

В.В. Прокопів¹, І.В. Горічок¹, М.С. Пилипонюк¹, В.М. Бойчук¹,
Г.Д. Матеїк², Т.М. Мазур¹

Енергії заміщення аніонів та катіонів у кадмій та цинк телуридах

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua
²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська 15, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Методом зв'язуючих орбіталей розраховані енергії заміщення катіонів та аніонів у ZnTe і CdTe атомами першої та сьомої груп Періодичної таблиці. На основі отриманих результатів зроблено висновки про найімовірніші типи дефектів при легуванні.

Ключові слова: цинк телурид, кадмій телурид, легування, енергії заміщення.

Стаття постуила до редакції 30.09.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Актуальність дослідження точкових дефектів зумовлена їх значним впливом на практично всі властивості напівпровідникових кристалів. При цьому, для встановлення переважаючого типу та концентрації точкових дефектів необхідним є визначення їх енергій утворення. Дані величини можуть бути розраховані, як з використанням сучасних квантово-хімічних програм (GAMESS, Gaussian та ін.), так і на основі спрощених моделей. Причому, як було показано у [1-4], результат отриманий на основі напівемпіричних методів є достатнім для інтерпретації багатьох експериментальних даних.

У [5-6], запропоновано методику розрахунку енергій утворення дефектів заміщення у напівпровідникових кристалах зі структурою сфалериту. При цьому, використано метод зв'язуючих орбіталей Харрісона [7]. Даний метод є дуже спрощений, тому отримати кількісно правильні величини складно, але якісні закономірності у досліджуваних параметрах відстежити можливо. Авторами [5, 6] розглянуто випадки заміщення атомів матриці елементами третьої, четвертої та п'ятої груп Періодичної таблиці. Проте, поза увагою залишились елементи першої та сьомої груп, легування якими часто використовується для надання напівпровідникам потрібних властивостей. Метою нашої роботи є визначення енергій заміщення

атомами Cu, Ag, Au, Cl, Br, I атомів матриці у кадмій та цинк телуридах.

I. Енергія когезії

Згідно [5], енергія когезії визначається як сума доданків, кожен з яких враховує зміни у системі атомів при утворенні зв'язків між ними. Так, для утворення двоцентрового зв'язку в бінарному напівпровіднику необхідно затратити так звану енергію переходу [5]:

$$E_{\text{pro}} = \epsilon_p^+ - \epsilon_s^+ + \epsilon_p^- - \epsilon_s^- + (Z - 4)(\epsilon_p^+ - \epsilon_p^-) \quad (1)$$

де $\epsilon_{s(p)}^{+(-)}$ - атомні s(p) терми. Тут всі параметри, які відносяться до підгратки металу позначено верхнім індексом "+", а до підгратки телуру – індексом "-".

В результаті утворення зв'язку маємо вираш в енергії:

$$E_{\text{BF}} = -8(V_2^2 + V_3^2)^{1/2} \quad (2)$$

Тут ковалентна і полярна енергії рівні, відповідно, $V_2 = -3.22 \cdot \hbar^2 / md^2$, $V_3 = (\epsilon_h^+ - \epsilon_h^-) / 2$, де $\epsilon_h^\pm = (\epsilon_s^\pm + 3\epsilon_p^\pm) / 4$ - енергія гібридизованих $|sp^3\rangle$ -орбіталей, \hbar - приведена стала Планка, m - маса електрона, d - відстань між найближчими сусідами.

Енергія відштовхування, згідно [5], визначається як:

$$E_{\text{over}} = 4\eta_0 V_2^2 / \langle \epsilon_h \rangle \quad (3)$$

Параметр η_0 , визначений авторами [5] для алмазу, кремнію, германію та олова, (1.23, 1.95, 1.87, і 2.16, відповідно) і вважається однаковими для бінарних сполук з відповідного ряду Періодичної таблиці. Для ZnTe ми використали середнє значення величин η_0 для четвертого та п'ятого рядів.

Металічна складова зв'язку:

$$E_{\text{met}} = -3(1 - \alpha_p^2)(V_1^{+2} + V_1^{-2}) / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} \quad (4)$$

Тут $V_1^\pm = (\epsilon_s^\pm - \epsilon_p^\pm) / 4$, $\alpha_p = V_3 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$.

Таким чином, енергія когезії:

$$-E_{\text{coh}} = E_{\text{pro}} + E_{\text{BF}} + E_{\text{over}} + E_{\text{met}} \quad (5)$$

Для подальших розрахунків потрібно визначити також положення стелі валентної зони E_V . Згідно [5]:

$$E_V = E_V^{\text{TB}} + (1.28/3.22)^2 V_0/2, \quad (6)$$

$$\text{Де } E_V^{\text{TB}} = \frac{(\epsilon_p^+ + \epsilon_p^-)}{2} - \left\{ \left[\frac{(\epsilon_p^+ + \epsilon_p^-)}{2} \right]^2 + \left(\frac{1.28 \cdot \mathbf{h}^2}{\text{md}^2} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

II. Енергія заміщення

Зміна енергії ґратки при введенні домішки буде визначатись як:

$$\delta E_B^\pm = \delta E_{\text{pro}}^\pm + \delta E_{\text{BF}}^\pm + \delta E_{\text{over}}^\pm + \delta E_{\text{met}}^\pm \quad (7)$$

Надалі параметрам, які належать до атомів заміщення D, згідно [5], будемо приписувати верхній індекс s. Також вважається, що міжатомні відстані при заміщенні залишаються такими, як і у нелегованому кристалі і, для конкретності, представимо тут вирази для заміщення у катіонній підґратці.

Зміна енергії переходу δE_{pro} :

$$\delta E_{\text{pro}} = \epsilon_p^s - \epsilon_s^s + (4-Z^+)(\epsilon_p^s - E_V) - (\epsilon_p^+ - \epsilon_s^+) - (4-Z^+)(\epsilon_p^+ - E_V) \quad (8)$$

Зміна енергії утворення зв'язку δE_{BF} :

Table

Energy substitution (in eV) of cations and anions in zinc and cadmium telluride

	ZnTe		CdTe	
	E (D _{Zn})	E (D _{Te})	E (D _{Cd})	E (D _{Te})
Cu	7.49	34.84	7.92	34.47
Ag	6.28	33.72	6.71	33.42
Au	5.52	32.12	6.02	31.94
Zn		22.74	1.01	22.84
Cd	-0.81	22.30		22.43
Ge	-5.66	5.92	-4.23	6.16
O	-3.44	-8.27	-2.15	-8.85
Te	-6.35		-5.09	
Cl	0.15	-1.40	1.40	-1.84
Br	-1.69	-0.88	-0.53	-1.20
I	-3.50	-0.21	-2.34	-0.40

$$\delta E_{\text{BF}} = 8(V_2^2 + V_3^2)^{1/2} - 8 \left[V_2^2 + (V_3^s)^2 \right]^{1/2}, \quad (9)$$

де $V_3^s = (\epsilon_h^s - \epsilon_h^-) / 2$, ϵ_h^s - енергія $|sp^3\rangle$ - орбіталей домішкового атома.

Зміна енергії відштовхування δE_{over} :

$$\delta E_{\text{over}} = 8V_2^2 \left(\eta_0 / |\epsilon_h^s + \epsilon_h^-| - \eta_0 / |\epsilon_h^+ + \epsilon_h^-| \right) \quad (10)$$

Для визначення для зміни енергії металізації необхідно розрахувати одну з його складових:

$$\delta E_{\text{met}}' = \frac{-3(V_1^s)^2 \left[1 - (\alpha_p^s)^2 \right]}{\left[V_2^2 + (V_3^s)^2 \right]^{1/2}} \cdot \frac{6(V_1^-)^2 (1 + \alpha_p^s)(1 - \alpha_p)}{\left(V_2^2 + V_3^2 \right)^{1/2} + \left[V_2^2 + (V_3^s)^2 \right]^{1/2} - V_3^{s+}} \quad (11)$$

$$- \frac{6(V_1^-)^2 (1 - \alpha_p^s)(1 + \alpha_p)}{\left(V_2^2 + V_3^2 \right)^{1/2} + \left[V_2^2 + (V_3^s)^2 \right]^{1/2} + V_3^{s+}}$$

Тоді провести заміну у виразі (11) V_1^s на V_1 , α_p^s на α_p , V_3^s на V_3 , V_3^{s+} на 0. Зміна енергії металізації визначатиметься різницею цих двох виразів.

III. Результати та їх обговорення

Про ступінь наближеності використаної методики можна судити на основі отриманих енергій зв'язку у сполуках: -2,45 еВ для ZnTe та -2,95 еВ для CdTe. Експериментальні значення для цих кристалів становлять, відповідно, -4,56 еВ та -4,12 еВ. При цьому ми використали атомні терми з роботи [7]. У роботі [5-6] авторами використано атомні терми з [8] і в результаті отримано значно вищі енергії E_{coh} (-6,93 еВ для CdTe). Проте, при розрахунку енергій заміщення результати отримані на основі атомних термів [7] чи [8], практично не відрізняються.

Так при заміщенні германієм кадмію чи телуру при використанні [7] отримано, відповідно, значення -4,23 еВ та 6,16 еВ, а при використанні [8] - -4,62 еВ та 6,66 еВ. У роботах [6, 9], при розрахунку енергій заміщення також враховано релаксацію ґратки в околі атомів заміщення, яка зумовлює поправку до енергії когезії ≈ 1 еВ. Зважаючи на точність методу, оцінену з точності розрахунку E_{coh} , можна зробити висновок, що нехтування релаксаційними складовими якісно результату не змінить.

Отже, на основі отриманих даних, представлених у таблиці, можна зробити висновок, що атоми галогенів більш схильні до заміщення атомів матриці, ніж атоми першої групи Періодичної таблиці. Варто зауважити, що від'ємні енергії отримано не лише у випадку заміщення галогенами халькогену, а й при заміщенні кадмію чи цинку.

Причому, якщо у випадку Брому такий результат ще знаходиться в межах похибки розрахунку, то для Йоду, як у ZnTe, так і CdTe, ймовірність заміщення катіонів є високою.

У випадку металів Першої групи енергії заміщення як у катіонній, так і аніонній підгратках є додатними, що свідчить про неохочість до утворення дефектів типу D_{Cd} ($D = Cu, Ag, Au$). Такий результат може пояснювати легкість переходів цих атомів між вузловими та міжвузловими позиціями у CdTe, що викликає часову нестабільність властивостей [10].

З огляду на практичність задачі, проведено також розрахунок енергії заміщення металу та халькогену Оксигеном. При цьому, для обох підграток отримано від'ємні значення, хоча модуль енергій є вдвоє більшим для випадку заміщення халькогену.

Не менш актуальною є задача визначення енергій утворення антиструктурних дефектів у досліджуваних матеріалах. На основі проведеного розрахунку, встановлено, що ймовірність утворення дефекту M_{Te} ($M = Zn, Te$) є дуже низькою ($dE > 22$ eV), тоді як для Te_{Zn} та Te_{Cd} величина dE становить -6,35 eV та -5,09 eV, відповідно. Така закономірність знаходить своє експериментальне підтвердження. Зокрема, у роботах [11-12], при моделюванні дефектних підсистем кристалів часто для інтерпретації результатів вимірювань виникає необхідність враховувати наявність антиструктурних атомів телуру, тоді як моделі у яких враховано антиструктурний кадмій практично не використовуються.

Висновки

1. Використана для розрахунку енергій заміщення методика на основі методу зв'язуючих орбіталей дозволяє отримувати якісно правильні результати, що пояснюють ряд експериментальних закономірностей у напівпровідникових матеріалах групи II-VI.

2. Атоми Брому, Йоду та Оксигену характеризуються від'ємною енергією заміщення як у аніонних, так і катіонних підгратках телуридів цинку та кадмію, що може свідчити про ймовірність утворення відповідних дефектів у напівпровідниках.

Прокопів В.В. – професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, докторант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Пилипонюк М.С. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики;

Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Мазур Т.М. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] I.V. Gorichok, Fizika tverdogo tela 54(7), 1373 (2012).
- [2] I.V. Gorichok, U.M. Pisklinec, V.V. Prokopiv, Neorganicheskie materialy 48(2), 167 (2012).
- [3] D.M. Freik, I.V. Gorichok, S.D. Bardashev'ska, G.Ja. Gurgula, Fizika i himija tverdogo tila 14(2), 378 (2013).
- [4] I.V. Gorichok, Ukraïns'kij himichnij zhurnal 78(12), 27 (2012).
- [5] W.A. Harrison, E.A. Kraut. Phys. Rev. B, 37(14), 8844 (1988).
- [6] Fr. Bechstedt, W.A. Harrison. Phys. Rev. B 39(8), 5041 (1989).
- [7] U. Harrison, Jelektronnaja struktura i svoystva tverdih tel: Fizika himicheskoi svjati (Mir, Moskva, 1983).
- [8] J.B. Mann. Atomic structure calculations. I. Hartree-Fock energy results for elements Hydrogen to Laencium. National Technical Information Service, Springfield, V.A. (1967).
- [9] S.Ju. Davydov, FTT 46(2), 235 (2004).
- [10] V.N. Babencov, A.I. Vlasenko, N.I. Tarbaev, FTP 29(9), 1563 (1995).
- [11] L. Yujie, G. Ma, W. Jie, Journal of Crystal Growth 256, 266 (2003).
- [12] R.R. Grill, J. Franc, P. Höschl, IEEE Transactions on Nuclear Science 49(3), 1270 (2002).

V.V. Prokopiv¹, I.V. Horichok¹, M.S. Pylyponiuk¹, V.M. Boychuk¹, G.D. Mateik²,
T.M. Mazur

Energy of Substitution of Anions and Cations in Zinc and Cadmium Telluride

¹Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine

Energy substitution of cations and anions in ZnTe i CdTe by atoms from first and seventh group of the periodic table were calculated using the method of bonding orbitals. Based on the results conclusions about the most likely types of defects by doping.