

## ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ $A^{III}B^V$ СО СТРУКТУРОЙ СФАЛЕРИТА

Волков Д. А., Фистуль В. И.

На примере соединений со структурой сфалерита разработаны принципы топологического подхода к бинарным системам. Приведена сравнительная оценка вероятности образования простейших узловых дефектов и комплексов на их основе. Полученные результаты для соединений  $A^{III}B^V$  свидетельствуют о преобладании антиструктурного разупорядочения в подрешетке  $A$  для GaP, InP, GaAs, InAs, InSb и в подрешетке  $B$  для GaSb.

Проблема образования собственных точечных дефектов (СТД) в полупроводниках представляет большой научный и практический интерес. Предложенные к настоящему времени на основе различных феноменологических моделей оценки энthalпии образования вакансий [1, 2] и антиструктурных дефектов (АСД) [3] в соединениях  $A^{III}B^V$  неоднозначны. Однако в ряде случаев требуется лишь выделить преобладающий тип СТД и в дальнейшем использовать экспериментальные данные по интегральной оценке области гомогенности. Для этого необходим сравнительный анализ энергии образования различных СТД, который может быть осуществлен с помощью достаточно простых методов.

В работах [4, 5] предложена простая модель оценки стабильности фрагмента кристалла с вакансионными

$$\tilde{D} = \begin{array}{|c|c|} \hline & \begin{array}{c} D_A \\ \hline D_C \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} D_C \\ \hline D_B \\ \hline \end{array} & \\ \hline \end{array}$$

Рис. 1. Топологическая матрица бинарной системы.

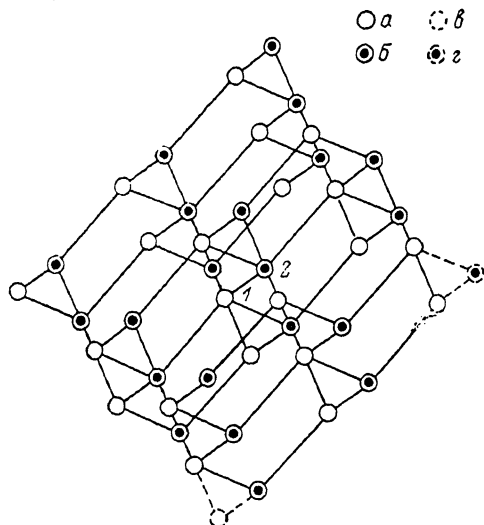
дефектами, основанная на применении принципов теории графов. В этом приближении рассматривается топологическая матрица  $\tilde{D}$  размером  $N \times N$ ,  $N$  — число элементов (вершин) системы, симметричная относительно главной диагонали. Ее элементами  $d_{ij}$  являются топологические расстояния между вершинами графа (атомами). Если в качестве единицы измерения расстояния выбрать длину связи, то  $d_{ij}$  представляет собой целое число, соответствующее минимальному количеству связей между атомами  $i$  и  $j$ . Полусумма элементов топологической матрицы носит название числа Винера [6], и, как было показано в [4, 5, 7], минимум числа Винера отвечает стабильности системы.

Авторами [4, 5] были разработаны принципы топологического подхода к решеткам, содержащим однородные атомы. Однако значительный практический интерес представляет распространение этого подхода на многокомпонентные и прежде всего бинарные системы, что и сделано в данной работе на примере кристаллов со структурой сфалерита.

На рис. 1 представлена обобщенная топологическая матрица бинарной системы, где  $D_A$  и  $D_B$  — диагональные подматрицы, соответствующие связям между атомами  $A$  и  $B$  соответственно, а  $D_C$  — подматрица взаимодействия между равноудаленными атомами. Для нахождения элементов каждой из подматриц

мы использовали следующую процедуру: умножали каждый блок, отвечающий однородной структуре алмаза, на топологический коэффициент, зависящий от природы связывающих атомов,  $\alpha, \beta, \gamma$  для подматриц  $D_A, D_B, D_C$  соответственно. Для системы из однородных атомов все указанные коэффициенты равны 1.

Фрагмент кристаллической структуры  $A^{111}B^V$  изображен на рис. 2. В качестве модели мы выбрали минимально возможный 44-атомный кластер, имеющий равное количество атомов  $A$  и  $B$ . Его размеры были подобраны так, чтобы центральные атомы 1 и 2 были окружены тремя координационными сферами



каждый. Это требование обусловлено тем, что на уровне третьих соседей происходит «закрывание» кольцевых структур решетки сфалерита, затрагивающих исследуемый центральный атом, что существенно с точки зрения топологического подхода. Кроме того, рассчитанные интегралы перекрывания орбиталей центрального атома с орбиталями атомов окружения [8] становятся пренебрежимо малы именно на уровне третьих соседей.

Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры соединения  $A^{111}B^V$ .

$a$  — атом  $A$ ,  $b$  — атом  $B$ ,  $\sigma$  — вакансия  $A$ ,  $\sigma'$  — вакансия  $B$ . 1, 2 — центральные атомы.

Для сохранения стехиометрии и постоянства числа атомов на «поверхности», которой служит IV сфера окружения, создаются посадочные места, т. е. равное количество вакансий обоих сортов на максимальном удалении от места расположения дефектного узла. В данном случае было удалено по одному атому с поверхностей  $\{111\}$  и  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ . Значение числа Винера образованного таким образом «идеального кристалла» составило  $W_0 = 800(\alpha + \beta) + 1641\gamma$ .

При образовании вакансии один из центральных атомов перемещается в соответствующее место на поверхности, в случае дивакансии  $A-B$  оба централь-

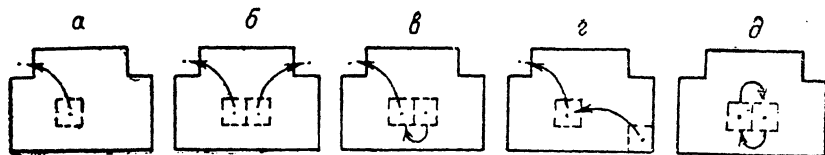


Рис. 3. Схема образования СТД.

$a$  — вакансия,  $b$  — дивакансия,  $c$  — комплекс «вакансия—АСД»,  $d$  — АСД,  $e$  — парный АСД.

ных атома заполняют поверхностные вакансии. При образовании комплекса «вакансия—АСД» один из центральных атомов переносится на поверхность, а другой — на место ушедшего. Образование изолированного АСД моделируется путем перемещения центрального атома в соответствующее вакантное место с последующим заполнением образовавшейся вакансии чужеродным атомом с противоположной поверхности (рис. 3).

Во всех случаях нами были рассчитаны числа Винера моделируемых дефектов  $W_d$  и определены их соответствующие изменения  $\Delta W_d = W_d - W_0$  по отношению к «идеальному кристаллу». Результаты приведены в таблице.

Как было показано [4, 5, 7], критерием стабильности или максимальной вероятности образования той или иной структуры с постоянным числом атомов является минимум  $W_d$  или  $\Delta W_d$ ; так как величины  $\alpha, \beta, \gamma$  одного порядка, из данных таблицы можно сделать вывод о том, что наивысшей стабильностью

должны обладать изолированными и парными АСД, затем идут комплексы «вакансия—АСД», а также моновакансии, и наименее энергетически выгодны дивакансии. Для получения более детальной информации необходима сравнительная оценка величин топологических коэффициентов. В духе используемого подхода их, очевидно, следует связать с геометрическими характеристиками атомов — радиусами элементов или слэтеровскими экспонентами, характеризующими пространственное распространение валентных орбиталей атомов [8]. Очевидно, чем больше величина перекрытия электронных оболочек атомов при одинаковом межатомном расстоянии, тем прочнее связь и, следовательно, меньше соответствующее значение числа Винера. Поэтому системе атомов с большим радиусом или большим перекрытием электронных оболочек соответствует меньший топологический коэффициент, и наоборот. Следовательно, если отношение ковалентных радиусов  $R_A/R_B > 1$ , то справедливо соотношение  $\alpha/\beta < 1$ . Параметр  $\gamma$  можно представить как переходный случай от  $\alpha$  к  $\beta$  и для его оценки взять среднее между ними. Незначительные отрицательные значения  $\Delta W_d$  для некоторых изолированных АСД объясняются прежде всего граничными условиями исследуемого кластера малых размеров.

С учетом вышеизложенного мы можем выписать ряд исследованных дефектов в порядке возрастания их чисел Винера, что соответствует уменьшению вероятности их образования.

Случай I.  $\alpha/\beta < 1$ , т. е.  $R_A/R_B > 1$ :  $B_A < [A_B - B_A] \leq A_B < [V_B - B_A] < V_A < V_B \leq [V_A - A_B] < [V_A - V_B]$ .

Случай II.  $\alpha/\beta > 1$ , т. е.  $R_A/R_B > 1$ :  $A_B < [A_B - B_A] \leq B_A < [V_A - A_B] < [V_B - V_A] \leq [V_B - B_A] < [V_A - V_B]$ , где для сокращения записи Винера образования дефектов заменены обозначениями самих дефектов.

Справочные данные о ковалентных радиусах элементов [9] свидетельствуют о том, что соединения GaP, InP, GaAs, InAs, InSb следует отнести к случаю I. Для них теория предсказывает доминирование антиструктурного разупорядочения в подрешетке A, что согласуется как с предложенными в литературе моделями [10], так и с фактом экспериментально обнаруженного присутствия дефектов  $B_A$  в GaP, GaAs, InP [11]. Что касается дефекта  $A_B$  и АСД пары, то имеющиеся косвенные данные, а также результаты теоретических расчетов свидетельствуют об их значительной роли в дефектообразовании в  $A^{III}B^V$  [3, 10, 12]. Из бинарных комплексов АСД с вакансиями наиболее вероятно образование комплекса  $[V_B - B_A]$ . Такой комплекс был экспериментально обнаружен в GaAs [10]. В результате ионизации избыточных доноров  $B_A$  и  $[V_B - B_A]$  кристаллы рассматриваемых соединений должны проявлять преимущественно  $n$ -тип проводимости, что в действительности имеет место [13].

Случай II реализуется для такого соединения, как GaSb. Модель предсказывает преимущественное образование АСД дефектов в подрешетке B. Это согласуется с мнением большинства исследователей, полагающих, что  $p$ -тип проводимости в собственном GaSb вызван акцепторным АСД  $Ga_{Sb}$  или комплексами  $[V_{Ga} - Ga_{Sb}]$  на его основе [13, 14].

Таким образом, топологический подход позволяет достаточно простым образом проанализировать сравнительную вероятность образования различных дефектов в бинарных системах. Полученные результаты и сравнение их с экспериментом свидетельствуют в пользу предложенного метода. К его недостаткам следует прежде всего отнести отсутствие строгого теоретического обоснования,

Изменение числа Винера при образовании STD

№ п. п.	Дефект	$\Delta W_d$
а. Изолированный монодефект		
1	Вакансия $V_A$	$48\alpha + 40\beta + 68\gamma$
2	Вакансия $V_B$	$40\alpha + 48\beta + 68\gamma$
3	АСД $B_A$	$38\alpha - 40\beta + \gamma$
4	АСД $A_B$	$-40\alpha + 38\beta + \gamma$
б. Бинарный комплекс		
5	Дивакансия $V_A - V_B$	$70\alpha + 70\beta + 126\gamma$
6	Парный АСД $A_B - B_A$	$3\alpha + 3\beta - 6\gamma$
7	Комплекс $V_A - A_B$	$12\alpha + 78\beta + 65\gamma$
8	Комплекс $V_B - B_A$	$78\alpha + 12\beta + 65\gamma$

а также трудности в соотношении чисел Винера с количественной оценкой энергии образования дефектов и в описании систем с внедренными в междоузлия или смещенными из равновесных позиций атомами.

#### Список литературы

- [1] Van Vechten J. A. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. N 3. P. 419—422.
- [2] Bublik V. T. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 45. N 2. P. 543—548.
- [3] Van Vechten J. A. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. N 3. P. 423—429.
- [4] Bonchev D., Mekenyan O., Fritsche H.-G. // Phys. St. Sol. (a). 1979. V. 55. N 1. P. 181—187.
- [5] Mekenyan O., Bonchev D., Fritsche H. // Phys. St. Sol. (a). 1979. V. 56. N 2. P. 607—614.
- [6] Wiener H. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. N 11. P. 2636—2638.
- [7] Bonchev D., Mekenyan O., Polansky O. E. // Graph Theory and Topology in Chemistry. Ed. by R. B. King, D. H. Rouvray. Amsterdam—Oxford—N. Y.—Tokyo—Elsevier, 1987. P. 209—218.
- [8] Бацапов С. С., Кожевина Л. И. Интегралы перекрывания и проблема эффективных рядов. Новосибирск, 1969. Т. 2. 370 с.
- [9] Стрельченко С. С., Лебедев В. В. Соединения  $A^{III}B^V$ . Справочник. М., 1984. 144 с.
- [10] Figielski T. // Phys. St. Sol. (a). 1987. V. 102. N 2. P. 493—498.
- [11] Георгобиани А. Н., Тигиняну И. М. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 3—15.
- [12] Воронков В. В., Большева Ю. Н., Глорюзова Р. И., Колесник Л. И., Столяров О. Г. Кристаллография. 1987. Т. 32. В. 1. С. 208—213.
- [13] Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М., 1967. 478 с.
- [14] Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series / Ed. by O. Madelung. Berlin—Heidelberg, 1982. Gr. III. V. 17a. N 4. 642 p.

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Получена 1.11.1989  
Принята к печати 2.11.1989