

Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, Л.Д. Юрчишин

Енергії утворення вакансій та антиструктурних дефектів у напівпровідникових кристалах GeTe, GeSe, GeS

Фізико-хімічний інститут

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

На основі термохімічних експериментальних даних і запропонованих виразів розраховано енергії утворення катіонних та аніонних моновакансій а також антиструктурних дефектів у халькогенідах германію.

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

Стаття постуила до редакції 23.05.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Халькогеніди германію належать до напівпровідникових сполук групи A^4B^6 і є ефективними матеріалами для термоелектричних перетворювачів енергії [1]. Основні електричні та оптичні властивості кристалів визначаються точковими дефектами, присутність яких у ґратці зумовлена як нестехіометричність так і іншими чинниками (опромінення, легування та ін.). Проте відсутність у літературі достовірної інформації про енергії утворення дефектів є перешкодою на шляху визначення їх концентрацій та встановленні кількісних показників впливу на електричні, оптичні чи інші властивості матеріалів.

Труднощі, які виникають при обчисленні енергій утворення точкових дефектів з „перших принципів”, пов’язані, в першу чергу, зі складністю розв’язку системи відповідних квантово-механічних рівнянь. Тому пошук відносно простих методів аналітичного визначення енергій утворення точкових дефектів є актуальним.

Метою даної роботи є визначення енергій утворення вакансій металу та халькогену а також антиструктурних дефектів у кристалах β -GeTe, β -GeSe, β -GeS, використовуючи напівемпіричний метод, запропонований у [2], і який у роботах [3-4] вдало був застосований для розрахунку енергій утворення вакансій у напівпровідникових кристалах груп A_2B_6 , A_3B_5 та деяких A_4B_6 .

І. Розрахунок енергій утворення

Енергії утворення вакансій, згідно [2], розраховуються за формулою:

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

Величину E_0 вибрано рівною енергії атомізації сполук E_{at} [3], розраховану шляхом підсумовування стандартної ентальпії утворення складових сполук [5].

E_Z – енергія утворення нових зв’язків, що визначається як [2]:

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

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.

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

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

Тут z^* - ефективні заряди атомів, ϵ_0 – електрична стала, ϵ_0 – статична діелектрична проникність, r – відстань між атомами одного сорту. Ефективні заряди визначено за даними про йонність по формулі [6]:

$$z^* = n\sqrt{i} \quad (4)$$

де n – показник заломлення, i - йонність, яка обчислювалася за формулою [6]:

$$i = 1 - e^{-0,18 \Delta X^2 \frac{\nu}{N}} \quad (5)$$

Тут ΔX – різниця електронегативностей атомів металу та халькогену, ν – валентність, N – координаційне число.

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 і другої координаційними сферами (ΔE_2). Проте, як було показано у [3], їх внесок у (1) не є суттєвим і ним можна знехтувати.

Залишивши у формулі (1) тільки перші два доданки, ми використати її для визначення енергії утворення антиструктурного дефекту. З врахуванням різної кількості звязків у сполуці та кристалах компонентів, використовується формула матиме вигляд:

$$E_{A_B(B_A)} = E_0 - x_1 \frac{E_{at, A(B)}}{x_2} \quad (6)$$

Тут E_0 , як і у (1), вважається рівною енергії атомізації сполуки, x_1 – кількість звязків між найближчими сусідами у халькогеніди германію, $E_{at, A(B)}$ – енергія атомізації чистих компонентів, x_2 – кількість звязків між найближчими сусідами у структурах, які утворюють чисті компоненти.

II. Результати розрахунків та їх обговорення

Параметри кристалів халькогенідів германію, що використовувались при розрахунку енергій утворення дефектів, представлені у таблиці 1. Зазначимо, що енергії атомізації сполук, розраховані шляхом сумування ентальпій утворення складових компонентів,

задовільно узгоджуються з данми [6]. Звертає на себе увагу те, що при досить низькій йонності звязку, розрахованій за формулою (5), ефективні заряди атомів є великими. Для сульфїду германію, при визначенні йонності, числове значення показника заломлення ваажали рівним аналогічному значенню для селенїду германію. Як видно з табл. 2., у якій представлено результати розрахунку кожного з доданків, які входять у формулу (1) та енергій утворення дефектів вцілому, таке припущення не впливає суттєво на результат, оскільки вклад кулонівського члена у формулі (1) є незначним, через високе значення діелектричної проникності. **Подібний результат було отримано і при розрахунку енергій утворення вакансій у халькогенїдах свинцю в роботі [3].**

Як видно з табл.2, енергії утворення вакансій та антиструктурних дефектів зростають при переході від телуриду до сульфїду германію. Така залежність пояснюється посиленням енергій звязку Ge-X у цьому ряду. Дещо меншим є внесок зумовлений зменшенням енергії нових звязків які утворюють атоми неметалів навколо вакансії у ряду Te – Se – S. Для антиструктурних дефектів помітною є також за-

Таблиця 1

Параметри кристалів GeTe, GeSe, GeS

	GeTe	GeSe	GeS
Стала ґратки a, Å	5,98 [8]	5,73 [8]	5,90 [8]
Ентальпія утворення Ge $\Delta H_{A_2}^0$, eV	3,86 [6]	3,86 [6]	3,86 [6]
Ентальпія утворення халькогену $\Delta H_{B_2}^0$, eV	2,04 [6]	2,36 [6]	2,88 [6]
Ентальпія утворення сполуки ΔH_{AB}^0 , eV	0,21 [6]	0,39 [6]	0,96 [6]
Енергія атомізації сполуки E_{at} , eV	6,12 [6] 6,11*	- 6,61*	7,42 [6] 7,70*
Ентальпія плавлення Ge δ_{A-A_2} , eV	0,38 [6]	0,38 [6]	0,38 [6]
Ентальпія плавлення халькогену δ_{B-B_2} , eV	0,18 [6]	0,07 [6]	0,02 [6]
Енергія атомізації Ge $E_{at}(A)$, eV	3,82 [9]	3,82 [9]	3,82 [9]
Енергія атомізації халькогену $E_{at}(B)$, eV	0,53 [9]	0,30 [9]	0,095 [9]
Оптична діелектрична проникність ϵ_∞	36 [10]	21,3 [8]	-
Статична діелектрична проникність ϵ_0	30,4 [8]	17,4 [8]	23 [8]
Показник заломлення n	6,1 [11]	2,5 [12]	-
Електронегативність χ_A	1,70 [6]	1,70 [6]	1,70 [6]
Електронегативність χ_B	2,10 [6]	2,40 [6]	2,60 [6]
Іонність i	0,01*	0,029*	0,047*
Ефективний заряд $z^*_{A_2}$, e	0,61*	0,43*	0,54*
Ефективний заряд $z^*_{B_2}$, e	0,61*	0,43*	0,54*

* - значення розраховані у даній роботі.

Таблиця 2

Енергії утворення вакансій та антиструктурних дефектів у GeTe, GeSe, GeS

	Дефект	E_0	E_z	E_k	E
GeTe	V_{Ge}	6,11	2,16	0,04	3,99
	V_{Te}	6,11	4,56	0,04	1,59
	Ge_{Te}	6,11	1,91	-	4,2
	Te_{Ge}	6,11	0,53	-	5,58
GeSe	V_{Ge}	6,61	0,83	0,04	5,82
	V_{Se}	6,61	4,56	0,04	2,09
	Ge_{Se}	6,61	1,91	-	4,70
	Se_{Ge}	6,61	0,30	-	6,31
GeS	V_{Ge}	7,70	0,19	0,04	7,55
	V_S	7,70	4,56	0,04	3,18
	Ge_{Te}	7,70	1,91	-	5,79
	Te_{Ge}	7,70	0,095	-	7,605

лежність енергії утворення від різниці електронегативностей метал-неметал. Для халькогенідів германію ΔX зменшується у ряду GeS – GeSe – GeTe. І саме у такій послідовності зменшуються отримані енергії утворення антиструктурних дефектів.

Нехтування кулоніським доданком при розрахунку енергій утворення антиструктурних дефектів, зважаючи на високу діелектричну проникність, вочевидь, не внесе значної похибки у результат розрахунку, як і при обчисленні енергій утворення вакансій.

Для перевірки правильності зроблених припущень, проведено розрахунок енергій утворення антиструктурних дефектів у телуриді кадмію, для якого є літературні дані про енергії утворення цих дефектів. Зважаючи на те, що діелектрична проникність CdTe є значно меншою ($\epsilon_0 = 10.6$ [4]) аніж у халькогенідах германію, припущення про незначний внесок кулоніського доданку, у випадку його невиконання, відразу ж може бути спростоване. Тим не менше, в результаті розрахунку отримано значення ($E(Cd_{Te}) = 3.09$ eV, $E(Te_{Cd}) = 3.59$ eV) які добре узгоджуються з літературними (3.92 eV та 3.70 eV, відповідно [7]). Таку близькість отриманих значень можна вважати в повній мірі задовільною.

Як це зазначено у роботах [3-4], найбільша похибка при розрахунках може бути зумовлена вибором значень енергій атомізації. Для халькогенідів германію, найбільша різниця між розрахованим та літературним значенням енергії атомізації E_{at} спостерігається для сульфїду германію. Характерно, що при визначенні енергій утворення вакансій у халькогенідах цинку [4], кадмію [4] та свинцю [3], найбільші розбіжності з літературними даними виникають для сульфїдів металів.

Висновки

1. На основі термохімічних даних розраховано енергії утворення моновакансій металу та халькогену у кристалах халькогенідів германію.
2. Запропоновано вираз та проведено розрахунок енергій утворення антиструктурних дефектів у напівпровідникових кристалах GeTe, GeSe, GeS.
3. Розраховані значення енергій утворення дефектів знаходяться в розумних межах і можуть бути використані для оцінки концентрацій цих дефектів у напівпровідниках.

Робота виконується в рамках держбюджетної теми МОНУ (№ 0107U006768) та Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (№ 0111U005501).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Горічок І.В. – к.х.н., науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;

Чобанюк В.М. – к.ф.-м.н., доц. кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Юрчишин Л.Д. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту, аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Паращук Т.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] Е.К. Иорданишвили. Термоэлектрические источники питания. М.: Советское радио. 148 с (1968).

[2] В.Д. Вернер Д.К. Ничуговский. Энергия образования вакансий атомов металлов в арсениде галлия и в антимониде индия // ФТТ, **15**, сс. 2012–2013 (1973).

- [3] В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Л.Д. Юрчишин. Енергії утворення моновакансій у кристалах A^3B^5 та A^4B^6 // *ФХТТ*, **11**(4) сс. 849-852. (2010).
- [4] І.В. Горічок. Енергії утворення вакансій у кристалах A^2B^6 // *ФХТТ*, **12** (2), сс. 322-324 (2011).
- [5] В.В. Зуев, Л.Н. Поцелуева, Ю.Д. Гончаров. *Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов (включая магнезиальные элементы)* // Санкт-Петербург, 2006.
- [6] С.С. Бацанов. *Структурная химия. Факты и зависимости* / Диалог-МГУ, М. 292 с. (2000).
- [7] W. Su-Huai, S. Zhang. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe // *Phys. Rev.*, **B66**, pp. 1552111-15521110 (2002).
- [8] P. M. Nicolic. Some optical properties of lead-tin-chalcogenide alloys // *Matematica i fizika*. pp. 354-356 (1971).
- [9] И.Л. Кнунянц. *Химическая энциклопедия. В пяти томах*. М. Советская энциклопедия, (1988).
- [10] P.V. Littlewood. Phase transitions and optical properties of IV-VI compounds // *Bell Laboratories, New Jersey*. pp. 238-247. (1988)
- [11] M. Frumar, T. Wagner, M. Hrdlicka, B. Frumarova and P. Nemes. Non-volatile phase change memory materials and their induced changes // *Pardubice, Czech Republic*, P. 8. (2008).
- [12] R. R. Romanyuk, I. S. Dutsyak and A. G. Mikolaichuk. Effect of gamma irradiation on the optical properties of amorphous GeSe films // *Inorganic Materials*, **43**(6), pp. 584-587.

D.M. Freik, I.V. Gorichok, L.D. Yurchushun

Energies of Formation of Vacancies and Antistructural Defects in the Semiconductors Crystals GeTe, GeSe, GeS

*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*

Using the experimentally definite parameters of thermochemistries of crystals, energies of formation of cation and anion monovacancies and antistructural defects are calculated at a germanium chalcogenides.