

В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Л.Д. Юрчишин

## Енергії утворення моновакансій у кристалах $A^3B^5$ та $A^4B^6$

Фізико-хімічний інститут,  
кафедра фізики і хімії твердого тіла  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

На основі термодинамічних підходів розраховано ентальпії утворення моновакансій металу та халькогену у кристалах  $A^3B^5$  та  $A^4B^6$ . Встановлено, що деформації в околі нейтральних вакансій не є значними і суттєво не впливають на значення енергій утворення цих дефектів. Розраховані значення 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 23.04.2010; прийнята до друку 15.09.2010

### Вступ

Вакансії у напівпровідниках відносяться до найважливіших точкових дефектів, оскільки вони практично завжди присутні в кристалах і в значній мірі визначають їх термодинамічні і електричні властивості. Саме тому визначення величин ентальпій утворення цих дефектів має практичне значення.

Достовірні величини енергій утворення дефектів отримано, в основному, для елементарних напівпровідників. Для більшості бінарних сполук і, зокрема,  $A^4B^6$ , надійні експериментальні чи теоретичні дані відсутні, а їх отримання пов'язане з подоланням значних труднощів. Метою даної роботи є визначення енергій утворення вакансій металу та халькогену у кристалах  $A^3B^5$  та  $A^4B^6$ .

### І. Розрахунок енергій утворення

Квантова механіка дозволяє вичерпно пояснити експериментальні дані і спрогнозувати можливі властивості тільки для найпростіших об'єктів (атомів, молекул). Для складних систем необхідно проводити додаткові спрощення квантово-хімічних методів розрахунку та використовувати певні наближення, що часто приводить до того, що отримані різними авторами результати значно відрізняються один від одного та від експериментальних значень.

Практичний метод розрахунку енергій утворення вакансій запропоновано у роботі [1]. 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 використовуємо 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 рівною 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  $V_A$ ),  $\delta_1$  – 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,  $\epsilon_0$  – електрична стала,  $\epsilon$  – 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 ( $\Delta E_1$ ) та між атомами з першої та другої координаційними сферами ( $\Delta E_2$ ). 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,  $\beta$  – 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,  $\alpha$  – силова стала для атомів різного сорту. Значення  $r$  та  $d$  визначались з умови мінімуму енергії вакансії.

## II. Результати розрахунків та їх обговорення

Результати наших 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 важливим є і внесок енергії утворення нових звязків  $E_z$ . Адже реальна енергія  $E_z$ , суттєво може відрізнитись від тієї величини, яку у методі [1] пропонується вибирати рівною енергії плавлення чистих елементів. Можна припустити, що більша похибка енергії утворення буде саме для вакансій металоїдів, оскільки найближчі атоми навколо цих

дефектів є металами, які у чистому вигляді характеризуються металічним нелокалізованим і ненапрямленими звязками.

Для сполук  $A^3B^5$  важливим є також визначення ефективних атомних зарядів, які входять у вираз для енергії кулонівської взаємодії. Проте саме поняття ефективного атомного заряду у кристалах з неіонним характером звязку є досить неоднозначним, і його значення суттєво залежить від методу визначення [3]. Для кристалів  $A^4B^6$  цей фактор є менш важливим, оскільки через високу діелектричну проникність вклад кулонівської взаємодії у загальну енергію утворення вакансії є незначним.

Порівняння отриманих нами значень енергій утворення вакансій з літературними, свідчить про їх адекватність та можливість використання при моделюванні дефектних підсистем кристалів. Особливо близькими є отримані значення енергій утворення вакансій у PbTe до розрахованих у роботі [14]. Проте, на відміну від роботи [14], автори якої використовували метод функціоналу електронної густини, проведений нами розрахунок є значно простішим. Суттєва різниця між отриманими результатами та даними роботи [1] для вакансії Галію у GaSb, скоріш за все, є наслідком використання у [1], при оцінці величини  $E_0$  різниці між ентальпіями сублимації та утворення з елементів при стандартних умовах, що на нашу думку дає занижені значення

Таблиця 1

Параметри кристалів  $A^3B^5$  та  $A^4B^6$

	GaAs	GaSb	PbS	PbTe	SnTe
D, eV [1]	1.63 [3]	1.48 [3]			
$E_{at}$ , eV	4·1.40 [2] 4·1.59 [8]	4·1.31 [2] 4·1.49 [8]	6·0.97 [7]	6·0.76 [7]	6·0.96 [7]
$\delta_{A-A}$ , eV	0.058 [9]	0.058 [9]	0.22 [9]	0.22 [9]	0.07 [9]
$\delta_{B-B}$ , eV	0.38 [9]	0.21 [9]	0.015 [9]	0.18 [9]	0.18 [9]
$r_{A-B}$ , Å	2.45 [3]	2.65 [3]	2.97 [7]	3.23 [7]	3.16 [7]
$r_{A-A}$ , Å	4.00 [3]	4.33 [3]	4.20 [7]	4.57 [7]	4.47 [7]
$\epsilon_0$	12.53 [6]	15.0 [6]	175 [7] 195 [10]	400 [7] 650 [10]	1170 [7]
$z^*$ , e	2.52 [3]* 0.28 [11]* 0.51, 0.46 [2]	2.56 [3]* 0.08 [11]* 0.33 [2]	1.2 <sub>Pb</sub> , 0.8 <sub>S</sub> [12]*	0.76 <sub>Pb</sub> , 1.24 <sub>Te</sub> [12]*	0.76 <sub>Sn</sub> , 1.24 <sub>Te</sub> [12]*
$\alpha$ , Н/м	42.3 [11] 39.29 [3]**	32.02 [3]**	36.23 [13]** 32.13 [3]**	-4.55 [13]** 21.14 [3]**	
$\beta$ , Н/м	9.3 [11] 9.18 [3]**	7.36 [3]**	15.44 [13]** 14.43 [3]**	24.05 [13]** 16.14 [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 елементу у хімічній таблиці елементів,  $\alpha_p$  – 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].

Таблиця 2

Енергії утворення вакансій та релаксовані значення міжатомних відстаней

	GaAs	GaSb	PbS	PbTe	SnTe
$E(V_A), E(V_B),$ eB ( $E_z$ )	4.60; 6.54	4.80; 5.72			
$E(V_A), E(V_B),$ eB ( $E_{at}$ )	3.68; 5.62	4.12; 5.04	5.77; 3.47	2.48; 1.94	3.66; 4.94
$E(V_A), E(V_B),$ eB ( $E_{at+relax}$ )	3.68; 5.61	4.12; 5.04	5.76; 3.47	2.48; 1.94	
$r_{A-A}, r_{B-B}$ (re- lax), Å	4.03; 4.03	4.34; 4.34	4.20; 4.21	4.57; 4.57	
$r_{B-A}, r_{A-B}$ (re- lax), Å	2.43; 2.43	2.64; 2.64	2.97; 2.97	3.23; 3.23	
$E(V_A), E(V_B),$ eB (Літературні дані)	3.3 ( $V_A$ ) [1]	1.3 ( $V_A$ ) [1]			
	4.89; 5.21 [16]				
	4.55( $V_A$ ) [16]				
	4.25; 4.25 [16]				
	3.7 ( $V_A$ ) [16]				
	3.6 ( $V_A$ ) [16]				
			3.74; 3.61 [7]		
				2.187; 2.135 [14]	

енергій утворення вакансій.

Важливим є також факт відсутності значних деформацій в околі вакансій (табл. 2), що часто постулюється при розрахунках. Варто зазначити, що величини деформації можуть суттєво відрізнятися (як кількісно так і якісно) для нейонізованих та йонізованих дефектів [15].

можуть бути використані для оцінки концентрацій цих дефектів у напівпровідниках.

*Робота виконується в рамках наукових проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0109U007537, 0107U006768).*

## Висновки

1. На основі термодинамічних підходів розраховано ентальпії утворення моновакансій металу та халькогену у кристалах  $A^3B^5$  та  $A^4B^6$ .
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

**Прокопів В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Горічок І.В.** – кандидат хімічних наук, завідувач лабораторіями кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Юрчишин Л.Д.** – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту, аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [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*. М.: Мир, 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*, Т.5, №3, сс. 430-435 (2004).
- [5] Ганина Н.В., Шмугуров В.А., Фистуль В.И.. Квантово-химическое определения энтальпии образования моновакансий в полупроводниковых соединений АПВВ // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т.6, №1. сс. 94–95 (2004).
- [6] А. Сакалас, З. Янушкявичюс. *Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях*. Моклас, Вильнюс. 153 с. (1988).
- [7] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^4B^6$* . Плай, Івано-Франківськ. 164 с. (1999).
- [8] А.А. Левин *Зонная теория и эмпирические корреляции для алмазоподобных полупроводниковых кристаллов* // *ФТП*, Т.8, N.8, сс.1481–1487 (1971).
- [9] И.Л. Кнунянц *Химическая энциклопедия. В пяти томах*. Советская энциклопедия, М. (1988).

- [10] В.В. Бондаренко, В.В. Забудский, Ф.Ф. Сизов. Электрон-фононное взаимодействие и подвижность электронов в квантово-размерных структурах II типа PbTe/PbS. // *ФТП*, **32**(60), сс. 739-742 (1998).
- [11] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров. Упругие свойства и силы связи кристаллов с решетками алмаза и сфалерита // *ФТТ*, **26**(110), сс. 3224-3232 (1984).
- [12] С.С. Бацанов. *Структурная химия. Факты и зависимости*. М: Диалог-МГУ, 292 с. (2000).
- [13] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS*. Наука, М. 384 с. (1968).
- [14] Khang Hoang, Mahanti S. D., Puru Jena. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe and in thin films // *Phys. Rev.*, В 76. pp. 115432-1–115432-18 (2007).
- [15] S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert. Vacancies in CdTe: experiment and theory // *Physica B*. V.308-310. pp. 958-962 (2001).
- [16] В.И. Байков, Э.И. Исаев, П.А. Коржавый, Ю.Х. Векилов, И.А. Абрикосов. Исследование из первых принципов энергетических характеристик и магнитных свойств точечных дефектов в GaAs // *ФТТ*, **47**(10), сс. 1762-1767 (2005).

V.V. Prokopiv, I.V. Gorichok, L.D. Yurchyshyn

## Energy Formation of Monovacancies in the Crystals $A^3B^5$ and $A^4B^6$

*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: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

Based on thermodynamic approaches calculated enthalpy of formation of metal and chalcogen monovacancies in the crystals  $A^3B^5$  and  $A^4B^6$ . 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.