

І.В. Горічок

Енергії утворення вакансій у кристалах A^2B^6

Фізико-хімічний інститут

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: gorichok@rambler.ru

Використовуючи напівемпіричний метод, розраховано енергії утворення моновакансій металу та халькогену у кристалах A^2B^6 . Встановлено, що деформації в околі нейтральних вакансій не є значними і суттєво не впливають на значення енергій утворення цих дефектів. Розраховані величини енергій утворення вакансій узгоджуються з літературними даними, і можуть бути використані для оцінки концентрацій цих дефектів у напівпровідниках.

Ключові слова: бінарні напівпровідники, точкові дефекти, енергія утворення вакансій.

Стаття постуила до редакції 23.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Енергії утворення вакансій E – важливий параметр точкових дефектів, що дозволяє робити висновки про їх можливі концентрації у кристалах. Існуючі методи визначення числових значень E в більшості випадків можуть бути реалізовані виключно з використанням електронно-обчислювальних машин, оскільки основані переважно на розв'язку рівнянь Хартрі-Фока-Рутана. Та, незважаючи на значний прогрес у розвитку ЕОМ, деякі задачі теорії дефектів все ж залишаються важко розв'язуваними, а іноді й взагалі практично нерозв'язуваними в рамках використовуваних наближень. Тому пошук відносно простих методів аналітичного визначення ентальпій утворення дефектів є актуальним. Метою даної роботи є визначення енергій утворення вакансій металу та халькогену у кристалах A^2B^6 , використовуючи напівемпіричний метод, запропонований у роботі [1].

I. Розрахунок енергій утворення

Енергія утворення вакансій у напівпровіднику, згідно [1], розраховується за формулою:

$$E_V = E_0 - E_Z + E_K + \Delta E_1 + \Delta E_2. \quad (1)$$

Величину E_0 у [1] визначають як різницю між ентальпіями сублімації та утворення сполуки з елементів при стандартних умовах. Проте ми використовували не вказану різницю, а енергії атомізації сполук E_{at} [2] чи енергії зв'язків D [3], як і у роботах [4-5] (табл.1).

E_Z – енергія утворення нових зв'язків, яку автори [1] пропонують не обчислювати, а прийняти рів-

ною енергії плавлення для чистих елементів, які оточують вакансію і утворюють нові зв'язки. Таким чином енергія E_Z визначається як

$$E_Z = x \cdot \delta_1, \quad (2)$$

де x – кількість нових зв'язків А-А (для V_B) чи В-В (для V_A), δ_1 – енергія одного зв'язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів А чи В відповідно (табл.1).

E_K у (1) визначає енергію кулонівської взаємодії атомів навколо вакансії:

$$E_K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_{A,B}^* \cdot Z_{A,B}^*}{\epsilon \cdot r}. \quad (3)$$

Тут z^* – ефективні заряди атомів, ϵ_0 – електрична стала, ϵ – статична діелектрична проникність [6], r – відстань між атомами одного сорту (табл.1).

Четвертий та п'ятий доданки у (1) відповідальні за зміну енергії зв'язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії (ΔE_1) та між атомами з першої та другої координаційними сферами (ΔE_2). Ці величини можна представити у вигляді потенціала Морзе [1]:

$$\Delta E_1 = x \cdot \delta_1 \left\{ 1 - \exp \left[-\sqrt{\beta/(2 \cdot \delta_1)} \cdot (r - r_0) \right] \right\}^2, \quad (4)$$

де r_0 – початкова відстань між атомами у пешій координаційній сфері, r – релаксована відстань, β – силова стала для атомів одного сорту,

$$\Delta E_2 = y \cdot D \left\{ 1 - \exp \left[-\sqrt{\alpha/(2 \cdot D)} \cdot (d - d_0) \right] \right\}^2. \quad (5)$$

Тут d_0 – початкова відстань між атомами пешої та другої координаційними сферами, d – релаксована відстань, α – силова стала для атомів різного сорту. Значення r та d визначались з умови мінімуму енергії вакансії.

Таблиця 1

Параметри кристалів халькогенідів цинку та кадмію

	ZnS	ZnTe	CdS	CdTe
D, eV	1.59 [3]	1.14 [3]	1.42 [3]	1.03 [3]
E_{at} , eV	4.122 [2]	4.097 [2]	4.105 [2]	4.088 [2]
δ_1 (метал), eV	0.077 [9]	0.077 [9]	0.06 [9]	0.06 [9]
δ_1 (неметал), eV	0.015 [9]	0.18 [9]	0.015 [9]	0.18 [9]
d_0 , Å	2.34 [3]	2.64 [3]	2.53 [3]	2.81 [3]
r_0 , Å	3.82 [3]	4.32 [3]	4.12 [3]	4.58 [3]
ϵ_0	8.32 [6]	10.1 [6]	9.3 [6]	10.6 [6]
z^* , e	0.64 [3]* 0.54 [10]* 0.52 [11]* 0.85 [2]	0.68 [3]* 0.43 [10]* 0.20 [11]*	0.4 [3]* 0.76 [11]* 0.73-0.9 [2]	0.48 [3]* 0.68 [10]* 0.72 [11]* 0.62-0.95[2]
α , Н/м	41.38 [12] 29.63 [10]** 40.37 [3]**	28.5 [12] 22.79 [10]** 29.49 [3]**		20.01 [10]** 26.55 [3]**
β , Н/м	4.83 [12] 30.3 [10]** 5.27 [3]**	4.43 [12] 23.1 [10]** 4.67 [3]**		19.3 [10]** 2.70 [3]**

* - визначено за даними про іонність по формулі $z_{metal}^* = N - 4 + 4\alpha_p$, $z_{metalloid}^* = N - 4 - 4\alpha_p$, де N – група елемента у хімічній таблиці елементів, α_p – ступінь іонності [3].

** - визначено за даними про коефіцієнти пружності c_{11} , c_{12} по формулі $\alpha = \frac{a}{4}(c_{11} + 3c_{12})$, $\beta = \frac{a}{4}(c_{11} - c_{12})$, де a – стала ґратки [11].

II. Результати розрахунків та їх обговорення

Результати розрахунків, проведених на основі вище викладеного методу, наведено у таблиці 2.

Очевидно, основним джерелом похибки при розрахунках є спосіб визначення величини E_0 . Не менш значною може бути і похибка при визначенні енергії утворення нових зв'язків E_z , адже реальна енергія E_z суттєво може відрізнитись від тієї величини, яку в [1] пропонується вибирати рівною енергії плавлення чистих елементів. Великий розкид літературних даних спостерігається для ефективних атомних зарядів, що зумовлено як неоднозначністю самого поняття ефективного атомного заряду у кристалах з неіонним характером зв'язку [3], так і

значною кількістю методів його визначення.

Порівняння отриманих нами значень енергій утворення вакансій з даними робіт [13-16], все ж свідчить про їх адекватність та можливість використання при моделюванні дефектних підсистем кристалів. Кращу кореляцію отримано для вакансій металу. Енергії ж утворення вакансій халькогену відрізняються більше ніж на 1 eV, що є суттєвим при моделюванні дефектної структури з використанням цих значень. Такий результат можна пояснити використанням значних спрощень, які зроблено у теорії при розрахунку енергій утворення. Зокрема, у роботі [13], де при розрахунку енергій утворення використано розширений метод Хюккеля, може не виконуватись припущення про збереження sp^3 -гібридації для вакансій халькогену, оскільки атоми з першої координаційної сфери вакансії є металами, які у чистому вигляді характеризуються металічним

Таблиця 2

Енергії утворення вакансій та релаксовані значення міжатомних відстаней

	ZnS	ZnTe	CdS	CdTe
$E(V_A), E(V_B)$, eV (D)	8.23; 7.86	4.39; 5.01	6.79; 6.52	3.72; 4.44
$E(V_A), E(V_B)$, eV (E_{at})	6.75; 6.38	3.71; 4.32	5.31; 5.04	3.12; 3.84
$E(V_A), E(V_B)$, eV ($E_{at}+relax$)		3.66; 4.29		3.10; 3.82
r_{A-A}, r_{B-B} (relax), Å		4.48; 4.49		4.74; 4.77
r_{B-A}, r_{A-B} (relax), Å		2.59; 2.59		2.77; 2.77
[13]	5.56; 4.33	4.08; 2.81	5.22; 4.00	3.65; 2.54
[14] (V_{Cd}^{1-}, V_{Te}^{2+})				3.66; 4.70
[15]				3.44; 5.56
[16]				2.67; 3.24

нелокалізованим і ненапрямленими зв'язками. Найбільша різниця між енергіями визначеними різними методами спостерігається для сульфиду цинку. Про аналогічне „випадання” результатів розрахунку енергій утворення дефектів у ZnS з загальних закономірностей, спостережуваних для кристалів A^2B^6 , зазначено і у роботі [6].

Важливим результатом розрахунку є відсутність значних деформацій в околі дефекту (табл.2), що часто постулюється при розрахунках. Проте, варто зазначити, що деформації можуть суттєво відрізнятися (як кількісно так і якісно) для нейонізованих та йонізованих дефектів [17].

Висновки

1. На основі термодинамічних підходів розраховано енергії утворення моновакансій металу та халькогену у кристалах A^2B^6 .
2. Встановлено, що деформації в околі нейтральних вакансій не є значними і суттєво не впливають на значення енергій утворення цих дефектів.
3. Розраховані значення енергій утворення вакансій узгоджуються з літературними даними, і можуть бути використані для оцінки концентрацій цих дефектів у напівпровідниках.

- [1] В.Д. Вернер Д.К. Ничуговский. Энергия образования вакансий атомов металлов в арсениде галлия и в антимониде индия // *ФТТ*, **15**, сс. 2012–2013 (1973).
- [2] С.А. Медведев *Введение в технологию полупроводниковых материалов*. М.: Высшая Школа, 504 с. (1970).
- [3] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи*. Мир, М. Т1. 381 с., Т2. 332 с. (1983).
- [4] Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль. Квантово-химический метод определения энтальпии образования моновакансий в полупроводниках // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 430–435 (2004).
- [5] Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль. Квантово-химическое определение энтальпии образования моновакансий в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(1), сс. 94–95 (2004).
- [6] А. Сакалас, З. Янушкявичюс. *Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях*. – Вильнюс: Мокслас, 153 с. (1988).
- [7] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристаллохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A^2B^6* . Плаї, Івано-Франківськ. 164 с. (1999).
- [8] А.А. Левин *Зонная теория и эмпирические корреляции для алмазоподобных полупроводниковых кристаллов* // *ФТП*, **8**(8), сс.1481–1487 (1971).
- [9] И.Л. Кнунянц *Химическая энциклопедия. В пяти томах*. М. Советская энциклопедия, (1988).
- [10] Ю.Х. Векилов Упругие постоянные и характеристики динамики решетки некоторых соединений $A^{II}B^{VI}$ / Ю.Х. Векилов, А.П.Русаков // *ФТТ*, **13**(4), сс. 1157–1162 (1971).
- [11] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров. Упругие свойства и силы связи кристаллов с решетками алмаза и сфалерита // *ФТТ*, **26**(11), сс. 3224–3232 (1984).
- [12] Е.Н. Прыкина, Ю.И. Польшгалов, А.В. Копытов. Колебательные спектры напряженных (001) сверхрешеток ZnSe/ZnS, ZnSe/ZnTe, ZnS/ZnTe в модели Китинга // *ФТП*, **35**(1), сс.89–91 (2001).
- [13] В.В. Прокопів, І.В. Горічок. Ентальпія утворення моновакансій у сполуках $A^{II}B^{VI}$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(4), сс. 717–719 (2006).
- [14] В.В. Прокопів, І.В. Горічок, У.М. Писклинець. Домінуючі точкові дефекти у нелегованому CdTe // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*, (3), сс. 75–80 (2007).
- [15] M.A. Berding. Native defects in CdTe // *Phys. Rev.*, **60**(12), pp. 8943–8950 (1999).
- [16] W. Su-Huai, S. Zhang. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe // *Phys. Rev.*, V. B66. – pp. 1552111–15521110 (2002).
- [17] S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert. Vacancies in CdTe: experiment and theory // *Physica B*. V. 308–310. pp. 958–962 (2001).

I.V. Gorichok

Energy Formation of Vacancies in the Crystals A^2B^6

Physicochemical Institute

Department of Physics and Chemistry of Solid State

at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: goritchok@rambler.ru

Based on thermodynamic approaches calculated enthalpy of formation of metal and chalcogen monovacancies in the crystals A^2B^6 . Established that the strain in the vicinity of neutral vacancies are not significant and does not significantly affect the value of the energies of formation of these defects. The calculated values of formation energies of vacancies consistent with the literature data, and can be used to measure concentrations of these defects in semiconductors.