

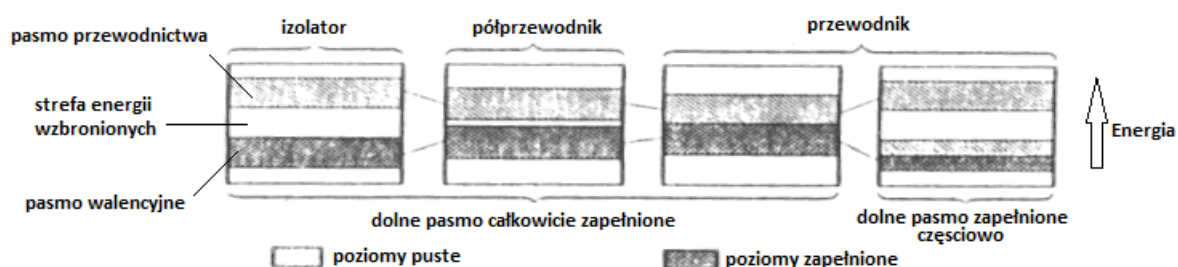
5. Domieszki

Do tej pory omawialiśmy równowagi w układach typu MeX-utleniacz, jednak w rzeczywistych zastosowaniach często stosuje się związki domieszkowane. Obecność domieszek, czyli niewielkich ilości atomów/jonów innego typu niż podstawowe, w znaczący sposób rzutuje na równowagi panujące w kryształach. Najczęściej spotykane są domieszki, których ładunek jest inny niż jonów przez nie zastępowanych w sieci. Ich wprowadzanie pozwala na modyfikację właściwości materiału, włącznie z inwersją typu zdefektowania dominującego co jest szczególnie istotne w technologii materiałów półprzewodnikowych.

5.1. Typy półprzewodników

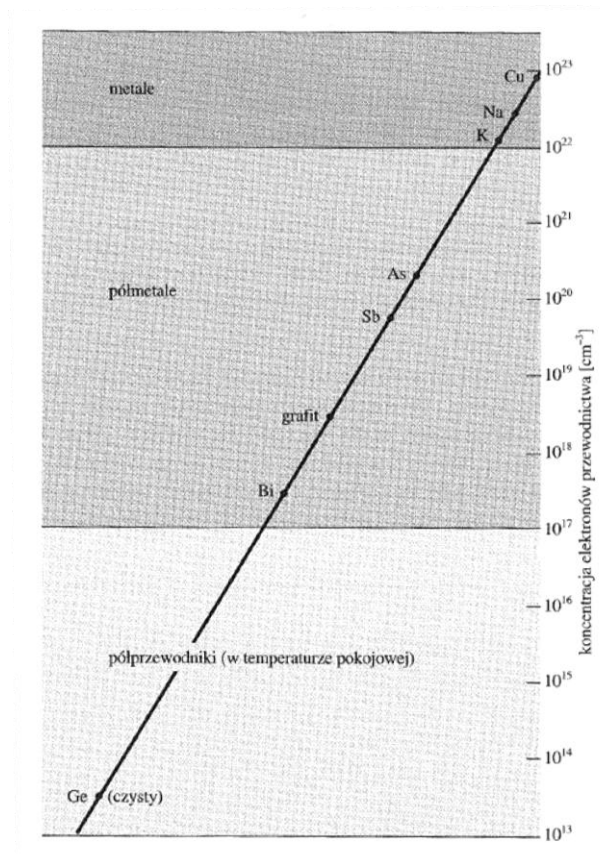
Półprzewodniki są podstawą praktycznie wszystkich najważniejszych elementów elektronicznych: diod, tranzystorów, fotodiod, termistorów będących podstawowymi częściami składowymi układów scalonych.

Teoria pasmowa zakłada, że występujące w kryształach dozwolone wartości energii elektronów tworzą pasma. W podstawowym przypadku mówimy o paśmie walencyjnym - stany najniższe energetycznie, paśmie przewodnictwa - w którym elektrony są quasi-swobodne i rozdzielającej je przerwie energetycznej E_g . Podział materiałów ze względu na strukturę pasmową przedstawiony jest poniżej:



Rys.5.1. Podział materiałów ze względu na strukturę pasmową

Dla kryształu znajdującego się w temperaturze 0K możemy określić tzw. energię Fermiego, czyli energię najwyższego obsadzonego stanu elektronowego. Przewodność półprzewodnika samoistnego w 0K wynosi zero - wszystkie poziomy elektronowe w paśmie walencyjnym są obsadzone, natomiast w paśmie przewodnictwa wszystkie poziomy są wolne. Jeśli zaczniemy teraz nasz układ podgrzewać - czyli dostarczać energii - to elektrony z pasma walencyjnego będą mogły nabrać wystarczającej energii żeby przeskoczyć do pasma przewodnictwa, gdzie mogą się swobodnie poruszać. **Im wyższa będzie ta temperatura, tym więcej elektronów przejdzie do pasma przewodnictwa i tym lepsze będzie przewodnictwo elektryczne materiału (prawdziwe tylko dla półprzewodnika).** Jednocześnie w miarę opuszczania przez elektrony poziomów energetycznych w paśmie walencyjnym, na ich miejscu będą się w nim tworzyły dziury elektronowe, których ruch również jest możliwy. Zależność koncentracji defektów elektronowych od typu materiału przedstawiona została na Rys. 5.2.

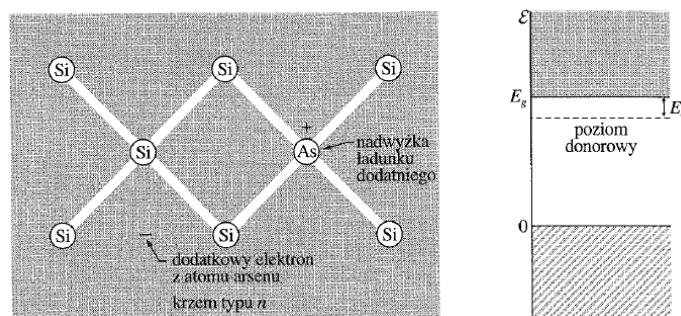


Rys.5.2. Zależność koncentracji elektronów przewodnictwa od typu materiału

Często jednak czyste kryształy półprzewodników cechuje zbyt mała ilość elektronów przewodnictwa, czyli zbyt niskie przewodnictwo. Sytuację tę można zmienić poprzez stosowanie domieszek, np. wprowadzając do czystego krzemu atomy boru w proporcji 1 atom B na 10^5 atomów Si, poprawimy przewodnictwo tego drugiego 1000 razy. Podobny efekt (jak już zresztą było to powiedziane ostatnio) można otrzymać w związkach niestechiometrycznych (tzw. półprzewodniki niestechiometryczne) choć jest to dużo bardziej kłopotliwe.

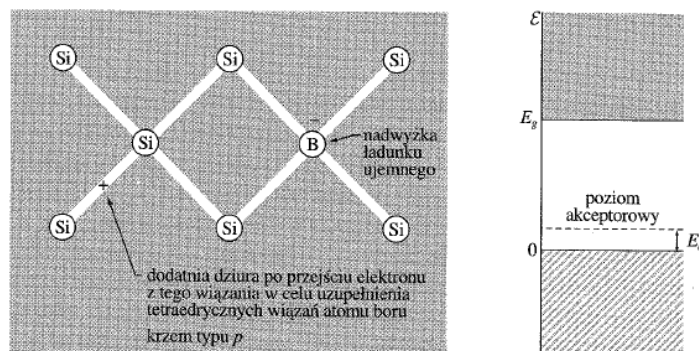
Półprzewodniki domieszkowane/niestechiometryczne możemy podzielić na dwie podstawowe kategorie:

- **typ n** - otrzymujemy, gdy do kryształu zostaje wprowadzony nadmiarowy elektron. Ma to miejsce, gdy wprowadzamy jon substancji o wyższej wartościowości, który zajmując miejsce w sieci wymusza konieczność powstania elektronu kompensującego jego nadmiarowy ładunek dodatni. W wyniku tego powstaje w kryształ **dodatkowy poziom energetyczny, zwany poziomem donorowym** (bo atom domieszki, czyli donor "dostarcza" dodatkowy elektron):



Rys.5.3. Tworzenie się poziomu donorowego w półprzewodniku typu n

- **typ p** - otrzymujemy, gdy w kryształzie zostanie wygenerowana nadmiarowa dziura elektronowa. Ma to miejsce, gdy wprowadzamy jon substancji o niższej wartościowości, który zajmując miejsce w sieci wymusza konieczność powstania dziury elektronowej kompensującej jego ujemny ładunek. W wyniku tego powstaje w kryształzie **dodatkowy poziom energetyczny, zwany poziomem akceptorowym** (bo atom domieszki, czyli akceptor "wchłania" dodatkowy elektron):



Rys.5.4. Tworzenie się poziomu akceptorowego w półprzewodniku typu p

Obecność dodatkowych pasm energetycznych ułatwia wzbudzenie elektronów do pasma przewodnictwa (muszą wykonywać "mniejsze" skoki energetyczne).

5.2. Domieszki w związkach stechiometrycznych

Na początek rozważmy sytuację, w której domieszki wprowadzane są do kryształu MeX , w którym występuje tylko zdefektowanie samoistne np. typu Frenkla. Wprowadzanym metalem niech będzie trójwartościowy metal F, wprowadzany w postaci związku F_2X_3 . Zakładamy, że atomy domieszek obsadzają położenia węzłowe w podsioci kationowej. Proces ten możemy zapisać w postaci:



Widzimy, że ze względu na wyższą wartościowość metalu F, na każde trzy obsadzone węzły podsioci anionowej (czyli nasze X_X), przypadają będą dwa (a nie trzy jak w zwykłym MeX) obsadzone węzły podsioci kationowej. Oznacza to, iż jeden z węzłów kationowych nie zostanie obsadzony - wprowadzenie domieszki zwiększy liczbę luk kationowych występujących w naszym związku. Dodatkowo, węzeł w którym nastąpiło wbudowanie się atomu domieszki cechować się będzie wypadkowym ładunkiem dodatnim względem sieci. Ponieważ nasz związek cechuje zdefektowanie samoistne typu Frenkla:



czyli stała szybkości reakcji zdefektowania ma postać:

$$K_F = [Me_i^{\bullet\bullet}][V_{Me}''] \quad (5.3)$$

to widzimy, że jeśli wzrasta stężenie luk kationowych, to stężenie międzywęzłowych jonów Me musi spaść.

Wpływ domieszek jest widoczny również w warunku elektroobojętności. W omawianej sytuacji przyjmie on postać:

$$[F_{Me}^{\bullet}] + 2[Me_i^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Me}''] = 0 \quad (5.4)$$

Z równań (5.3) i (5.4) wynika:

$$[V_{Me}''] = \frac{K_F}{[V_{Me}']} + \frac{1}{2}[F_{Me}^{\bullet}] \quad (5.5)$$

Jak pokazaliśmy już w równaniu (3.20), wartość K_F zależy wykładniczo od temperatury. Oznacza to, iż będziemy mieli dwa graniczne rozwiązania równania (5.5):

- niska temperatura $\left(\frac{K_F}{[V''_{Me}]} \ll \frac{1}{2} [F^*_{Me}]\right)$:

$$[V''_{Me}] = \frac{1}{2} [F^*_{Me}] \quad (5.6)$$

- wysoka temperatura $\left(\frac{K_F}{[V''_{Me}]} \gg \frac{1}{2} [F^*_{Me}]\right)$:

$$[V''_{Me}] = [Me_i^{**}] = \sqrt{K_F} \quad (5.7)$$

Rozważmy teraz przypadek, gdy domieszkujemy związek MeX metalem o niższej wartościowości (F_2X). Analogicznie jak w (5.1) możemy zapisać:



W tym przypadku, zachowanie elektroobojętności kryształu możliwe jest tylko wtedy, gdy utworzone zostaną dodatkowe jony międzywęzłowe Me . Na podstawie (5.3) wiemy też, że wzrost ich stężenia jest równoznaczny ze spadkiem stężenia luk kationowych. Warunek elektroobojętności przyjmie postać:

$$-[F'_{Me}] + 2[Me_i^{**}] - 2[V''_{Me}] = 0 \quad (5.9)$$

Stała szybkości reakcji zdefektowania:

$$[Me_i^{**}] = \frac{K_F}{[Me_i^{**}]} + \frac{1}{2} [F'_{Me}] \quad (5.10)$$

Podobnie jak poprzednio, mamy dwa rozwiązania graniczne:

- niska temperatura $\left(\frac{K_F}{[Me_i^{**}]} \ll \frac{1}{2} [F'_{Me}]\right)$:

$$[Me_i^{**}] = \frac{1}{2} [F'_{Me}] \quad (5.11)$$

- wysoka temperatura $\left(\frac{K_F}{[Me_i^{**}]} \gg \frac{1}{2} [F'_{Me}]\right)$:

$$[Me_i^{**}] = [V''_{Me}] = \sqrt{K_F} \quad (5.12)$$

Z równań (5.6), (5.7), (5.11) i (5.12) płynie dla nas prosty wniosek: efekty domieszkowania są szczególnie widoczne w niskich temperaturach, w wysokich natomiast tworzenie się dużej liczby defektów samoistnych powoduje zanikanie tego efektu (jednak nie musi on zanikać całkowicie, np. jeśli materiał bazowy cechuje się małym zdefektowaniem to nawet w podwyższonych temperaturach wpływ domieszek może być znaczący). Należy tu zauważyć, że wszystkie równania zostały tu wyprowadzone dla przypadku, gdy atomy domieszki wbudowują się w położenia węzłowe. Założenie to jest w większości przypadków prawdziwe, jednak istnieje możliwość wbudowywania się tych atomów w przestrzenie międzywęzłowe co dodatkowo zmienia charakter wpływu domieszek na kryształ.

5.3. Domieszki w związkach niestechiometrycznych

Rozważmy teraz proces domieszkowania kryształów niestechiometrycznych na przykładzie związku typu $Me_{1+y}X$. Wprowadźmy do niego domieszkę F_2X_3 analogicznie jak to robiliśmy poprzednio. Odpowiednikiem równania (5.1) będzie równanie:

$$F_2X_3 \rightleftharpoons 2F_{Me}^{\bullet} + 2e^{-} + 2X_X + \frac{1}{2}X_2 \quad (5.13)$$

lub (inny zapis):

$$F_2X_3 \rightleftharpoons 2F_{Me}^{\bullet} + 3X_X + Me_{Me} - Me_i^{\bullet\bullet} \quad (5.14)$$

W przeciwieństwie do sytuacji z którą mieliśmy do czynienia przy zdefektowaniu samoistnym, w tym przypadku wprowadzenie domieszki o wyższej wartościowości w pozycje węzłowe nie spowodowało powstawania wakancji typu V_{Me}'' . Wynika to z faktu, iż w kryształach mamy nadmiar międzywęzłowych jonów Me, które natychmiast zajmują pozycje węzłowe jeśli tylko natrafi się taka możliwość (co obrazuje (5.14)). Dodając stronami równania (5.13) i (5.14) otrzymamy sumaryczne wyrażenie, opisujące wpływ domieszki zarówno na defekty elektronowe jak i jonowe:

$$2F_{Me}^{\bullet} + 2e^{-} + 3X_X \rightleftharpoons F_2X_3 \rightleftharpoons 2F_{Me}^{\bullet} + 2X_X + Me_{Me} + \frac{1}{2}X_2 - Me_i^{\bullet\bullet} \quad (5.15)$$

Warunek elektroobojętności przyjmie postać:

$$[F_{Me}^{\bullet}] + 2[Me_i^{\bullet\bullet}] - [e^{-}] = 0 \quad (5.16)$$

Jak pamiętamy, stężenie defektów punktowych jest zawsze stosunkowo niewielkie, więc możemy przyjąć, że, wtedy:

$$[F_{Me}^{\bullet}] = [e^{-}] \quad (5.17)$$

Wypiszmy teraz przydatne dla nas stałe:

$$K_1 = [Me_i^{\bullet\bullet}][e^{-}]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \quad (5.18)$$

oraz:

$$K_e = [e^{-}][h^{\bullet}] \quad (5.19)$$

Na podstawie (5.17) i (5.18) otrzymujemy:

$$[Me_i^{\bullet\bullet}] = \frac{K_1}{[F_{Me}^{\bullet}]^2} p_{X_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (5.20)$$

Z równania (5.20) wynika, że wraz ze wzrostem poziomu domieszkowania oraz wzrostem ciśnienia, maleje stężenie defektów jonowych i może ono spaść do takiego poziomu, że defekty chemiczne przestaną być istotne i głównym typem zdefektowania będą defekty samoistne np. Frenkla (5.3). Wtedy:

$$[V_{Me}''] = \frac{K_F}{[Me_i^{\bullet\bullet}]} = \frac{K_1}{K_F} [F_{Me}^{\bullet}]^2 p_{X_2}^{\frac{1}{2}} \quad (5.21)$$

Zgodnie z równaniem (5.21), stężenie wakancji kationowych wzrasta wraz z ciśnieniem i wzrostem stężenia domieszek (czyli dokładnie przeciwnie niż miało to miejsce dla jonów międzywęzłowych). Możliwa jest więc sytuacja, w której przeważającym typem defektów staną się luki kationowe - czyli nastąpi wtedy inwersja typu zdefektowania.

Sprawdźmy teraz, jak wyglądać będzie sytuacja jeśli domieszkujemy nasz związek za pomocą F_2X . W tym przypadku atomy domieszki będą wypychać kolejne atomy Me w pozycję międzywęzłowe:



lub (inny zapis):

$$F_2X + 2e^{-} \rightleftharpoons 2F_{Me}' + X_X \quad (5.23)$$

ponownie dodajemy te równania stronami:

$$2F_2X + Me_{Me} + 2e^- \rightleftharpoons 4F'_{Me} + 2X_X + Me_i^{\bullet\bullet} \quad (5.24)$$

Warunek elektroobojętności przyjmuje postać:

$$2[Me_i^{\bullet\bullet}] - [e^-] - [F'_{Me}] = 0 \quad (5.25)$$

Przy założeniu, że $[F'_{Me}] \gg [e^-]$:

$$[Me_i^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [F'_{Me}] \quad (5.26)$$

Na podstawie stałej szybkości zdefektowania (5.18) i równania (5.26):

$$[e^-] = \left(\frac{2K_1}{[F'_{Me}]} \right)^{\frac{1}{2}} p_{X_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (5.27)$$

Korzystając ze stałej (5.19), możemy teraz wyznaczyć stężenie dziur elektronowych:

$$[h^\bullet] = \frac{K_e [F'_{Me}]^{\frac{1}{2}}}{(2K_1)^{\frac{1}{2}}} p_{X_2}^{\frac{1}{4}} \quad (5.28)$$

Ponownie, analiza równań (5.27) i (5.28) prowadzi nas do wniosku, że w odpowiednich warunkach możliwe jest doprowadzenie do inwersji typu zdefektowania, co w przypadku defektów elektronowych prowadzi do zmiany typu półprzewodnika z n na p .