

Кристаллической плоскостью мы будем называть любую плоскость, проходящую через какие-нибудь три узла кристалла, поэтому ее в принципе и можно бы было задать положением этих трех узлов, однако это чрезвычайно громоздко и неудобно; с другой стороны, в ряде случаев, и в первую очередь при рентгеноструктурном анализе, существенно положение не отдельной плоскости, а целого семейства плоскостей, расположенных параллельно друг другу, так как все эти плоскости принимают одинаковое участие в дифракции рентгеновских лучей.

Если за оси координат выбрать продолжения базисных векторов, образующих элементарную ячейку, то каждую плоскость можно характеризовать отрезками, отсекаемыми этой плоскостью на осях. Если нас интересует не одна определенная плоскость, а совокупность параллельных плоскостей, то мы должны брать не абсолютные значения, а отношения этих отрезков, так как они остаются постоянными для всех параллельных плоскостей. При этом остается некоторый произвол, так как эти числа всегда можно изменить на общий множитель (или общий делитель), поэтому естественно выражать его через отношение трех наименьших целых чисел. Однако принято характеризовать систему плоскостей не этим отношением, а обратными числами, называемыми миллеровскими индексами. Объясняется это двумя причинами:

а) для плоскости, параллельной одной из осей и отсекающей, например, равные отрезки на двух других, отношение отрезков было бы $1 : 1 : \infty$, миллеровские же индексы будут $[1, 1, 0]$, а с нулем всегда удобнее иметь дело, чем с бесконечностью;

б) величины, обратные отрезкам, отсекаемым на осях, в прямом пространстве определяют точку в обратном пространстве; таким образом, система плоскостей в прямом пространстве характеризуется точкой (или соответствующим вектором) в обратном пространстве; это основная и не-соизмеримо более важная причина.

2.3. ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕФЕКТОВ

До сих пор мы рассматривали кристалл, элементы которого (атомы, ионы или молекулы) построены в идеальном периодическом порядке и лишь совершают колебания

около равновесных положений. В действительности таких кристаллов не существует.

В реальных кристаллах по ряду причин возникают разнообразные дефекты:

— точечные дефекты — пустые узлы, атомы в междуузлиях, нарушения в правильности чередования атомов основного вещества, а также примеси посторонних атомов, которые также в зависимости от своих размеров могут располагаться и в узлах, и в междуузлиях *). Если число точечных дефектов велико, то они начинают взаимодействовать друг с другом, т. е. образовывать более или менее крупные комплексы;

— линейные дефекты — дислокации;

— плоские дефекты — границы монокристалла, зерен, двойников;

— объемные дефекты — трещины, полости, включения другой фазы и др.

В настоящее время большинство исследований по физике твердого тела посвящено прямо или косвенно изучению дефектов в кристаллах.

Это легко понять, если учесть влияние дефектов практически на все свойства кристаллов и, в частности, полупроводников:

— тип и концентрацию носителей примесных полупроводников;

— подвижность носителей, особенно при низких температурах;

— процессы генерации, рекомбинации и прилипания носителей;

— теплопроводность кристаллической решетки, в особенности при низких температурах;

— гальвано- и термомагнитные явления;

— процессы диффузии и ионной проводимости;

— механические свойства;

— каталитические свойства;

— работу выхода;

— взаимодействие с излучением (фотопроводимость, люминесценция, стимулированное излучение, резонансные явления — циклотронный, парамагнитный и ядерный резонансы).

*) Называя все эти дефекты точечными, мы абстрагируемся от их собственных размеров и деформаций, которые они создают в кристалле.

Теории и экспериментальному исследованию дефектов посвящено много оригинальных работ и ряд фундаментальных монографий.

В приведенном выше перечне структурно-чувствительных свойств полупроводников нас интересуют первые пять, на которые наибольшее влияние оказывают точечные дефекты, концентрация которых может колебаться в весьма больших пределах. Так, концентрация примесных атомов в очень чистых кристаллах германия и кремния не превышает 10^{12} — 10^{13} $см^3$, однако такая чистота достигается очень дорогой ценой и необходима лишь для ограниченного числа применений.

Для большинства приборов, применяемых в полупроводниковой электронике и энергетике, используются легированные кристаллы с концентрацией специально введенных примесей от 10^{14} до 10^{18} . В лазерах, туннельных диодах и термоэлементах применяются вырожденные полупроводники, в которых концентрация примесей достигает 10^{19} — 10^{21} $см^3$. В некоторых случаях в качестве матрицы применяются твердые растворы, в которых концентрации компонент соизмеримы и понятие «примесь» теряет свой смысл. Что касается «собственных» дефектов, т. е. дефектов атомов основного вещества, находящихся в междуузлиях и пустых узлах, то каждой температуре соответствует определенная равновесная концентрация и тех и других, причем для образования атома в междуузлии требуется в большинстве случаев больше энергии, чем для создания пустого узла, поэтому первых обычно меньше, чем вторых.

Если кристаллизация происходит путем застывания расплава, то в первый момент кристалл будет содержать очень большое число дефектов, соответствующее температуре плавления; при последующем охлаждении кристалл продолжает «благоустраиваться» и число сохранившихся в конечном счете дефектов зависит от скорости охлаждения (или если специально применяется отжиг, то от его температуры и длительности). Однако скорости всех процессов в кристалле, связанных с образованием, исчезновением и диффузией дефектов, экспоненциально зависят от температуры. Поэтому начиная с некоторой температуры, составляющей для различных веществ 0,6—0,8 от температуры плавления, эти процессы начинают протекать настолько медленно, что отжиг при более низких темпера-

гурах становится малоэффективным и число дефектов, соответствующее этой температуре, замораживается.

Обычно число пустых узлов в 1 см^3 кристалла колеблется в пределах от 10^{15} — 10^{19} , а число собственных атомов в междуузлиях на 1—2 порядка меньше. Наряду с этим существуют так называемые дефектные структуры, в которых число пустых и занятых узлов одного и того же порядка.

Атом любого вещества в вакууме характеризуется валентностью и потенциалами ионизации, т. е. работой, необходимой для отрыва первого, второго и т. д. электронов, а также электронным сродством, т. е. энергией, выделяющейся при захвате электрона.

Аналогичные понятия можно ввести и для примесных атомов в полупроводнике; при этом, однако, следует учитывать следующие факторы:

1. Валентность примесного атома, находящегося в узле, будет определяться разностью между числом его валентных электронов и числом электронов атома, который он заместил. Если это число больше, чем число электронов атома основного вещества, то такой атом будет вести себя как донор, в противоположном случае — как акцептор.

2. Для примесного атома, находящегося в междуузлии, определяющим будет его электроотрицательность: атомы щелочных металлов (например, литий) ведут себя всегда как доноры, такие атомы, как кислород и фтор, — как акцепторы.

3. Наряду с этим ряд примесных атомов проявляет «амфотерный» характер, т. е. их можно характеризовать несколькими величинами:

— «потенциалами ионизации», т. е. энергиями активации (энергиями, необходимыми для перевода в валентную зону);

— «электронным сродством», т. е. энергиями, необходимыми для переброса электрона из валентной зоны на примесный атом.

Зарядовое состояние такого атома будет зависеть от конкретной обстановки, т. е. от положения уровня химического потенциала.

ДЕФЕКТЫ ПО ФРЕНКЕЛЮ И ПО ШОТТКИ

По мере повышения температуры кристалла возрастают амплитуды тепловых колебаний ионов (или атомов). Часть из них (мы в дальнейшем для определенности будем гово-

ритель об ионах) приобретает при этом настолько большую энергию, что ионы срываются из равновесных положений и переходят в междуузлия. Таким образом, при температуре, отличной от нуля, всегда в кристалле существует некоторое число пустых узлов и ионов в междуузлиях, причем в равновесии число и тех и других должно экспоненциально расти с температурой. Аналогичный процесс может происходить и вблизи поверхности кристалла: один атом может из приповерхностного слоя перескочить на поверхность, другой атом — занять его место, третий атом — занять место второго атома и т. д. Таким образом, в объеме кристалла с его поверхности продиффундирует пустой узел. Этот процесс приведет, следовательно, к образованию в объеме кристалла одних только пустых узлов.

Первый механизм образования дефектов — переход из узла в междуузлие — называется механизмом образования дефектов по Френкелю (и соответствующие дефекты — дефектами по Френкелю); второй — механизмом образования по Шоттки и дефекты — дефектами по Шоттки *).

Попытаемся теперь количественно оценить равновесное число дефектов по Френкелю, при этом, как и в случае определения концентраций свободных электронов, возможны два подхода — кинетический и статистический.

Кинетический подход. Пусть число ионов данного сорта в единице объема N , из них n перешли в междуузлие, причем энергия, необходимая для такого перехода, будет \mathcal{E}_Φ . Тогда вероятность ω_d того, что еще один ион перейдет в междуузлие, будет пропорциональна числу ионов, еще сидящих в узлах, т. е. $(N - n)$, и вероятности того, что один из этих ионов приобретает необходимую для такого перехода энергию, т. е. экспоненциальному множителю $e^{-\mathcal{E}_\Phi/kT}$. Таким образом,

$$\omega_d = \alpha (N - n) e^{-\frac{\mathcal{E}_\Phi}{kT}}, \quad (2.111)$$

где α — неизвестный коэффициент.

* Следует отметить, что впервые существование и тех и других дефектов предсказал Я. И. Френкель. Можно в принципе представить образование и так называемых антишотткиевских дефектов: атом с поверхности внедряется в междуузлие и уходит в объем, при этих условиях в кристалле будут существовать атомы в междуузлиях и не будет пустых узлов, однако число таких дефектов, как правило, мало.

Вероятность обратного процесса «рекомбинации», т. е. возвращения иона на пустой узел ω_p , будет пропорциональна числу атомов в междуузлиях n и числу пустых узлов, также n , точнее, тому, что атом в междуузлии «наткнется» на пустой узел, т. е. n/N :

$$\omega_p = \beta n \frac{n}{N}, \quad \text{а не exp.} \quad (2.112)$$

где β — постоянный неизвестный коэффициент *).

Таким образом,

$$\frac{dn}{dt} = \alpha (N - n) e^{-\frac{\mathcal{E}_\Phi}{kT}} - \beta n^2. \quad (2.113)$$

Равновесие наступит тогда, когда вероятности обоих процессов будут равны и $dn/dt = 0$. Полагая $n \ll N$, получим

$$n \approx \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} N e^{-\frac{\mathcal{E}_\Phi}{2kT}}. \quad (2.114)$$

Достоинство этого вывода в том, что он позволяет проследить кинетику процесса, например, при изменении температуры; недостаток — в том, что он содержит отношение двух неизвестных коэффициентов α/β .

Перейдем теперь к статистическому методу, который не обладает ни этими недостатками, ни этими достоинствами.

Статистический подход. Пусть n и N сохраняют прежние значения и N_1 — общее число междуузлий, в которых могут разместиться n перешедших в них ионов. Тогда эти ионы могут разместиться следующим числом способов:

$$\omega_1 = \frac{N_1!}{(N_1 - n)! n!} = C_{N_1}^n \quad (2.115)$$

Точно так же вычислим число способов, которым можно выбрать n вакантных узлов из общего числа N :

$$\omega = \frac{N!}{(N - n)! n!} = C_N^n \quad (2.116)$$

*) Мы могли бы также написать $\omega_p = \beta n^2$, включив $1/N$ в коэффициент β .

Таким образом, соответствующее увеличение энтропии*) данного состояния будет (по сравнению с упорядоченным)

$$S = k \ln (\omega_1 \omega). \quad (2.117)$$

Увеличение внутренней энергии кристалла (по сравнению с состоянием полного порядка) составит

$$\Delta \mathcal{E} = n \mathcal{E}_\Phi. \quad (2.118)$$

Если предположить (в первом приближении), что объем кристалла не зависит от числа дефектов, и пренебречь также влиянием дефектов на спектр колебаний (т. е. теплосодержание кристалла), то условием равновесия будет минимум свободной энергии $\partial F / \partial n = 0$, где

$$F = \mathcal{E} - TS. \quad (2.119)$$

Воспользуемся формулой Стирлинга для приближенного выражения логарифмов факториалов в формуле (2.116) для энтропии:

$$\ln (n!) \approx \left(n + \frac{1}{2} \right) \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi} \quad (2.120)$$

или при $n \gg 1$

$$\ln (n!) \approx n (\ln n - 1). \quad (2.121)$$

Следовательно, согласно (2.117) и (2.121)

$$S = k [N \ln N - (N - n) \ln (N - n) - n \ln n] + \\ + k [N_1 \ln N_1 - (N_1 - n) \ln (N_1 - n) - n \ln n]. \quad (2.122)$$

Воспользовавшись (2.119) и (2.122), получаем

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \mathcal{E}_\Phi - kT [\ln (N - n) + \ln (N_1 - n) - 2 \ln n] = 0, \quad (2.123)$$

откуда

$$\frac{n^2}{(N - n)(N_1 - n)} = e^{-\frac{\mathcal{E}_\Phi}{kT}}, \quad (2.124)$$

и, полагая по-прежнему $n \gg N_1$ и $n \gg N$, получим выражение для n без неизвестных коэффициентов

$$n \approx \sqrt{NN_1} e^{-\frac{\mathcal{E}_\Phi}{2kT}}. \quad (2.125)$$

*) Коротко основные понятия термодинамики и статистики охарактеризованы в § 1 гл. 4.

Подсчитаем теперь число дефектов по Шоттки n_1 , обозначим через \mathcal{E}_{III} энергию, необходимую для перевода атома из объема на поверхность *).

Проведя рассуждения, совершенно аналогичные приведенным ранее, получим

$$F = n_1 \mathcal{E}_{III} - k \ln \frac{N!}{(N-n_1)! n_1!}, \quad (2.126)$$

откуда из условий $\partial F / \partial n_1 = 0$ получаем

$$\frac{n_1}{N-n_1} = e^{-\frac{\mathcal{E}_{III}}{kT}}. \quad (2.127)$$

Как видно из (2.127), в этом случае множитель $1/2$ в числителе экспоненты отсутствует. Объясняется это тем, что в первом случае рекомбинация пустого узла и атома в междуузлии носила характер бимолекулярной реакции, а во втором — мономолекулярной **).

Так, однако, может происходить дело только в атомных кристаллах, в полярных же (при сохранении стехиометрического состава) из условия нейтральности следует, что на поверхность ионы могут выходить только парами; таким образом, число дефектов по Шоттки в обеих подрешетках должно быть одинаково. Обозначив энергию, необходимую для образования пары вакансий, \mathcal{E}_p , число отрицательных ионов N' , повторив проведенные выше рассуждения, получим

$$n_1 = \sqrt{NN'} e^{-\frac{\mathcal{E}_p}{2kT}}. \quad (2.128)$$

Согласно (2.125) и (2.128) отношение числа парных дефектов по Шоттки к числу дефектов по Френкелю

$$\frac{n_1}{n} \approx e^{-\frac{\mathcal{E}_p - \mathcal{E}_f}{2kT}}, \quad (2.129)$$

*) Атом на поверхности может занять разные положения. Мы, однако, должны взять среднее значение энергии на поверхности. Нетрудно убедиться, что это будет энергия атома, примкнувшего к «ступеньке». При этих условиях $\mathcal{E}_{III} = 1/2 \mathcal{E}$, где \mathcal{E} — энергия, необходимая для полного отрыва атома от кристалла.

**) Для исчезновения дырки никакой «встречи» не надо — достаточно пустому узлу подойти к поверхности, а число атомов на поверхности не зависит от n_1 .

\mathcal{E}_p и \mathcal{E}_f имеют порядок одного электрон-вольта. Две величины порядка 1 эв могут лишь случайно (очень редко) совпасть, обычно же их разность будет составлять несколько десятых электрон-вольта, и так как $kT \approx 0,03$ эв, то

$$\frac{n_1}{n} = e^{\pm 10}. \quad (2.130)$$

Эта оценка показывает, что мало вероятно, что число дефектов обоих сортов будет одного и того же порядка. Обычно один из типов явно преобладает над другим.

Более строгие оценки показывают, что в большинстве случаев это имеет место; в частности в щелочно-галогидных кристаллах преобладают дефекты по Шоттки. Напротив, в галогенидах серебра небольшие ионы серебра легко забираются в междуузлия; в этом случае преобладают дефекты по Френкелю, а некоторые авторы считают, что даже антишотткиевские дефекты. Результаты опытов показывают, что ионная проводимость здесь осуществляется, главным образом, путем диффузии ионов серебра по междуузлиям.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Как впервые показал Я. И. Френкель, идеальный кристалл не может обладать ионной проводимостью. Действительно, в идеальном кристалле для прохождения тока должны одновременно перемещаться целые цепочки ионов, содержащие примерно 10^{22} атомов — процесс, вероятность которого близка к нулю. Точно так же нельзя предположить, что под действием поля ионы срываются со своих мест. Энергия связи иона в узле порядка 1 эв, следовательно, для того чтобы на расстоянии от узла до междуузлия, примерно равном 10^{-8} см, поле могло совершить такую работу, его напряженность должна быть

$$E = \frac{V}{l} \approx 10^8 \frac{\text{в}}{\text{см}}.$$

В действительности ионная проводимость начинает проявляться уже в полях 1—10 в/см, таким образом, и этот механизм проводимости исключается. Как показал Я. И. Френкель, ионная проводимость так же, как и диффузия ионов, может осуществляться только следующими способами:

— перемещением ионов по междуузлиям;

— последовательным эстафетным перемещением пустых мест, эквивалентным перемещению заряда противоположного знака в обратном направлении; диффузия может также осуществляться последовательным циклическим обменом местами соседних ионов.

Ионную проводимость можно представить точно в таком же виде, как электронную:

$$\sigma = \sum_i e_i n_i u_i, \quad (2.131)$$

где n_i — число дефектов i -го сорта;

e_i — их эффективный заряд;

u_i — подвижность.

Число дефектов и его температурную зависимость мы определили в предыдущем параграфе, нам остается вычислить подвижность.

Вычислим сначала коэффициент диффузии, так как и подвижность и диффузия определяются одной и той же вероятностью перескоков, но вычисление коэффициента диффузии несколько проще. Для определенности мы будем говорить о движении ионов, хотя все рассуждения можно было с тем же правом отнести к вакантным узлам.

Представим кристалл, в котором по какой-либо причине имеется градиент концентрации атомов в междуузлиях. Выделим две междуузельные плоскости и обозначим концентрацию атомов в них соответственно n и $n' = n + a (dn/dx)$, где a — постоянная решетки. Пусть ν_0 — число колебаний атома в междуузлии в 1 сек, \mathcal{E}_a — энергия активации, необходимая для преодоления потенциального барьера между междуузлиями, тогда вероятность перескока будет

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{kT}}.$$

Вероятность перескока в заданном направлении (x) будет

$$\nu_x = \frac{\nu_0}{6} e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{kT}}, \quad (2.132)$$

так как всего имеется шесть эквивалентных направлений: $+x$, $-x$, $+y$, $-y$, $+z$, $-z$ (более строгий расчет, связанный с интегрированием по углам, приводит к тому же результату). Скорость диффузии данного иона будет равна

произведению числа перескоков за одну секунду v_x на расстояние, проходимое при одном перескоке, т. е. a ,

$$v_x = av_x = \frac{av_0}{6} e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{kT}}. \quad (2.133)$$

Таким образом, диффузионный поток будет равен разности общего числа перескоков из первой плоскости во вторую и обратно:

$$Q = nav_x - \left(n + a \frac{dn}{dx}\right) av_x = -\frac{v_0 a^2}{6} e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{kT}} \frac{dn}{dx}.$$

Следовательно, коэффициент диффузии

$$D = \frac{a^2 v_0}{6} e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{kT}}. \quad (2.134)$$

Перейдем теперь к вычислению подвижности. В этом случае высота потенциальных горбов для перескоков слева направо и справа налево будет неодинакова:

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_a + \frac{Eea}{2}$$

*E - напряж-ть поля
e - заряд электрона
a - расстояние между атомами*

и

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_a - \frac{Eea}{2};$$

соответственно будут различаться и вероятности перескоков:

$$v_1 = \frac{v_0}{6} e^{-\frac{\mathcal{E}_a + \frac{Eea}{2}}{kT}} \approx v_p \left(1 - \frac{Eea}{2kT}\right) \quad (2.135)$$

и

$$v_2 = \frac{v_0}{6} e^{-\frac{\mathcal{E}_a - \frac{Eea}{2}}{kT}} \approx v_p \left(1 + \frac{Eea}{2kT}\right), \quad (2.136)$$

где v_p — равновесное число перескоков вдоль оси при данной температуре.

Скорость дрейфа в электрическом поле будет равна разности числа перескоков слева направо и в обратном направлении, умноженной на расстояние, проходимое при одном перескоке:

$$v_x = (v_2 - v_1) a = \frac{ea^2}{6kT} E v_0 e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{kT}}, \quad (2.137)$$

и подвижность будет равна

$$u = \frac{v_x}{E} = \frac{ea^2\nu_0}{6kT} e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{kT}}. \quad (2.138)$$

Сравнение (2.134) и (2.138) показывает, что подвижность и коэффициент диффузии связаны соотношением Эйнштейна:

$$u = \frac{eD}{kT}. \quad (2.139)$$

Согласно (2.125) и (2.138) электропроводность, обусловленная данным видом дефектов,

$$\sigma = enu = \frac{e^2 a^2}{kT} \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}\mathcal{E}_p + \mathcal{E}_a}{kT}\right). \quad (2.140)$$

Если существует несколько типов дефектов, то надо пользоваться обобщенной формулой (2.131), однако, как мы уже упоминали (см. стр. 171), очень маловероятно, чтобы концентрации дефектов разного сорта были бы соизмеримы (в данном кристалле при данной температуре); то же самое относится и к парциальным электропроводностям.

2.4. ТЕПЛОВЫЕ КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Равновесное расстояние r_0 между атомами в кристалле определяется равенством сил притяжения и сил отталкивания. При удалении атомов на расстояние, большее чем r_0 , силы притяжения начинают преобладать над силами отталкивания, при сближении имеет место обратное соотношение. Однако при $r \rightarrow \infty$ силы притяжения стремятся к нулю, а при $r \rightarrow 0$ силы отталкивания неограниченно возрастают, иными словами, зависимость силы и энергии взаимодействия атомов от расстояния между ними носит несимметричный характер и имеет приблизительно вид, представленный на рис. 2.10.

Энергию кристалла можно представить в виде суммы $U = U' + U''$, где U' — энергия сил отталкивания и U'' — энергия сил притяжения; разумеется, $|U''| > |U'|$ и $U'' < 0$. Силы отталкивания, преобладающие при сближении атомов на расстояние $r < r_0$, возникают главным образом в результате перекрытия электронных оболочек. При этом отталкивание возникает по двум причинам: непо-