

І.В.Горічок

ЕНТАЛЬПІЙ УТВОРЕННЯ ДОМІШКОВО-ВАКАНСІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ У КРИСТАЛАХ A_2B_6

Визначено ентальпії утворення комплексів точкових дефектів, що складаються з атома домішки, який заміщує у матриці катіон чи аніон, та аніонної або катіонної вакансії у сусідньому вузлі. Розрахунок проведено для кристалів ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, легованих елементами першої (Cu, Ag, Au) та сьомої (Cl, Br, I) груп періодичної таблиці. На основі отриманих результатів проведено порівняльний аналіз ймовірності утворення зазначених комплексів у кристалах A_2B_6 .

ВСТУП. Одним з основних методів зміни концентрації вільних носіїв заряду у напівпровідниках є легування різними донорними або акцепторними домішками [1—3]. Проте їх концентрація не завжди відповідає такій же концентрації утворених електронів чи дірок у кристалі. Йонізація атомів домішки зумовлює виникнення процесів самокомпенсації. Суть цього явища полягає у виникненні власних дефектів із зарядом, протилежним до заряду введеного у кристал атома, що призводить до пониження енергії кристалу на величину, приблизно рівну ширині забороненої зони напівпровідника. Окрім ізольованих власних точкових дефектів, легування може призводити до утворення асоціатів — дефектних комплексів, у склад яких входять як власні, так і домішкові дефекти.

При легуванні сполук A_2B_6 найбільш ймовірним є утворення асоціатів, що складаються з атома домішки, який заміщує у матриці катіон чи аніон, та аніонної або катіонної вакансії у сусідньому вузлі: $C_A V_B$, $V_A C_B$ [1—3]. Виникненню такого комплексу сприяє зміна енергій зв'язку біля атома заміщення, що зумовлено збільшенням або зменшенням міжатомних відстаней через неоднаковість ковалентних радіусів заміщуючого та заміщуваного атомів [1].

Для визначення концентрації комплексів необхідна інформація про ентальпії їх утворення. Проте для більшості кристалів A_2B_6 такі дані відсутні. Тому метою роботи є визначення ентальпій утворення вакансійних комплексів і проведення на основі отриманих результатів порівняльного аналізу можливості комплексоутворення у кристалах групи A_2B_6 .

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Ймовірність утво-

рення пари домішка—вакансія якісно можна оцінити шляхом порівняння електронегативностей заміщуючого та заміщуваного атомів [4], оскільки відмінність в їх значеннях визначає відхилення в бік посилення чи ослаблення хімічних зв'язків. У цьому випадку можливість утворення і стійкість домішково-вакансійного комплексу визначається умовою [4]:

$$\Delta X = X_C - X_{A,B}, \quad (1)$$

де X_C — електронегативність домішки; $X_{A,B}$ — електронегативність атома матриці (металу А чи халькогену В).

Оскільки при утворенні дефекту заміщення найбільш суттєві зміни хімічних зв'язків відбуваються в межах першої координаційної сфери, то, згідно з роботою [4], варто використовувати значення електронегативностей елементів для молекулярного стану. Такі величини, визначені у роботі [6] на основі детального аналізу різних систем електронегативностей (енергетичних, геометричних спектроскопічних), представлено у табл. 1.

Використовуючи величини електронегативностей X з табл. 1, розраховано їх різниці ΔX для елементів, що можуть утворювати комплекси $C_A V_B$, $V_A C_B$ (табл. 2). Окрім домішок першої та сьомої груп періодичної таблиці, наведено різниці електронегативностей для ізовалентних домішок та антиструктурних дефектів, які теж утворюють комплекси з вакансіями [7]. Проте використання даної оціночної процедури до дефектів типу A_B і V_A є досить грубим, оскільки в цьому випадку відбувається заміщення металом неметалу (чи навпаки), що приводить до значно радикальнішої перебудови хімічних зв'язків,

Т а б л и ц я 1

Тетраедричні ковалентні радіуси r , стискуваності x та електронегативності X елементів

Елемент	r , Å [5]	$x \cdot 10^9$, ГПа ⁻¹ [6]	X [6]
Zn	1.31	0.018	1.6
Cd	1.48	0.023	1.5
Se	1.14	0.059	2.5
Te	1.32	0.048	2.2
Cu	1.35	0.007	1.7
Ag	1.53	0.009	1.6
Au	1.50	0.006	1.7
Cl	0.99	0.076	3.0
Br	1.11	0.070	2.85
I	1.28	0.069	2.5

аніж у випадку, коли неметал заміщується неметалом (чи метал металом).

Як впливає з результатів, представлених у табл. 2, при заміщенні Zn чи Cd у своїх вузлах атомами Cu, Ag, Au ймовірність утворення комплексу типу $C_A V_B$ є значно меншою, аніж у випадку заміщення галогенами халькогенів з утворенням комплексу $V_A C_B$. Виняток становить атом йоду у ZnSe та CdSe, для якого $\Delta X = 0$. Цей результат цілком закономірний і має експериментальне підтвердження [1–3, 8–9]. Незважаючи на те, що утворення домішково-вакансійних комплексів можливе як у випадку легування сполук металами першої групи, так і галогенами [2], надійні емпіричні дані, що свідчать про утворення таких асоціатів, є лише для останніх [1, 2, 8, 9]. У легованих же металами кристалах компенсація частіше відбувається комплексами типу $C_A C_i$ [2,3], де C_i — домішковий атом у міжвузлі.

Т а б л и ц я 2

Різниці електронегативностей ΔX атомів заміщення та атомів матриці (у дужках наведено ΔX для антиструктурних дефектів A_B і B_A)

Сполука	Cu	Ag	Au	Cl	Br	I	Zn	Cd	Se	Te
ZnSe	0.1	0.0	0.1	0.5	0.35	0	(-0.9)	-0.1	(0.9)	-0.3
ZnTe	0.1	0.0	0.1	0.8	0.65	0.3	(-0.6)	-0.1	0.3	(0.6)
CdSe	0.2	0.1	0.2	0.5	0.35	0	0.1	(-1.0)	(1.0)	-0.3
CdTe	0.2	0.1	0.2	0.8	0.65	0.3	0.1	(-0.7)	0.3	(0.7)

Для кожної бінарної сполуки, як це видно з табл. 2, ймовірність утворення домішково-вакансійних комплексів за участю атомів галогенів зростає в послідовності I – Br – Cl, що також має експериментальне підтвердження. Зокрема, при дослідженні кристалів кадмій телуриду [8] авторами зроблено висновок про те, що компенсація донорної дії домішки галогену домішково-вакансійним комплексом явно виражена тільки для кристалів кадмій телуриду, легованих хлором, тоді як у легованому йодом матеріалі цей процес не є настільки ж активним.

Варто зауважити, що отримані значення ΔX суттєво залежать від вибору системи величин електронегативностей, яких є кілька (термохімічні, йонізаційні та ін.) [6]. Особливо великі відмінності для X спостерігаються у випадку металів та елементів з d -електронами, що беруть участь у формуванні зв'язків [6].

Висновки, зроблені на основі порівняння електронегативностей, підтверджуються розрахунками числових значень ентальпій утворення комплексів ΔH . Внаслідок зміни енергій міжатомних зв'язків біля атома заміщення відбувається зміна ентальпії утворення вакансії у сусідньому вузлі, яка може бути обчислена за формулою [1]:

$$\Delta H \approx \frac{6\pi(r_{Te} - r_A)^2 r_A}{(1 - \alpha) x_{Te}}, \quad \alpha = \frac{(1 + \eta) x_A r_A}{2(1 - \eta) x_{Te} r_{Te}}, \quad (2)$$

де r_A, r_{Te} — ковалентні радіуси домішкового атома та атома, що заміщується; x_A, x_{Te} — стискуваності домішкового атома та атома, що заміщується; η — коефіцієнт Пуассона матриці (табл. 3).

В якості стискуваностей для кристалів A_2B_6 було взято усереднені по напрямках [111] та [100] значення.

У випадку, коли комплекс утворюють йонізовані дефекти, необхідно враховувати їх електростатичну взаємодію. Зміна ентальпії за рахунок кулонівських сил при утворенні комплексу з двох заряджених дефектів може бути записана у вигляді [1]:

$$\Delta H_K = \frac{z_{C_A(C_B)} z_{V_B(V_A)} e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{AB}}, \quad (3)$$

де z — заряди дефектів; r — відстань між ними; e — заряд електрона; ϵ_0 — електрична ста-

Т а б л и ц я 3

Відносні діелектричні проникності ϵ (статичні), між-атомні відстані r_{AB} , коефіцієнт Пуассона η та стискуваність χ кристалів сполук A_2B_6

Сполука	ϵ [1]	r_{AB} , Å [2]	η [10]	$\chi \cdot 10^9$, ГПа ⁻¹ [6]
ZnSe	9.1	2.454	0.38	0.016
ZnTe	10.1	2.643	0.36	0.020
CdSe	9.4	2.81	0.41	0.018
CdTe	10.6	2.62	0.41	0.023

ла; ϵ — відносна діелектрична проникність. При цьому, як було показано у роботі [1], для розрахунку необхідно використовувати саме статичну діелектричну проникність.

Отже, ентальпія утворення комплексу представляється сумою двох доданків, які визначаються формулами (2) та (3).

Так, ентальпія утворення вакансії халькогену зростає при заміщенні атомами першої групи періодичної таблиці атома цинку чи кадмію (табл. 4). Для вакансій металу при легуванні галогенами величина ΔH зменшується. Причому найбільшими ці зміни є у випадку легування хлором і зменшуються при переході до бромів і йоду. Для ізовалентних домішок заміщення та антиструктурних дефектів зміни в ентальпії утворення вакансій не відповідають закономірностям, спостережуваним при якісному аналізі на основі порівняння електронегативностей. Проте, зважаючи на можливість використання різних способів визначення електронегативностей, напевно, більш доцільно аналізувати закономірності, які простежуються у отриманих числових значеннях ΔH .

Якщо комплекси утворюють однократно йонізовані дефекти, то для визначення ентальпій

Т а б л и ц я 4

Зміна ентальпій утворення вакансії біля атома заміщення ΔH (eV), розрахована за формулою (2) (у дужках наведено ΔH для комплексів антиструктурний дефект—вакансія $A_B V_A$ і $V_A V_B$)

Сполука	Cu	Ag	Au	Cl	Br	I	Zn	Cd	Se	Te
ZnSe	+0.13	+8.11	+3.05	-0.18	-0.01	-0.17	(-2.54)	-1.56	(-0.38)	-0.44
ZnTe	+0.08	+3.95	+2.01	-1.25	-0.54	-0.02	(+0.06)	-2.65	-0.51	(+0.06)
CdSe	+3.46	+30.7	+10.7	-0.17	-0.01	-0.16	-17.2	(-4.56)	(-1.71)	-0.42
CdTe	+0.70	+0.15	+0.02	-1.13	-0.49	-0.02	+4.5	(-2.28)	-0.46	(-0.57)

утворення комплексу до значень, представлених у табл. 4, необхідно додати ентальпію кулонівської взаємодії. Використовуючи дані, представлені у табл. 1, визначені ΔH_K , eV (для одиничних зарядів на відстані r_{AB}) становлять -0.65 у ZnSe, -0.54 у ZnTe, -0.59 у CdSe, -0.49 у CdTe.

Отримані величини узгоджуються з відомими літературними даними [11—14]. Зокрема, у роботі [14], використовуючи метод квазіхімічних реакцій Крегера для пояснення донорного впливу галогенів на електричні властивості кадмій телуриду, для комплексів $V_{Ca}^{-2} Cl_{Te}^{+}$ та $V_{Cd}^{-2} Br_{Te}^{+}$ отримано ентальпії утворення 2.50 та 1.50 eV відповідно. Розраховані ж ентальпії утворення цих комплексів за формулами (2), (3) становлять 2.1 та 1.46 eV відповідно, що, зважаючи на наближений характер використаних формул, є задовільним результатом. Також отримане у роботі [11] значення ентальпії утворення нейтрального комплексу $E = 1.13$ eV точно співпадає із значенням, представленим у табл. 4.

При заміщенні металів цинку або кадмію атомами третьої групи (Al, Ga, In, Tl) та халькогенів атомами п'ятої групи (P, As, Sb, Bi) також можуть утворюватись вакансійні комплекси. Проте при утворенні цих дефектів та їх йонізації заряд вакансії у сусідньому вузлі та заряд атома заміщення матимуть однакові знаки, що приведе до відштовхування точкових дефектів та, відповідно, зменшення ймовірності утворення домішково-вакансійного комплексу. У літературі, при інтерпретації експериментальних даних, розглядаються також комплекси типу $C_A V_A$, $C_B V_B$ [1—3], тобто вакансія утворюється у другій координаційній сфері. Ентальпія їх утворення буде визначатись тільки кулонівським членом ΔH_K [1], який для однократно йонізованих дефектів становитиме, eV: -0.39 для ZnSe,

-0.33 для ZnTe, -0.36 для CdSe, -0.30 для CdTe.

Більш вірогідним у кристалах, легованих елементами третьої та п'ятої груп, є компенсація електричної дії домішки X-центрами [15—18], утвореними внаслідок зміщення атома домішки зі свого вузла вздовж напрямку [111] в область міжвузля. В результаті зміщення відбувається розрив зв'язку з оточуючими атомами та захоплення додаткового носія заряду [16]. Зважаючи на низьку ентальпію їх утворення, концентрації X-центрів можуть бути значно вищі, ніж вакансійних комплексів типу $C_A V_A$, $C_B V_B$. Зокрема, для телуриду кадмію, ентальпія утворення DX^- -центрів становить, eV [15]: -0.42 для Al, 0.08 для Ga, -0.04 для In. Для цинк телуриду [15]: 0.2 для Al, 0.4 для Ga, 0.34 для In.

ВИСНОВКИ. Отже, на основі співставлення якісного аналізу ймовірності утворення домішково-вакансійних комплексів з урахуванням електронегативностей заміщуваного та заміщуючого атомів, а також оцінки ентальпії їх утворення, можна стверджувати, що комплексоутворення при легуванні сполук A_2B_6 металами першої групи є малоімовірним у порівнянні з випадком легування даних сполук галогенами. Заміщення атомами Cu, Ag, Au атомів матриці (Zn, Cd) приводить до збільшення ентальпії утворення вакансії у сусідньому вузлі, тоді як заміщення галогенами Cl, Br, I халькогенів Se, Te — до її зменшення. У легованих галогенами кристалах ентальпія утворення домішково-вакансійних комплексів зростає в послідовності I – Br – Cl. Відзначені закономірності та розраховані значення ентальпій утворення комплексів узгоджуються з відомими літературними даними і можуть бути використані для оцінки концентрації цих дефектів у кристалах.

РЕЗЮМЕ. Определены энтальпии образования комплексов точечных дефектов, состоящие из атома примеси, замещающего в матрице катион или анион, и анионной или катионной вакансии в соседнем узле. Расчет проведен для кристаллов ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, легированных элементами первой (Cu, Ag, Au) и седьмой (Cl, Br, I) группы периодической таблицы. На основе полученных результатов проведен сравнительный анализ вероятности образования указанных комплексов в кристаллах A_2B_6 .

SUMMARY. Determined the enthalpy of formation of complexes of point defects consisting of impurity atoms, which replaces the matrix cation or anion, and anionic or cationic vacancies in the neighboring node. The calculation was carried out for crystals ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, doped elements first (Cu, Ag, Au) and seventh (Cl, Br, I) groups of the periodic table. Based on the results of comparative analysis of the probability of formation of these complexes in A_2B_6 crystals.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сакалас А., Янушкявичюс З. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. -Вильнюс: Мокслас, 1988.
2. Медведев С.А. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. -М.: Мир, 1970.
3. Георгобияни А.Н., Шейкман М.К. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$. -М.: Наука, 1986.
4. Городниченко О.К. // Физика твердого тела. -1989. -**31**, № 3. -С. 171—174.
5. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. -М.: Высш. шк., 1970.
6. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М: Диалог-МГУ, 2000.
7. Berding M.A., Sher A. // J. Vac. Sci. Technol. -1987. -**A5**. -P. 3009—3013.
8. Kauppinen H., Baroux L., Saarinen K. // J. Phys.: Condens. Matter. -1997. -**9**. -P. 5495—5505.
9. Mochizuki K. // J. Crystal Growth. -2000. -**214/215**. -P. 9—13.
10. Сергеева Л.А. // Неорган. материалы. -1980. -**16**, №.8. -С. 1346—1351.
11. Su-Huai W., Zhang S. // Phys. Rev. -2002. -**B66**. -P. 1552111—15521110.
12. Hoschl P., Moravec P., Franc J. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. -1992. -**A322**. -P. 371—374.
13. Bell R.O. // Solid State Communications. -1975. -**16**. -P. 913—916.
14. Горічок І.В. Дис. ... канд. хім. наук. -Івано-Франківськ, 2010.
15. Boze D.N., Bhunia S. // Bull. Mater. Sci. -2005. -**28**, №.7. -P. 647—650.
16. Ткачук П.Н. // Физика тв. тела. -2002. -**44**, №12. -С. 2113—2116.
17. Park C.H., Chadi D.J. // Phys. Rev. B. -1995. -**52**, №.16. -P. 11884—11890.
18. Onopko D.E., Ryskin A.I. // Phys. Lett. -1995. -**A208**. -P. 244—250.