

# Лекція 1.

## Основні типи невпорядкованості напівпровідникових кристалів

Кожен реальний кристал немає досконалої структури та має низку порушень ідеальної просторової ґрати, які називаються дефектами в кристалах.

Дефекти в кристалах поділяють на нульвимірні, одновимірні та двовимірні. Нульвимірні (точкові) дефекти можна поділяються на енергетичні, електронні та атомні.

Найпоширеніші енергетичні дефекти — фонони — тимчасові спотворення регулярності ґрати кристала, викликані тепловим рухом. До енергетичних дефектів кристалів відносяться також тимчасові недосконалості ґратки (порушені стани), викликані впливом різних типів радіацій: світла, рентгенівського,  $\gamma$ - та  $\beta$ - випромінювання, потоку швидких нейтронів, лазерного випромінювання тощо .

Однак у реальних кристалах є й інші типи дефектів, що не зводяться до теплового руху атомів, хоча в деяких випадках вони з'являються саме за рахунок теплового руху. До таких дефектів відносяться :

**1. Точкові дефекти, тобто дефекти, пов'язані з відсутністю окремого атома у ґратці, або зайвого окремого атома.**

**2. Лінійні дефекти**, утворені деякою лінійною неоднорідністю у кристалічній ґратці, яка називається дислокацією.

**3. Планарні дефекти**, які можуть утворюватись на початкових стадіях виникнення нової кристалічної структури всередині існуючого кристала, наприклад, при його перекристалізації.

4. Існують також **об'ємні дефекти**, а також комбінації усіх перерахованих різновидів.

# Класифікація дефектів на основі розмірності

**0D**

*(Точкові)*

Вакансія

Домішка

Дефект по  
Френкелю

Дефект по  
Шоткі

**1D**

*(Лінійні)*

Дислокація

Дисклинація

**2D**

*(Поверхневі)*

Поверхневі

Міжфазні

Міжзерні

Дефекти  
упаковки

**3D**

*(Об'ємні)*

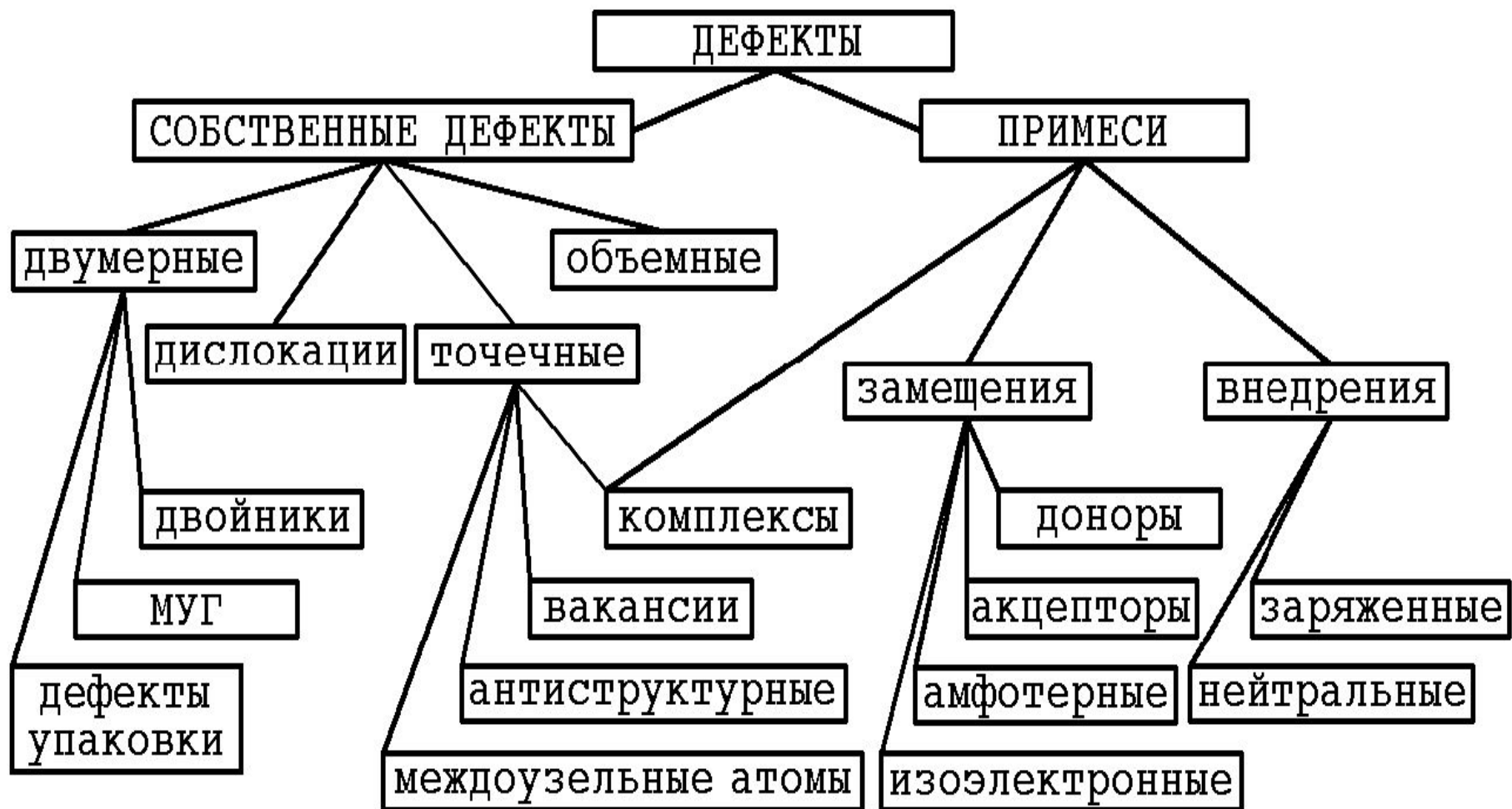
Тривимірні

Преципітати

Пустоти  
Тріщини

Теплові  
коливання

# Дефекты в кристаллах

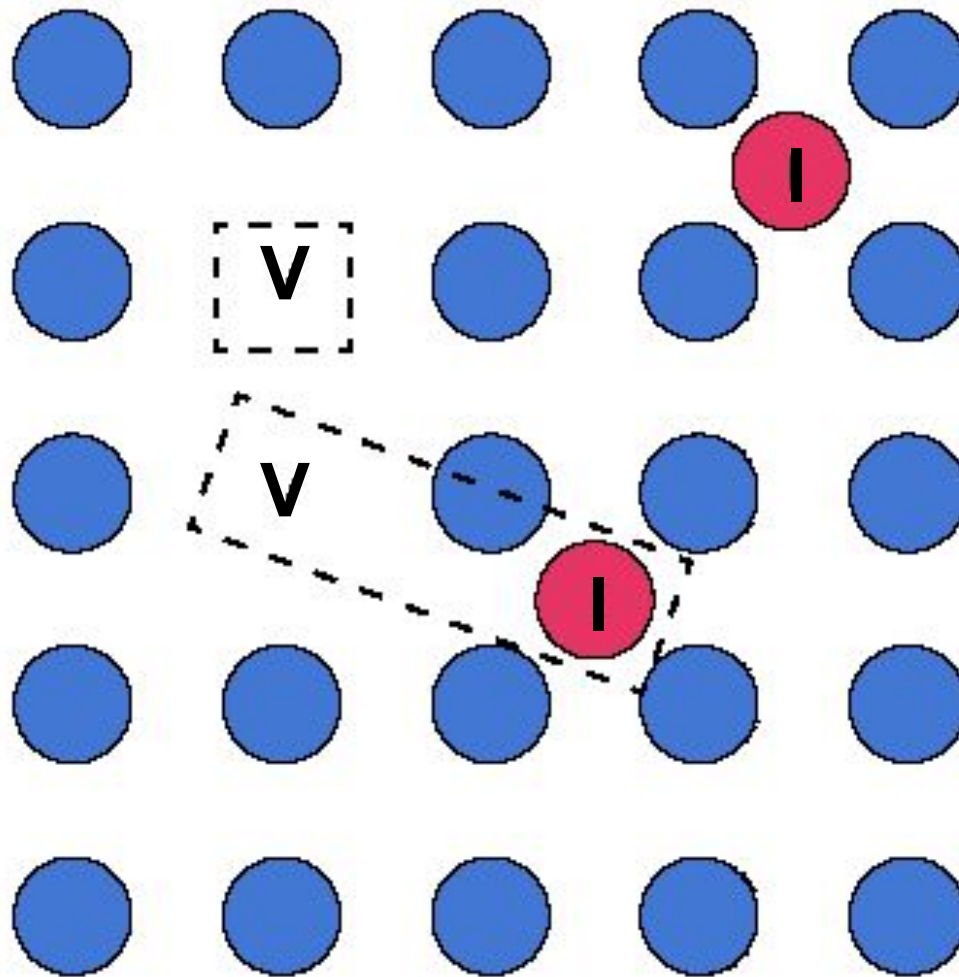


До числа найбільш вивчених точкових дефектів належать дефекти по Френкелю і по Шоткі.

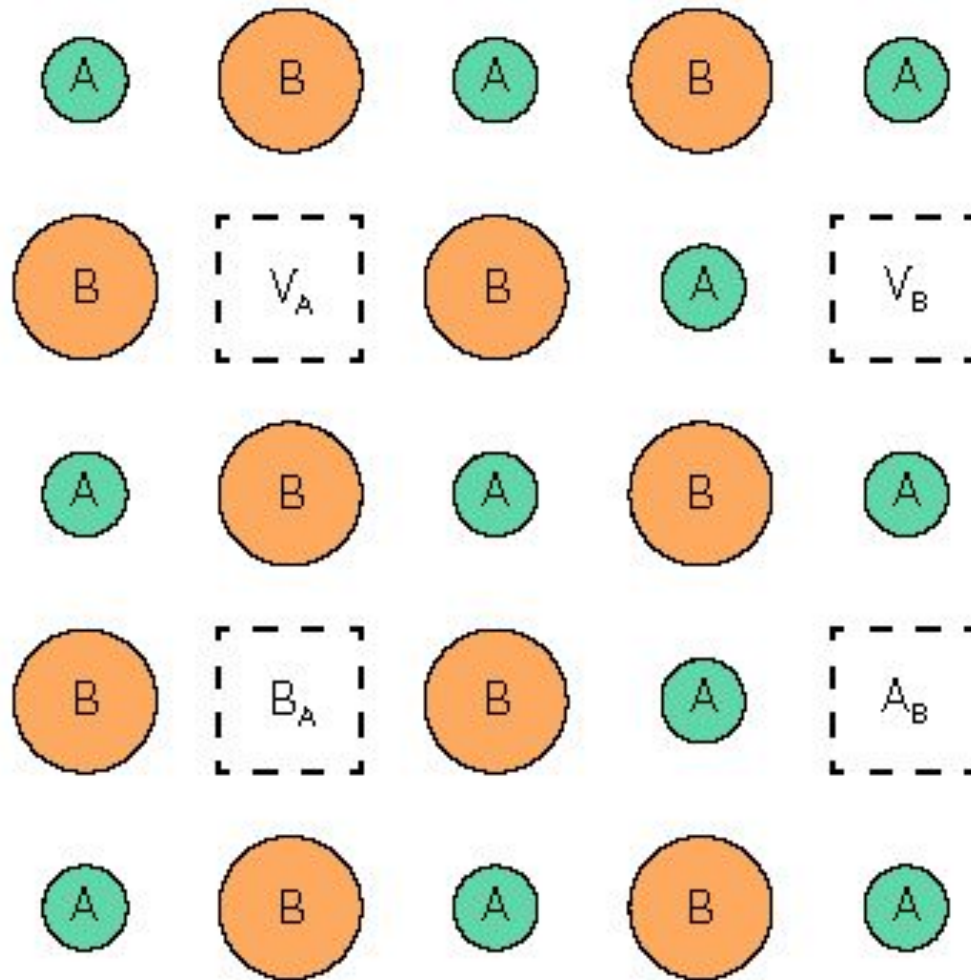
**Дефект по Френкелю** - атом, зміщений із упорядкованого вузла кристалічної ґратки в міжвузля.

**Дефект по Шоткі** - незайнятий вузол ґратки, утворюється в чистому вигляді, якщо атом з вузла ґратки зміщується на поверхню кристала.

Тому утворення дефектів по Шоткі знижує густину кристала, а дефекти по Френкелю істотно не впливають на неї.



**Власні дефекти в кристалічній ґратці  
одноатомного кристала. V - вакансія,  
I - міжвузловий атом, V – I - пара Френкеля.**

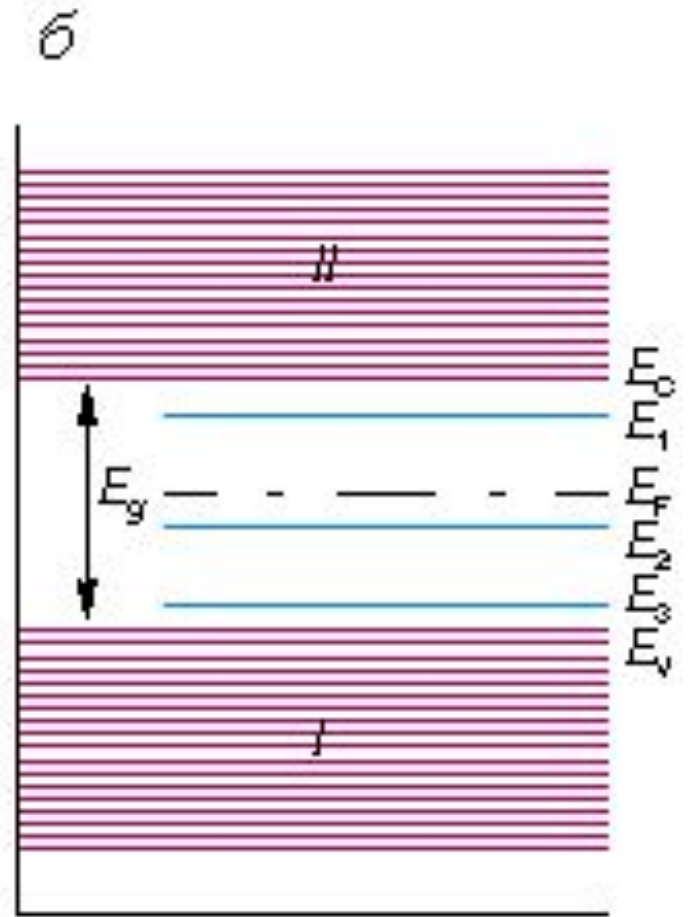
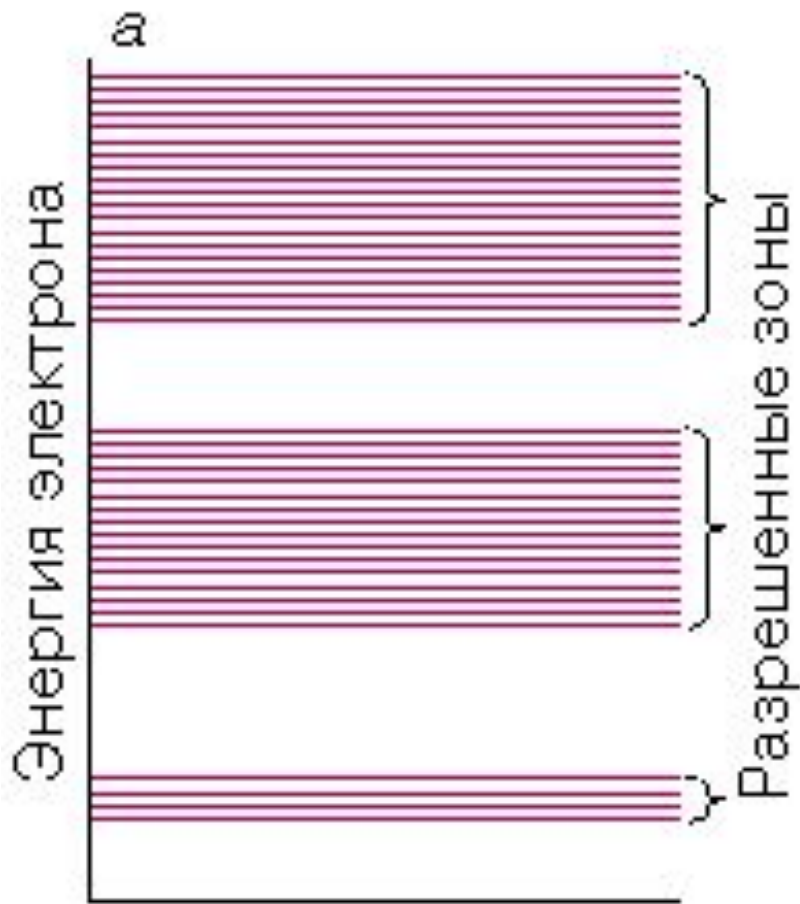


**Бінарні кристали типу АВ. Вакансії у двох підгратках  $V_A$  та  $V_B$ , антиструктурні дефекти :  $B_A$  - атом В на місці атома А і навпаки -  $A_B$ .**

**Точечные дефекты обладают рядом важных свойств.**

- Дефекты могут играть роль центров рассеяния электронов.**
- Дефекты могут сильно влиять на оптические свойства кристаллов (прозрачные бездефектные образцы могут приобретать синюю или пурпурную окраску).**
- Благодаря энергии, запасенной в дефектах, они могут влиять на термодинамические свойства кристаллов.**
- Дефекты могут влиять на механические и магнитные свойства.**





**Енергетичний спектр електронів в ідеальному бездефектному (а) і дефектному (б) кристалах: I - валентна зона, II - зона провідності,  $E_c, E_v$  - краї дозволених зон.**

# Дислокаційне розупорядкування в кристалах.

## Лінійні дислокації

У випадку крайової дислокації порушення правильної періодичності кристалічної ґратки досягається наявністю неповної атомної площини, яка пронизує тільки частину кристала; край цієї «зайвої» площини і являє собою дислокаційну лінію.

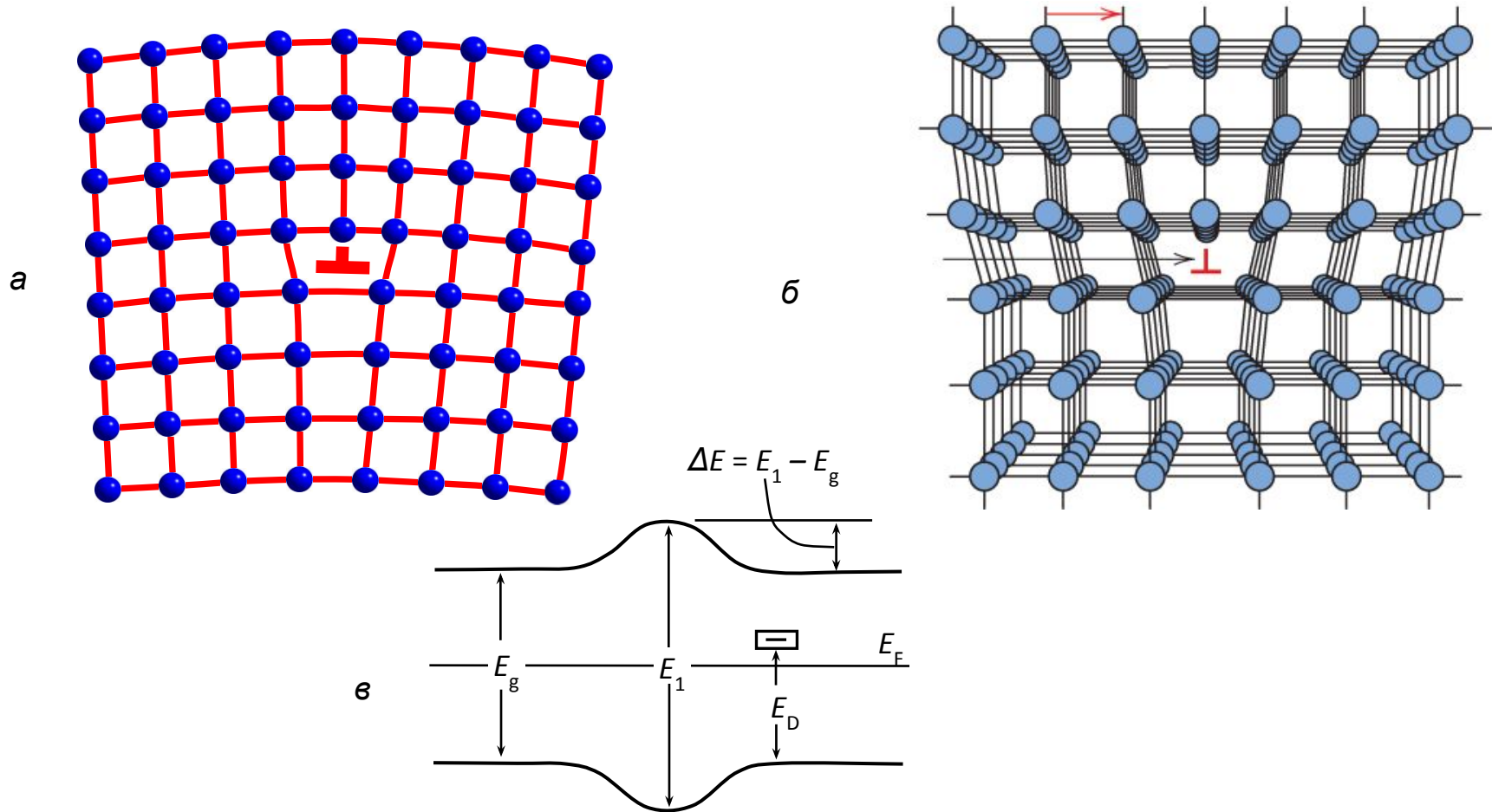
Крайові дислокації викликають наступні порушення ґратки:

- 1. Локальні поля пружних напруг** навколо таких дислокацій, які приводять до зміни ширини забороненої зони. Якщо відстань між окремими дислокаціями більша за період ґратки, то має місце по чергове розширення і звуження забороненої зони.
- 2. Порушені або ненасичені зв'язки** і обумовлені ними просторові заряди та локальні рівні в забороненій зоні.
- 3. Області просторового заряду**, які утворюються в напівпровідниках і оточують дислокацію у вигляді трубки просторового заряду.

# Дислокаційне розупорядкування в кристалах.

## Крайові дислокації

Дислокація - це лінійна недосконалість, яка утворює в середині кристала межу зони зсуву.

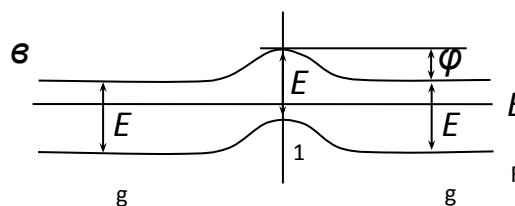
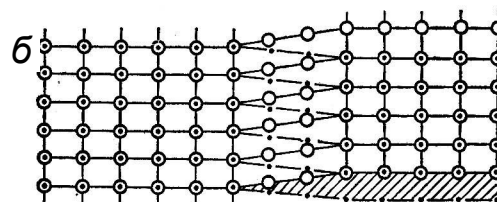
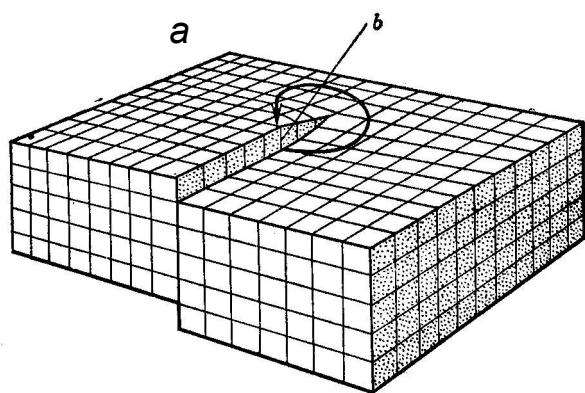


Крайова дислокація (а,б) та зонна структура поблизу крайової дислокації (в).

# Дислокаційне розупорядкування в кристалах.

## Гвинтові дислокації

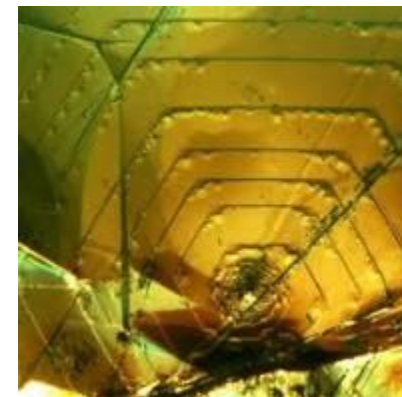
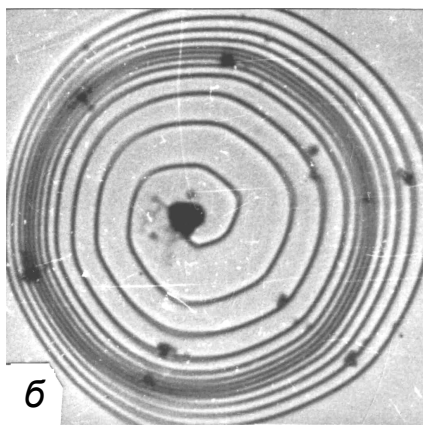
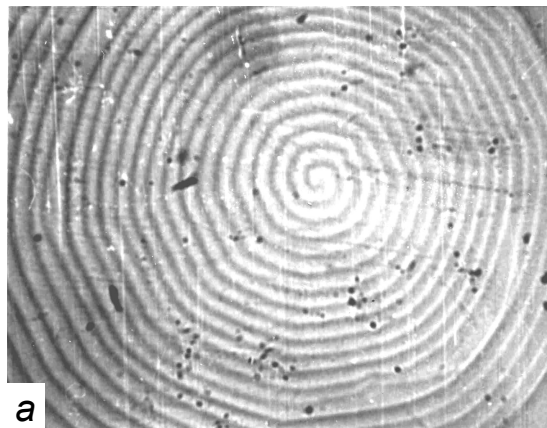
У гвинтовій дислокації переважає деформація зсуву, тому атоми можуть бути представлені недеформованими кубиками, зміщеними один відносно одного (рис. а). На рис. б показана модель ідеальної гвинтової дислокації та її електронна зонна структура (рис. в). Утворення гвинтової дислокації можна представити наступним чином. Зробимо у кристалі уявний розріз у вертикальній площині, заштрихованій на рис. а і зсунемо ліву область вниз на одну міжатомну відстань. Дислокаційна лінія при цьому буде напрямлена по вертикалі (стрілка на рис. а). При такій конфігурації атомні площини утворюють уздовж дислокаційної лінії свого роду «гвинтову драбину», чим і зумовлена назва такої дислокації.



Модель ідеальної гвинтової дислокації (а, б) та її зонна структура (в).

# Дислокаційне розупорядкування в кристалах. Гвинтові дислокації

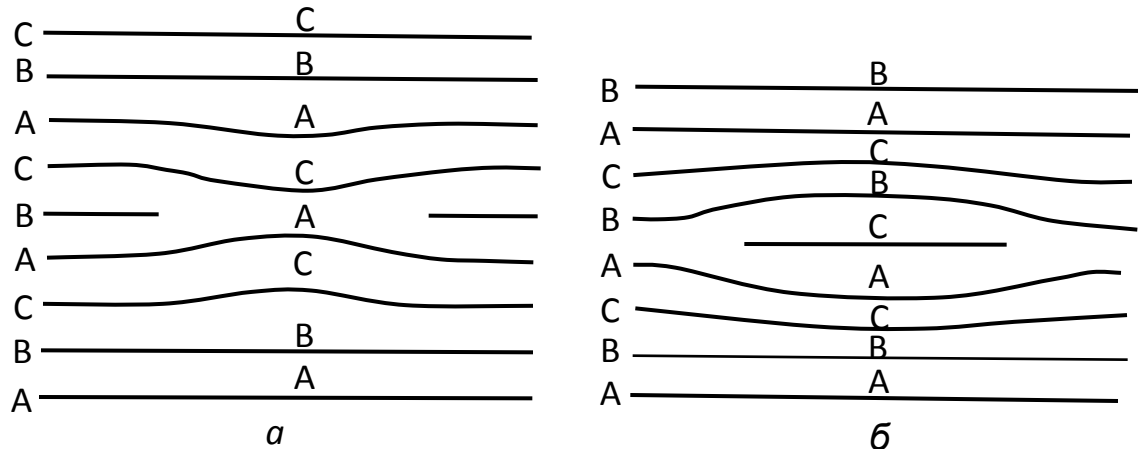
В кристалах моно- і дихалькогенідів германія та олова, концентрація гвинтових дислокацій може змінюватись від  $10^2$  до  $10^5$   $\text{см}^{-2}$ . Типовий вигляд гвинтових дислокацій на природних гранях кристалів  $\text{GeS}$  і  $\text{GeSe}_2$  наведено на рисунку. Спіральний виток, який утворюється при рості гвинтової дислокації, вважається сходинкою росту.



Вихід гвинтових дислокацій на поверхню (001)  
монокристалів  $\text{GeS}$  (а) і  $\text{GeSe}_2$  (б).

# Двовимірні (поверхневі) дефекти в кристалах

Двовимірні (поверхневі) дефекти більш різноманітні, ніж одновимірні. Серед них найбільш важливе значення мають границі зерен з різною конфігурацією поверхонь у полікристалічних зразках та дефекти упаковки в шаруватих кристалах. Дефект упаковки можна створити різним способом: зсувом у площині щільної упаковки, видаленням або, навпаки, впровадженням однієї щільноупакованої площини тощо. Якщо у г.ц.к. ґратці видалити одну із площин В (або її частину) і наблизити уздовж нормалі дві половинки кристала, щоб виключити пустоту, яка утворилася, то одержимо чергування площин АВСАСВАВ. При цьому також утворюється прошарок г.щ. у ґратки у г.ц.к. ґратці. Такий дефект називають дефектом упаковки вилучення.



Дефекти упаковки вилучення (а) і проникнення (б) в гранецентрованій кубічній ґратці.

# **Динамічне та статичне розупорядкування у кристалах**

Ці види розупорядкування тлумачать неоднозначно. Говорячи про динамічне розупорядкування, часто просто мають на увазі, що тепловий рух трохи більш інтенсивний, ніж звичайно, коли, наприклад, крутильні коливання молекули або іона відбуваються з досить великою амплітудою. Поділ на статичне та динамічне розупорядкування роблять також на підставі порівняння характерних часів відповідного молекулярного або іонного руху і способу реєстрації. Розглянемо, наприклад, кристал, у якому для кожної молекули або іона можливі дві різні орієнтації. Якщо потенціальний бар'єр переходу з однієї орієнтації в іншу настільки високий, що числом переходів за час спостереження можна знехтувати, то у випадку розподілу молекул або іонів по двох орієнтаціях, маємо справу зі статичним розупорядкуванням. Однак якщо за час спостереження переходи відбуваються досить часто, то в цьому випадку розупорядкування називають динамічним. Із цього погляду питання, чи кваліфікувати розупорядкування як статичне або як динамічне, залежить від ряду факторів, у тому числі від висоти потенціального бар'єра, температури і характерного часу спостереження, тобто різниця виявляється скоріш за все кількісною, а ніж якісною. Навіть якщо термін «динамічне розупорядкування» зв'язувати просто з відносно високою інтенсивністю теплового руху, то і в цьому випадку відмінність між динамічним і статичним розупорядкуванням може виявитися досить невизначеним.

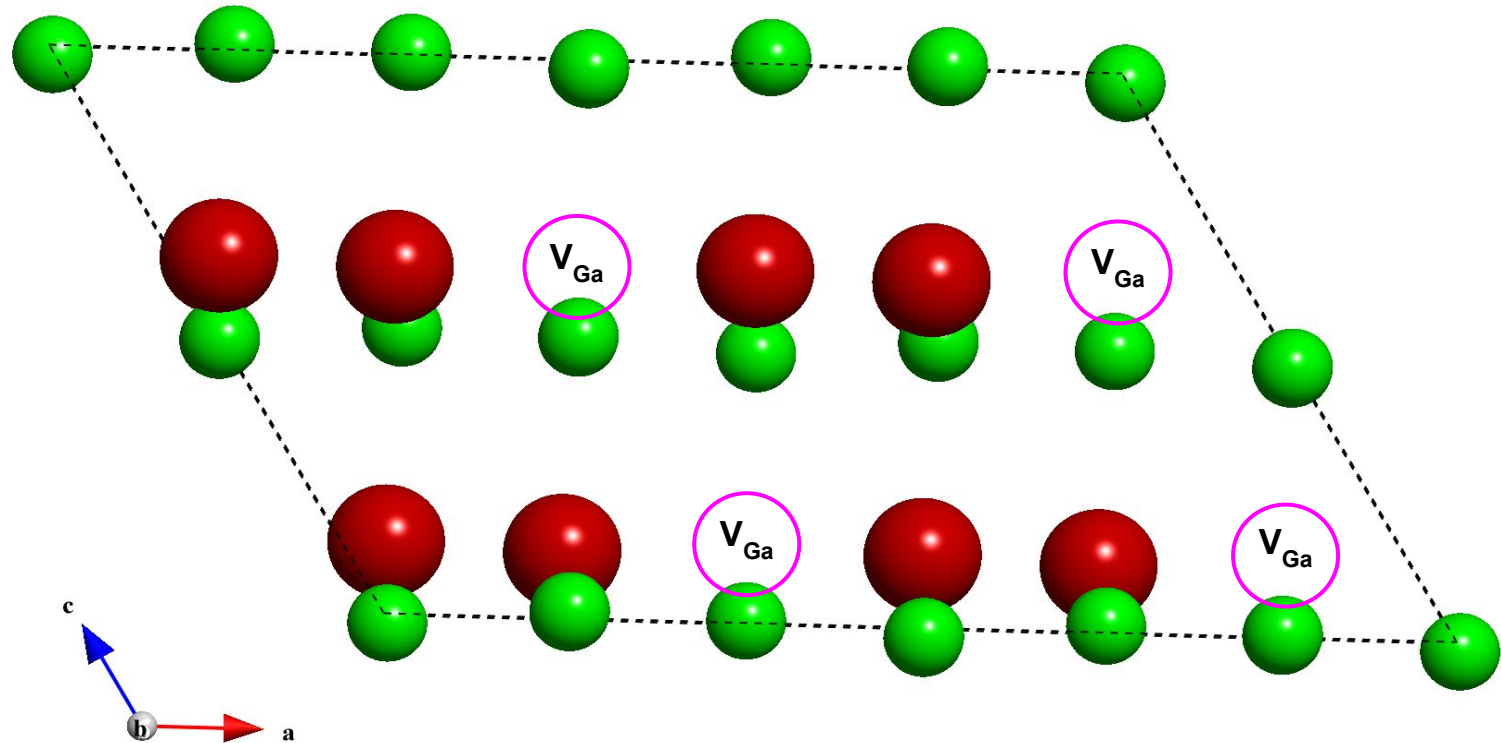


# Позиційна, орієнтаційна та магнітна невпорядкованість в кристалах

Під позиційним безпорядком розуміють, наприклад, ситуацію, коли число позицій у ґратці, де повинні перебувати атоми певного сорту, більше, ніж число самих атомів, а розподіл атомів по таких позиціях носить, принаймні, частково, випадковий характер. Ці позиції необов'язково будуть характеризуватися однією і тією ж енергією. Отже, у стані розупорядкування кристала розподіл атомів по позиціях необов'язково буде повністю випадковим. Впорядкований стан такої речовини може мати власне кажучи ту ж саму структуру, але з впорядкованим розташуванням зайнятих і незайнятих позицій. Такий тип позиційного розупорядкування має місце в  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , який існує у двох різних впорядкованих формах – високотемпературній  $\beta$ -фазі зі структурою вюрциту та низькотемпературній  $\gamma$ -фазі зі структурою цинкової обманки (температура фазового переходу  $\sim 850$  K). В обох цих поліморфних формах атоми галію займають випадковим чином дві третини позицій. Відома також третя поліморфна  $\alpha$ -модифікація сполуки  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , що хоча й містить вакантні позиції катіонів, але ці позиції утворюють деякий упорядкований набір, внаслідок чого кристал лише незначно спотворений у порівнянні із двома іншими структурами й фактично є моноклінним. Інша можливість для позиційного розупорядкування виникає, коли є, наприклад,  $N$  атомів А і  $N$  атомів В, які одночасно розподіляються по  $2N$  положенням, і цей розподіл буде частково або повністю випадковим.



# Позиційна невпорядкованість в кристалах



Кристалічна структура  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$  з впорядкованими вакансіями

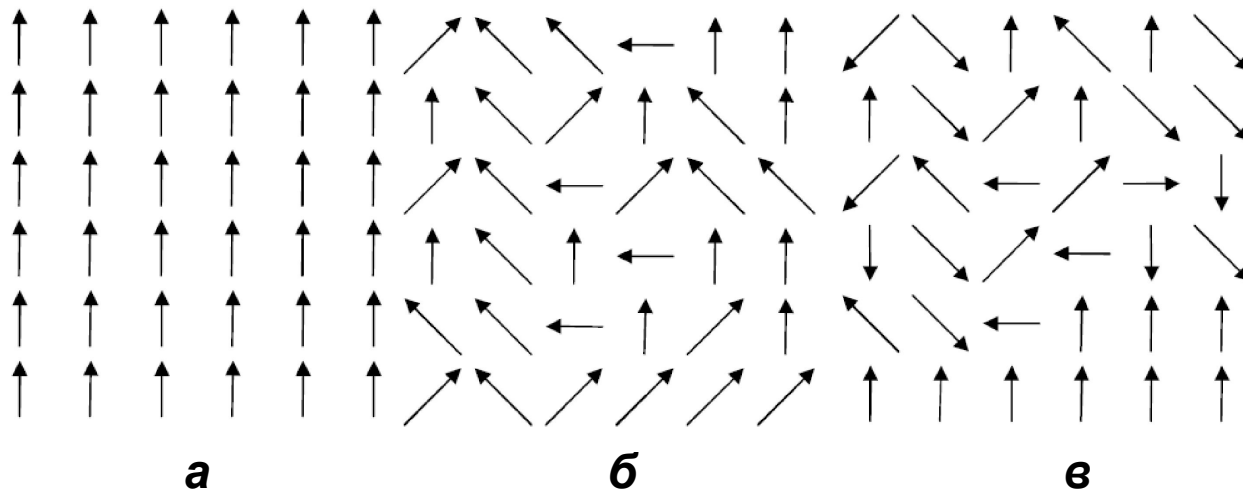
# **Орієнтаційна невпорядкованість в кристалах**

**Орієнтаційний порядок означає, що поворот кристала навколо певної осі сполучає атомні позиції з самими собою. Орієнтаційне розупорядкування може виникнути тоді, коли двоатомні або багатоатомні молекули або іони приймають у кристалічній ґратці дві або більше різних орієнтації. Орієнтаційне розупорядкування має місце в полікристалах або в кристалах при наявності мозаїчної блочності. Однак між позиційним й орієнтаційним розупорядкуванням не завжди можна провести чітке розмежування.**

# Магнітна невпорядкованість в кристалах

Магнітна невпорядкованість – це невпорядкованість напрямків магнітних спінів, що існує у звичайному парамагнітному стані.

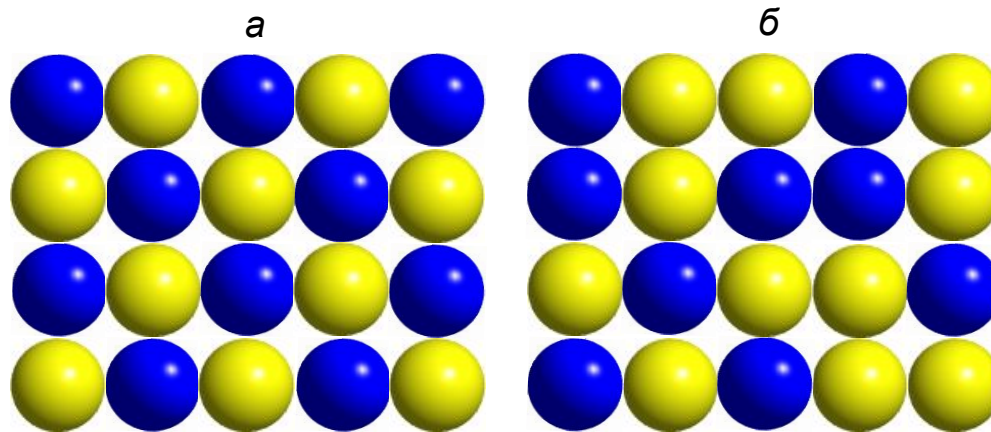
Установлено, що макроскопічно ізотропна аморфна структура припускає лише чотири типи магнітного впорядкування: упорядкований феромагнетик; невпорядкований феромагнетик; невпорядкований антиферомагнетик і спінове скло. На рис. 1.6 наочно представлена структура таких магнетиків. Відмітимо, що, хоча з теорії випливає можливість існування аморфного антиферомагнетика, експериментально такого типу магнітного впорядкування для аморфних зразків не було виявлено.



Типи магнітного упорядкування в аморфних структурах:  
а – упорядкований феромагнетик, б – неупорядкований феромагнетик,  
в – спінове скло.

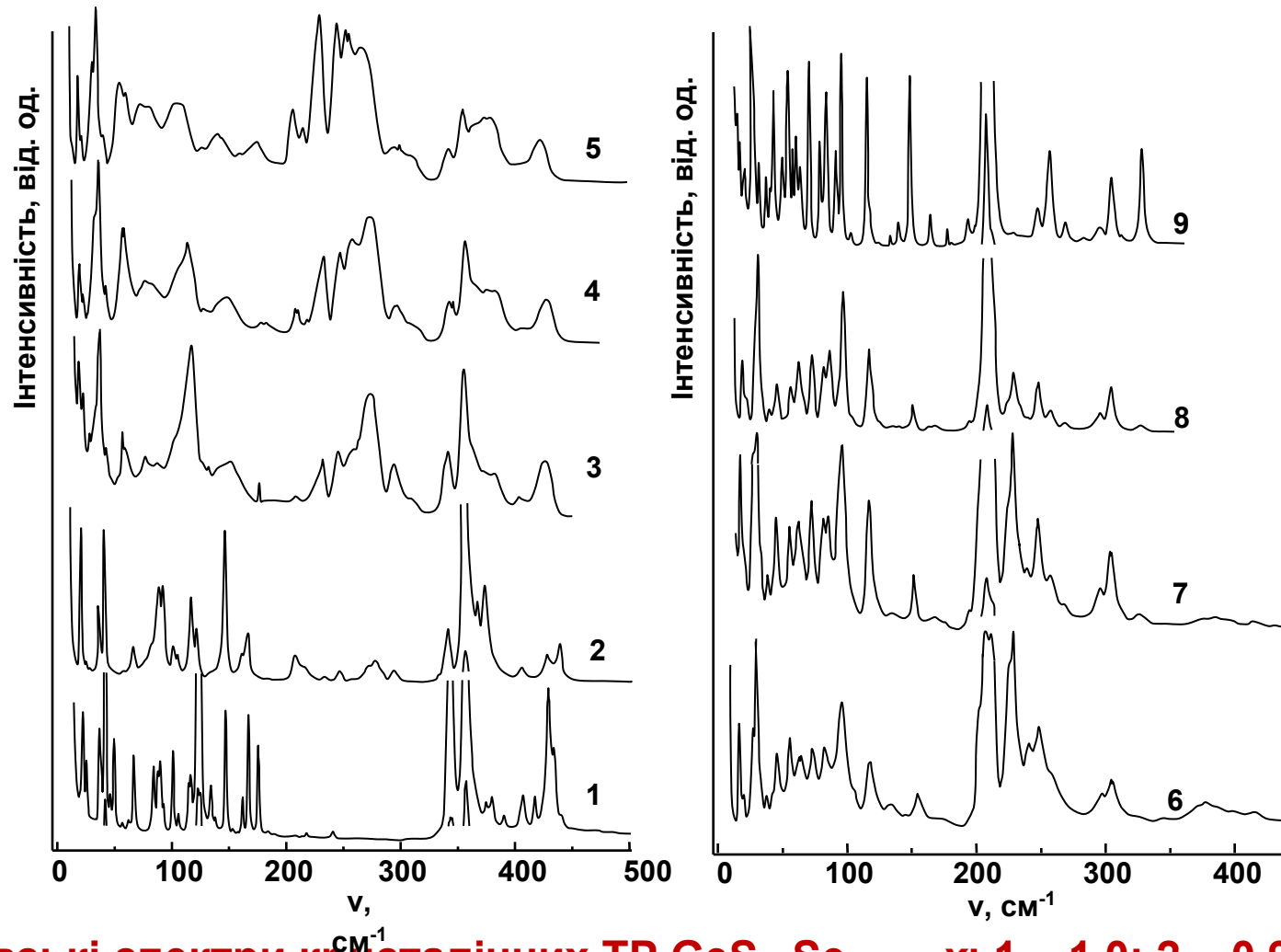
# Композиційне розупорядкування

Кристалічні тверді розчини заміщення відносяться до неупорядкованих систем, у яких атоми кількох типів випадковим чином розміщені у вузлах кристалічної ґратки, прикладом яких служать ТР  $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ . Невпорядковані тверді розчини заміщення, коли є ідеальна (можливо ефективна) кристалічна ґратка, а неупорядкованість обумовлена тим, що її вузли займають атоми одного із компонентів сплаву з імовірністю, рівною концентрації даного компонента. Імовірність знаходження компонентів в кожному вузлі рівна  $c$  і  $(1 - c)$ , де  $c$  – концентрація розчинюваної речовини. У цьому випадку кажуть про безпорядок заміщення або композиційне розупорядкування. Якщо ж тверді розчини можуть бути одержані як в кристалічному, так і в склоподібному станах, наприклад,  $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ , то в останньому випадку крім композиційного розупорядкування одночасно має місце і топологічне розупорядкування.



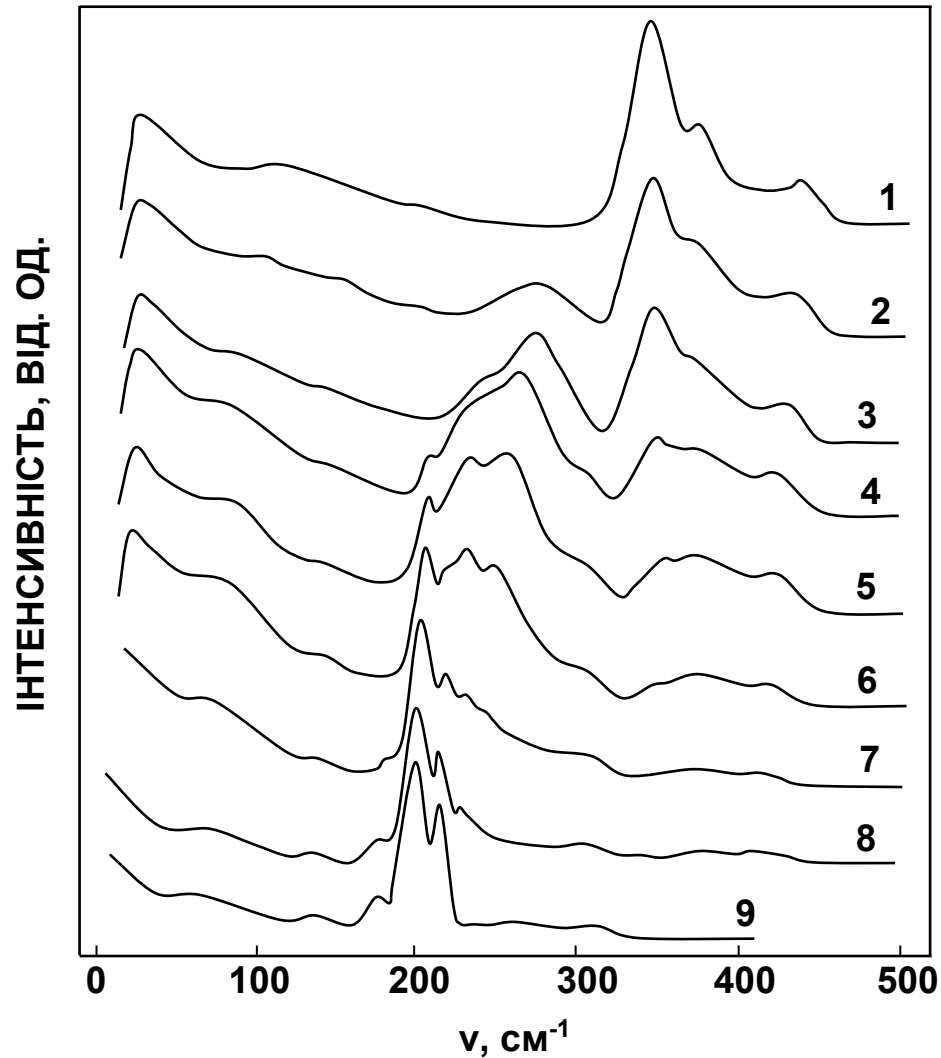
Композиційне розупорядкування на прикладі твердого розчину заміщення: а – впорядкований ТР, б – неупорядкований ТР.

# Композиційне розупорядкування на прикладі кристалічних TP $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$



Раманівські спектри кристалічних TP  $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ .  $x$ : 1 – 1,0; 2 – 0,95; 3 – 0,7; 4 – 0,6; 5 – 0,5; 6 – 0,2; 7 – 0,1; 8 – 0,05; 9 – 0.  $T = 293 \text{ K}$ .

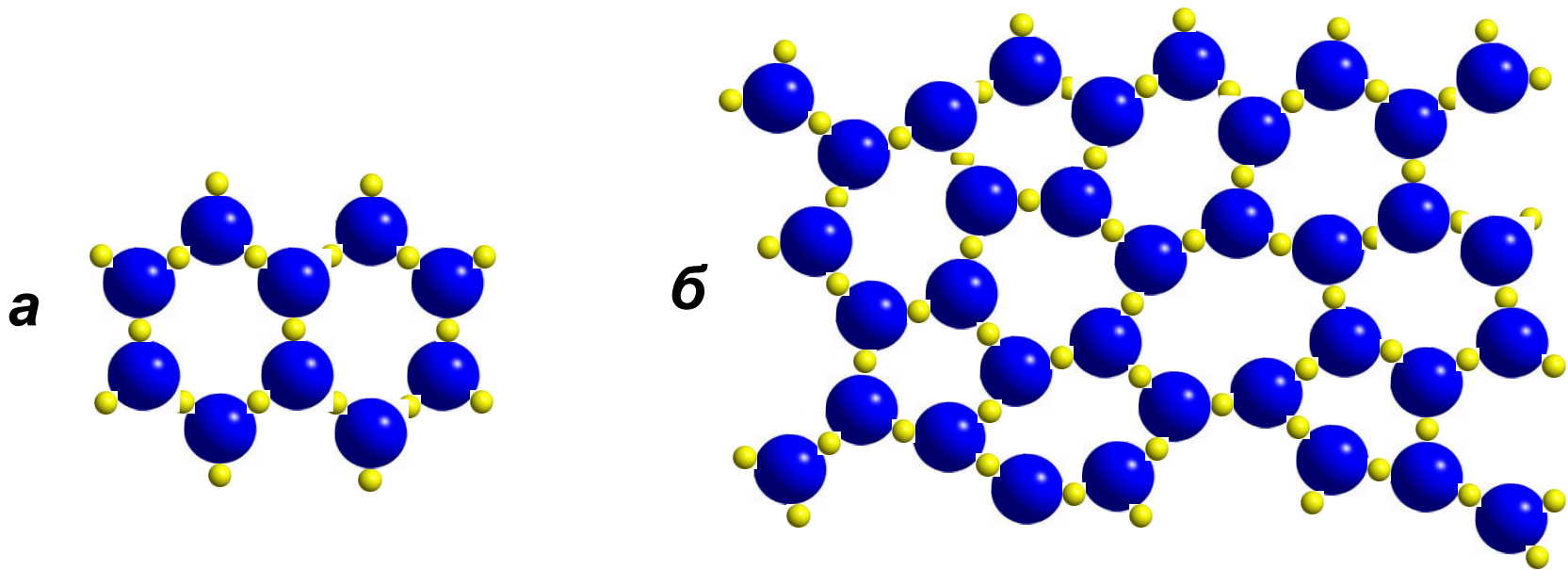
# Композиційне та топологічне розупорядкування на прикладі склоподібних ТР $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$



Раманівські спектри склоподібних ТР  $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$   
x: 1 – 1,0; 2 – 0,9; 3 – 0,8; 4 – 0,6; 5 – 0,5; 6 – 0,4; 7 – 0,2; 8 – 0,1; 9 – 0.

## Топологічне розупорядкування

Традиційно поділ твердих тіл на кристалічні та некристалічні базується на критерії наявності або відсутності в них далекого порядку. Менш тривіальна проблема різниці між кристалічними та аморфними матеріалами на рівні атомної структури, тобто близького порядку. Невпорядковані системи, в яких відсутня трансляційна симетрія каркаса, тобто відсутній дальній порядок в розташуванні атомів і наявний тільки ближній порядок характеризуються топологічним розупорядкуванням (рис. б). Такий тип розупорядкування характерний для склоподібних, аморфних, рідких і газоподібних середовищ.



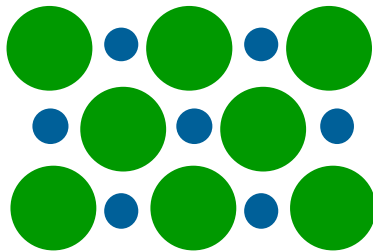
Топологічне розупорядкування на прикладі двовимірного кремнезему  $\text{SiO}_2$ : а – кварц (впорядкований стан); б – скло (розупорядкований стан, поява п'яти- і семичленних кілець).

# Домішкове розупорядкування

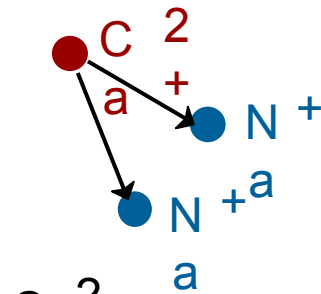
- Since there are both anions and cations in ceramics, a substitutional impurity will replace the host ion most similar in terms of charge.
- Charge balance must be maintained when impurities are present.



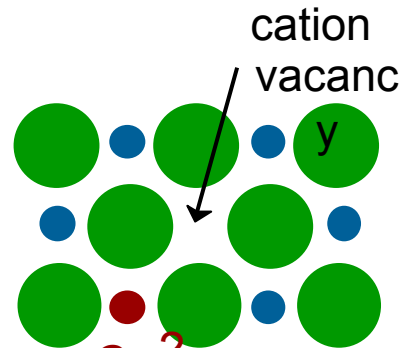
- Substitutional cation impurity



without  
impurity

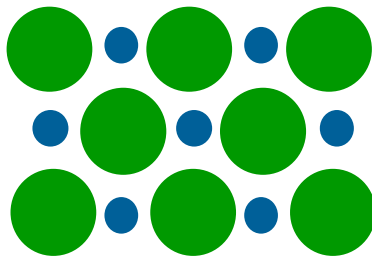


$\text{C}^{2+}$   
 $\text{N}^{+a}$  impurity

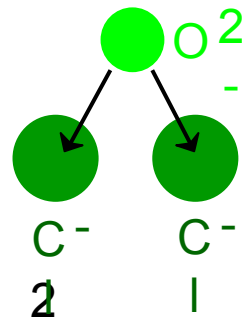


$\text{C}^{2+}$   
 $\text{N}^{+a}$  with  
impurity

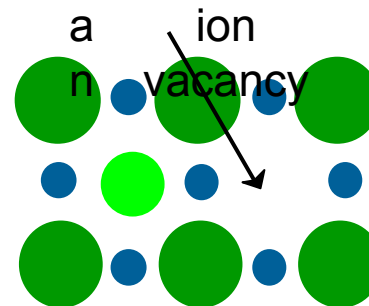
- Substitutional anion impurity



without  
impurity



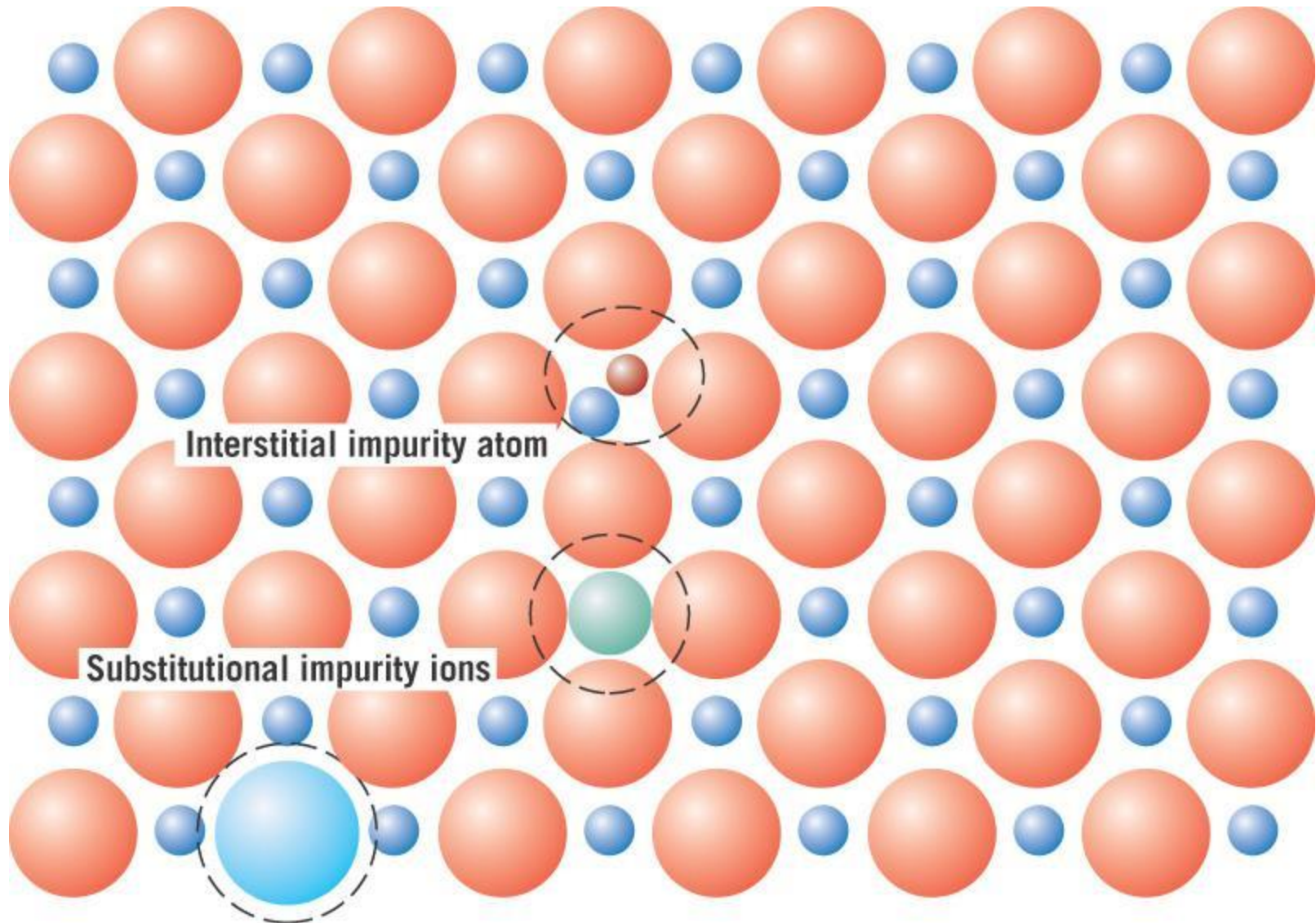
$\text{O}^{2-}$   
 $\text{C}^-$  impurity

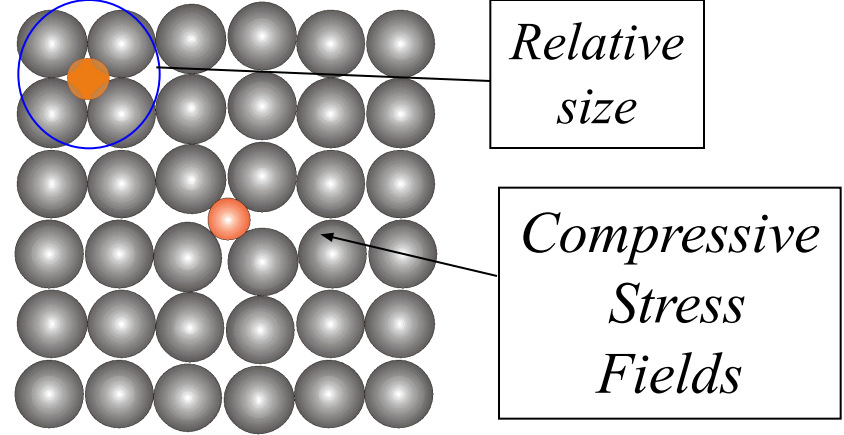
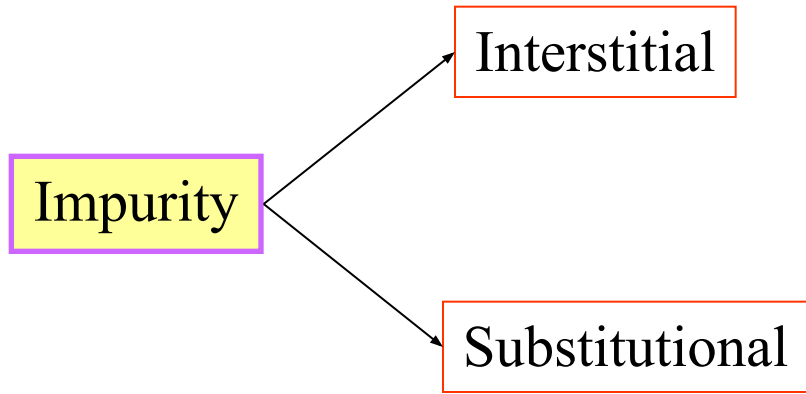


$\text{C}^-$   
 $\text{C}^-$  with  
impurity

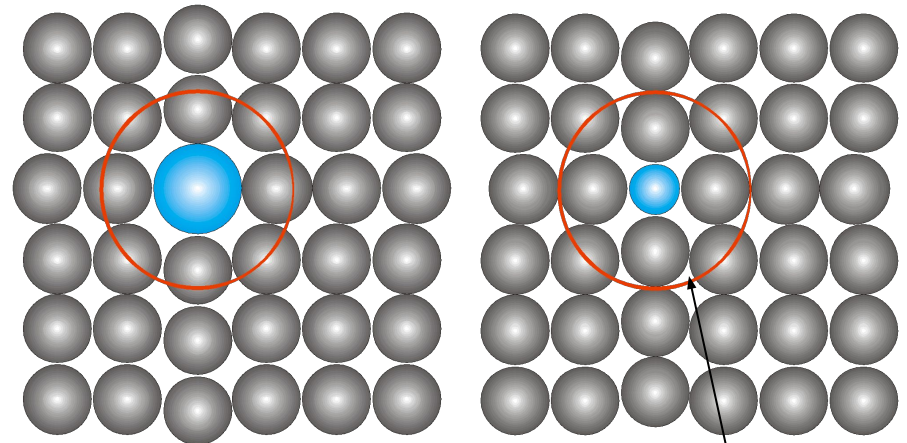


# Point Defects: Impurities





Compressive stress fields

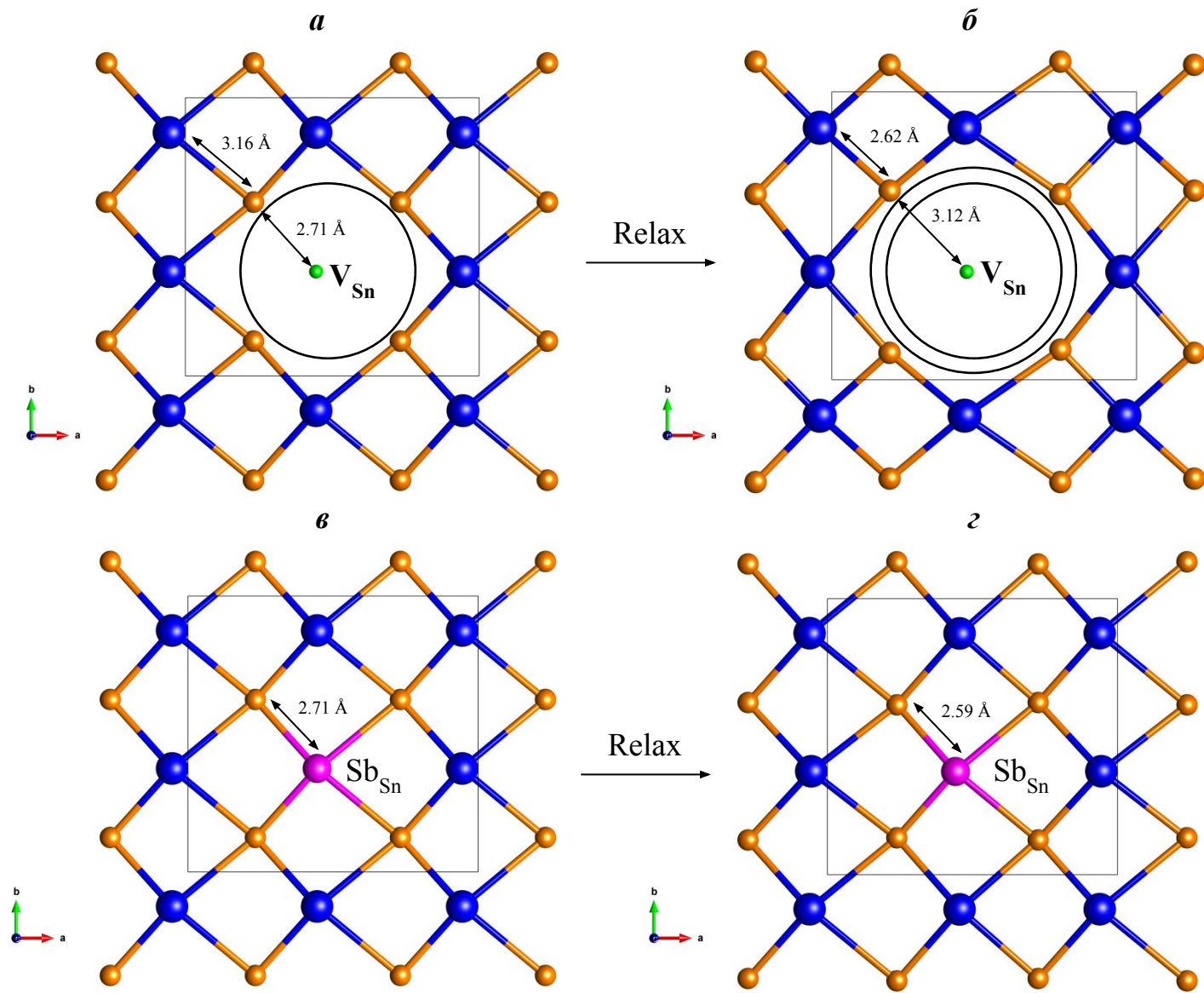


### ❑ SUBSTITUTIONAL IMPURITY

- Foreign atom replacing the parent atom in the crystal
- E.g. **Cu** sitting in the lattice site of FCC-**Ni**

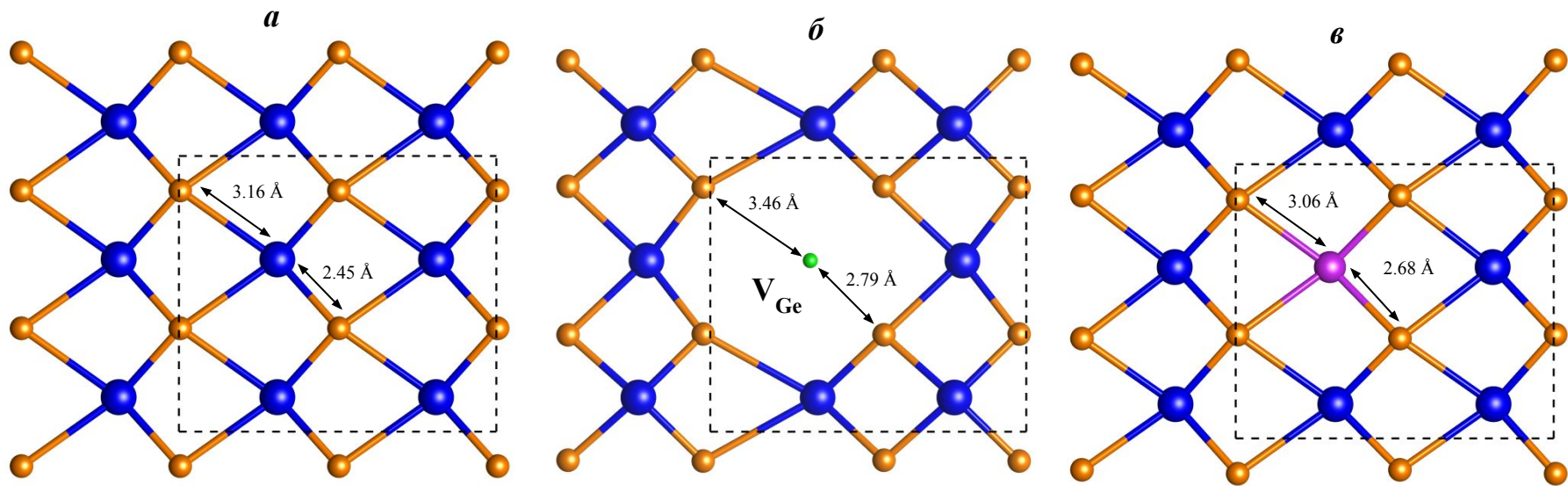
### ❑ INTERSTITIAL IMPURITY

- Foreign atom sitting in the void of a crystal
- E.g. **C** sitting in the octahedral void in HT FCC-**Fe**



**Рис. А1.** Двовимірна кристалічна структура  $\alpha$ -SnS з вакансією олова ( $a, б$ ) та домішкою заміщення  $Sb_{Sn}$  ( $в, з$ ) до релаксації ( $a, в$ ) та після релаксації ( $б, з$ ).





**Рис. А2. Локальная релаксация атомарной структуры вокруг вакансии германия и примеси висмута в кристалле GeS.**

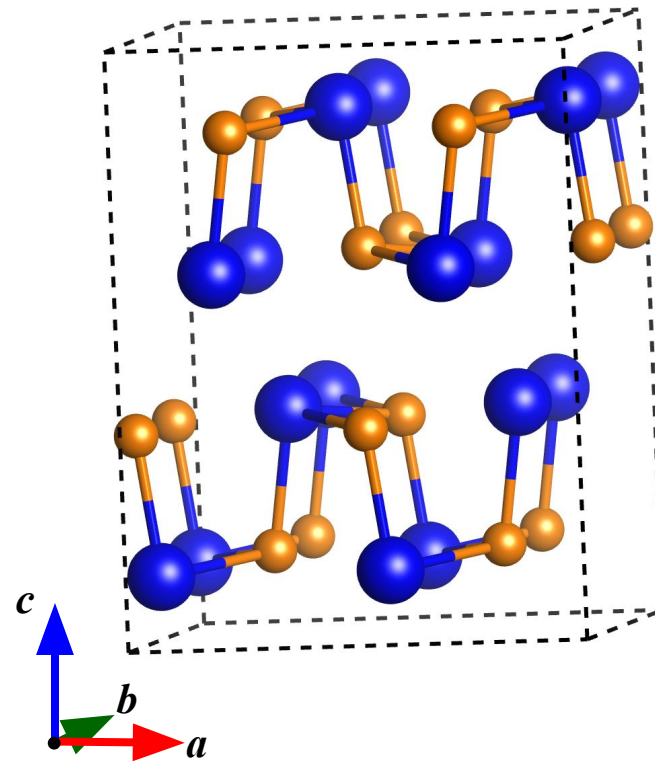
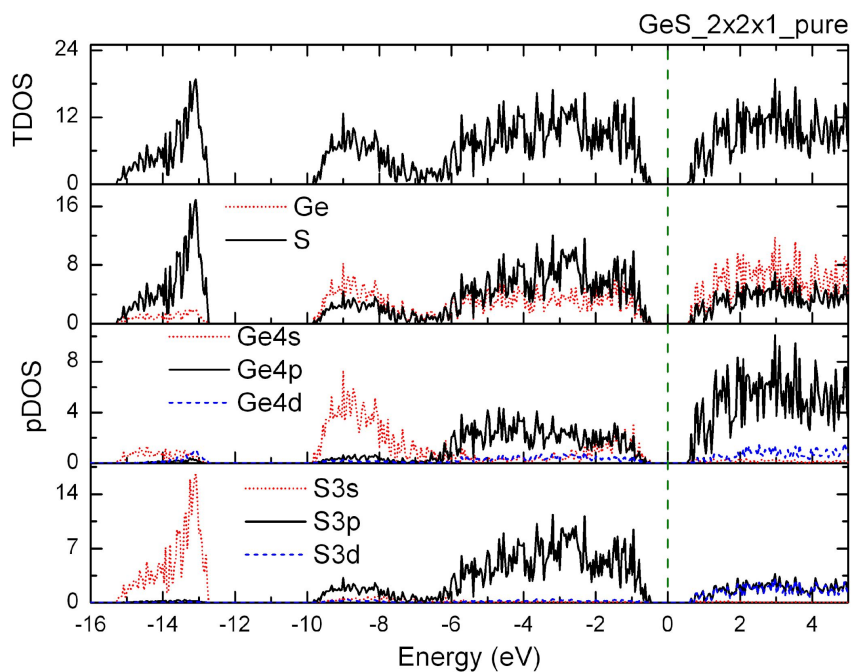
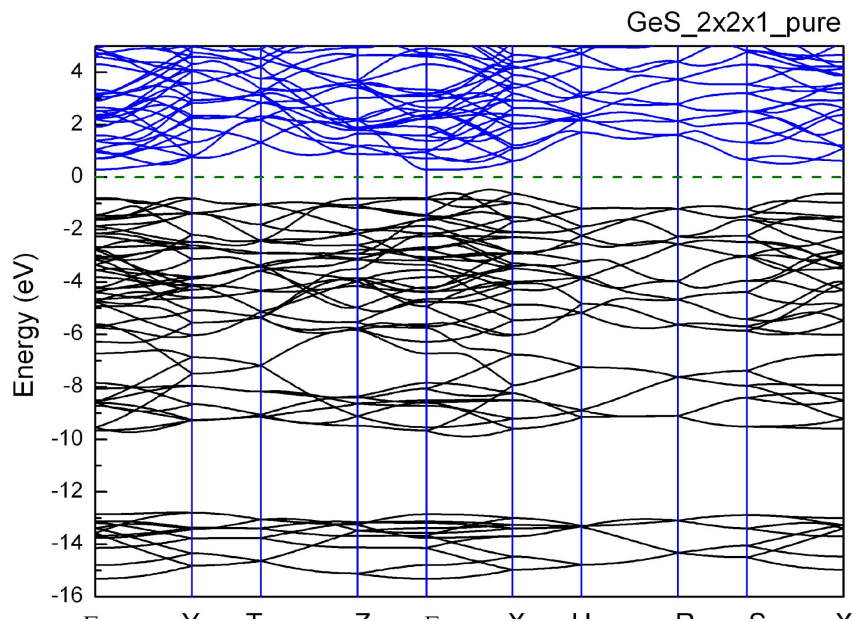


Рис. 2. Електронна структура (а), повна і локальні парціальні густини станів (б) стехіометричного GeS

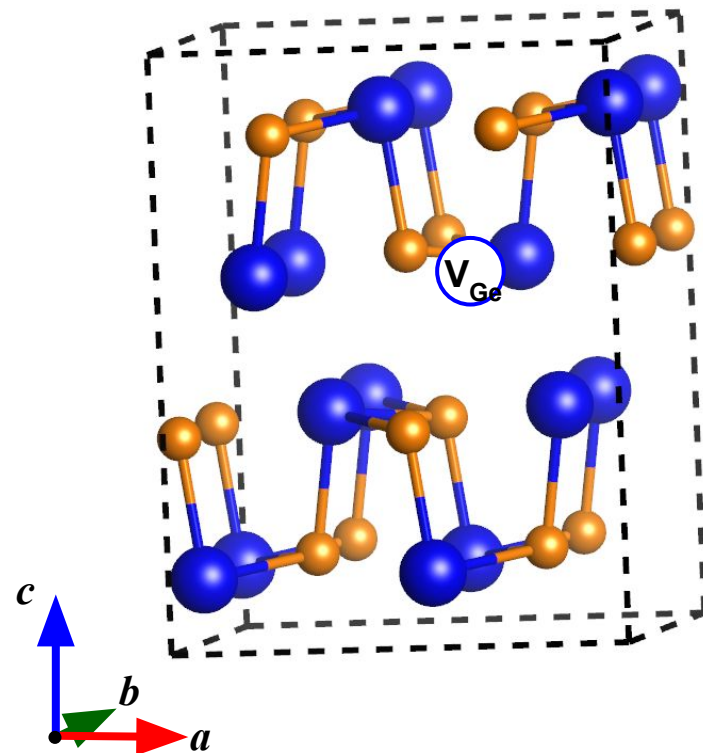
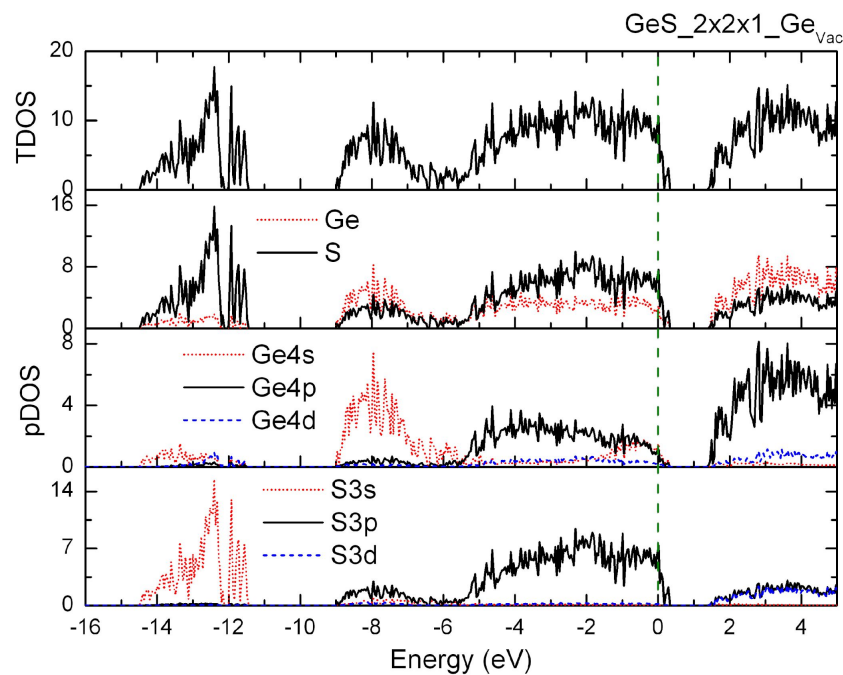
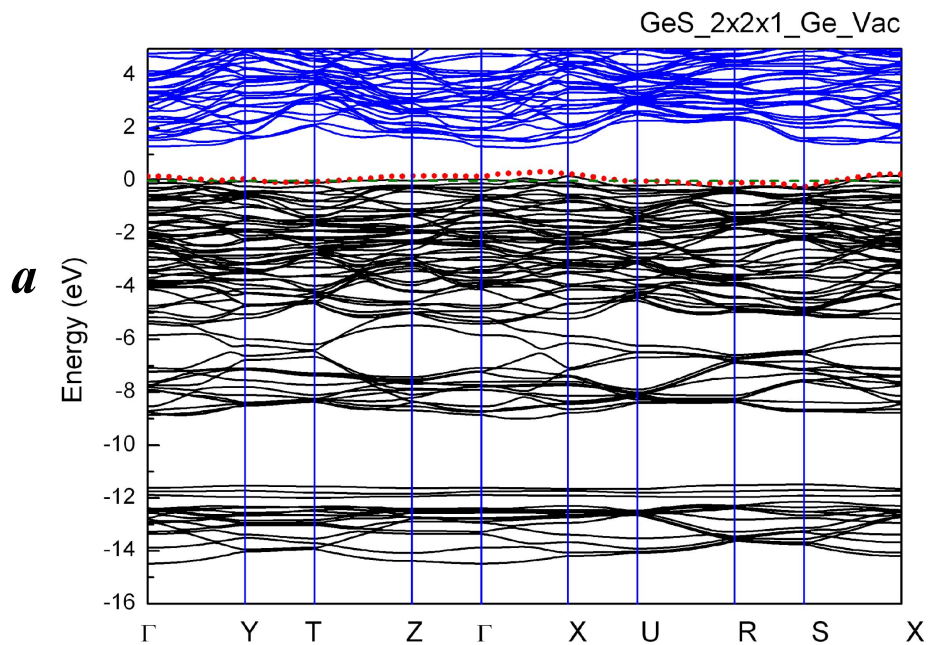


Рис. 3. Електронна структура (а), повна і локальні парціальні густини станів (б) GeS з вакансією германія



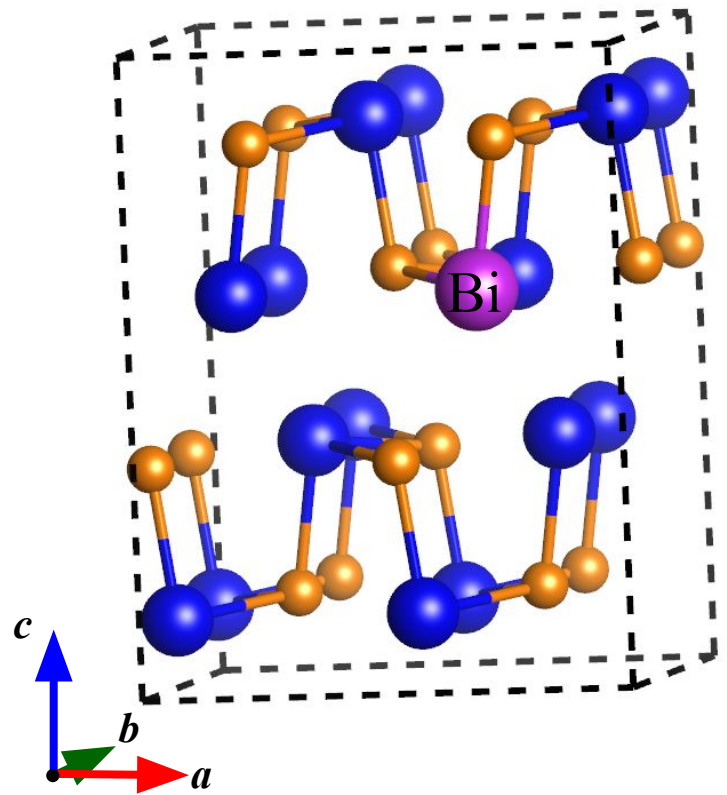
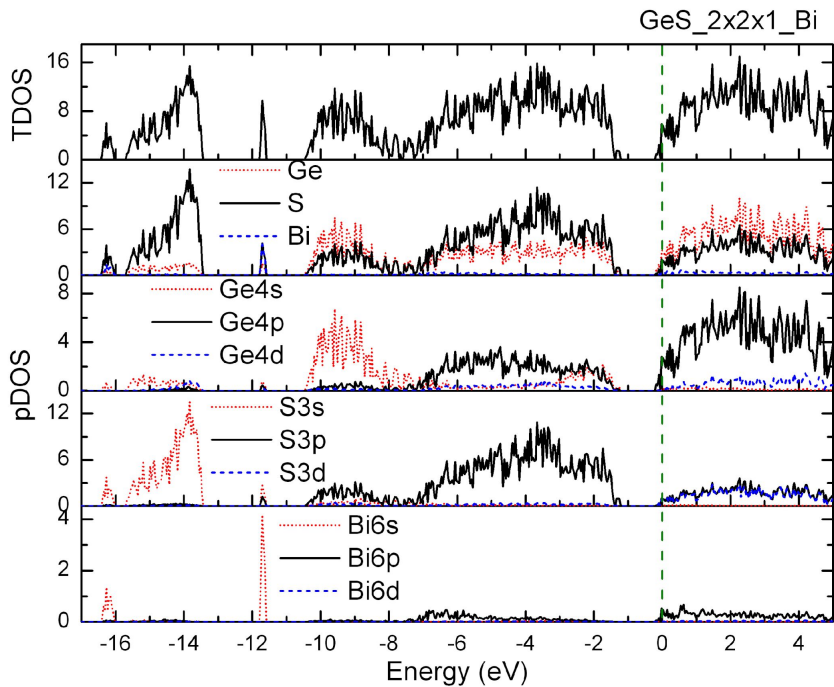
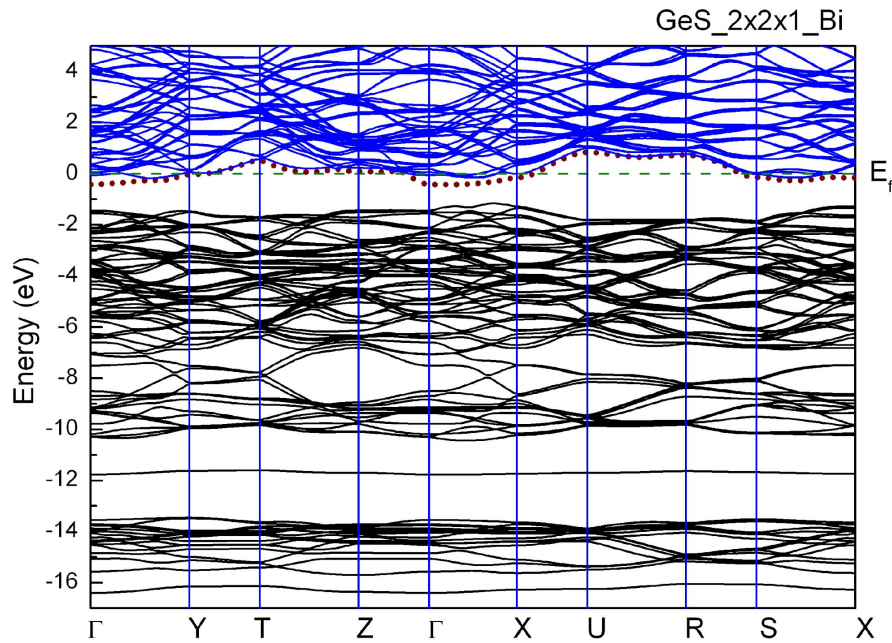


Рис. 4. Електронна структура (а), повна і локальні парціальні густини станів (б) GeS:Bi (Bi→Ge)

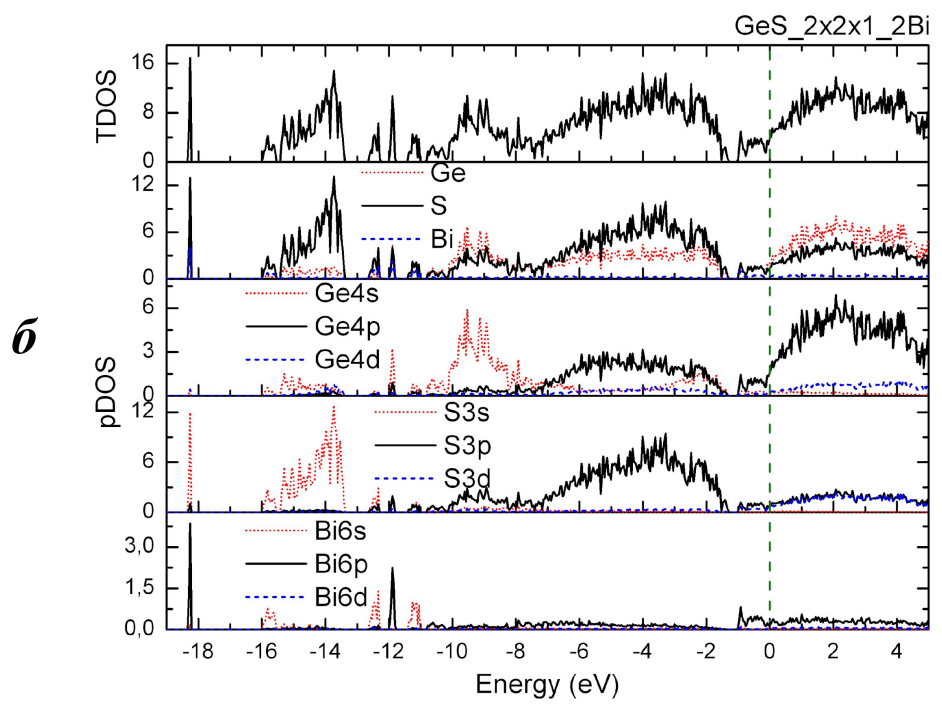
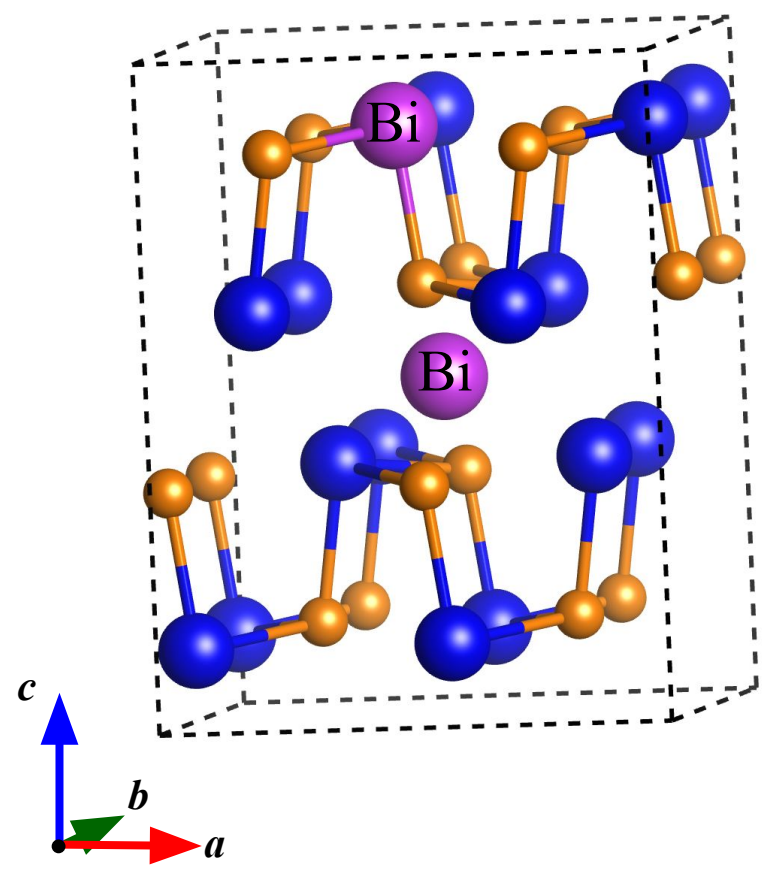
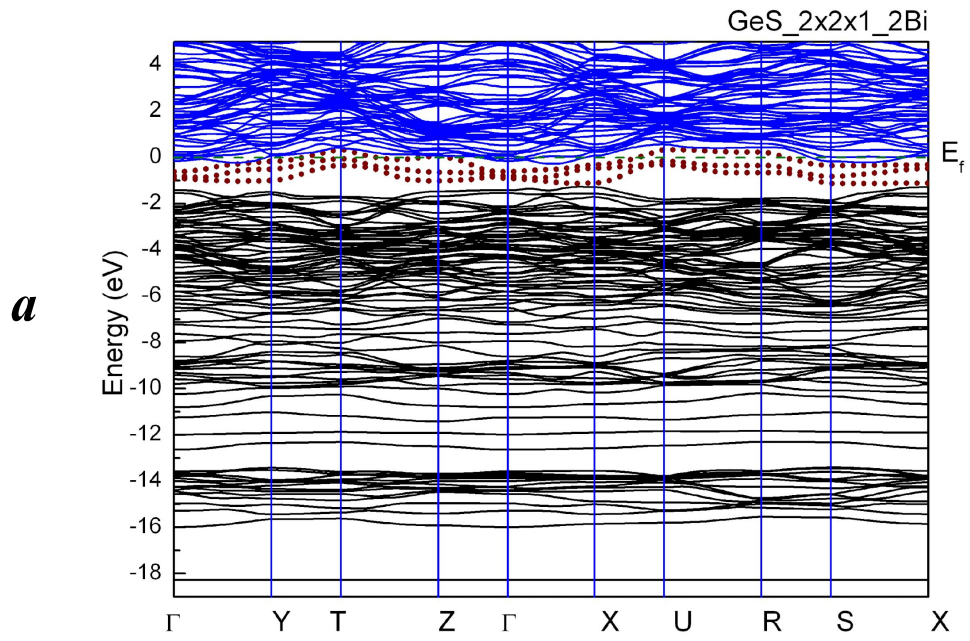
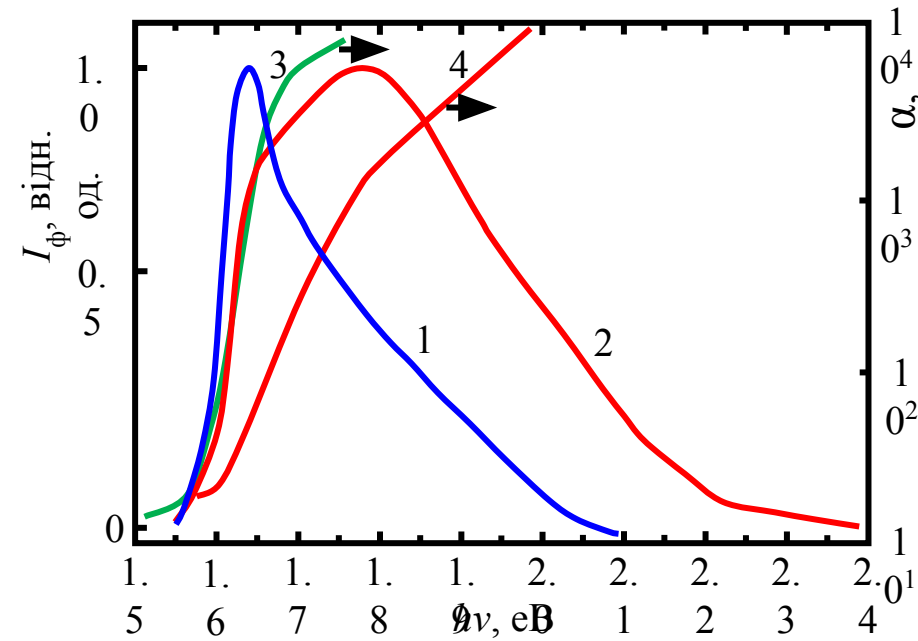
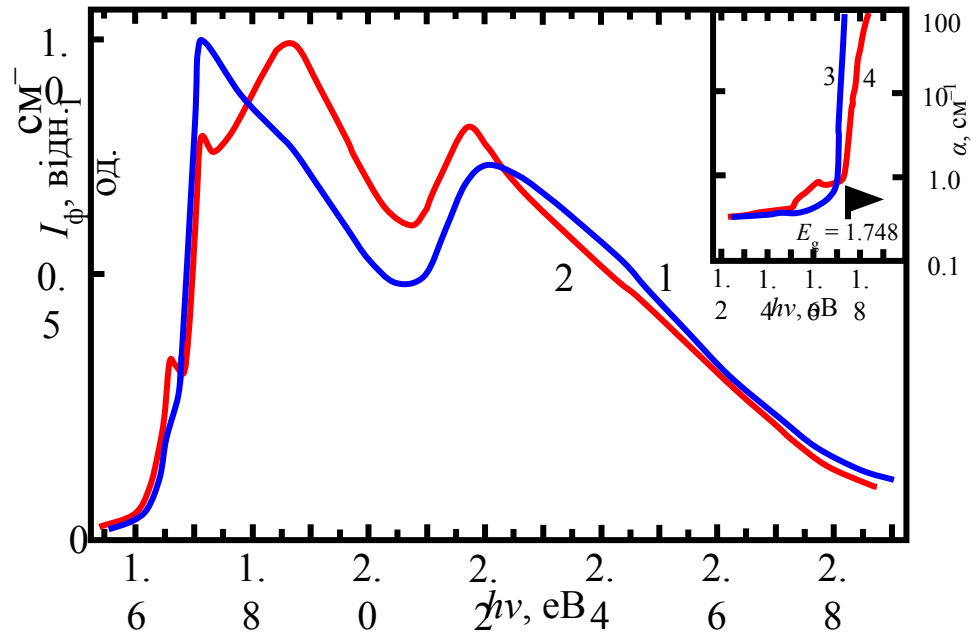


Рис. 5. Електронна структура (а), повна і локальні парціальні густини станів (б) GeS:Bi (Bi→Ge та Bi в міжшаровому просторі)

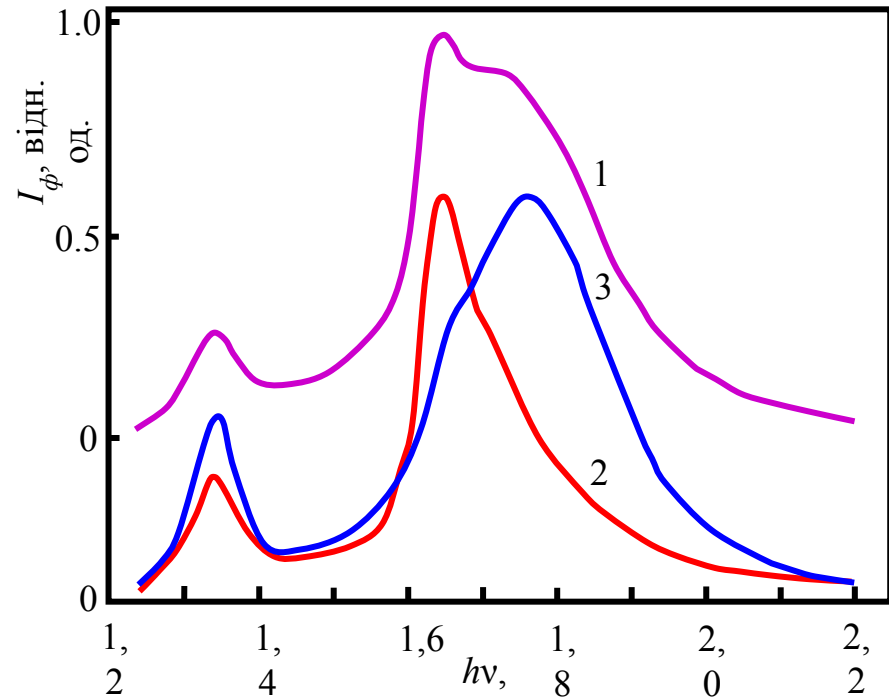




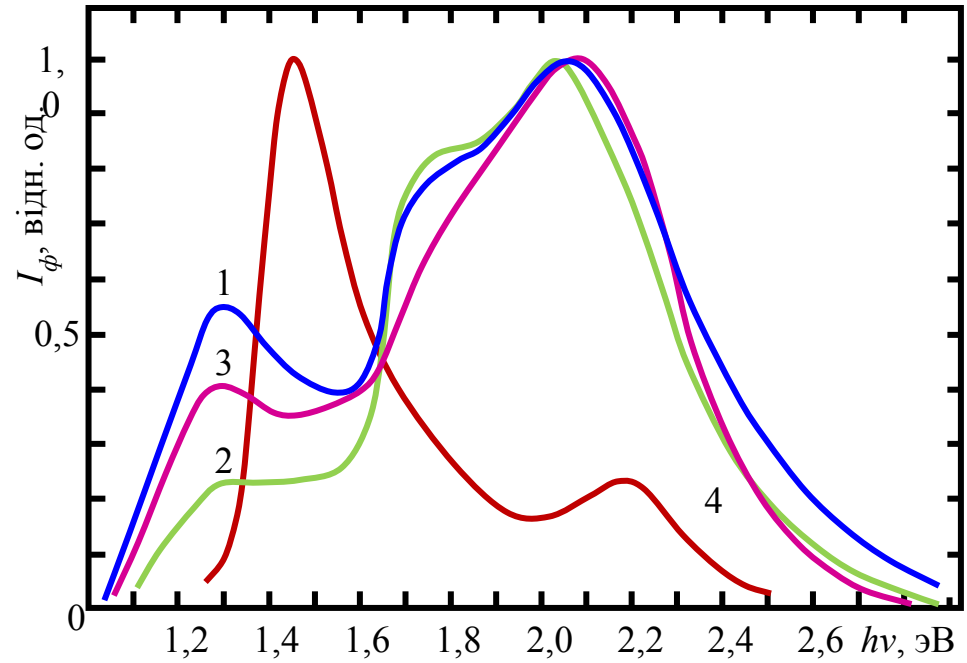
Поляризовані спектри  
 фотопровідності (1,2) і крайового  
 поглинання (3,4) [18] кристала  
 GeS, вирощеного сублімацією:  
 1,3 –  $E \parallel a$ , 2,4 –  $E \parallel b$ .  $T = 293$  К.



Поляризовані спектри фотопровідності  
 кристала GeS, вирощеного  
 сублімацією:  
 1 –  $E \parallel a$ , 2 –  $E \parallel b$ .  $T = 90$  К.  
 На вставці приведені поляризовані  
 спектри крайового поглинання, взяті з  
 роботи [18]: 3 –  $E \parallel a$ , 4 –  $E \parallel b$ .  
 $T = 4.2$  К.



Неполяризований (1) і поляризовані (2,3) спектри фотопровідності кристала GeS:Bi (0.1 ат. % Bi): 2 –  $E \parallel a$ ; 3 –  $E \parallel b$ ;  $T = 293$  К.



Спектри ФП кристала GeS:Bi (1 ат. % Bi), виміряні при різних температурах  $T$ , К: 1, 2, 3 – 293; 4 – 100; і поляризаціях: 2 –  $E \parallel a$ ; 3 –  $E \parallel b$ ; 1, 4 – неполяризовані.





# Введение дефектов в процессе роста кристаллов

Дефекты в кристалл вводятся целенаправленно.

Этот процесс называется **легированием**.

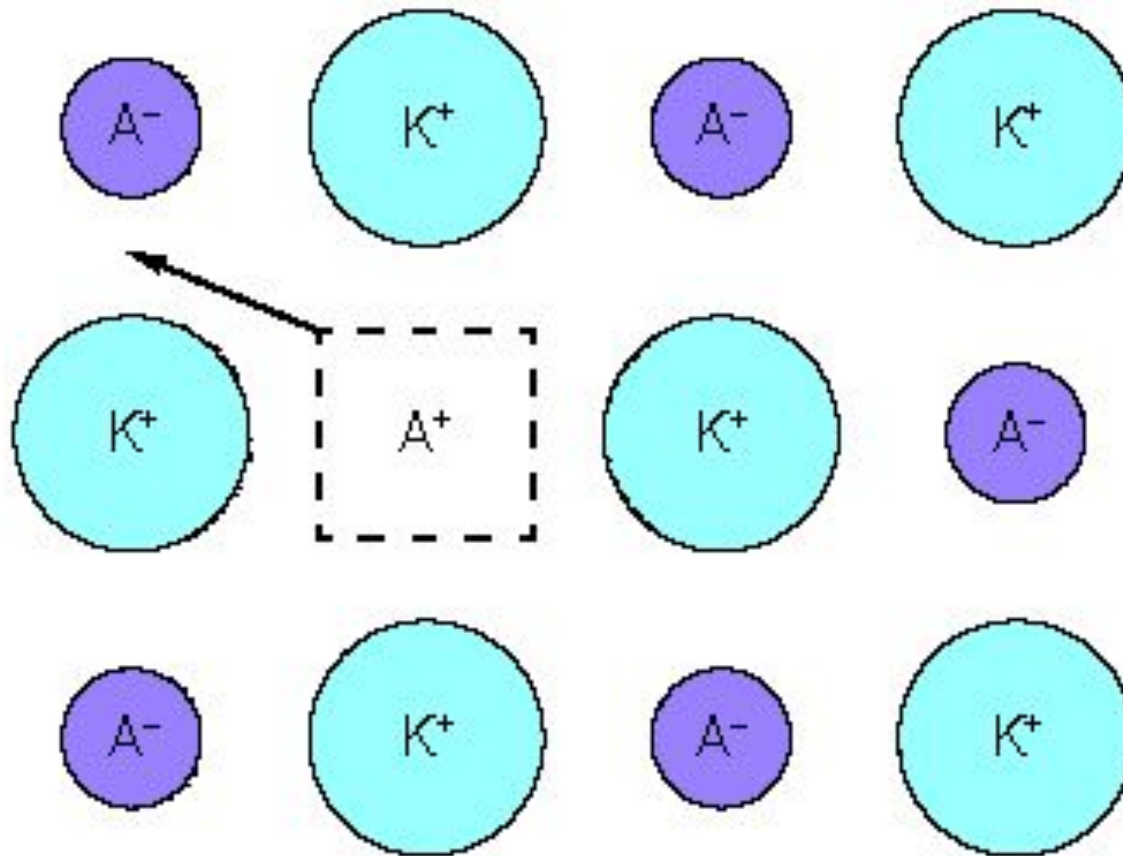
**Две цели:** управление электропроводностью кристалла или рекомбинационными процессами в нем.

- В первом случае необходимо ввести дефекты, обладающие мелкими уровнями. (для Ge и Si донорами служат атомы P, As, Sb, Bi )
- Во втором случае вносятся атомы примеси, имеющие глубокие энергетические уровни. (используют примеси тяжелых и благородных металлов: Fe, Ni, Cr, Cu, Ag, Au )

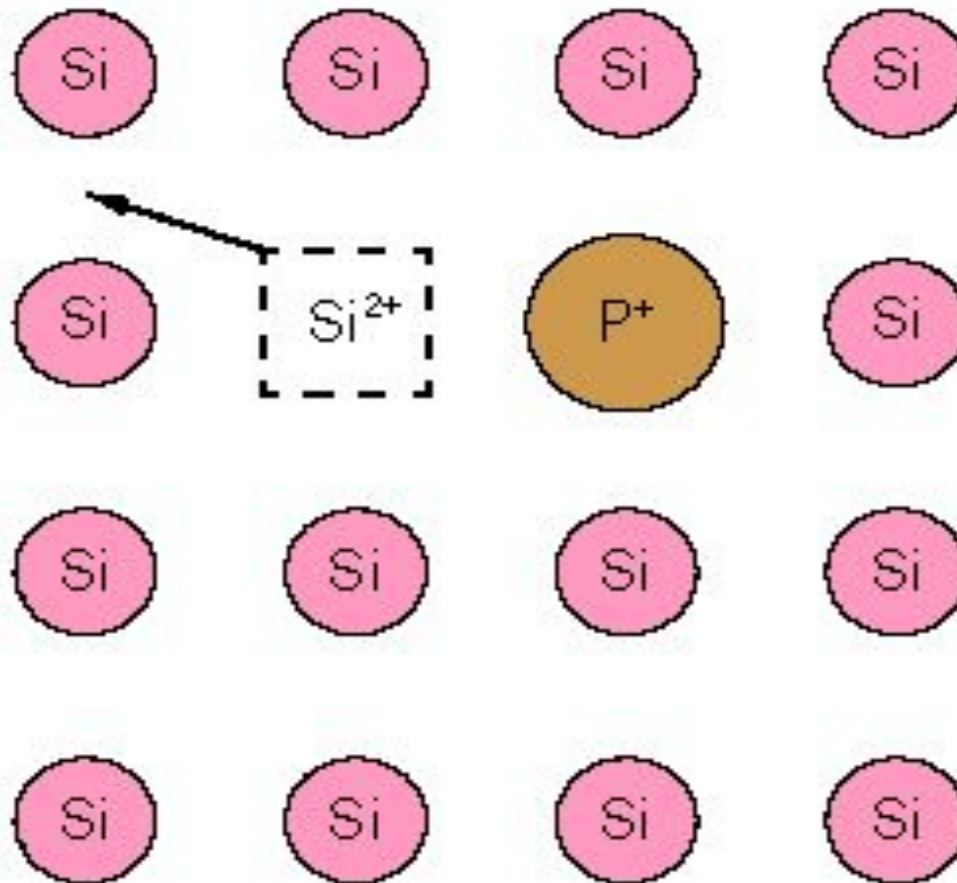
# Радиационные дефекты

**Две возможности образования дефекта:**

- **прямое столкновение быстрой частицы с атомом решетки** (реализуется для частиц, несущих заметный импульс, то есть для электронов, ионов и нейтронов)
  
- **более сложный процесс, связанный с возбуждением электронной подсистемы кристалла** (кванты электромагнитного излучения непосредственно не смещают атомы из узлов решетки, но передавая свою энергию электронам, они могут инициировать образование дефекта)



Образование дефекта в ионном кристалле при многократной ионизации аниона



Образование дефекта в ковалентном кристалле при многократной ионизации атома решетки, расположенного вблизи заряженного донора



# **Дефектообразование в полупроводниках при импульсном лазерном облучении**

Электронное возбуждение и нагрев (плавление) – вызывают деформацию поверхностного слоя.

**электронно-деформационно-тепловая (ЭДТ) модель** возникновения точечных дефектов

При определенных условиях дефекты образуют пространственно-периодические структуры.

# Дефекты в кристаллах

*Линейные* дефекты нарушают дальний порядок.

*Дислокация* – линейный дефект, нарушающий правильное чередование атомных плоскостей.

*Краевая дислокация* – обрыв одной атомной плоскости.

*Винтовая дислокация* – кристалл состоит из одной атомной плоскости, изогнутой по винтовой линии.

Примеры реальной винтовой дислокации.

