

Л.Д. Юрчишин

Ентальпії утворення домішково-вакансійних комплексів у кристалах германій і плумбум телуридів

Фізико-хімічний інститут

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

Визначено ентальпії утворення комплексів точкових дефектів, що складаються з домішкового атома заміщення та вакансії у сусідньому вузлі. Розрахунок проведено для кристалів GeTe, PbTe легованих елементами третьої (Ga, In, Tl), п'ятої (Sb, Bi) та сьомої (Cl, Br, I) груп Періодичної таблиці. На основі отриманих результатів здійснено порівняльний аналіз ймовірності утворення зазначених комплексів у кристалах сполук A_4B_6 .

Ключові слова: бінарні напівпровідники, легування, комплекси точкових дефектів, ентальпія утворення комплексів.

Стаття постуила до редакції 23.04.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Одним з основних методів зміни концентрації вільних носіїв заряду у напівпровідниках є легування донорними або акцепторними домішками [1–3]. Проте, їх концентрація не завжди відповідає такій же концентрації утворених вільних електронів чи дірок у кристалі. Зокрема, йонізація атомів домішки зумовлює виникнення процесів самокомпенсації. Суть цього явища полягає у виникненні власних дефектів із зарядом, протилежним до заряду введеної у кристал домішки, що зумовлено пониженням енергії на величину, приблизно рівну ширині забороненої зони напівпровідника. Такими компенсуючими дефектами можуть бути й дефектні комплекси, у склад яких входять як власні, так і домішкові дефекти.

При легуванні бінарних напівпровідників АВ найбільш ймовірним є утворення комплексів, що складаються з атома домішки С, який заміщує у матриці катіон А чи аніон В, та аніонної V_B або катіонної V_A вакансії у сусідньому вузлі: $C_A V_B, V_A C_B$ [1-3]. Утворенню такого комплексу сприяє зміна енергій зв'язку біля атома заміщення, що зумовлено зміною (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_4B_6 такі дані відсутні. Метою даної роботи є визначення ентальпії утворення вакансійних комплексів і проведення на основі отриманих

результатів порівняльного аналізу можливості комплексоутворення у кристалах групи A_4B_6 .

І. Теоретичні основи

Ймовірність утворення дефектної пари домішка – вакансія якісно можна оцінити шляхом порівняння електронегативностей заміщуючого та заміщуваного атомів [4], оскільки відмінність в її 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 [4], варто використовувати значення електронегативностей елементів для молекулярного стану. Такі величини, визначені у роботі [5] на основі детального аналізу різних систем електронегативностей (енергетичних, геометричних спектроскопічних), представлено у табл. 1.

Чисельно ентальпії утворення комплексів ΔH можуть бути визначені на основі представленого у [1] методу. Так, внаслідок зміни енергій міжатомних зв'язків біля атома заміщення відбувається зміна ентальпії утворення вакансії у сусідньому вузлі, яка може бути обчислена за формулою [3]:

$$\Delta H_V \approx \frac{6\pi(r_{A,B} - r_C)^2 r_C}{(1 + \alpha)x_{A,B}}, \quad \alpha = \frac{(1 + \eta)x_C r_C}{2(1 - 2\eta)x_{A,B} r_{A,B}}. \quad (2)$$

$r_C, r_{A,B}$ – ковалентні радіуси домішкового атома та атома, що заміщується; $x_C, x_{A,B}$ – стискуваності речовини домішки та матриці; η – коефіцієнт Пуассона матриці (табл. 2). Значення коефіцієнта Пуассона для GeTe приймалось рівним аналогічному значенню для PbTe. Зважаючи на близькість пружних сталей цих матеріалів [6-7], через які, зазвичай, і визначають η , таке наближення можна вважати допустимим.

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]:

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

де z – заряди дефектів; r – відстань між ними; e – заряд електрона; ϵ_0 – електрична стала; ϵ – відносна діелектрична проникність. При цьому, як було показано у роботі [1], для розрахунку необхідно використовувати саме статичну діелектричну проникність.

Таким чином, ентальпія утворення комплексу представляється сумою двох доданків, які визначаються формулами (2) та (3):

$$\Delta H = \Delta H_V + \Delta H_K. \quad (4)$$

II. Результати розрахунків та їх обговорення

У таблиці 3 представлено розраховані різниці ΔX та значення ΔH для елементів, що можуть утворювати комплекси $C_A V_B, V_A C_B$. Окрім домішок третьої, п'ятої та сьомої груп Періодичної таблиці, також наведено різниці електронегативностей для антиструктурних дефектів, які можуть утворювати комплекси з вакансіями. Проте, відразу ж варто зазначити, що використання оціночної процедури на основі величини ΔX до дефектів типу A_B і V_A є досить грубим, оскільки в цьому випадку відбувається заміщення металом неметалу (чи навпаки), що призводить до значно радикальнішої перебудови хімічних зв'язків, аніж у випадку, коли неметал заміщується металом (чи метал металом).

З аналізу різниць ΔX представлених у табл. 3, при заміщенні елементами III групи Періодичної таблиці атомів металів у GeTe, PbTe 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, для якого числове значення ΔX відносно незначне і становить 0,3. Низький рівень компенсації йоду вакансійними комплексами, визначає практичність його використання в якості ефективної донорної домішки у сполуках A_4B_6 [10].

Такі результати повністю підтверджуються розрахунками числових значень ентальпій утворення комплексів (табл. 3). Так, для Ga, In, Tl у германій і

Таблиця 1

Ковалентні радіуси r , стискуваності x та електронегативності X елементів [5]

Елемент	$r, \text{Å}$	$x \cdot 10^9, \text{ГПа}^{-1}$	X
Ge	1,29	0,013	1,7
Pb	1,53	0,023	1,5
Te	1,46	0,048	2,1
Ga	1,29	0,017	1,5
In	1,49	0,024	1,5
Tl	1,52	0,028	1,4
Sb	1,46	0,025	1,9
Bi	1,53	0,032	2,0
Cl	1,08	0,076	2,9
Br	1,23	0,070	2,75
I	1,42	0,069	2,4

Таблиця 2

Відносні діелектричні проникності ϵ (статичні), міжатомні відстані r_{AB} , коефіцієнт Пуассона η та стискуваність x кристалів сполук A_4B_6

Сполука	ϵ [8]	$r_{AB}, \text{Å}$ [8]	η [9]	$x, \text{ГПа}^{-1}$ [5]
GeTe	400	3,226	-	0,020
PbTe	30,4	2,99	0,67	0,025

Таблиця 3

Різниці електронегативностей ΔX атомів заміщення і атомів матриці та розрахована зміна ентальпій утворення вакансії біля атома заміщення ΔH (у дужках наведено ΔH для комплексів антиструктурний дефект – вакансія $A_B V_A$ і $V_A V_B$)

Домішка	GeTe		PbTe	
	ΔX	$\Delta H, \text{eV}$	ΔX	$\Delta H, \text{eV}$
Ge	(-0,4)	(-0,78)	0,2	0,59
Pb	-0,2	-0,76	(-0,6)	(-0,05)
Te	(0,4)	(-1,46)	(0,6)	(-0,19)
Ga	-0,2	0	0,0	-0,66
In	-0,2	-0,55	0,0	-0,02
Tl	-0,3	-0,82	-0,1	-0,00
Sb	0,2 ¹	-0,42 ¹	0,4 ¹	-0,06 ¹
	-0,2 ²	0 ²	-0,2 ²	0 ²
Bi	0,3 ¹	-1,00 ¹	0,5 ¹	0 ¹
	-0,1 ²	-0,11 ²	-0,1 ²	-0,07 ²
Cl	0,8	1,25	0,8	1,62
Br	0,65	0,74	0,65	1,17
I	0,3	0,03	0,3	0,08

¹ – $Sb_{Pb} (Bi_{Pb})$; ² – $Sb_{Te} (Bi_{Te})$.

плумбум телуридах всі різниці ΔX , як і величини ΔH , менші або рівні нулю, що свідчить про дуже низьку ймовірність утворення домішково-вакансійних комплексів. Для галогенів енергії утворення комплексів досить високі. При цьому, у германій телуриді енергія утворення вакансійних комплексів за участю галогена менша, а у плумбум телуриді – більша.

Проте, заміщення атомом йоду телуру як у GeTe так і PbTe не створює великих деформацій і ентальпія утворення комплексу за участю I становить лише 0,03 еВ та 0,08 еВ відповідно.

Прогнозування поведінки домішок стибію, бісмуту та антиструктурних дефектів на основі аналізу величини ΔX з вже зазначених причин може бути помилковим, тому більш доцільно аналізувати закономірності, які простежуються у отриманих числових значеннях ΔH . Таким чином, можна стверджувати, що амфотерні домішки Sb і Bi у германій і плюмбум телуридах практично не утворюватимуть вакансійних комплексів, оскільки чисельне значення зміни енергій утворення вакансій в їх околі становить $\approx 0,1$ еВ, як для випадку заміщення аніона так і катіона.

З аналізу ентальпій утворення вакансійних комплексів за участю антиструктурних дефектів слідує, що ймовірність їх утворення є дуже низькою. При ізоелектронному заміщенні утворення комплексів можливе лише у випадку заміщення германієм плюмбуму у PbTe.

Якщо комплекс утворюють йонізовані дефекти, то для визначення ентальпії його утворення до значень, представлених у табл. 3, необхідно додати ентальпію кулонівської взаємодії. Проте, суттєвим цей внесок буде лише у GeTe, для якого у випадку однократно йонізованих дефектів $\Delta H_K = 0,15$ еВ. Для PbTe, зважаючи на величину статичної діелектричної проникності ϵ , цей вклад не є істотним, а чисельне значення ΔH_K для однократно йонізованих дефектів становить 0,01 еВ.

Висновки

На основі співставлення якісного аналізу ймовірності утворення домішково-вакансійних комплексів з урахуванням електронегативностей заміщеного та заміщуючого атомів, а також числових значень ентальпій їх утворення, можна стверджувати, що:

- 1) утворення комплексів типу «атом домішки - вакансія» при легуванні сполук A_4B_6 металами третьої групи Періодичної таблиці є малоімовірним, на відміну від випадку легування даних сполук галогенами;
- 2) легування амфотерними домішками стибієм та бісмутом германій і плюмбум телуридів не призводить до значних деформацій ґратки в околі дефекту заміщення як у випадку заміщення металу, так і халькогену, що зумовлює низьку ймовірність компенсації їх електричної дії вакансійними комплексами;
- 3) для кристалів плюмбум телуриду легуваних германієм енергія утворення комплексів становить 0,59 еВ, а отже їх концентрація може бути досить високою.

Автор висловлює вдячність д.х.н. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження, а к.х.н. Горічку І.В. за допомогу при проведенні розрахунків та аналізу отриманих результатів.

Робота виконана у рамках наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0107U006768)

- [1] A. Sakalas, Z. Janushkjavichjus. *Tochechnye defekty v poluprovodnikovyh soedinenijah*(Mokslas, Vilbnjus, 1988).
- [2] S.A. Medvedev. *Vvedenie v tehnologiju poluprovodnikovyh materialov* (Vysshaja shkola, Moskva, 1970).
- [3] J. Friedel. *Advances in Physics* 3(12), 446 (1954).
- [4] O.K. Gorodnichenko. *FTT* 31(3), 171 (1989).
- [5] S.S. Bacanov. *Strukturnaja himija. Fakty i zavisimosti* (Dialog-MGU, Moskva, 2000).
- [6] U. Harrison. *Jelektronnaja struktura i svojstva tverdih tel: Fizika himicheskoj svjazi* (Mir, Moskva, 1983).
- [7] R. Shaltaf, E. Durgun, J.-Y. Raty, Ph. Ghosez, X. Gonze. *Sond. mat. mtrl-sci.* 5, 1 (2008).
- [8] D.M. Freik, V.V. Prokopiv, M.O. Galushhak, M.V. Pic, G.D. Mateik. *Kristalohimija i termodinamika atomnih defektiv u spolukah A4B6* (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 1999).
- [9] L.A. Sergeeva. *NM* 16(8), 1346 (1980).
- [10] Je.P. Sabo. *Termoelektrika* 2, 46 (2001).

L.D. Yurchushun

Enthalpy of Formation of Impurity-Vacancy Complexes in the Crystals of Compounds A_4B_6

Physicochemical Institute,

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

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

Determined the enthalpy of formation of complexes of point defects consisting of impurity atom substitution and vacancies in the neighboring node. The calculation was carried out for crystals GeTe, PbTe doped elements third (Ga, In, Tl), fifth (Sb, Bi) and seventh (Cl, Br, I) groups of the periodic table. Based on the results of the comparative analysis of the probability of formation of these complexes in the crystals of compounds A_4B_6 .