

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**В. А. Кочемировский, И. А. Соколов**

**ДЕФЕКТЫ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**



УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. А. Кочемировский, И. А. Соколов

ДЕФЕКТЫ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

*Учебное пособие*



УДК 544  
ББК 24.5  
К75

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. *И. А. Зверева* (СПбГУ); канд. хим. наук, доц. *Н. И. Крылов* (СПбГПУ); канд. хим. наук *Л. Г. Менчиков* (ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН)

*Печатается по постановлению  
учебно-методической комиссии химического факультета  
С.-Петербургского государственного университета*

**Кочемировский В. А., Соколов И. А.**  
К75 Дефекты кристаллической структуры полупроводниковых материалов: учеб. пособие. — СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2013. — 36 с.

В настоящем учебном пособии рассмотрены основные типы дефектов кристаллической решётки и их влияние на свойства полупроводникового кристалла.

Полупроводниковый кристалл — основа микроэлектроники. Создание полупроводниковых материалов со строго заданными параметрами электрических и оптических свойств — сложнейший технологический процесс. Малейшие отклонения от заданного состава полупроводникового материала, как широко известно, приводят к неконтролируемому изменению его свойств.

Менее широко известно, что практически такую же роль играет степень дефектности полупроводникового кристалла, т. е. количество и качество отклонений от идеальной кристаллической структуры, появляющихся в кристалле в процессе его роста под влиянием многочисленных внешних факторов: диффузионных ограничений, температурных флуктуаций, побочных химических реакций и т. д.

Книга адресована студентам, специализирующимся по направлениям «Физическая химия», «Неорганическая химия», и может использоваться в качестве учебного пособия к курсу «Химия кристаллических полупроводников».

ББК 24.5

© Авторы, 2013  
© С.-Петербургский  
государственный  
университет, 2013

## ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Для удобства дальнейшего изложения необходимо кратко напомнить основные понятия и термины, описывающие кристаллическую структуру как таковую.

Для описания правильной внутренней структуры кристаллов пользуются понятием кристаллической решётки. В периодической кристаллической решётке, которой присущ дальний порядок, перемещение (*трансляция*) элементарной ячейки в определённых направлениях приводит к точному повторению первоначальной структуры. *Элементарная ячейка* — это повторяющаяся единица объёма решётки. Трёхмерная решётка характеризуется главными трансляционными векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ; расположение атома в любой точке  $\mathbf{r}'$  неотлично от расположения атома в точке  $\mathbf{r}$ :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c},$$

где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  — произвольные целые числа.

Направления базисных векторов  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  в соответствии с формой параллелепипеда элементарной ячейки ориентированы вдоль её рёбер, а их длины  $a$ ,  $b$ ,  $c$  соответствуют наименьшим расстояниям между узлами решётки; величины  $a$ ,  $b$ ,  $c$  называются *постоянными решётки*. То есть элементарные ячейки должны иметь один и тот же объём, наименьший из всех возможных.

На основе геометрического анализа в кристаллографии показано, что существует всего семь систем (*сингоний*), которые охватывают все возможные комбинации расположения узлов в ячейке; другие расположения или невозможны, или являются эквивалентными. Прimitивные ячейки, в которых точки располагаются только в их вершинах, характеризуются тем, что на каждую такую ячейку приходится 1 узел (каждая вершина принадлежит восьми

соседним ячейкам,  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ ). В такую ячейку могут быть добавлены

узлы в центр (получим объёмцентрированную ячейку, содержащую 2 узла:  $\frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$ ) или в середины граней (гранецентрированная ячейка, 4 узла:  $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ ). Что касается видов трансляции, то они не исчерпываются параллельным переносом вдоль кристаллографических осей; возможны также геометрические преобразования, обеспечивающие совмещение фигуры при её повороте на определённый угол вокруг некоторой оси — *оси симметрии* (оси шестого, четвёртого, третьего, второго и первого порядков отвечают углам  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$  и  $360^\circ$  соответственно), причем вращения на какие-либо другие углы к совмещению не приводят. Отражения решётки в точках и плоскостях, приводящие к совмещению всех узлов решётки, указывают на существование *центра симметрии* и *плоскости симметрии*. Возможны также совмещения путём поворота с трансляцией.

В табл. 1 приведены наименования 7 сингоний и указаны соотношения между постоянными решётки  $a$ ,  $b$  и  $c$ , а также углы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  между направлениями кристаллографических осей для каждой из сингоний.

Таблица 1. Кристаллографические системы (сингонии)

Кристаллографическая система	Минимум элементов симметрии*	Характеристика параллелепипеда
Триклинная	1 (или $\bar{1}$ )	$a \neq b \neq c$ ; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклиная	2 (или $\bar{2}$ )	$a \neq b \neq c$ ; $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Орторомбическая	222 (или $\overline{222}$ )	$a \neq b \neq c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	4 (или $\bar{4}$ )	$a = b \neq c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	четыре 3 (или четыре $\bar{3}$ )	$a = b = c$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	3 (или $\bar{3}$ )	$a = b = c$ ; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональная	6 (или $\bar{6}$ )	$a = b \neq c$ ; $\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$

\*Поворотные оси симметрии обозначены арабскими цифрами, инверсионные оси — арабскими цифрами с чёрточкой сверху.

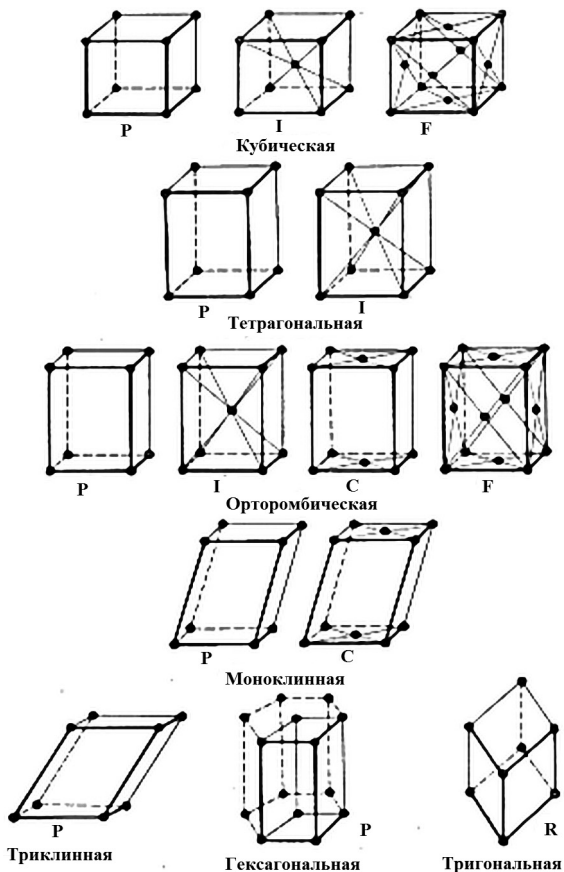


Рис. 1. Решётки Бравэ

Задача о возможном числе решёток, отвечающих всем названным условиям, была решена Бравэ, который показал, что, основываясь на примитивных ячейках семи сингоний, т. е. размещая точки только по вершинам, а затем добавляя точки в центры граней или в центр ячейки, можно получить всего 14 неэквивалентных друг другу решёток, которые и названы его именем. Эти решётки показаны на рис. 1.

Кристаллическое состояние вещества многообразно, одни и те же атомы и молекулы могут занимать различные структурные по-

ложения, или быть по-разному *упакованы*. От упаковки частиц зависят физические и химические свойства вещества; многие элементы могут существовать в двух и более полиморфных модификациях. Характерным для кристаллов признаком является *анизотропия*: все векторные свойства кристаллов одинаковы в параллельных и симметричных направлениях и различны в разных направлениях. Периодичность в расположении атомов имеет место во многих направлениях, но при этом различной оказывается плотность узлов, что и обуславливает анизотропию. Это легко проиллюстрировать на примере плоской решётки (рис. 2). Физически наиболее важны плотнейшие ряды сетки.

На рис. 3 приведены двумерная тетрагональная решётка и её примитивная элементарная ячейка; рис. 4 иллюстрирует то же для триклинной решётки.

Выбор элементарной ячейки определяется соображениями удобства для данной кристаллической структуры; одну и ту же структуру можно описать при помощи выделения различных элементарных ячеек.

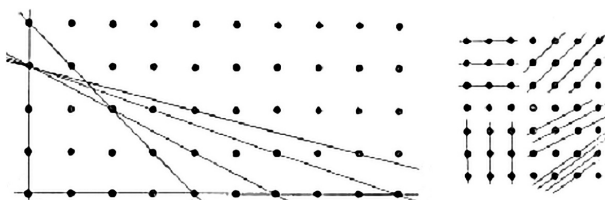


Рис. 2. Двумерная решётка, характерная для кубической системы. Показаны произвольные направления в кристалле, характеризующиеся различной периодичностью расположения атомов и, следовательно, различной плотностью рядов решётки

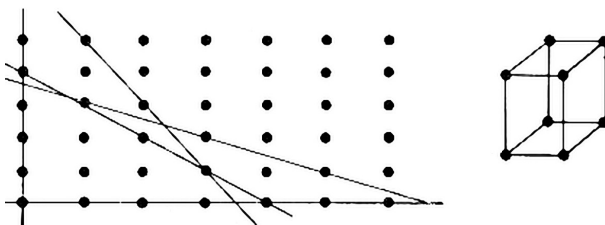


Рис. 3. Двумерная тетрагональная решётка и её элементарная ячейка

## СОДЕРЖАНИЕ

Элементы кристаллографии.....	3
Дефекты в реальных кристаллах.....	12
Точечные дефекты.....	—
Примеси.....	17
Линейные и поверхностные дефекты .....	19
Межзёренные границы .....	28
Двойники.....	32
Рекомендуемая литература.....	34



Научное издание

*Владимир Алексеевич Кочемировский,  
Иван Аристидович Соколов*

**ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Учебное пособие*

Редактор *Г. Б. Ерусалимский*  
Компьютерная верстка *А. М. Вейшторт*

Подписано в печать 18.10.2013. Формат 60 × 84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Печать офсетная. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 2,09. Тираж 180 экз. Заказ № 200

Издательство Санкт-Петербургского университета.

199004, С.-Петербург, В.О., 6-я линия, 11/21.

Тел./факс (812)328-44-22

Е-mail: editor@unipress.ru

www.unipress.ru

Типография Издательства СПбГУ.

199061, С.-Петербург, Средний пр., 41.