

УДК 621.315.592

Закономерность изменения кристаллохимических, электрофизических и поверхностных физико-химических свойств материалов $A^X B^{8-X}$ от энергии обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта

© О.А. Федяева[†]

Омский государственный технический университет,
644050 Омск, Россия

(Получена 6 декабря 2011 г. Принята к печати 14 февраля 2012 г.)

На основе обобщения большого экспериментального материала о структуре, составе, адсорбционных и электрофизических свойствах поверхности алмазоподобных полупроводников впервые установлена закономерность изменения их кристаллохимических, электрофизических и поверхностных (адсорбционных, электрофизических) свойств в зависимости от энергии обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта. Отмечено совпадение величин этой энергии с энергией образования и гибели точечных дефектов в твердых телах, определяемой dilatометрическим и калориметрическим методами. Для соединений $A^{II}B^{VI}$ получены эмпирические формулы изменения ширины запрещенной зоны, температуры плавления и микротвердости в зависимости от энергетической плотности в кислороде. На основе установленной закономерности найдены значения микротвердости полупроводниковых материалов HgS , $HgSe$, $Cd_{0.12}Hg_{0.88}Te$, отсутствующие в справочной литературе.

1. Введение

Известно, что поверхностные процессы, такие как адсорбция, рекомбинация, химическая реакция и т.д., сопровождаются значительным выделением энергии, которая может достигать нескольких десятков кДж/моль. Если адсорбция осложняется диссоциацией и испарением, то теплота суммарного процесса будет незначительной. Исследования адсорбционных свойств твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ в кислороде и водороде [1] показали, что, как и для других алмазоподобных полупроводников, теплоты химической адсорбции составляют всего 2–13 кДж/моль [2]. Объяснить низкие значения теплот в рамках известных представлений о механизме адсорбции [2–4] оказалось затруднительно. Дело в том, что при образовании химических связей между адсорбированными частицами и поверхностными координационно-ненасыщенными атомами теплота адсорбции, согласно [5], должна составлять 50–380 кДж/моль. По мнению автора работы [4], малые теплоты химической адсорбции кислорода и водорода обусловлены вкладом эндотермического эффекта диссоциации молекул адсорбата при взаимодействии их с поверхностными вакансионными дефектами и экзотермического эффекта электронных переходов в системе „адсорбат–полупроводник“.

Масс-спектрометрические исследования адсорбции кислорода и водорода на образцах $A^X B^{8-X}$ показали, что в процессе адсорбции некоторые поверхностные атомы переходят в газовую фазу: например, в системах $GaAs + H_2$ и $CdHgTe + H_2$ в газовую фазу переходят AsH_3 [3,6] и Hg^0 [1] соответственно. Если суммировать тепловые эффекты процессов испарения, диссоциации, образования поверхностных соединений, электронных

переходов, то теплота адсорбции окажется отрицательной величиной. Из опытных данных мы получаем малые, но положительные величины теплоты химической адсорбции. По-видимому, при рассмотрении механизма адсорбции газов на алмазоподобных полупроводниках нами не были учтены какие-то поверхностные процессы, сопровождающиеся значительным тепловым эффектом. Открытие в полупроводниковых материалах $A^X B^{8-X}$ явления обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта (ОАПЭ) [7] позволило объяснить anomalно низкие величины теплот химической адсорбции газов вкладом энергии релаксации зарядов, локализованных на медленных поверхностных состояниях (или энергии ОАПЭ).

Цель данной работы — определение энергии ОАПЭ, возникающего в полупроводниках $A^X B^{8-X}$ при адсорбции кислорода и водорода, установление корреляции в изменении объемных и поверхностных физико-химических свойств соединений $A^X B^{8-X}$ с энергией ОАПЭ.

2. Эмпирический метод определения энергии обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта

Обобщая большой объем экспериментального материала о поведении бинарных соединений и твердых растворов алмазоподобных полупроводников в средах различных газов [2–4] с учетом обнаруженного в них ОАПЭ, теплоту поверхностных химических реакций можно представить в виде

$$q = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5, \quad (1)$$

где q_1 — энергия диссоциации молекул адсорбата при взаимодействии их с вакансионными дефектами,

[†] E-mail: kosatine@mail.ru

Таблица 1. Энергетические параметры уравнения (1) для соединений $A^x B^{8-x}$

Соединение, адсорбат		Теплота адсорбции на поверхностных атомах q_2 , кДж/моль	Энергия электронного перехода q_3 , кДж/моль	Энергия ОАПЭ q_4 , кДж/моль	Теплота сублимации поверхностных атомов q_5 , кДж/моль	Теплота поверхностных химических реакций q , кДж/моль
CdHgTe	O ₂	TeO ₂ : 51.9 ± 9.6	0.022 ± 0.001	446.0 ± 8.9	—	3.9 ± 0.1
	H ₂	CdH: 65.4 ± 0.5 HgH: 35.9 ± 0.3	0.067 ± 0.003	400.1 ± 8.0	Hg ⁰ : -63.6 ± 0.5	2.9 ± 0.1
CdSe	O ₂	SeO ₂ : 126.8 ± 4.6 Se ⁰ : -77.2 ± 1.4	15.2 ± 0.3	439.3 ± 8.8	—	10.0 ± 0.2
	H ₂	CdH: 65.4 ± 0.5	21.5 ± 0.4	356.1 ± 7.1	—	8.0 ± 0.2
ZnSe	O ₂	SeO ₂ : 126.8 ± 4.6 Se ⁰ : -77.2 ± 1.4	32.3 ± 0.6	422.6 ± 8.4	—	10.5 ± 0.2
	H ₂	ZnH: 83.7 ± 2.1	22.6 ± 0.4	337.1 ± 6.7	—	8.4 ± 0.2
CdTe	O ₂	TeO ₂ : 51.9 ± 9.6	6.3 ± 0.1	442.7 ± 8.8	—	6.9 ± 0.1
	H ₂	CdH: 65.4 ± 0.5	11.2 ± 7.2	363.2 ± 7.2	—	4.8 ± 0.1
CuBr	O ₂	CuO: 313.8 ± 41.8	33.5 ± 0.7	154.2 ± 3.1	—	13.4 ± 0.3
	H ₂	HBr: 362.5 ± 2.1	29.3 ± 0.6	52.8 ± 1.1	—	9.6 ± 0.2
GaAs	O ₂	GaO: 376.5 ± 16.7	41.0 ± 0.8	103.6 ± 2.1	—	10.5 ± 0.2
	H ₂	As ₂ : 380.7 ± 12.5	35.5 ± 0.7	39.1 ± 0.8	AsH ₃ : -16.7 ± 0.3	12.1 ± 0.2
Ge	O ₂	GeO ⁺ : 443.5 ± 41.8	29.3 ± 0.6	49.5 ± 1.0	—	3.2 ± 0.1
	H ₂	GeH ⁺ : 376.5 ± 8.3	13.8 ± 0.3	47.7 ± 0.9	—	3.1 ± 0.1
ZnTe	O ₂	TeO ₂ : 51.9 ± 9.6	14.0 ± 0.3	435.6 ± 8.7	—	7.5 ± 0.1
	H ₂	ZnH: 83.7 ± 2.1	16.1 ± 0.3	342.0 ± 6.8	—	6.7 ± 0.1

q_2 — теплота адсорбции газов на координационно-ненасыщенных атомах поверхности, q_3 — энергия перехода электрона или дырки решетки в системе „адсорбат–полупроводник“, q_4 — энергия ОАПЭ, q_5 — теплота сублимации поверхностных атомов решетки при взаимодействии их с адсорбатом.

Значения q_1 , q_2 , q_5 для стандартных условий табулированы и имеются в справочниках [5,8]. Величину q_3 определяют из температурной зависимости электропроводности полупроводника в условиях адсорбции газов. Тепловой эффект поверхностной реакции или теплоту адсорбции (q) определяют калориметрически либо вычислением по уравнениям Вант–Гоффа (2), Клапейрона–Клаузиуса (3), Беринга–Серпинского (4), скорости десорбции (5) и др. [2,4]:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H_T}{RT}, \quad (2)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{q(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}, \quad (3)$$

$$q = \alpha RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln a} \right) - RT \ln P, \quad (4)$$

$$b = b_0 e^{q/RT}, \quad (5)$$

где K_p — константа равновесия химической реакции, T — температура, ΔH_T — тепловой эффект реакции,

P — равновесное давление, P_1, P_2 — равновесное давление адсорбата при температурах соответственно T_1 и T_2 ; α — коэффициент теплового расширения адсорбата, $\alpha = -1/273.2$, $R = 8.314$ Дж/моль · К, a — величина адсорбции, b — адсорбционный коэффициент (константа адсорбционного равновесия).

При известных значениях q_1, q_2, q_3, q_5 и q из уравнения (1) можно вычислить q_4 — энергию ОАПЭ.

Результаты расчета энергии ОАПЭ, возникающего в алмазоподобных полупроводниках при адсорбции кислорода и водорода, представлены в табл. 1. При расчете были приняты во внимание особенности химического состояния реальной поверхности монокристаллов CdSe, ZnSe — наличие аморфного (Se⁰) и окисленного (SeO₂) селена. Энергия активации десорбции Se⁰ по данным термодесорбционной масс-спектрометрии составила 77.188 кДж/моль. Также были учтены данные работы [3], согласно которым при восстановлении GaAs водородом на поверхности увеличивается концентрация атомов мышьяка.

Согласно представленным результатам, энергия ОАПЭ, сопровождающего релаксацию или реконструкцию поверхности полупроводников при адсорбции газов, по порядку величин (39–446 кДж/моль, или 0.4–4.5 эВ) совпадает с энергией образования и гибели точечных дефектов в твердых телах (1–5 эВ), определяемой dilatометрическим и калориметрическим методами [9].

Таблица 2. Энергии решеток соединений $A^x B^{8-x}$

Соединение	Энергия ОАПЭ в кислороде q , ккал/моль	Энергия решетки по уравнению Капустинского U_p , ккал/моль	Энергия атомизации $\Omega_{P,T}$, ккал/моль
$Cd_{0.12}Hg_{0.88}Te$	106.60	—	113.63
CdTe	105.81	652.23	102.55
CdSe	104.99	696.59	107.61
ZnTe	104.10	696.59	104.74
ZnSe	101.00	747.44	111.60
ZnS	—	796.88	146.63
CdS	—	733.35	131.60
CuBr	36.87	199.22	131.44
CuI	—	180.92	112.70
GaAs	24.77	1681.75	176.60
GaSb	—	1500.97	135.90
GaP	—	—	162.67
InSb	—	1367.36	117.29
InAs	—	1467.51	130.00
InP	—	—	155.04
GeGe	11.84	—	178.00

3. О связи энергии обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта с кристаллохимическими и электрофизическими характеристиками материалов $A^x B^{8-x}$

Поиск корреляции между объемными физико-химическими свойствами алмазоподобных полупроводников и их адсорбционными характеристиками целесообразно вести с позиции фундаментального энергетического подхода, согласно которому физические свойства кристаллического вещества определяются энергией кристаллической решетки. Так, при исследовании физико-химических свойств минералов и неорганических кристаллов авторы работы [10] установили, что с увеличением удельной энергии кристаллической решетки увеличиваются твердость, температура плавления и теплопроводность, а грамм-атомная теплоемкость и коэффициент теплового расширения уменьшаются.

Для ковалентных кристаллов в качестве энергетической характеристики используют энергию атомизации. Согласно [11], энергией атомизации называют энергию, которую необходимо затратить, чтобы перевести кристаллические простые вещества или соединения в состояние изолированных атомов. Энергию атомизации ($\Omega_{P,T}$) рассчитывают по уравнению Ормонта [12]:

$$\Omega_{P,T} = Q_{P,T} + \Omega_M + \Omega_X, \quad (6)$$

где $Q_{P,T}$ — тепловой эффект образования соединения АВ из простых веществ А и В, Ω_M — энергия атомизации металла, Ω_X — энергия атомизации неметалла.

Для расчета энергии решеток неионных кристаллов многие авторы используют модифицированные уравне-

ния Борна и Капустинского, в которых включены структурные характеристики и термодинамические константы веществ. Для тел с атомной решеткой методы расчета энергии по ионной решетке не годятся [11]. Поэтому выбор расчета энергетической прочности координационной решетки проводят в зависимости от типов химической связи. Поскольку характер связи не бывает чисто ионным или ковалентным, пользуются приближениями, учитывающими в основном ионный или в основном ковалентный характер связи.

Расчеты энергии решеток с ионно-ковалентным типом связи, выполненные для алмазоподобных полупроводников по уравнениям Ормонта (6) и Капустинского (7), показали, что энергия ионной решетки в несколько раз превышает энергию атомизации (табл. 2). Для соединений $A^{IV}B^{VI}$ энергии атомизации ($\Omega_{P,T}$) обнаруживают определенную сходимость с теплотами обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта (ОАПЭ), сопровождающего реконструкцию или релаксацию поверхности,

$$U_p = 256 \frac{\sum n \eta_K \eta_A}{r_K + r_A}, \quad (7)$$

где $\sum n$ — число ионов в химической формуле кристалла, η_K и η_A — заряды катиона и аниона, r_K и r_A — их ионные радиусы по Гольдшмидту.

В табл. 3 представлены результаты расчета энергетической плотности решеток алмазоподобных полупроводников в сравнении с их физико-химическими свойствами. Энергетическую плотность определяют по формулам

$$U = q_4/V_M, \quad U_V = \Omega_{P,T}/V_M,$$

где V_M — мольный объем, $см^3/моль$.

В соответствии с отмеченной в [10] закономерностью, температура плавления T_f и микротвердость H кристаллов алмазоподобных полупроводников лучше коррелируют с энергетической плотностью, чем с энергией

Таблица 3. Физико-химические свойства полупроводниковых соединений $A^X B^{8-X}$

Вещество	Энергетическая плотность (по ОАПЭ в кислороде) U , ккал/см ³	Энергетическая плотность (по Ормонту) U_V , ккал/см ³	Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	Температура плавления T_f , °С	Микротвердость H , кг/мм ²
ZnS	(4.49)**	6.15	3.67	1830	178
ZnSe	3.70	4.09	2.6	1520	135
CdS	(3.61)**	4.39	2.53	1475	98
ZnTe	3.42	3.44	2.23	1295	100
CdSe	3.19	3.27	1.88	1258	90
HgS	(3.03)**	2.67	1.78	1480	(83.5)*
CdTe	2.58	2.50	1.5	1041	60
HgSe	(1.81)**	2.64	0.2	790	(0.8)*
Cd _{0.12} Hg _{0.88} Te	1.84	2.07	0.156	730	(3.42)*
HgTe	(1.71)**	2.35	0.08	670	35
CuBr	1.21	18.09	2.94	504	21.2
CuI	—	20.01	2.8	605	192
GeGe	0.87	13.06	0.66	937	780–845
GaP	—	4.10	2.25	1467	945
GaAs	0.91	5.34	1.35	1238	750
InP	—	5.04	1.28	1055	712
GaSb	—	3.98	0.79	710	448
InAs	—	3.89	0.46	943	330
InSb	—	2.87	0.18	536	220

Примечание. Величины, указанные в скобках, получены исходя из линейной зависимости энергетической плотности вещества U от микротвердости H (*) и ширины запрещенной зоны E_g (**).

атомизации. Особо следует подчеркнуть, что закономерное изменение свойств наблюдается только для отдельно взятых гомологических рядов, например, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$, $A^I B^{VII}$. При этом для энергетической плотности U , рассчитанной по энергии обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта в кислороде, соблюдается линейная зависимость не только для физико-химических параметров кристаллического вещества, но и для электрофизических свойств.

Как видно из табл. 3, с уменьшением энергетической плотности соединений (U) во всех трех гомологических рядах закономерно уменьшаются ширина запрещенной зоны (E_g), температура плавления (T_f) и микротвердость (H). Для соединений $A^{II}B^{VI}$ найденные закономерности могут быть описаны следующими эмпирическими формулами:

$$U = 0.7746E_g + 1.651, \quad (8)$$

$$U = 0.0148H + 1.7943, \quad (9)$$

$$U = 0.0025T_f + 0.0746, \quad (10)$$

$$3U = 0.7746E_g + 0.0148H + 0.0025T_f + 3.5199. \quad (11)$$

С использованием уравнений (8), (9) были рассчитаны значения микротвердости полупроводниковых материалов HgS, HgSe, Cd_{0.12}Hg_{0.88}Te, отсутствующие в справочной литературе (табл. 3).

Очевидно, что для соединений $A^{III}B^V$ эмпирические зависимости будут иметь другой вид, поскольку свойства полупроводников чувствительны не только к структуре, но и к характеру связи.

В соединениях $A^X B^{8-X}$ с ионно-ковалентным типом связи степень ионности связи характеризуется эффективным зарядом ($\pm g$), который закономерно изменяется при переходе от одного соединения к другому в соответствии с положением химических элементов в Периодической таблице Д.И. Менделеева (табл. 4). Последовательность возрастания эффективных зарядов примерно соответствует последовательности возрастания разностей электроотрицательностей атомов компонентов. Большая доля ионной связи в соединениях $A^{II}B^{VI}$ по сравнению с полупроводниками $A^{III}B^V$ обуславливает в них нарушения стехиометрического состава, приводит к большим значениям ширины запрещенной зоны и заниженным подвижностям носителей заряда [9]. С ростом ионной доли увеличивается разница между максимумом и минимумом периодического потенциала в поле кристалла, поэтому бинарные соединения различных гомологических рядов имеют зонную структуру различных типов.

Таблица 4. Значения эффективных зарядов для различных групп алмазоподобных полупроводников [12]

$A^{III}B^V$	g	$A^{II}B^{VI}$	g
GaSb	0.33	CdSe	0.55–0.68
InSb	0.42	CdTe	0.62–0.95
GaAs	0.51; 0.46	ZnSe	0.1–0.7
InAs	0.56	ZnS	0.85
GaP	0.58	CdS	0.73–0.90
InP	0.68 (0.60)		

4. Заключение

Таким образом, с использованием фундаментального энергетического подхода на примере гомологических рядов соединений $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ впервые удалось установить корреляции между физико-химическими свойствами веществ и энергией обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта, которая в свою очередь зависит от поверхностных (адсорбционных, электрофизических) характеристик вещества. Такие факты, как значительная миграция межузельных ионов и вакансий в кристаллах при адсорбции газов [13], закономерное изменение физико-химических свойств веществ с энергией ОАПЭ, близость ее значений к энергиям атомизации, позволяют заключить, что энергия кристаллических решеток с ионно-ковалентным типом связи определяется энергией образования и гибели точечных дефектов или энергией ОАПЭ.

Список литературы

- [1] О.А. Федяева. Автореф. канд. дис. (Омск, ОмГТУ, 1998).
- [2] И.А. Кировская. *Адсорбционные процессы* (Иркутск, ИГУ, 1995).
- [3] И.А. Кировская. *Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ* (Иркутск, ИГУ, 1988).
- [4] И.А. Кировская. *Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов* (Иркутск, ИГУ, 1984).
- [5] Л.В. Гуревич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* (М., Наука, 1974).
- [6] И.А. Кировская, Г.М. Муликова. Журн. физ. химии, **47** (11), 2932 (1973).
- [7] О.А. Федяева. ФТП, **46** (2), 164 (2012).
- [8] *Справочник химика*, под ред. Б.П. Никольского (Л., Химия, 1971) т. 1.
- [9] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. *Материаловедение полупроводников и металловедение* (М., Металлургия, 1973).
- [10] В.В. Зуев, Г.Я. Аксенова, Н.А. Молов, В.Ф. Николайчук и др. Обогащение руд, № 1–2, 48 (1999).
- [11] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (М., Высш. шк., 1973).
- [12] С.А. Медведев. *Введение в технологию полупроводниковых материалов* (М., Высш. шк., 1970).
- [13] И.А. Кировская, О.А. Старцева (Федяева). Изв. РАН. Неорг. матер., **29** (12), 1 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Rule of change of crystalchemical, electrophysical and superficial physicochemical properties of materials $A^X B^{8-X}$ with the energy of the return adsorption piezoelectric effect

O.A. Fedjaeva

Omsk State Technical University,
644050 Omsk, Russia

Abstract On the basis of generalization of big experimental material about structure, composition, adsorption and electrophysical properties of a surface of diamond-like semiconductors, the law of change of their crystalchemical, electrophysical and superficial (adsorption, electrophysical) properties in dependence on the return adsorption piezoelectric effect energy is established for the first time. Coincidence of this energy to the energy of formation and destruction of point defects in solids, defined by dilatometric and calorimetric methods, is observed. For $A^{II}B^{VI}$ compounds empirical formulas for changes of the band gap, the fusion temperature and the microhardness in dependence on the energy density in oxygen are obtained. On the basis of the established law values of microhardness of semiconductor materials HgS, HgSe, $Cd_{0.12}Hg_{0.88}Te$ are found.