}{T} \right) - kT$  ;
- 7.8.  $\ln(\omega / \omega_0)$  ;
- 7.9. Больцмана;
- 7.10. добутку термодинамічних ймовірностей підсистем;
- 7.11.  $x! \approx x^x e^{-x}$  ;
- 7.12. для дуже великих чисел;
- 7.13. термодинамічний ймовірності;
- 7.14.  $J \gg [D]$ ;
- 7.15. Бернуллі;
- 7.16. хімічних потенціалів;
- 7.17.  $\mu^g = kT \ln P + \mu_0$  ;
- 7.18. енергії Гіббса;
- 7.19. мінімізації зростаючої функції від нев'язок;
- 7.20.  $0,11 m_0$  та  $0,35 m_0$ .



## ТЕМА № 8

### КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНИЙ ОПИС ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У НАПІВПРОВІДНИКАХ

- 8.1. Представлення дефектів нестехіометрії
- 8.2. Метод кристалоквазіхімічного аналізу
- 8.3. Нестехіометрія
- 8.4. Легування акцепторною домішкою
- 8.5. Легування донорною домішкою
- 8.6. Тверді розчини

### 8.1. Представлення дефектів нестехіометрії

Більшість напівпровідникових сполук, до яких відносяться і халькогеніди металів II і IV груп, характеризуються перемінним складом у границях області гомогенності. Це прямо не відображається у звичайних для нас хімічних формулах: PbTe, ZnS, PbSe, CdTe. Потреба у користуванні цілочисловими стехіометричними індексами у хімічних формулах, а також цілочисловими коефіцієнтами в хімічних рівняннях привели до пошуків різних варіантів їх представлення. Так, зокрема, серед відомих у літературі спроб є такий запис сульфїду свинцю  $PbS_x$  із нестачею сірки. Тут  $x$  – дробове число. Таким чином підкреслювали наявність області гомогенності у сполуці. Наступним кроком було використання формул із дробовою поправкою  $\delta$  до цілочислового стехіометричного індексу:  $PbS_{1\pm\delta}$ . Тут  $\delta$  – відхилення від стехіометрії.

Особливий інтерес має так зване кристалохімічне представлення дефектів нестехіометрії (вакансії, міжвузлові атоми) у кристалічній ґратці сполуки за Ормонтом. Для позначення вакансії пропонується вживати квадратні дужки [ ], а для міжвузлових атомів – круглі ( ). Щоб визначити підґратку (метал M чи халькоген X ), у якій є дефект, зліва внизу вказують знак елемента (M, X), а справа – індекс частки дефекта ( $x$ ,  $y$ ):  $M [ ]_x$ ,  $X [ ]_y$ . Заряд ( $p+$ ,  $p-$ ), пов'язаний із дефектом, пропонується ставити зверху справа, наприклад,  $M [ ]_x^{p+}$ ,  $X [ ]_y^{p-}$ . В такій інтерпретації кристалохімічна формула сульфїду свинцю стехіометричного складу буде  $Pb^{p+} S^{p-}$ , а з вакансіями у металевій підґратці –  $Pb_{1-x}^{p+} [ ]_x^{p+} S^{p-}$  і т.д.

Більш вдалий підхід до кристалохімічного запису дефектного стану кристалічної структури, який широко використовується і тепер багатьма дослідниками, запропонований у роботах Крегера. Тут дефекти кристалічної ґратки мають такі символи:  $M_i$ ,  $X_i$  – атоми у міжвузлях;  $V_M$ ,  $V_X$  – вакансії;  $M_M$ ,  $X_X$  – атоми у вузлах кристалічної ґратки. Заряди дефектів позначаються як: « $\times$ » – нейтральний, « $\bullet$ » – позитивний, « $/$ » – негативний. Число цих значків відповідає кратності йонізації:  $M_i^\bullet$ ,  $X_i'$  – одно-,  $M_i^{\bullet\bullet}$ ,  $X_i''$  – двократно йонізовані міжвузлові атоми відповідно.

Зауважимо, що таке обережне відношення до зарядового стану як атомів у вузлах кристалічної ґратки, так і до дефектів пов'язане із його неоднозначністю. Це, по-перше, викликано тим, що хімічний



зв'язок у халькогенідах складний: йонний з великою долею ковалентності. По-друге, заряд, як правило, нецілочисловий і відповідає частці йонної складової зв'язку (0,74, 0,70 і 0,56 для PbS, PbSe, PbTe відповідно). Крім того, і це по-третє, він може бути делокалізованим у кристалічній ґратці. Правда, в останній час ряд авторів, нехтуючи цими застереженнями, користуються цілочисловими значеннями заряду з відповідними знаками:  $M_i^+$ ,  $M_i^{2+}$  чи  $V_M^-$ ,  $V_M^{2-}$ . Це значно спрощує розуміння символів і не впливає суттєво на зміст процесів, які розглядаються.

Величина концентрації дефектів у загальноприйнятій термінології позначається квадратними дужками:  $[V_M^{2-}]$ ,  $[V_X^{2+}]$ ,  $[X_i^-]$  і т.д.

Кристалохімічні формули дають можливість кращого опису дефектного стану сполук із нестехіометрією в області гомогенності. Це, зокрема, відноситься до визначення концентрації дефектів і пов'язаних з ними зарядів, що є однією із важливих задач сучасного матеріалознавства. До слабких сторін кристалохімічних формул слід віднести труднощі у визначенні характеру взаємодії основної матриці із легуючими елементами та утворення твердих розчинів.

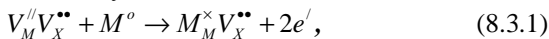
## 8.2. Метод кристалоквазіхімічного аналізу

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено поняття про антиструктуру, на основі якої здійснюється суперпозиція кристалоквазіхімічних кластерів базової і легуючої сполук. Антиструктурою основної матриці для бінарної сполуки  $MX$  є  $V_M^{//}V_X^{**}$ , де  $V_M^{//}$  і  $V_X^{**}$  – двозарядні негативна вакансія металу і позитивна вакансія халькогену,  $\langle \rangle$  і  $\langle * \rangle$  – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічний опис дефектоутворення у напівпровідниках дає можливість розрахувати концентраційні залежності від початкового відхилення від стехіометричного складу і вмісту легуючої домішки в базовій сполуці, що має важливе практичне значення для вирощування матеріалів з наперед заданими властивостями.

## 8.3. Нестехіометрія

Кристалоквазіхімічний кластер для  $n$ - $MX$  (надлишок металу в границях області гомогенності) буде:



а кристалоквазіхімічна формула:

$$(1 - \alpha)M_M^x X_X^x + \alpha \{M_M^x V_X^{**} + 2e'\} \rightarrow M_M^x [X_{1-\alpha}^x V_X^{**}]_X + 2\alpha e'. \quad (8.3.2)$$

Тут  $M_M^x$ ,  $X_X^x$  – атоми металу і халькогену в вузлах кристалічної ґратки; „ $x$ ” – нейтральний заряд, „ $o$ ” – нульовий заряд,  $\alpha$  – відхилення від стехіометричного складу на бік металу,  $e'$  – електрони.

Рівняння електронейтральності для (8.3.2):

$$q_n n = q_p p + q_{V_X^{**}} [V_X^{**}], \quad (8.3.3)$$

де  $p = 0$ ,  $n = 2A\alpha$ ,  $[V_X^{**}] = A\alpha$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_X^{**}} = 2$  – заряди дефектів.

В хімії вигідно використовувати мольні частки – кількість дефектів, які припадають на один моль речовини. Але у зонній моделі концентрацію електронів і дірок природно виражати числом частинок в одиниці об'єму, тобто у вигляді дійсних концентрацій. Враховуючи цю обставину, виразимо концентрацію дефектів ( $N$ ) через їхні мольні частки  $\alpha(\beta)$ . Концентрація частинок бінарної сполуки в  $1 \text{ см}^3$  визначається:

$$N = \frac{2\rho N_A}{M} \alpha,$$

де  $\rho$  – густина ( $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ),  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  – стала Авогадро,  $M$  – молярна маса ( $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

Врахуємо, що густину можна визначити через параметр елементарної комірки ( $a$ ) як:

$$\rho = \frac{MZ}{N_A} \frac{1}{a^3},$$

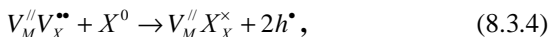
де  $Z$  – число структурних одиниць (молекул) в елементарній коміріці. Для  $N$  остаточно отримаємо:

$$N = \frac{2Z}{a^3} \alpha.$$

Тоді постійний множник:  $A = \frac{2Z}{a^3}$ .

Холлівська концентрація  $n_H = |n - p|$  для випадку (8.3.2) буде:  $n_H = 2A\alpha$ .

Аналогічно кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного  $p$ -MX (надлишок халькогену в границях області гомогенності) описується так:



а кристалоквазіхімічна формула:

$$(1 - \beta)M_M^x X_X^x + \beta \{V_M^{//} X_X^x + 2h^*\} \rightarrow [M_{1-\beta}^{x} V_{\beta}^{//}]_M X_X^x + 2\beta h^*. \quad (8.3.5)$$

Тут  $\beta$  – відхилення від стехіометрії на бік халькогену,  $h^*$  – дірки.

Рівняння електронейтральності для (8.3.5):

$$q_n n + q_{V_M^{//}} [V_M^{//}] = q_p p, \quad (8.3.6)$$

де  $n = 0$ ,  $p = 2A\beta$ ,  $[V_M^{//}] = A\beta$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_M^{//}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.3.5):  $n_H = 2A\beta$ .

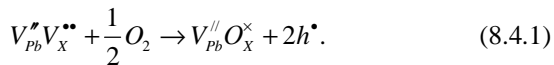
Таким чином, діркова провідність сполуки  $MX$  пов'язана із вакансіями у катіонній  $V_M^{//}$ , а електронна – у аніонній  $V_X^{**}$  підгратках кристалічної структури.

#### 8.4. Легування акцепторною домішкою

Запишемо кристалоквазіхімічні формули на прикладі легування халькогенідів свинцю киснем. Кисень у випадку сполук типу  $A^{IV}B^{VI}$  виступає в ролі акцепторної домішки.

Говорячи про взаємодію кисню з халькогенідами свинцю, ми пропонуємо два кристалохімічні механізми: заміщення киснем аніонних вузлів і його вкорінення у міжвузля кристалічної ґратки основної сполуки.

Розглянемо докладніше механізм заміщення. При суперпозиції антиструктури з киснем отримуємо такий кристалоквазіхімічний кластер:



При суперпозиції легуючого і базового кластерів для  $n\text{-PbX:O}$  отримуємо:

$$\begin{aligned} (1-x) \{ P b_{Pb}^x [ X_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} ]_X + 2\alpha e' \} + x \{ V_{Pb}^{//} O_X^x + 2h^* \} \rightarrow \\ \rightarrow [ P b_{1-x}^x V_{Pb}^{//} ]_{Pb} [ X_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} O_X^x ]_X + 2\alpha(1-x) e' + 2x h^*. \end{aligned} \quad (8.4.2)$$

Тут  $\alpha$  – величина відхилення від стехіометрії на бік свинцю,  $x$  – концентрація легуючої домішки.

Рівняння електронейтральності для (8.4.2):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] = q_p p + q_{V_X^{**}} [V_X^{**}], \quad (8.4.3)$$

де  $n = 2A\alpha(1-x)$ ,  $p = 2Ax$ ,  $[V_{Pb}^{\prime\prime}] = Ax$ ,  $[V_X^{\prime\prime}] = A\alpha(1-x)$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} = q_{V_X^{\prime\prime}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.4.2):  $n_H = 2A|\alpha(1-x) - x|$ .

Аналогічно кристалоквазіхімічна формула для  $p$ -PbX:O:

$$(1-x)\left\{ \left[ Pb_{1-\beta}^x V_{\beta}^{\prime\prime} \right]_{Pb} X_X^x + 2\beta h^* \right\} + x \left\{ V_{Pb}^{\prime\prime} O_X^x + 2h^* \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-x)+x}^{\prime\prime} \right]_{Pb} \left[ X_{1-x}^x O_x^x \right]_X + 2(\beta(1-x) + x)h^*. \quad (8.4.4)$$

Тут  $\beta$  – величина відхилення від стехіометрії на бік халькогену.

Рівняння електронейтральності для (8.4.4):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] = q_p p, \quad (8.4.5)$$

де  $n = 0$ ,  $p = 2A(\beta(1-x) + x)$ ,  $[V_{Pb}^{\prime\prime}] = A(\beta(1-x) + x)$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.4.4):  $n_H = 2A(\beta(1-x) + x)$ .

Розглянемо наступний механізм – вкорінення атомів кисню в міжвузля кристалічної ґратки основної матриці. Легуючий кластер запишеться:

$$V_{Pb}^{\prime\prime} V_X^{\prime\prime} + \frac{1}{2} O_2 = V_{Pb}^{\prime\prime} V_X^{\prime\prime} O_i^{\prime\prime} + 2h^*. \quad (8.4.6)$$

Тоді кристалоквазіхімічне рівняння для  $n$ -PbX:O буде:

$$(1-x)\left\{ Pb_{1-\alpha}^x \left[ X_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{\prime\prime} \right]_X + 2\alpha e' \right\} + x \left\{ V_{Pb}^{\prime\prime} V_X^{\prime\prime} O_i^{\prime\prime} + 2h^* \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{1-x}^x V_x^{\prime\prime} \right]_{Pb} \left[ X_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)+x}^{\prime\prime} \right]_X (O_x^{\prime\prime})_i + 2\alpha(1-x)e' + 2xh^*. \quad (8.4.7)$$

Рівняння електронейтральності для (8.4.7):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] + q_{O_i^{\prime\prime}} [O_i^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}], \quad (8.4.8)$$

де  $n = 2A\alpha(1-x)$ ,  $p = 2Ax$ ,  $[V_{Pb}^{\prime\prime}] = Ax$ ,  $[V_X^{\prime\prime}] = A(\alpha(1-x) + x)$ ,  $[O_i^{\prime\prime}] = Ax$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} = q_{V_X^{\prime\prime}} = q_{O_i^{\prime\prime}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.4.7):  $n_H = 2A|\alpha(1-x) - x|$ .

Кристалоквазіхімічна формула для  $p$ -PbX:O:

$$(1-x)\left\{\left[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta}^{\prime\prime}\right]_{Pb} X_x^x + 2\beta h^{\bullet}\right\} + x\left\{V_{Pb}^{\prime\prime} V_x^{\prime\prime} O_i^{\prime\prime} + 2h^{\bullet}\right\} \rightarrow$$

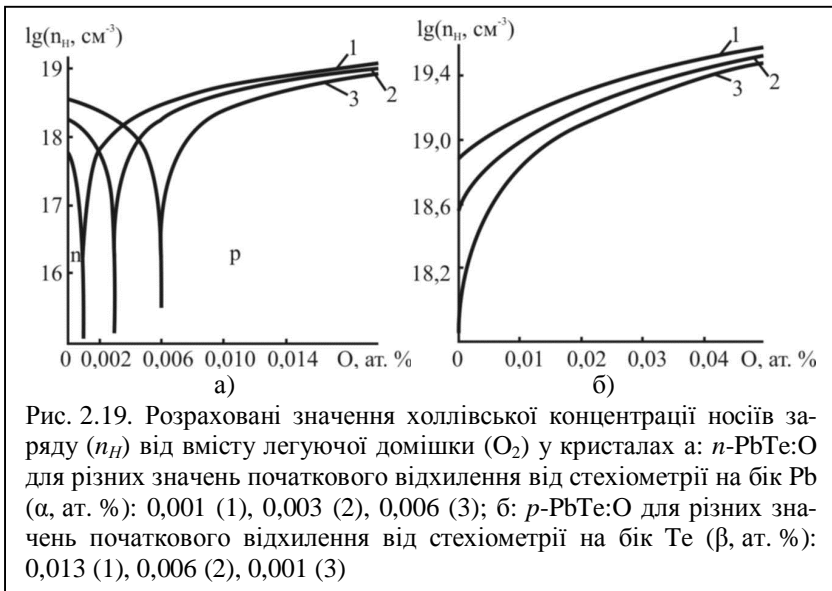
$$\rightarrow \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-x)+x}^{\prime\prime}\right]_{Pb} \left[X_{1-x}^x V_x^{\prime\prime}\right]_X (O_x^{\prime\prime})_i + 2(\beta(1-x) + x)h^{\bullet}. \quad (8.4.9)$$

Рівняння електронейтральності для (8.4.9):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] + q_{O_i^{\prime\prime}} [O_i^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_x^{\prime\prime}} [V_x^{\prime\prime}], \quad (8.4.10)$$

де  $n = 0$ ,  $p = 2A(\beta(1-x) + x)$ ,  $[V_{Pb}^{\prime\prime}] = A(\beta(1-x) + x)$ ,  $[V_x^{\prime\prime}] = Ax$ ,  $[O_i^{\prime\prime}] = Ax$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} = q_{V_x^{\prime\prime}} = q_{O_i^{\prime\prime}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.4.9):  $n_H = 2A(\beta(1-x) + x)$ .

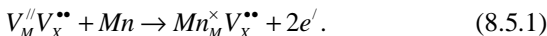


Для обох механізмів кисень є ефективним акцептором і обумовлює зменшення концентрації електронів, конверсію типу провідності з  $n$ - на  $p$ -тип, подальше зростання концентрації дірок для кристалів із початковою електронною провідністю (рис. 2.19, а) і збільшення концентрації основних носіїв для халькогенідів свинцю з початковою дірковою провідністю (рис. 2.19, б).

### 8.5. Легування донорною домішкою

Розглянемо легування халькогенідів свинцю донорною домішкою, зокрема марганцем. Легування марганцем може здійснюватися двома шляхами.

Для випадку заміщення вакансій плюмбуму (октаедричних порожнин щільної упаковки атомів халькогену кристалічної ґратки PbX) йонами марганцю. Кристалоквазіхімічний кластер легуючої домішки буде мати вигляд:



При суперпозиції основної матриці з кристалоквазіхімічним кластером для  $n$ -PbX:Mn матимемо наступне:

$$\begin{aligned} (1-y) \left\{ Pb_{Pb}^{\times} \left[ X_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{\bullet\bullet} \right]_X + 2\alpha e' \right\} + y \left\{ Mn_{Pb}^{\times} V_X^{\bullet\bullet} + 2e' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{1-y}^{\times} Mn_y^{\times} \right]_{Pb} \left[ X_{(1-\alpha)(1-y)}^{\times} V_{\alpha(1-y)+y}^{\bullet\bullet} \right]_X + 2(\alpha(1-y) + y) e' \end{aligned} \quad (8.5.2)$$

Тут  $\alpha$  – величина відхилення від стехіометрії на бік свинцю,  $y$  – концентрація легуючої домішки.

Рівняння електронейтральності для (8.5.2):

$$q_n n = q_p p + q_{V_X^{\bullet\bullet}} [V_X^{\bullet\bullet}], \quad (8.5.3)$$

де  $n = 2A(\alpha(1-y) + y)$ ,  $p = 0$ ,  $[V_X^{\bullet\bullet}] = A(\alpha(1-y) + y)$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_X^{\bullet\bullet}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.5.2):  $n_H = 2A(\alpha(1-y) + y)$ .

Суперпозиція легуючого і надстехіометричного кластерів для  $p$ -PbX:Mn:

$$\begin{aligned} (1-y) \left\{ \left[ Pb_{1-\beta}^{\prime\prime} V_{\beta}^{\prime\prime} \right]_{Pb} X_X^{\times} + 2\beta h^{\bullet} \right\} + y \left\{ Mn_{Pb}^{\times} V_X^{\bullet\bullet} + 2e' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-\beta)(1-y)}^{\times} Mn_y^{\times} V_{\beta(1-y)}^{\prime\prime} \right]_{Pb} \left[ X_{1-y}^{\times} V_y^{\bullet\bullet} \right]_X + 2\beta(1-y) h^{\bullet} + 2y e' \end{aligned} \quad (8.5.4)$$

Тут  $\beta$  – величина відхилення від стехіометрії на бік халькогену.

Рівняння електронейтральності для (8.5.4):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\bullet\bullet}} [V_X^{\bullet\bullet}], \quad (8.5.5)$$

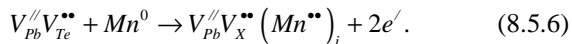
де  $n = 2Ay$ ,  $p = 2A\beta(1-y)$ ,  $[V_{Pb}^{\prime\prime}] = A\beta(1-y)$ ,  $[V_X^{\bullet\bullet}] = Ay$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} = q_{V_X^{\bullet\bullet}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.5.4):  $n_H = 2A|\beta(1-y) - y|$ .

Легування марганцем за механізмом заміщення марганцем свинцю буде чинити донорну дію, що призводить до зменшення основних носіїв заряду у дірковому матеріалі і при подальшому легування – до термодинамічного *p-n*-переходу. При взаємодії легуючого кластеру із матеріалом *n*-типу за рахунок добудови катіонної підґратки виникають додаткові вакансії у аніонній підґратці та зростає концентрація вільних електронів.

Крім того, легування може відбуватися таким чином, що атоми марганцю вкорінюються у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів халькогену кристалічної ґратки основної матриці, які незайняті.

Для цього механізму легуючий кластер запишеться таким чином:



Тоді кристалоквазіхімічна формула для *n*-PbX:Mn буде мати вигляд:

$$(1-y) \left\{ Pb_{Pb}^x \left[ X_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_X + 2\alpha e' \right\} + y \left\{ V_{Pb}^{//} V_X^{**} (Mn^{**})_i + 2e' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{1-y}^x V_y^{//} \right]_{Pb} \left[ X_{(1-\alpha)(1-y)}^x V_{\alpha(1-y)+y}^{**} \right]_X (Mn_y^{**})_i + 2(\alpha(1-y) + y) e'. \quad (8.5.7)$$

Рівняння електронейтральності для (8.5.7):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] = q_p p + q_{V_X^{**}} [V_X^{**}] + q_{Mn_i^{**}} [Mn_i^{**}], \quad (8.5.8)$$

де  $n = 2A(\alpha(1-y) + y)$ ,  $p = 0$ ,  $[V_{Pb}^{//}] = Ay$ ,  $[V_X^{**}] = A(\alpha(1-y) + y)$ ,  $[Mn_i^{**}] = Ay$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}^{//}} = q_{V_X^{**}} = q_{Mn_i^{**}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.5.7):  $n_H = 2A(\alpha(1-y) + y)$ .

Суперпозиція легуючого і базового кластерів для *p*-PbX:Mn:

$$(1-y) \left\{ \left[ Pb_{1-\beta}^x V_{\beta}^{//} \right]_{Pb} X_X^x + 2\beta h^{\bullet} \right\} + y \left\{ V_{Pb}^{//} V_X^{**} (Mn^{**})_i + 2e' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-\beta)(1-y)}^x V_{\beta(1-y)+y}^{//} \right]_{Pb} \left[ X_{1-y}^x V_y^{**} \right]_X (Mn_y^{**})_i + 2\beta(1-y)h^{\bullet} + 2ye'. \quad (8.5.9)$$

Рівняння електронейтральності для (8.5.9):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] = q_p p + q_{V_X^{**}} [V_X^{**}] + q_{Mn_i^{**}} [Mn_i^{**}], \quad (8.5.10)$$

де  $n = 2Ay$ ,  $p = 2A\beta(1-y)$ ,  $[V_{Pb}^{//}] = A(\beta(1-y) + y)$ ,  $[V_X^{**}] = Ay$ ,  $[Mn_i^{**}] = Ay$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}^{//}} = q_{V_X^{**}} = q_{Mn_i^{**}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.5.9):  $n_H = 2A|\beta(1-y) - y|$ .

Таким чином, має місце зростання концентрації катіонних та аніонних вакансій і утворення міжвузлових двозарядних йонів марганцю.

Для описаних вище механізмів марганець відіграє роль донора і обумовлює зменшення концентрації дірок, конверсію провідності з *p*-на *n*-тип, подальше зростання концентрації електронів для кристалів із початковою дірковою провідністю і збільшення концентрації основних носіїв для халькогенідів свинцю з початковою електронною провідністю (рис. 2.20).

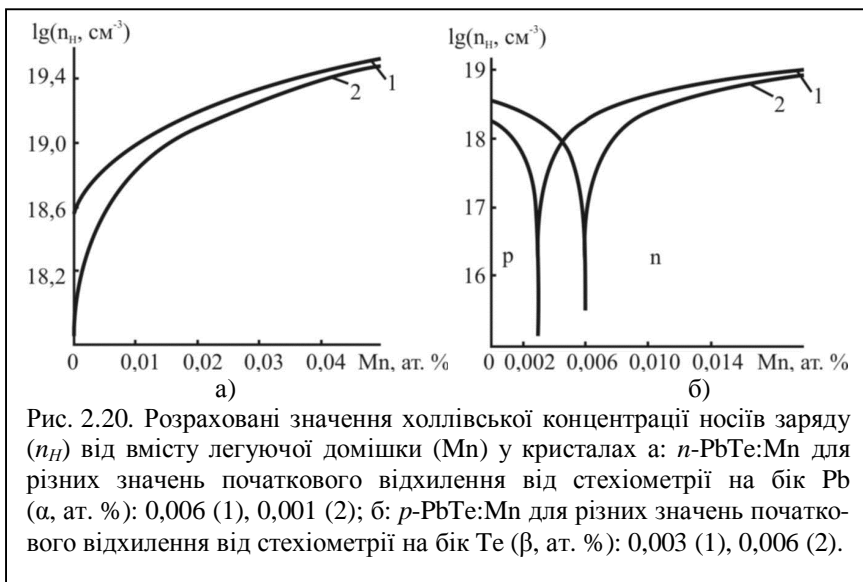


Рис. 2.20. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду ( $n_H$ ) від вмісту легуючої домішки (Mn) у кристалах а:  $n\text{-PbTe:Mn}$  для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на бік Pb ( $\alpha$ , ат. %): 0,006 (1), 0,001 (2); б:  $p\text{-PbTe:Mn}$  для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на бік Te ( $\beta$ , ат. %): 0,003 (1), 0,006 (2).

## 8.6. Тверді розчини

Перевагою кристалоквазіхімічного аналізу над іншими методами моделювання дефектоутворення є можливість опису дефектної підсистеми твердих розчинів.

Для вище згаданих сполук покажемо утворення твердого розчину на основі халькогенідів металів першої групи (наприклад,  $\text{Ag}_2\text{X}$ ) із заміщенням в катіонній підґратці. В цьому випадку легуючу сполуку

можна представити в такому вигляді:  $\frac{1}{2} \text{Ag}_2^+ \text{X}^{2-} \rightarrow \text{Ag}^+ \text{X}_{0,5}^{2-}$ ,

а кристалоквазіхімічний кластер запишеться так:



$$V_M^{\prime\prime} V_X^{\prime\prime} + Ag^+ X_{0,5}^{2-} \rightarrow Ag'_M \left[ X_{0,5}^{\times} V_{0,5}^{\prime\prime} \right]_X. \quad (8.6.1)$$

Утворення твердого розчину  $n$ -MX-  $Ag_2X$  описується так:

$$\begin{aligned} (1-z) \left\{ M_M^{\times} \left[ X_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{\prime\prime} \right]_X + 2\alpha e' \right\} + z \left\{ Ag'_M \left[ X_{0,5}^{\times} V_{0,5}^{\prime\prime} \right]_X \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ M_{1-z}^{\times} Ag_z^{\times} \right]_M \left[ X_{(1-\alpha)(1-z)+0,5z}^{\times} V_{\alpha(1-z)+0,5z}^{\prime\prime} \right]_X + (2\alpha(1-z) + z) e'. \end{aligned} \quad (8.6.2)$$

Тут  $z$  – вміст  $Ag_2X$ ,  $\alpha$  – величина відхилення від стехіометрії на бік металу.

Рівняння електронейтральності для (8.6.2):

$$q_n n = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}], \quad (8.6.3)$$

де  $n = A(2\alpha(1-z) + z)$ ,  $p = 0$ ,  $[V_X^{\prime\prime}] = A(\alpha(1-z) + 0,5z)$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_X^{\prime\prime}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.6.2):  $n_H = A(2\alpha(1-z) + z)$ .

Запишемо кристалоквазіхімічне рівняння утворення твердого розчину  $p$ -MX-  $Ag_2X$ :

$$\begin{aligned} (1-z) \left\{ \left[ M_{1-\beta}^{\times} V_{\beta}^{\prime\prime} \right]_M X_X^{\times} + 2\beta h^{\bullet} \right\} + z \left\{ Ag'_M \left[ X_{0,5}^{\times} V_{0,5}^{\prime\prime} \right]_X \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ M_{(1-\beta)(1-z)}^{\times} V_{\beta(1-z)}^{\prime\prime} Ag_z^{\times} \right]_M \left[ X_{(1-z)+0,5z}^{\times} V_{0,5z}^{\prime\prime} \right]_X + 2\beta(1-z) h^{\bullet} + z e'. \end{aligned} \quad (8.6.4)$$

Тут  $\beta$  – величина відхилення від стехіометрії на бік халькогену.

Рівняння електронейтральності для (8.6.4):

$$q_n n + q_{V_M^{\prime\prime}} [V_M^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}], \quad (8.6.5)$$

де  $n = Az$ ,  $p = 2A\beta(1-z)$ ,  $[V_X^{\prime\prime}] = 0,5Az$ ,  $[V_M^{\prime\prime}] = A\beta(1-z)$  – концентрації носіїв заряду і точкових дефектів;  $q_n = q_p = 1$ ,  $q_{V_X^{\prime\prime}} = q_{V_M^{\prime\prime}} = 2$  – заряди дефектів.

А холлівська концентрація для (8.6.4):  $n_H = A|2\beta(1-z) - z|$ .

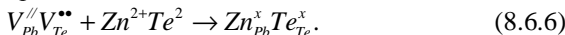
Таким чином, утворений твердий розчин характеризується вакансіями у аніонній підгратці, які обумовлюють електронну провідність.

Розглянемо як приклад утворення твердого розчину  $PbTe$ - $ZnTe$ , який має важливе практичне застосування для створення термоелектричних матеріалів, які функціонують у середній області температур (500–850) К

Існують три механізми, які описують дефектну підсистему: заміщення, вкорінення і часткове заміщення з одночасним вкоріненням в міжвузля.

Запишемо стисло кристалоквазіхімічні формули для механізму заміщення.

Легуючий кластер:



Кристалоквазіхімічна формула для кристалів  $n$ -PbTe-ZnTe:

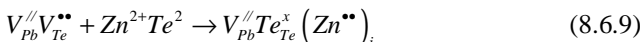
$$\begin{aligned} (1-x) \left\{ Pb_{Pb}^x \left[ Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} + 2\alpha e' \right\} + x \left\{ Zn_{Pb}^x Te_{Te}^x \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{1-x}^x Zn_x^x \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right]_{Te} + 2\alpha(1-x)e'. \end{aligned} \quad (8.6.7)$$

$p$ -PbTe-ZnTe:

$$\begin{aligned} (1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\beta} V_{\beta}^{//} \right]_{Pb} Te_{Te}^x + 2\beta h^* \right\} + x \left\{ Zn_{Pb}^x Te_{Te}^x \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x Zn_x^x V_{\beta(1-x)}^{//} \right]_{Pb} Te_{Te}^x + 2\beta(1-x)h^*. \end{aligned} \quad (8.6.8)$$

Тут  $x$  – мольні доли ZnTe,  $\alpha$  ( $\beta$ ) – величина відхилення від стехіометричного складу на бік Pb (Te).

Легуючий кластер для механізму вкорінення буде представлений як:



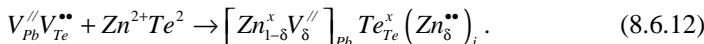
Тоді кристалоквазіхімічна формула для  $n$ -PbTe-ZnTe:

$$\begin{aligned} (1-x) \left\{ Pb_{Pb}^x \left[ Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} + 2\alpha e' \right\} + x \left\{ V_{Pb}^{//}Te_{Te}^x (Zn^{**})_i \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{1-x}^x V_x^{//} \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Zn_x^{**})_i + 2\alpha(1-x)e'. \end{aligned} \quad (8.6.10)$$

Аналогічно для  $p$ -PbTe-ZnTe:

$$\begin{aligned} (1-x) \left\{ \left[ Pb_{1-\beta} V_{\beta}^{//} \right]_{Pb} Te_{Te}^x + 2\beta h^* \right\} + x \left\{ V_{Pb}^{//}Te_{Te}^x (Zn^{**})_i \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-x)+x}^{//} \right]_{Pb} Te_{Te}^x (Zn_x^{**})_i + 2\beta(1-x)h^*. \end{aligned} \quad (8.6.11)$$

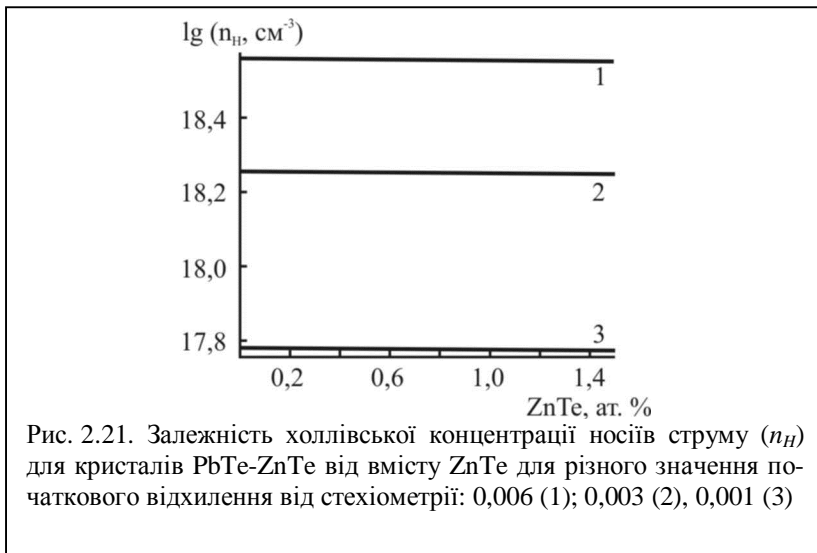
Легуючий кластер для механізму заміщення і вкорінення:



Для  $n$ -PbTe-ZnTe

$$\begin{aligned} (1-x) \left\{ Pb_{Pb}^x \left[ Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} + 2\alpha e' \right\} + x \left\{ \left[ Zn_{1-\delta}^x V_{\delta}^{//} \right]_{Pb} Te_{Te}^x (Zn_{\delta}^{**})_i \right\} \rightarrow \\ \rightarrow \left[ Pb_{1-x}^x Zn_{(1-\delta)x}^x V_{\delta x}^{//} \right]_{Pb} \left[ Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right]_{Te} (Zn_{\delta x}^{**})_i + 2\alpha(1-x)e'. \end{aligned} \quad (8.6.13)$$

Аналогічно для  $p$ -PbTe-ZnTe:



$$(1-x)\left\{\left[Pb_{1-\beta}V_{\beta}''\right]_{Pb}Te_{Te}^{\times} + 2\beta h^{\bullet}\right\} + x\left\{\left[Zn_{1-\delta}^xV_{\delta}''\right]_{Pb}Te_{Te}^{\times}\left(Zn_{\delta}^{\bullet\bullet}\right)_i\right\} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^xZn_{(1-\delta)x}^xV_{\beta(1-x)+\delta x}''\right]_{Pb}Te_{Te}^{\times}\left(Zn_{\delta x}^{\bullet\bullet}\right)_i + 2\beta(1-x)h^{\bullet}. \quad (8.6.14)$$

Тут  $\delta$  – частка міжвузлових атомів Zn.

У випадку PbTe-ZnTe наявне тільки зменшення концентрації основних носіїв заряду (рис. 2.21).

З вище наведених прикладів стають очевидними переваги кристалоквазіхімічного підходу над хімічними формами аналізу сполук із перемінним складом.

### Література

1. Зломанов В.П. Р-Т-х диаграммы двухкомпонентных систем. – М: МГУ, 1980. 132 с.
2. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . – М.: Наука, 1975. 195 с.
3. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ . – Івано-Франківськ: Плай, 2000. 164 с.
4. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.

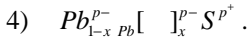
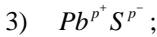
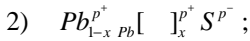
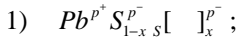
5. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М: Мир, 1969. 654 с.
6. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічная модель исследований в химии твердого тела // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1992. Т. 29. № 9. С. 1913-1917.
7. Лисняк С.С., Фреїк Д.М., Галушак М.О., Прокопів В.В., Іванишин І.М., Борик В.В. Кристаллоквазіхімія дефектів в халькогенідах свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т.1. №1. С. 131-133.

### Питання для самоперевірки

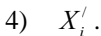
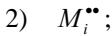
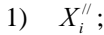
1. Які є відомі підходи до запису дефектів нестехіометрії?
2. Чим зумовлене обережне відношення до зарядового стану атомів у вузлах кристалічної ґратки?
3. В чому полягає метод кристаллоквазіхімічного аналізу?
4. Яким чином можна пояснити діркову чи електронну провідність нестехіометричних сполук?
5. До появи яких дефектів призводить легування киснем.
6. Чим пояснюється донорна дія марганцю.
7. Опишіть утворення твердих розчинів на основі халькогенідів свинцю.
8. Які переваги методу кристаллоквазіхімічного аналізу?

### Тестові завдання до теми № 8 «Кристаллоквазіхімічний опис дефектоутворення у напівпровідниках»

- 8.1. До пошуків різних варіантів представлення нестехіометричних сполук привела:
  - 1) потреба у користуванні цілочисловими стехіометричними індексами у хімічних формулах;
  - 2) наявність напівпровідникових властивостей;
  - 3) потреба у користуванні цілочисловими коефіцієнтами у хімічних рівняннях;
  - 4) наявність області гомогенності.
- 8.2. Які є кристаллохімічні представлення дефектів нестехіометрії?
  - 1) за Ормонтом;
  - 2) за Шотткі;
  - 3) за Френкелем;
  - 4) за Крегером.
- 8.3. Кристаллохімічна формула сульфїду свинцю з вакансіями у металевій підґратці за Ормонтом запишеться так:



**8.4.** Двократно йонізовані міжвузлові атоми халькогену за Крегером запишуться:



**8.5.** З чим пов'язане обережне відношення до зарядового стану атомів у вузлах кристалічної ґратки і дефектів?

1) хімічний зв'язок у халькогенідах складний: йонний з значною долею ковалентності;

2) хімічний зв'язок у халькогенідах складний: ковалентний з великою долею йонності;

3) заряд відповідає частці йонної складової зв'язку;

4) заряд може бути делокалізованим у кристалічній ґратці.

**8.6.** Діркова провідність сполуки  $MX$  пов'язана з:

1) вакансіями у аніонній підґратці;

2) атомами металу в вузлах кристалічної ґратки;

3) вакансіями у катіонній підґратці;

4) атомами халькогену в вузлах кристалічної ґратки.

**8.7.** Електронна провідність сполуки  $MX$  пов'язана з:

1) вакансіями у аніонній підґратці;

2) атомами металу в вузлах кристалічної ґратки;

3) вакансіями у катіонній підґратці;

4) атомами халькогену в вузлах кристалічної ґратки.

**8.8.** Холлівська концентрація визначається як:

1)  $n_H = n - p$  ;

2)  $n_H = |n - p|$  ;

3)  $n_H = |n + p|$  ;

4)  $n_H = p + n$  .

**8.9.** Кисень у випадку сполук типу  $A^{IV}B^{VI}$ :

1) виступає в ролі акцепторної домішки;

2) виступає в ролі донорної домішки;

- 3) проявляє амфотерні властивості;
  - 4) виступає в ролі нейтральної домішки.
- 8.10.** Легування акцепторною домішкою халькогенідів свинцю *n*-типу провідності призводить до:
- 1) заміщення вакансій халькогена;
  - 2) зменшення концентрації основних носіїв заряду;
  - 3) заміщення вакансій металу;
  - 4) збільшення концентрації основних носіїв заряду;
  - 5) конверсії типу провідності.
- 8.11.** Легування акцепторною домішкою халькогенідів свинцю *p*-типу провідності призводить до:
- 1) заміщення вакансій халькогена;
  - 2) зменшення концентрації основних носіїв заряду;
  - 3) заміщення вакансій металу;
  - 4) збільшення концентрації основних носіїв заряду;
  - 5) конверсії типу провідності.
- 8.12.** Марганець у випадку сполук типу  $A^{IV}B^{VI}$ :
- 1) виступає в ролі акцепторної домішки;
  - 2) виступає в ролі донорної домішки;
  - 3) проявляє амфотерні властивості;
  - 4) виступає в ролі нейтральної домішки.
- 8.13.** Легування донорною домішкою халькогенідів свинцю *n*-типу призводить до:
- 1) заміщення вакансій халькогену;
  - 2) зменшення концентрації основних носіїв заряду;
  - 3) заміщення вакансій металу;
  - 4) збільшення концентрації основних носіїв заряду;
  - 5) конверсії типу провідності.
- 8.14.** Легування донорною домішкою халькогенідів свинцю *p*-типу призводить до:
- 1) заміщення вакансій халькогена;
  - 2) зменшення концентрації основних носіїв заряду;
  - 3) заміщення вакансій металу;
  - 4) збільшення концентрації основних носіїв заряду;
  - 5) конверсії типу провідності.
- 8.15.** Утворення твердого розчину на основі халькогенідів металів першої групи характеризується:
- 1) вакансіями у катіонній підгратці;
  - 2) вакансіями у аніонній підгратці;
  - 3) електронною провідністю;
  - 4) дірковою провідністю.

**8.16.** Які шляхи утворення твердого розчину PbTe-ZnTe?

- 1) заміщення вакансій телуру йонами цинку;
- 2) вкорінення йонів цинку в міжвузля;
- 3) заміщення вакансій свинцю йонами цинку;
- 4) заміщення вакансій телуру з одночасним вкоріненням в міжвузля йонів цинку;
- 5) заміщення вакансій свинцю з одночасним вкоріненням в міжвузля йонів цинку.

**8.17.** Рівняння електронейтральності для  $n$ -PbX, легованого киснем, у випадку механізму заміщення:

- 1)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}];$
- 2)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] + q_{O_i^{\prime\prime}} [O_i^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}];$
- 3)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}] + q_{Mn_i^{\prime\prime}} [Mn_i^{\prime\prime}];$
- 4)  $q_n n = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}].$

**8.18.** Рівняння електронейтральності для  $p$ -PbX, легованого киснем, у випадку механізму вкорінення:

- 1)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}];$
- 2)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] + q_{O_i^{\prime\prime}} [O_i^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}];$
- 3)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}] + q_{Mn_i^{\prime\prime}} [Mn_i^{\prime\prime}];$
- 4)  $q_n n = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}].$

**8.19.** Рівняння електронейтральності для  $n$ -PbX:Mn у випадку механізму заміщення:

- 1)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}];$
- 2)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] + q_{O_i^{\prime\prime}} [O_i^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}];$
- 3)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}] + q_{Mn_i^{\prime\prime}} [Mn_i^{\prime\prime}];$
- 4)  $q_n n = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}].$

**8.20.** Рівняння електронейтральності для  $p$ -PbX:Mn у випадку механізму вкорінення:

- 1)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}];$
- 2)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] + q_{O_i^{\prime\prime}} [O_i^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}];$
- 3)  $q_n n + q_{V_{Pb}^{\prime\prime}} [V_{Pb}^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_X^{\prime\prime}} [V_X^{\prime\prime}] + q_{Mn_i^{\prime\prime}} [Mn_i^{\prime\prime}];$

$$4) \quad q_n n = q_p p + q_{V_x} [V_x^{**}] .$$

**Відповіді на тестові завдання до теми № 8 «Кристалоквазіхімічний опис дефектоутворення у напівпровідниках»**

- 8.1.** потреба у користуванні цілочисловими стехіометричними індексами у хімічних формулах;  
потреба у користуванні цілочисловими коефіцієнтами у хімічних рівняннях;
- 8.2.** за Ормонтом;  
за Креггером;
- 8.3.**  $Pb_{1-x}^{p+} [ ]_x^{p-} S^{p-}$  ;
- 8.4.**  $X_i^{//}$  ;
- 8.5.** хімічний зв'язок у халькогенідах складний: йонний з значною долею ковалентності  
заряд відповідає частці йонної складової зв'язку;  
заряд може бути делокалізованим у кристалічній ґратці;
- 8.6.** вакансіями у катіонній підґратці;
- 8.7.** вакансіями у аніонній підґратці;
- 8.8.**  $n_H = |n - p|$  ;
- 8.9.** виступає в ролі акцепторної домішки;
- 8.10.** заміщення вакансій халькогена;  
зменшення концентрації основних носіїв заряду;  
конверсії типу провідності;
- 8.11.** заміщення вакансій халькогена;  
збільшення концентрації основних носіїв заряду;
- 8.12.** виступає в ролі донорної домішки;
- 8.13.** заміщення вакансій металу;  
збільшення концентрації основних носіїв заряду;
- 8.14.** заміщення вакансій металу;  
зменшення концентрації основних носіїв заряду;  
конверсії типу провідності;
- 8.15.** вакансіями у аніонній підґратці;  
електронною провідністю;
- 8.16.** вкорінення йонів цинку в міжвузля;  
заміщення вакансій свинцю йонами цинку;  
заміщення вакансій свинцю з одночасним вкоріненням в міжвузля йонів цинку.
- 8.17.**  $q_n n + q_{V_{Pb}} [V_{Pb}^{//}] = q_p p + q_{V_x} [V_x^{**}]$  ;



$$8.18. \quad q_n n + q_{V_{pb}''} [V_{pb}'''] + q_{O_i'} [O_i'] = q_p p + q_{V_x''} [V_x'''];$$

$$8.19. \quad q_n n = q_p p + q_{V_x''} [V_x'''];$$

$$8.20. \quad q_n n + q_{V_{pb}''} [V_{pb}'''] = q_p p + q_{V_x''} [V_x'''] + q_{Mn_i''} [Mn_i''].$$

ДОДАТОК

**Тестові завдання для підсумкового контролю знань з курсу  
«Напівпровідникові матеріали функціональної електроніки»**

- П1.1.** Скільки хімічних елементів проявляють напівпровідникові властивості?
- 1) 10;
  - 2) 12;
  - 3) 14;
  - 4) 16.
- П1.2.** Значення ширини забороненої зони елементарних напівпровідників при переході від елемента до елемента в Періодичній системі:
- 1) зростає в кожному періоді зліва праворуч;
  - 2) зменшується в кожному періоді зліва праворуч;
  - 3) зростає в кожній групі при русі зверху вниз;
  - 4) зменшується в кожній групі при русі зверху вниз.
- П1.3.** Германій кристалізується у структурі:
- 1) алмазу;
  - 2) вюрцити;
  - 3) сфалериту;
  - 4) типу NaCl.
- П1.4.** Яка температура плавлення германію?
- 1) 736°C;
  - 2) 814°C;
  - 3) 936°C;
  - 4) 1414°C.
- П1.5.** Яка ширина забороненої зони германію при  $T = 300 \text{ K}$ ?
- 1) 0,665 eV;
  - 2) 0,746 eV;
  - 3) 0,885 eV;
  - 4) 0,945 eV.
- П1.6.** Промислові монокристали електронного й діркового германію маркуються як
- 1) ГЕС;
  - 2) ГДГ;
  - 3) ГГД;
  - 4) ГАГ.
- П1.7.** Який діапазон робочих температур германієвих приладів?

- 1)  $-20+70^{\circ}\text{C}$ ;
- 2)  $-30+100^{\circ}\text{C}$ ;
- 3)  $-60+70^{\circ}\text{C}$ ;
- 4)  $-60+150^{\circ}\text{C}$ .

**П1.8.** Кремній розчиняється у:

- 1) воді;
- 2) сірчаній кислоті;
- 3) суміші азотної і плавикової кислот;
- 4) киплячих лугах.

**П1.9.** Яка температура плавлення кремнію?

- 1)  $936^{\circ}\text{C}$ ;
- 2)  $1036^{\circ}\text{C}$ ;
- 3)  $1414^{\circ}\text{C}$ ;
- 4)  $1450^{\circ}\text{C}$ .

**П1.10.** Ширина забороненої зони кремнію при  $T = 300\text{ K}$ :

- 1)  $0,665\text{ eV}$ ;
- 2)  $0,746\text{ eV}$ ;
- 3)  $1,12\text{ eV}$ ;
- 4)  $1,165\text{ eV}$ .

**П1.11.** Кремній залишається стійким на повітрі до температури:

- 1)  $700^{\circ}\text{C}$ ;
- 2)  $800^{\circ}\text{C}$ ;
- 3)  $900^{\circ}\text{C}$ ;
- 4)  $1000^{\circ}\text{C}$ .

**П1.12.** Як пасивуюче покриття у кремнієвих приладах найчастіше використовують плівки:

- 1)  $\text{SiO}$ ;
- 2)  $\text{SiO}_2$ ;
- 3)  $\text{SiH}_4$ ;
- 4)  $\text{SiC}$ .

**П1.13.** Кремнієві випрямні площинні діоди можуть пропускати струм у прямому напрямку до:

- 1)  $100\text{ A}$ ;
- 2)  $500\text{ A}$ ;
- 3)  $1000\text{ A}$ ;
- 4)  $1500\text{ A}$ .

**П1.14.** Тип електропровідності карбіду кремнію залежить від:

- 1) сторонніх домішок
- 2) надлишку атомів Si над стехіометричним складом;
- 3) надлишку атомів C над стехіометричним складом;
- 4) температури.

- П1.15.** Серед усіх напівпровідників рекордно високу рухливість електронів має:
- 1) GaAs;
  - 2) InAs;
  - 3) InSb;
  - 4) InP.
- П1.16.** Як змінюється ширина забороненої зони сполук  $A^{III}B^V$  з збільшенням сумарного атомного номера елементів, що входять у сполуку:
- 1) зростає;
  - 2) спадає;
  - 3) майже не змінюється.
  - 4) нема ніякої закономірності.
- П1.17.** Який з матеріалів завжди виявляє електропровідність  $n$ -типу незалежно від умов одержання:
- 1) InSb;
  - 2) InAs;
  - 3) GaAs;
  - 4) GaN.
- П1.18.** Домішки елементів IV групи у напівпровідниках  $A^{III}B^V$ :
- 1) донори;
  - 2) акцептори;
  - 3) електронейтральні;
  - 4) донори або акцептори.
- П1.19.** Для генерації випромінювання у видимій області спектра ширина забороненої зони напівпровідника повинна перевищувати:
- 1) 1,3 еВ;
  - 2) 1,5 еВ;
  - 3) 1,7 еВ;
  - 4) 1,9 еВ.
- П1.20.** Сполуки  $A^{II}B^{VI}$  кристалізуються у структурі:
- 1) алмазу;
  - 2) вюрциту;
  - 3) сфалериту;
  - 4) типу NaCl.
- П1.21.** З ростом середньої атомної маси у всіх гомологічних рядах сполук  $A^{II}B^{VI}$ :
- 1) зменшуються ширина забороненої зони;
  - 2) збільшується ширина забороненої зони;
  - 3) зменшуються температура плавлення;
  - 4) збільшується температура плавлення.

- П1.22.** Який з вказаних матеріалів  $A^{II}B^{VI}$  може мати як  $n$  так і  $p$ -тип провідності?
- 1) ZnSe;
  - 2) CdTe;
  - 3) ZnS;
  - 4) HgTe.
- П1.23.** Вакансії в підгратці металу сполук  $A^{II}B^{VI}$ :
- 1) відіграють роль донорів;
  - 2) поведуться як акцептори;
  - 3) проявляють амфотерні властивості;
  - 4) електрично нейтральні.
- П1.24.** Детекторами якого випромінювання можуть бути сполуки  $A^{IV}B^{VI}$ :
- 1) УФ;
  - 2) ГЧ;
  - 3) Х;
  - 4)  $\gamma$ .
- П1.25.** Сполуки  $A^{IV}B^{VI}$  кристалізуються у структурі:
- 1) алмазу;
  - 2) сфалериту;
  - 3) типу NaCl.
  - 4) вюрциту.
- П1.26.** При термообробці кристалів сполук  $A^{IV}B^{VI}$   $p$ -типу провідності у парі халькогену в них:
- 1) збільшується концентрація дірок;
  - 2) зменшується концентрація дірок;
  - 3) збільшується концентрація електронів;
  - 4) концентрація носіїв заряду не змінюється.
- П1.27.** Провідність телуриду олова  $p$ -типу можна змінити на  $n$ -тип шляхом відпалу:
- 1) у вакуумі;
  - 2) у парі телуру;
  - 3) у парі олова;
  - 4) змінити тип провідності термообробкою не можливо.
- П1.28.** Ширина забороненої зони халькогенідів свинцю з ростом температури?
- 1) збільшується;
  - 2) зменшується;
  - 3) майже не змінюється;
  - 4) швидко зменшується.

**П1.29.** Як змінюється концентрація вільних носіїв заряду в халькогені-дів свинцю з ростом температури від гелієвої (4,2 К) до кімнатної?

- 1) збільшується;
- 2) зменшується;
- 3) майже не змінюється;
- 4) різко зменшується.

**П1.30.** Який ефект можна отримати у розчині SnTe-PbTe змінюючи його склад?

- 1) високотемпературну надпровідність;
- 2) нульову ширину забороненої зони;
- 3) переважання йонної провідності над електронною;
- 4) зовнішній квантовий вихід рівний одиниці.

**П1.31.** Ефективний хімічний потенціал  $m_i^*$  знаходять за виразом:

- 1)  $m_i^* = \Delta U_i + PV - T\Delta S_i + b$  ;
- 2)  $m_i^* = \Delta U_i + PV - T\Delta S_i$  ;
- 3)  $m_i^* = m_0^* + kT \ln y_i$  ;
- 4)  $m_i^* = m_0^* + kT \ln a_i$  .

**П1.32.** Яке рівняння є математичним виразом закону діючих мас?

- 1)  $n_1A + n_2B \leftrightarrow n_3C + n_4D$  ;
- 2)  $m_i^* = \Delta U_i + PV - T\Delta S_i + b$  ;
- 3)  $\prod_i y_i^{n_i} = \exp\left(-\sum_i n_i m_0^* / (kT)\right)$  ;
- 4)  $\prod_i a_i^{n_i} = K \prod_i f^{-n_i}$  .

**П1.33.** Які з цих формул описують розупорядкування за Френкелем?

- 1)  $0 = V_A + V_B + \Delta H_S(AB)$  ;
- 2)  $A_A + V_i = A_i + V_A + \Delta H_F(A)$  ;
- 3)  $B_B + V_i = B_i + V_B + \Delta H_F(B)$  ;
- 4)  $A_A + B_B = A_B + B_A + \Delta H_{AB}(AB)$  .

**П1.34.** Яка залежність концентрацій дефектів від температури?

- 1) лінійна;
- 2) квадратична;
- 3) показникова;
- 4) експоненційна.

**П1.35.** Якщо ковалентний радіус ізовалентної домішки більший, ніж радіус атома, що заміщується, то така домішка є:

- 1) донором;
- 2) акцептором;
- 3) нейтральним атомом;
- 4) амфотерною домішкою.

**П1.36.** Збудження власної провідності в напівпровідниковому кристалі описується квазіхімічною реакцією:

- 1)  $"0" = V_N^0 + V_M^0, \quad K_S = [V_N^0][V_M^0];$
- 2)  $V_M^0 = V_M^- + h^+ + E_a, \quad K_a = [V_M^-] p / [V_M^0];$
- 3)  $V_N^0 = V_N^+ + e^- + E_b, \quad K_b = [V_N^+] n / [V_N^0];$
- 4)  $"0" = e^- + h^+ + E_i, \quad K_i = np;$
- 5)  $0 = V_N^+ + V_M^- + \Delta H'_S, \quad K'_S = [V_N^-] \cdot [V_N^+].$

**П1.37.** Утворення нейонізованих дефектів за Шотткі проходить за реакцією:

- 1)  $"0" = V_N^0 + V_M^0; \quad K_S = [V_N^0][V_M^0];$
- 2)  $V_M^0 = V_M^- + h^+ + E_a, \quad K_a = [V_M^-] p / [V_M^0];$
- 3)  $V_N^0 = V_N^+ + e^- + E_b, \quad K_b = [V_N^+] n / [V_N^0];$
- 4)  $"0" = e^- + h^+ + E_i, \quad K_i = np;$
- 5)  $0 = V_N^+ + V_M^- + \Delta H'_S, \quad K'_S = [V_N^-] \cdot [V_N^+].$

**П1.38.** Не можна приготувати кристали із відтворюваним відхиленням від стехіометрії меншим, ніж:

- 1)  $(K'_i)^{1/2};$
- 2)  $(K'_S)^{1/2};$
- 3)  $(K'_S)^{1/3};$
- 4)  $(K'_S)^2.$

**П1.39.** При відпалі кристалів SnTe підвищення парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  при незмінній температурі відпалу  $T$  призводить до:

- 1) зростання концентрації дірок;
- 2) спадання концентрації дірок;

- 3) зростання концентрації однократно йонізованих вакансій олова  $[V_{Sn}^-]$ ;
- 4) зростання концентрації однократно заряджених вакансій телуру  $[V_{Te}^+]$ .

**П1.40.** Термодинамічний *n-p*-перехід при відпалі кристалів CdTe настає за умови:

- 1)  $n = p$ ;
- 2)  $[V_{Cd}^-] = [Cd_i^{2+}]$ ;
- 3)  $[V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] = 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}]$ ;
- 4)  $[V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] = 2[Cd_i^{2+}] + 2[V_{Te}^{2+}]$ .

**П1.41.** Кристал при відмінній від нуля температурі утворює атомну структуру, яка відповідає:

- 1) мінімуму вільної енергії  $F$ ;
- 2) мінімуму ентропії  $S$ ;
- 3) максимуму вільної енергії  $F$ ;
- 4) максимуму внутрішньої енергії  $U$ .

**П1.42.** Математично формування  $K$  комплексів дефектів описується законом:

- 1) Бернуллі;
- 2) Ньютона;
- 3) Фаренгейта;
- 4) Генрі.

**П1.43.** Концентрація точкових дефектів у кристалі при рівновазі з газом визначається з рівності:

- 1) поверхневих енергій;
- 2) внутрішніх енергій;
- 3) хімічних потенціалів;
- 4) термодинамічних ймовірностей.

**П1.44.** Хімічний потенціал дефекта може бути визначений шляхом диференціювання по концентрації дефектів:

- 1) поверхневої енергії;
- 2) енергії Гіббса;
- 3) кінетичної енергії;
- 4) потенціальної енергії.

**П1.45.** Хімічний потенціал газу визначається за формулою:

- 1)  $\mu^g = kT \ln P + \mu_0$ ;
- 2)  $\mu^g = kT \ln P + P^2$ ;



$$3) \mu^g = kT \exp(P) + \mu_0;$$

$$4) \mu^g = kT \cdot P + \mu_0.$$

**П1.46.** Які є кристалохімічні представлення дефектів нестехіометрії?

- 1) за Ормонтом;
- 2) за Шотткі;
- 3) за Френкелем;
- 4) за Крегером.

**П1.47.** Кристалохімічна формула сульфідів свинцю з вакансіями у металевій підгратці за Ормонтом запишеться так:

$$1) Pb^{p+} S_{1-x}^{p-} [ ]_x^-;$$

$$2) Pb_{1-x}^{p+} Pb [ ]_x^{p+} S^{p-};$$

$$3) Pb^{p+} S^{p-};$$

$$4) Pb_{1-x}^{p-} Pb [ ]_x^{p-} S^{p+}.$$

**П1.48.** Діркова провідність сполуки MX пов'язана з:

- 1) вакансіями у аніонній підгратці;
- 2) атомами металу в вузлах кристалічної ґратки;
- 3) вакансіями у катіонній підгратці;
- 4) атомами халькогену в вузлах кристалічної ґратки.

**П1.49.** Кисень у випадку сполук типу  $A^{IV}B^{VI}$ :

- 1) виступає в ролі акцепторної домішки;
- 2) виступає в ролі донорної домішки;
- 3) проявляє амфотерні властивості;
- 4) виступає в ролі нейтральної домішки.

**П1.50.** Рівняння електронейтральності для  $p$ -PbX, легованого киснем, у випадку механізму вкорінення:

$$1) q_n n + q_{V_{pb}^{//}} [V_{pb}^{//}] = q_p p + q_{V_x^{**}} [V_x^{**}];$$

$$2) q_n n + q_{V_{pb}^{//}} [V_{pb}^{//}] + q_{O_i^{//}} [O_i^{//}] = q_p p + q_{V_x^{**}} [V_x^{**}];$$

$$3) q_n n + q_{V_{pb}^{//}} [V_{pb}^{//}] = q_p p + q_{V_x^{**}} [V_x^{**}] + q_{Mn_i^{**}} [Mn_i^{**}];$$

$$4) q_n n = q_p p + q_{V_x^{**}} [V_x^{**}].$$

**Відповіді на тестові завдання для підсумкового контролю знань з курсу «Напівпровідникові матеріали функціональної електроніки»**

**П1.1.** 12;

**П1.2.** зменшується в кожній групі при русі зверху вниз;

- зростає в кожному періоді зліва праворуч;
- П1.3.** алмазу;
- П1.4.** 936°C;
- П1.5.** 0,665 eВ;
- П1.6.** ГЕС;  
ГДГ;
- П1.7.** -60–+70°C;
- П1.8.** суміші азотної і плавикової кислот;  
киплячих лугах;
- П1.9.** 1414°C;
- П1.10.** 1,12 eВ;
- П1.11.** 900°C;
- П1.12.** SiO<sub>2</sub>;
- П1.13.** 1500 А;
- П1.14.** сторонніх домішок  
надлишку атомів Si над стехіометричним складом;  
надлишку атомів С над стехіометричним складом;
- П1.15.** InSb;
- П1.16.** спадає;
- П1.17.** GaN;
- П1.18.** донори або акцептори;
- П1.19.** 1,7 eВ;
- П1.20.** вюрциту;  
сфалериту;
- П1.21.** зменшуються температура плавлення;  
зменшуються ширина забороненої зони;
- П1.22.** HgTe;  
CdTe;
- П1.23.** поведуться як акцептори;
- П1.24.** ІЧ;
- П1.25.** типу NaCl;
- П1.26.** збільшується концентрація дірок;
- П1.27.** змінити тип провідності термообробкою не можливо;
- П1.28.** збільшується;
- П1.29.** майже не змінюється;
- П1.30.** нульову ширину забороненої зони;
- П1.31.**  $m_l^* = \Delta U_l + PV - T \Delta S_l + b$  ;  
 $m_l^* = m_0^* + kT \ln y_l$  ;  
 $m_l^* = m_0^* + kT \ln a_l$  .

$$\text{П1.32. } \prod_i y_i^{n_i} = \exp\left(-\sum_i n_i m_{i0}^* / (kT)\right);$$

$$\prod_i a_i^{n_i} = K \prod_i f^{-n_i};$$

$$\text{П1.33. } A_A + V_i = A_i + V_A + \Delta H_F(A);$$

$$B_B + V_i = B_i + V_B + \Delta H_F(B);$$

П1.34. експоненційна;

П1.35. донором;

$$\text{П1.36. } "0" = e^- + h^+ + E_i, \quad K_i = np;$$

$$\text{П1.37. } "0" = V_N^0 + V_M^0, \quad K_S = [V_N^0][V_M^0];$$

$$\text{П1.38. } (K'_S)^{1/2};$$

П1.39. зростання концентрації дірок;

зростання концентрації однократно йонізованих вакансій олова  $[V_{Sn}^-]$ ;

$$\text{П1.40. } n = p;$$

П1.41. мінімуму вільної енергії  $F$ ;

П1.42. Бернуллі;

П1.43. хімічних потенціалів;

П1.44. енергії Гіббса;

$$\text{П1.45. } \mu^g = kT \ln P + \mu_0;$$

П1.46. за Ормонтом;

за Крегером;

$$\text{П1.47. } Pb_{1-x}^{p+} [ ]_x^{p-} S^{p-};$$

П1.48. вакансіями у катіонній підґратці;

П1.49. виступає в ролі акцепторної домішки;

$$\text{П1.50. } q_n n + q_{V_{Pb}} [V_{Pb}^{\bullet}] + q_{O_i} [O_i^{\prime\prime}] = q_p p + q_{V_x} [V_x^{\bullet\bullet}].$$

## Інструкція користувача програми комп'ютерного тестування „Тестер”

Програма «Тестер» призначена для проведення локального і мережевого тестування, розроблена Аграновичем Олегом Сергійовичем.

### Системні вимоги

«Тестер» не висуває особливих вимог до конфігурації системи і працює за умови роботи Windows.

Процесор: 486 MHz.

Пам'ять: 8 Mb.

Диск: 1 Mb.

ОС: Windows 98, або будь-яка інша, сумісна.

Рекомендовані параметри екрану:

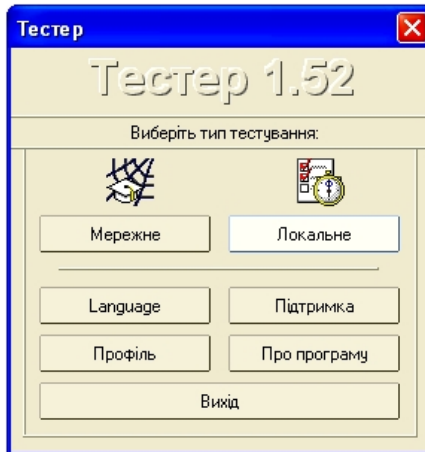
Розширення: 800×600.

Якість передачі кольору: 16 Bit.

### Локальне тестування

Порядок роботи:

1. Запустіть файл «Tester.exe».
2. У вікні, що з'явилося:



натисніть кнопку «Локальне».

3. В наступному вікні виберіть відповідний тест і натисніть кнопку «ОК».

**Вибір тесту**

Семестр: Предмет:  
1 НАПІВПРОВІДНИКО

Питання в тесті (теми):  
A01 : ГЕРМАНІЙ  
A02 : ГЕРМАНІЙ  
A03 : ГЕРМАНІЙ  
A04 : ГЕРМАНІЙ  
A05 : ГЕРМАНІЙ  
A06 : ГЕРМАНІЙ  
A07 : ГЕРМАНІЙ  
A08 : ГЕРМАНІЙ

Коментар:

Результат зберігати в: \\Results\НМФЕ

Завдання у випадковому порядку

4. Далі ви побачите коротку інформацію про тест, на питання якого вам належить відповідати, і пропозицію ввести групу, в якій навчаєтеся і своє прізвище, ім'я та по батькові. Після введення даної інформації натисніть кнопку «Далі».

**Ви маєте відповідати на**

Тест: 1. ГЕРМАНІЙ

Семестр: 1, Предмет: НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

Введіть вашу групу:

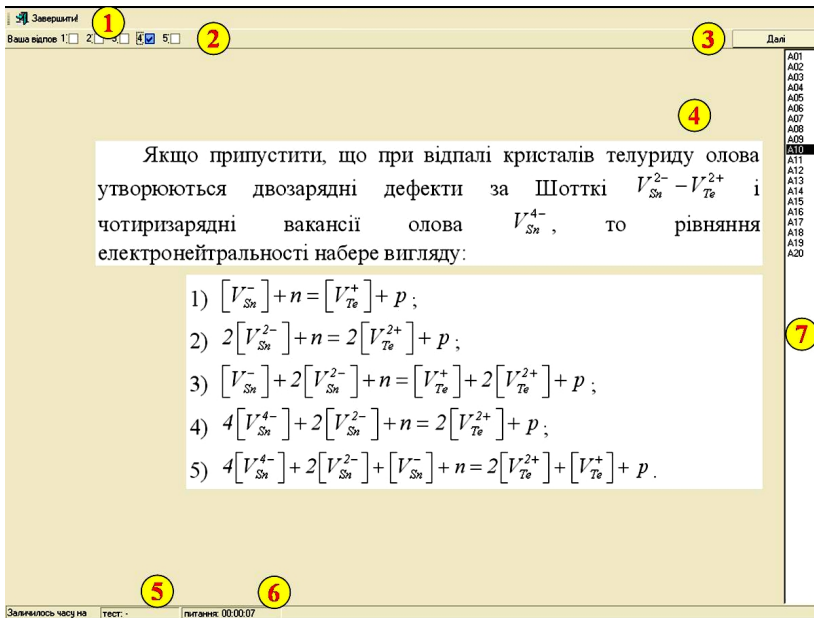
Введіть ваше прізвище, ім'я та по батькові:

5. Потім ви побачите вітання і коротку інструкцію, як відповідати на питання тесту.

**Пропонуємо вам тест! Перевірте свої знання з теми  
«ГЕРМАНІЙ»**

Прочитайте уважно завдання тесту і виконуйте їх послідовно. У кожному питанні може бути одна, декілька або всі правильні відповіді. Номери правильних відповідей відзначте в лівому верхньому кутку.

6. Тепер можете приступити до тестування в основному вікні:

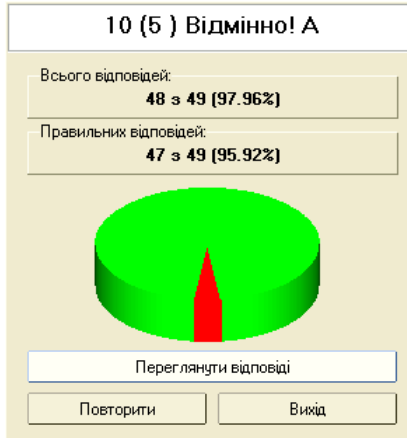


Якщо припустити, що при відпалі кристалів телуриду олова утворюються двозарядні дефекти за Шоттки  $V_{Sn}^{2-} - V_{Te}^{2+}$  і чотиризарядні вакансії олова  $V_{Sn}^{4-}$ , то рівняння електронейтральності набере вигляду:

- 1)  $[V_{Sn}^{-}] + n = [V_{Te}^{+}] + p$  ;
- 2)  $2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$  ;
- 3)  $[V_{Sn}^{-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = [V_{Te}^{+}] + 2[V_{Te}^{2+}] + p$  ;
- 4)  $4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$  ;
- 5)  $4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + [V_{Sn}^{-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^{+}] + p$  .

7. Основне вікно тестування містить такі елементи:
- 1 – Закінчити!
  - 2 – Поля для введення відповідей.
  - 3 – Перейти до наступного питання.
  - 4 – Поле питання.
  - 5 – Час до закінчення тестування.

- 6 – Час до закінчення питання.  
7 – Список питань в тесті.
8. Після закінчення тестування Ви побачите результат тестування у такому вікні:



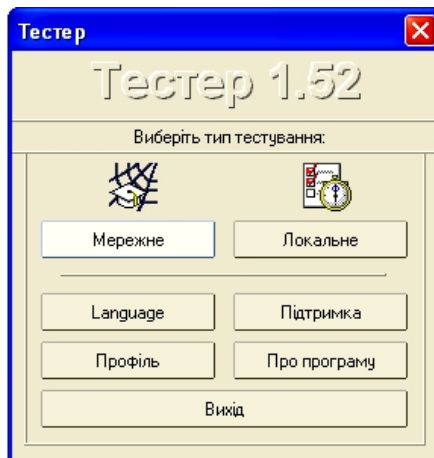
Перше число – оцінка за десятибальною шкалою, друге – оцінка в національній (п'ятибальній) шкалі. Далі подано словесне оцінювання знань студента і насамкінець оцінка в міжнародній шкалі.

Ви можете проглянути дані Вами відповіді, натиснувши кнопку «Переглянути відповіді», вийти з програми, натиснувши «Вихід» або почати заново, натиснувши кнопку «Повторити».

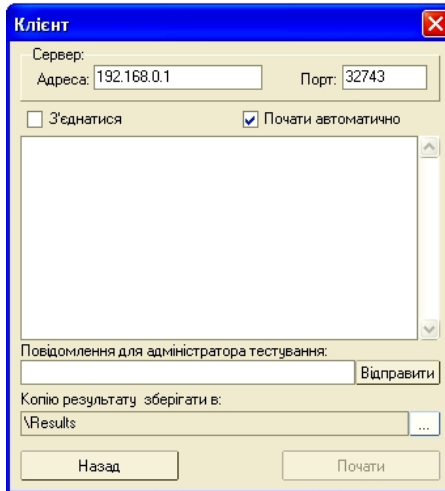
### Мережне тестування

Порядок роботи:

1. Запустіть файл «Tester.exe».



- У вікні, що з'явилося, натисніть кнопку «Мережне».
- В наступному діалоговому вікні:



введіть IP-адресу і порт сервера тестування і відзначте «пташкою» поле «З'єднатися». Почекайте, доки не відбудеться з'єднання і сервер не дасть вам дозвіл на тестування, або якщо сервер встановив автоматичний режим тестування, то самі виберіть тест із запропонованих. Натисніть кнопку «Далі».

- Подальші кроки аналогічні до тих, які виконуються при локальному тестуванні.

## Профіль

Щоб запустити тестування з використанням профілю тестування, необхідно запустити тестер передавши йому як параметр повний шлях до профілю. В імені може міститися сигнальний рядок “?host?”, який замінюється на ім'я комп'ютера.

У діалог редагування профілю можна потрапити, натиснувши на кнопку “Профіль” в першому вікні при завантаженні тестера.

1 – тип тестування в який переключається «Тестер» при старті.

2 – за допомогою цього розділу можна створити ярлик на робочому столі або в меню «Пуск» для запуску «Тестера» з використанням вибраного профілю тестування. Причому на робочому столі буде створений ярлик із ім'ям: “Tester.{ім'я профілю}”, а в



меню «Пуск» в розділі “UTC” буде створена підпапка “Tester”, і в ній створюватимуться ярлики з ім’ям профілю.

3 – параметри сервера тестування, до якого необхідно підключатися при мережному тестуванні. При підключенні, якщо встановлений автоматичний режим тестування, тест для тестування вибирається із запропонованих тестів випадковим способом. Якщо жодного тесту не буде запропоновано протягом 10 секунд, то «Тестер» припинить роботу, не подавши ознак помилки.

**Профіль**

Тип тестування:

Мережне

Локальне

Створити ярлик до профілю

на робочому столі

в меню "Пуск"

Зберегти

Відкрити

Сервер:

Адреса: 192.168.0.1 Порт: 32743

Використовувати тест із наступними характеристиками:

Ім'я тесту (можна ввести шаблон із використанням \* и ?):

6.МОДЕЛЮВАННЯ ДЕФЕКТООТВОРЕННЯ В НАПІВПРОВІДН

Семестр: 1 Предмет: НАПІВПРОВІДНИКО

Пароль: xxxxxxxxxxxxxxxx

Ховати

Інформація про того, хто проходить тестування:

Група: Ф-41

Ім'я: Туровська Л.В.

Результат зберігати в:

\\Results\НМФЕ

Зберігати результат у вигляді тексту\_ч\_файл (Повний шлях):

C:\НМФЕ\_test

Після тестування запустити програму (Повний шлях):

При виході запустити програму (Повний шлях):

Завдання у випадковому порядку

Вийти з програми відразу після завершення тестування

Заборонити повторення тесту

Вийді

– параметри тесту для локального тестування. В імені тесту можна ввести шаблон (при веденні імені “Test?” будуть вибрані тести з іменами: “Test1”, “Test2”, “TestR”). Якщо декілька тестів задовольняють встановленим параметрам, то тест для тестування вибирається з них випадковим способом. Якщо жоден тест не



### Функціональні клавіші

Під час тестування можна користуватися наступними “гарячими” клавішами:

F10	Завершити!
Enter	Вибрати наступне питання
Page Up	Вибрати попереднє питання
Page Down	Вибрати наступне питання
1..5	Вибрати або ввести відповідну відповідь на питання

**ЗМІСТ**

ПЕРЕДМОВА .....	3
Розділ 1. ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ...5	
ТЕМА № 1. ГЕРМАНІЙ .....	5
1.1. Класифікація напівпровідникових матеріалів.....	6
1.2. Одержання германію.....	8
1.3. Фізико-хімічні властивості .....	9
1.4. Електричні властивості.....	10
1.5. Очищення германію.....	15
1.6. Вирощування монокристалів.....	17
1.7. Застосування германію .....	18
Література.....	19
Питання для самоперевірки.....	20
Тестові завдання до теми № 1 «Германій».....	20
Відповіді на тестові завдання до теми № 1 «Германій» .....	27
ТЕМА № 2. КРЕМНІЙ.....	30
2.1. Одержання кремнію.....	31
2.2. Фізико-хімічні й електричні властивості.....	33
2.3. Вирощування монокристалів.....	37
2.4. Епітаксія кремнію .....	40
2.5. Легування при епітаксії .....	42
2.6. Поверхня кремнію.....	42
2.7. Полікристалічний кремній.....	45
2.8. Застосування кремнію.....	47
2.9. Карбід кремнію .....	48
Література.....	51
Питання для самоперевірки.....	51
Тестові завдання до теми № 2 «Кремній» .....	52
Відповіді на тестові завдання до теми № 2 «Кремній».....	58
ТЕМА № 3. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ $A^{III}B^V$ .....	60
3.1. Кристалічна структура і хімічний зв'язок .....	61
3.2. Фізико-хімічні й електричні властивості.....	62
3.3. Домішки і дефекти структури.....	64
3.4. Рекombінація носіїв заряду .....	66
3.5. Одержання монокристалів і епітаксійних шарів.....	68
3.6. Застосування напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ .....	70
3.7. Тверді розчини на основі сполук $A^{III}B^V$ .....	71

Література.....	77
Питання для самоперевірки.....	78
Тестові завдання до теми № 3 «Напівпровідникові сполуки типу $A^{III}B^V$ » .....	78
Відповіді на тестові завдання до теми № 3 «Напівпровідникові сполуки типу $A^{III}B^V$ » .....	85
<b>ТЕМА № 4. НАПІВПРОВІДНИКОВІ СПОЛУКИ ТИПУ <math>A^{II}B^{VI}</math> та <math>A^{IV}B^{VI}</math></b>	
$A^{IV}B^{VI}$ .....	87
4.1. Напівпровідникові сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ .....	88
4.1.1. Будова і хімічний зв'язок.....	88
4.1.2. Особливості властивостей .....	89
4.1.3. Застосування .....	91
4.1.4. Синтез і вирощування кристалів .....	93
4.2. Напівпровідникові сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$ .....	93
Література.....	96
Питання для самоперевірки.....	96
Тестові завдання до теми № 4 «Напівпровідникові сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ » .....	97
Відповіді на тестові завдання до теми № 4 «Напівпровідникові сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$ ».....	102
<b>Розділ 2. ВЛАСНІ ТА ДОМІШКОВІ ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ У НАПІВПРОВІДНИКАХ.....</b>	
<b>ТЕМА № 5. СТРУКТУРА ВЛАСНИХ І ДОМІШКОВИХ ДЕФЕКТІВ У НАПІВПРОВІДНИКАХ .....</b>	
<b>105</b>	
5.1. Вступ .....	106
5.2. Теплова генерація дефектів. Закон діючих мас.....	107
5.3. Константи рівноваги .....	108
5.4. Природа і тип власних дефектів .....	109
5.4.1. Розупорядкування за Шотткі.....	110
5.4.2. Розупорядкування за Френкелем.....	110
5.4.3. Антиструктурне розупорядкування.....	112
5.5. Залежність концентрації дефектів від температури .....	113
5.6. Зміна концентрації власних дефектів при легуванні.....	114
5.7. Комплекси дефектів.....	115
5.8. Домішкові дефекти .....	117
Література.....	120
Питання для самоперевірки.....	120
Тестові завдання до теми № 5 «Структура власних і домішкових дефектів у напівпровідниках» .....	120

Відповіді на тестові завдання до теми № 5 «Структура власних і домішкових дефектів у напівпровідниках».....	124
<b>ТЕМА № 6. МОДЕЛЮВАННЯ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В НАПІВ-ПРОВІДНИКАХ МЕТОДОМ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.....</b>	<b>126</b>
6.1. Рівновага власних точкових дефектів у напівпровідникових сполуках .....	127
6.2. Квазіхімічне моделювання дефектоутворення у халькогенідах свинцю .....	131
6.3. Квазіхімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова.....	135
6.4. Квазіхімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду кадмію .....	141
6.5. Вплив області гомогенності на концентрацію точкових дефектів .....	144
Література.....	147
Питання для самоперевірки.....	148
Тестові завдання до теми № 6 «Моделювання дефектоутворення в напівпровідниках методом квазіхімічних реакцій» .....	148
Відповіді на тестові завдання до теми № 2 «Моделювання дефектоутворення в напівпровідниках методом квазіхімічних реакцій» .....	153
<b>ТЕМА № 7. ТЕРМОДИНАМІКА ВЛАСНИХ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛАХ.....</b>	<b>155</b>
7.1. Рівноважна концентрація точкових дефектів у кристалі при заданій температурі .....	156
7.1.1. Умова рівноваги.....	156
7.1.2. Термодинамічний потенціал кристала .....	156
7.1.3. Умова електронейтральності .....	158
7.1.4. Вільна коливна енергія .....	159
7.1.5. Конфігураційна ентропія .....	159
7.2. Концентрація точкових дефектів у кристалі при його рівновазі з парою .....	164
7.2.1. Умова рівноваги.....	164
7.2.2. Хімічний потенціал.....	164
7.3. Чисельне розв'язування отриманих систем рівнянь та основні результати.....	166
7.3.1. Методи розв'язування.....	166
7.3.2. Параметри точкових дефектів. ....	166
Література.....	170
Питання для самоперевірки.....	170

---

Тестові завдання до теми № 7 «Термодинаміка власних атомних дефектів у напівпровідникових матеріалах».....	171
Відповіді на тестові завдання до теми № 7 «Термодинаміка власних атомних дефектів у напівпровідникових матеріалах» ....	174
<b>ТЕМА № 8. КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНИЙ ОПИС ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У НАПІВПРОВІДНИКАХ</b> .....	
8.1. Представлення дефектів нестехіометрії .....	176
8.2. Метод кристалоквазіхімічного аналізу.....	177
8.3. Нестехіометрія .....	177
8.4. Легування акцепторною домішкою .....	179
8.5. Легування донорною домішкою .....	182
8.6. Тверді розчини .....	184
Література.....	187
Питання для самоперевірки.....	188
Тестові завдання до теми № 8 «Кристалоквазіхімічний опис дефектоутворення у напівпровідниках».....	188
Відповіді на тестові завдання до теми № 8 «Кристалоквазіхімічний опис дефектоутворення у напівпровідниках».....	192
<b>ДОДАТОК</b> .....	194
Тестові завдання для підсумкового контролю знань з курсу «Напівпровідникові матеріали функціональної електроніки».....	194
Відповіді на тестові завдання для підсумкового контролю знань з курсу «Напівпровідникові матеріали функціональної електроніки» .....	201
Інструкція користувача програми комп'ютерного тестування „Тестер” .....	204
Системні вимоги .....	204
Локальне тестування .....	204
Мережне тестування.....	207
Профіль .....	208
Функціональні клавіші .....	211
<b>ЗМІСТ</b> .....	212

Навчальне видання

**Володимир Васильович Прокопів**  
**Володимир Володимирович Прокопів**

**НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ**  
**ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ**  
*Навчальний посібник*

Літературний редактор  
Комп'ютерний набір  
Дизайнер

Прокопів Л.М.,  
Горічок І.В.,  
Туровська Л.В.

Підписано до друку 20.02.2009 р.  
Формат 60x84/16. Гарнітура «Times New Roman».  
Умов. друк. арк. 11,52; видавн. арк. 11,61.  
Наклад 300.

Видавець і виготовлювач  
Видавництво «Плай» ЦІТ  
Прикарпатського національного університету  
імені Василя Стефаника,  
вул. С. Бандери, 1, м. Івано-Франківськ, 76000.  
Тел. 8(0342) 71-56-22.  
E-mail: [vdvcit@pu.if.ua](mailto:vdvcit@pu.if.ua)

*Свідоцтво суб'єкта видавничої справи*  
*ДК №2718 від 12.12.2006.*