

В.В. Прокопів, І.В. Горічок

## Ентальпія утворення моновакансій у сполуках $A^{II}B^{VI}$

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: [prk@pu.if.ua](mailto:prk@pu.if.ua)

Напівемпіричним методом Хюкеля в наближенні дефектної молекули розраховано ентальпії утворення моновакансій металу та халькогену у напівпровідникових сполуках  $A^{II}B^{VI}$ . Отримані величини узгоджуються з літературними теоретичними та експериментальними даними.

**Ключові слова:** ентальпія, моновакансія, розширений метод Хюкеля, дефектна молекула.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

### 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. Тому визначення величин ентальпій утворення цих дефектів має велике практичне значення. Надійні значення енергій утворення дефектів отримано в основному для елементарних напівпровідників. Для більшості бінарних напівпровідників надійні експериментальні дані відсутні, а їх отримання пов'язане з подоланням значних труднощів.

Квантова механіка в принципі дозволяє вичерпно пояснити будь які експериментальні дані і спрогнозувати можливі властивості системи.

Точні обчислення вдається провести тільки для найпростіших молекул. Для складних систем необхідно проводити додаткові спрощення. Для практичного використання розроблені напівемпіричні методи в яких ряд параметрів системи не обчислюється, а використовують відомі емпіричні величини та залежності. Одним з таких методів є розширений метод Хюкеля, який у роботах [1-3] використано для розрахунку ентальпій утворення вакансій у елементарних напівпровідниках IV групи та напівпровідникових сполуках  $A^{III}B^V$ .

В даній роботі приведено розрахунок ентальпій утворення аніонних та катіонних моновакансій у напівпровідникових сполуках  $A^{II}B^{VI}$ .

### І. Розрахунок

Ентальпія утворення вакансій у напівпровіднику

розраховується за формулою [1]:

$$H_V = 2D - E_Z + E_{\text{deform}} \quad (1)$$

де  $D$  – енергія одного зв'язку,  $E_Z$  – енергія утворення нових зв'язків,  $E_{\text{deform}}$  – енергія деформації решітки. Однак останній доданок вносить малу поправку у  $H_V$ , а тому не враховується.

Електронна структура вакансії визначається відповідно до моделі дефектної молекули. Вакансія моделюється електронною системою, показаною на рис.1. В базис такої дефектної молекули включено валентні  $s$ - та  $p$ -орбіталі, які у тетраедричних напівпровідниках утворюють  $sp^3$ -гібризовані атомні орбіталі.

Енергія утворення нових зв'язків  $E_Z$  визначається як:

$$E_Z = nE - 2E_A - (n-2)E_T \quad (2)$$

де  $n$  – кількість електронів системи,  $E$  – енергія гібризованих орбіталей.  $E_A$  та  $E_T$  – однократно та трикратно вироджені енергетичні рівні дефектної молекули, які визначаються за формулами:

$$E_A = E \frac{1+3kS}{1+3S} \quad (3)$$

$$E_T = E \frac{1-kS}{1-S} \quad (4)$$

Енергія  $E$  розраховується як

$$E = \frac{E_S + 3E_P}{4} \quad (5)$$

де  $E_S$  та  $E_P$  енергія  $s$  та  $p$  атомних орбіталей. Значення  $D$ ,  $E_S$  та  $E_P$  взяті з [4].

Інтеграл перекривання  $S$  має вигляд:

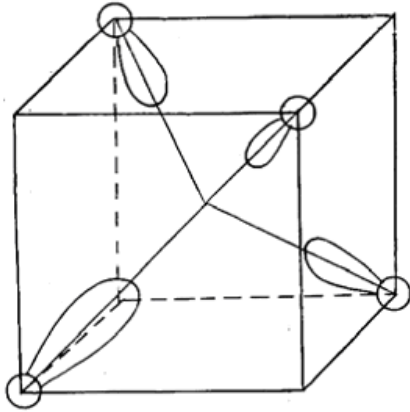


Рис. 1. Модель вакансії в наближенні дефектної молекули [1].

$$S = \frac{1}{4}(S(s,s) + \frac{4}{\sqrt{2}}S(s,p_\sigma) +$$

$$2S(p_\sigma,p_\sigma) + S(p_\pi,p_\pi))$$

де перші три доданки характеризують  $\sigma$ -перекривання, а останній  $\pi$ -перекривання орбіталей. Інтеграл перекривання розраховувались з використанням функцій Слейтера за допомогою

## II. Результати розрахунку та їх обговорення

Результати наших розрахунків, проведених на основі вище викладеної теорії, а також результати розрахунків отриманих іншими авторами та експериментальні дані, наведено у таблиці 1. Розраховані значення ентальпій утворення моновакансій відповідають експерименту та розрахункам проведених авторами [5]. Кращу відповідність отримано для вакансій металу. Ентальпії утворення вакансій халькогену виглядають дещо заниженими. Це можна пояснити невиконанням деяких припущень, які зроблено у теорії. Зокрема, може не виконуватись припущення про збереження  $sp^3$ -гібридації для вакансій халькогену, оскільки для атомів металу з першої координаційної сфери три з чотирьох найближчих сусідів є також атомами металу. Інше джерело похибки – лінійна апроксимація параметру  $k$ . Вже для атома вуглецю з IV групи спостерігається відхилення від прямої лінії [1].

Таблиця 1.

Ентальпії утворення вакансій металу  $V_A$  та халькогену  $V_B$  у сполуках  $A^{II}B^{VI}$

Сполука	Ентальпія, $H_{V_A}$ , eV		Ентальпія, $H_{V_B}$ , eV		Ентальпія, $H_{V_A} + H_{V_B}$ , eV			
	*	[5]	*	[5]	*	[5]	[6]	Експеримент
ZnS	2.47	2.87	1.15	2.53	3.62	5.30	$3,4 \pm 1,2$ 5,77	4[6]
ZnSe	1.90	2,56	0.65	2,56	2,55	5,12		5,9[5] 3,1[5]
ZnTe	1.80	2,12	0.53	2,64	2,33	4,76		
CdS	2.38	3,01	1.16	2,14	3,54	5,15	4,0	
CdTe	1.59	2,32	0.48	2,32	2,07	4,64		2,9[5] 3,7[5]

\* – значення отримані в даній роботі.

математичного пакету MAPLE.

Найбільш проблематично отримати параметр  $k$ , який є характеристикою матеріала і відображає взаємодію електронів як у ідеальному кристалі так і кристалі з дефектом. Для бінарних напівпровідників з довільною кількістю електронів дефектної молекули  $k$  обчислюється за формулою [2]:

$$k_n = 1 + \frac{n}{4}(k_4 - 1) \quad (7)$$

де  $k_4$  – значення  $k$  для напівпровідника IV групи [1].

## Висновки

Використовуючи напівемпіричний метод, розраховано ентальпії утворення моновакансій металу та халькогену у сполуках ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe, які узгоджуються з літературними теоретичними та експериментальними даними. Отримані значення  $H_V$  знаходяться в розумних межах, і можуть бути використані для оцінки концентрацій цих дефектів у напівпровідниках.

Прокопів В.В. – канд.фіз.-мат. наук, доцент  
Горічок І.В. – аспірант.

[1] Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль. Квантово-химический метод определения энтальпии образования моновакансий в полупроводниках. // *Фізика і хімія твердого тіла*, 5(3), сс. 430-435 (2004).

- [2] Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль. Квантово-химическое определения энтальпии образования моновакансий в полупроводниковых соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(1), сс. 94-95 (2004).
- [3] Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль. Энтальпия образования антиструктурного дефекта в соединениях A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(2), сс. 271-273 (2006).
- [4] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи*. Мир, М.(1983).
- [5] А. Сакалас, З. Янушкявичюс. *Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях*. Вильнюс., Моклас, 153 с. (1988).
- [6] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. М., Мир. 656 с. (1969).

V.V. Prokopiv, I.V. Gorichok

## **Enthalpy of formation of monovacancies is in connections of A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>**

*University of Прикарпатський of the name of Vasiliy Stefaniuk,  
street of Shevchenko, 57, Ivano-Francovsk, 76000, Ukraine, e-mail: [prk@pu.if.ua](mailto:prk@pu.if.ua)*

The semiempiric method of Khyukelya in approaching of imperfect molecule is expect энтальпія of formation of monovacancies of metal and халькогену in connections of semiconductors of A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>. The got sizes conform to literary theoretical and experimental information.