第十课：化合物半导体中的点缺陷

Wednesday, October 30, 2019 9:59 AM

1. 针对化合物半导体，常视作由一种电负性较小的金属元素M和电负性较大的非金属元组X组成；
2. 理想化合物晶体的克文符号：
   a. 表面原子：M_S, X_S
   b. 内部原子：
      i. 占据M位置的M原子：M_M
      ii. 占据X位置的X原子：X_X
3. 化合物半导体中的点缺陷：
   a. 热缺陷：
      i. 弗兰克缺陷：空位和间隙原子成对出现；
         $V_M \rightarrow M_i \ \ or \ \ V_X \rightarrow X_i$
      ii. 肖特基缺陷：只有空位没有间隙原子；
         $V_M \ \ or \ \ V_X$
      iii. 第三种缺陷：只有间隙没有空位；
         $M_i \ \ or \ X_i$
         1) 第三种缺陷的生成率较小，一般不考虑；
      iv. 反结构缺陷：异种原子占据其他原子的位置；
         $X_M \ \ or \ \ M_X$
   b. 杂质缺陷：
      $\begin{cases} \text{替位式杂质：} F_M \ \ or \ \ F_X \\ \text{间隙式杂质：} F_i \end{cases}$
4. 在化合物晶体的热缺陷中，只产生空位的肖特基缺陷的生成能比较低，它的形成几率和浓度比较大；
5. 晶体生长过程中是一个电中性体系，缺陷是原子而非离子；
6. 点缺陷的电离及对材料电学性能的影响：有些点缺陷会以电中性的形式存在，而有些点缺陷则会发生电离，进而引起正常晶格上出现电子缺陷——价带空穴或导带电子，进而对晶体的电学性能造成影响；

   考虑二价金属离子M^{2+}与负二价非金属X^{2-}形成的晶体，因为离子键没有饱和性和方向性，因此比较容易形成点缺陷；

   a. 空位($V_M \ \ or \ \ V_X$)在二元离子晶体中的影响：
      i. 非金属原子的空位(起施主作用)：$V_{X^{2+}}$，被束缚的负电荷可能会游离于正常的晶格，成为导带电子，材料整体的电阻降低；
         $V_X \leftrightarrow V_X^+ + e, \quad$ 激活能E_1
         $V_x^+ \leftrightarrow V_X^{2+} + e, \quad$ 激活能E_2
      ii. 金属原子的空位(起受主作用)：$V_{M^{2-}}$，被束缚的正电荷可能会游离于正常的晶格(缺失电子)，成为价带空穴，会使材料整体的电阻升高；
         $V_M \leftrightarrow V_M^- + h, \quad$ 激活能E_3
         $V_M^- \leftrightarrow V_M^{2-} + h, \quad$ 激活能E_4
   b. 间隙原子($M_i \ \ or \ X_i$)在二元离子晶体中的作用：
      i. 金属原子：起施主作用；
         $M_i \leftrightarrow M_i^+ + e$
         $M^+ \leftrightarrow M^{2+} + e$

$M_i \leftrightarrow M_i^{\cdot} + e$

ii. 非金属原子：起受主作用；

$X_i \leftrightarrow \mathrm{X_i^-} + \mathrm{h}$

$X_i^- \leftrightarrow X_i^{2-} + h$

c. 反结构缺陷($M_X \ or \ X_M$)：

i. X_M: X原子外层电子多，倾向于电离释放自由电子，起施主作用；

$X_M \leftrightarrow X_M^+ + e$

$X_M^+ \leftrightarrow X_M^{2+} + e$

ii. M_X: M原子外层电子少，倾向于接受电子，起受主作用；

$M_X \leftrightarrow M_X^- + h$

$M_X^- \leftrightarrow M_X^{2-} + h$

d. 杂质原子：

i. F_i：

1) 如果F是电负性小的金属性元素，倾向于电离释放电子起施主作用；

2) F若电负性大的非金属元素，倾向于接受电子起受主作用；

ii. F_M：

1) F原子价>M原子价，放出电子起施主作用；

2) F原子价<M原子价，吸收电子起受主作用；

iii. F_X：

1) F原子价>X原子价，受主；

2) F原子价<X原子价，施主；

7. 实际晶体中，由于各种缺陷的生成能不同，因此他们生成的几率和浓度不同；

8. 定比定律：化合物中各元素是按照一定的简单整数比结合的，这种组合比成为化学计量比，或者化学比；

a. 几乎所有的无机化合物或多或少都存在化学计量比偏移；

b. 当化学计量比偏偏离大时，材料的化学性质变化不大；

c. 但化学计量比偏离对材料的电学、磁学、光学等性质影响显著；

9. 化学计量比偏离：

a. 化学计量比的正偏离：电负性大的非金属元素X组份过量(X_i, X_M, V_M)；

b. 化学计量比的负偏离($\delta < 0$)：金属元素M组份过量(M_i, M_X, V_X)；

c. 偏离后的化学式：

$MX_{S+\delta}$

d. 偏离后的物质的量：

$$\frac{X}{M} = \frac{s+\delta}{1}, \qquad \delta = \frac{X - sM}{M}$$

e. 偏离度：δ；

f. 偏离后浓度计算：

$$[M] = 1 + [M_i] + [M_X] - [V_M] - [X_M]$$
$$[X] = s + [X_i] + [X_M] - [V_X] - [M_X]$$
$$\Rightarrow \delta = \frac{X + sM}{M}$$

i. 式中的点缺陷浓度是总浓度，包括点中性和各级电离缺陷；

ii. 一般认为反结构缺陷的几率很小；

g. 一般规律：

i. 若M组分过量，则整体材料起施主作用，显N型；

ii. 若X组分过量，则材料整体起受主作用，显P型；

10. 共价键成分比较强的晶体，由于共价键的饱和性和方向性的限制，使组元间的固定化学比例容易保持，而离子键成分比较强的晶体，则容易产生化学计量比偏离；

化学比例各物保持，而离子键成分比较强的晶体，则各物产生化学计量比偏离；

11. 外压对点缺陷浓度的影响：
    a. 气相组元在晶体中引入点缺陷的过程：
    $$\frac{1}{2}X_2 \leftrightarrow V_M + X_X, \qquad K_V = \frac{[V_M]}{\sqrt{P_{X_2}}}$$
    b. 晶体内部原子迁移到表面而产生的肖特基缺陷过程：
    $$MX(S) \leftrightarrow V_M^{\times} + V_X^{\times}, \qquad K_s = [V_M^{\times}][V_M^{\times}]$$
    c. 缺陷电离：
    $$V_M^{\times} \leftrightarrow V_M^{\times +} + h\text{等；}$$
    d. 本征激发：
    $$Q \leftrightarrow e^- + h^+, \qquad K_i = n \cdot p$$
    e. 电中性条件：
    $$n + [V_M^-] + 2[V_M^{2-}] = p + [V_X^+] + 2[V_X^{2+}]$$
12. 点缺陷的缔合：
    a. 当两个或多个缺陷占据相邻格点时，可以相互缔合，形成缺陷的缔合体；
    b. 产生缔合的作用力：库仑力，偶极矩作用力，共价键，晶体的弹性作用力等；
    c. 产生缔合的温度：温度低；
    d. 在半导体硅中最常见的的缺陷缔合体使空位缔合称空位团，空位与空位团、与杂质原子相互缔合形成复杂的缺陷组态；