UDK 621.315.592

KREMNIYDA II VA VI GURUH KIRIShMA ATOMLARINING BINAR NANOKLASTERLAR HOSIL QILISh ShARTLARI

Haqqulov Ma'ruf Keldiyorovich – *fizika-matematika fanlari bo'yicha falsafa doktori*
maruf.haqqulov@gmail.com
«MEI» Milliy tadqiqot universitetining Toshkent shahridagi filiali

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БИНАРНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ II И VI ГРУПП В КРЕМНИИ

Хаккулов Маъруф Келдиёрович – *доктор философии по физико-математическим наукам*
Филиал Национального исследовательского университета «МЭИ» в городе Ташкенте

CONDITIONS FOR THE FORMATION OF BINARY NANOCLUSTERS BY GROUP II AND VI IMPURITY ATOMS IN SILICON

Hakkulov Maruf Keldiyorovich – *Doctor of Philosophy in Physical and Mathematical Sciences*
Branch of the National Research University "MPEI" in Tashkent

Tayanch so'zlar: kremniy, kirishma atomlari, II va VI guruh elementlari, binar nanoklaster, kovalent radius, bog' uzunligi, eruvchanlik.

Rezyume. Monokristall kremniyda II guruh (Zn, Cd) va VI guruh (S, Se, Te) kirishma atomlaridan binar nanoklasterlar hosil bo'lishining to'rt sharti - Tugundagi holat, valent elektronlar yig'indisi, atom o'lchamlari mosligi va eruvchanliklar yaqinligi - tahlil qilindi. O'lchamlar mosligi oltita $A^{II}B^{VI}$ juftligi uchun kovalent radiuslar va tetraedrik bog' uzunliklari bo'yicha, eruvchanlik sharti esa Zn-S misolida baholandi. ZnS va ZnSe ikkala shkalada shartni qanoatlantiradi, CdS uchun natija shkalaga bog'liq, ZnTe, CdSe va CdTe esa qanoatlantirmaydi. Nomuvofiqlik atomlarning davr raqami ortishi bilan oshadi.

Ключевые слова: кремний, примесные атомы, элементы II и VI групп, бинарный нанокластер, ковалентный радиус, длина связи, растворимость.

Резюме. Проанализированы четыре условия образования бинарных нанокластеров примесных атомов II группы (Zn, Cd) и VI группы (S, Se, Te) в монокристаллическом кремнии: замещающее положение, сумма валентных электронов, соответствие размеров атомов и близость растворимостей. Соответствие размеров оценено для шести пар $A^{II}B^{VI}$ по ковалентным радиусам и тетраэдрическим длинам связей, условие растворимости – на примере Zn-S. ZnS и ZnSe удовлетворяют условию по обеим шкалам, для CdS результат зависит от шкалы, ZnTe, CdSe и CdTe ему не удовлетворяют. Рассогласование растёт с увеличением номера периода атомов.

Key words: silicon, impurity atoms, group II and VI elements, binary nanocluster, covalent radius, bond length, solubility.

Summary. Four conditions for the formation of binary nanoclusters of group II (Zn, Cd) and group VI (S, Se, Te) impurity atoms in single-crystal silicon - substitutional position, sum of valence electrons, size matching of atoms and similarity of solubilities – were analysed. Size matching was evaluated for six $A^{II}B^{VI}$ pairs using covalent radii and tetrahedral bond lengths, and the solubility condition for the Zn-S pair. ZnS and ZnSe satisfy the condition on both scales, the result for CdS depends on the scale, while ZnTe, CdSe and CdTe do not satisfy it. The mismatch increases with the period number of the atoms.

Kirish. Kremniy bugungi va kelajakdagi mikro-, opto- va fotoelektronikaning asosiy materiali bo'lib qolmoqda, biroq uning taqiqlangan zonasi kengligi (E_g≈1,12 eV) va fotosezgirlik spektrining cheklanganligi kremniy asosidagi quyosh elementlari, fotodetektorlar va sensorlarning imkoniyatlarini toraytiradi. Bu cheklovni yengishning istiqbolli yo'llaridan biri – kremniy panjarasida kirishma atomlaridan tashkil topgan nanoo'lchamli klasterlarni shakllantirish orqali materialning elektrofizik va 6inar xossalarini maqsadli boshqarishdir. Xususan, II va VI guruh atomlaridan iborat $Si_2A^{II}B^{VI}$ ko'rinishidagi binar elementar yacheykalar kremniy asosida tarkibi va xossalari koordinata bo'yicha o'zgaruvchan geterovarizon tuzilmalarni yaratish uchun fizik asos sifatida taklif etilgan [1:1678].

Bu ishdan maqsad – II guruh (Zn, Cd) va VI guruh (S, Se, Te) elementlarining oltita juftligi uchun kremniyda 6inary nanoklaster hosil bo'lish shartlarining bajarilishini baholash, atom o'lchamlari mosligini izchil ma'lumotlar asosida ikki mustaqil shkala bo'yicha miqdoriy taqqoslash va shu asosda juftliklarni kremniy panjarasiga muvofiqlik darajasi bo'yicha tasniflashdan iborat.

Tadqiqot materiallari va usullari. Tadqiqot ma'lumotnoma qiymatlari asosida hisoblash usulida bajarildi. Tahlil obyekti – olmos tipidagi panjaraga ega monokristall kremniy hamda ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe va CdTe juftliklarini tashkil etuvchi II va VI guruh elementlari.

Binar nanoklaster hosil bo'lishi uchun quyidagi to'rt shart tekshirildi [1:1679]:

1) II va VI guruh kirishma atomlari kremniy panjarasining tugunlarida (tugundagi holatda) joylashishi kerak;

2) II va VI guruh atomlarining valent elektronlari yig'indisi ikki kremniy atomining valent elektronlari soniga (8 ga) teng bo'lishi kerak;

3) kirishma atomlari o'lchamlarining yig'indisi kremniy atomining ikkilangan o'lchamidan 10% dan ortiq farq qilmasligi kerak;

4) kirishma atomlarining kremniydagi maksimal eruvchanliklari bir tartibda bo'lishi kerak.

Uchinchi shartning miqdoriy chegarasi adabiyotlarda qat'iy belgilanmagan. Ushbu ishda u qattiq eritmalar uchun ma'lum bo'lgan Yum-Rozeri atom o'lchamlari qoidasidagi 15% chegarasidan qat'iyroq qilib 10% deb qabul qilindi; natijalarning bu chegaraga sezgirligi muhokama qismida

baholanadi. Komponentlar o‘lchamlari mosligining o‘rin almashinuvchi qattiq eritmalar hosil bo‘lishidagi ahamiyati $(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ tizimi misolida ko‘rsatilgan [2:1, 3:2012].

O‘lchamlar mosligi ikki mustaqil shkala bo‘yicha tekshirildi. Birinchi shkala – kristallografik ma’lumotlar bazasi asosida olingan yagona kovalent radiuslar to‘plami [4:2832]:

$$\Delta r = 2r_{Si} - (r_{II} + r_{VI}) \quad (1)$$

$$\delta_r = \frac{|\Delta r|}{2r_{Si}} \cdot 100\ \% \quad (2)$$

bu yerda r_{Si}, r_{II}, r_{VI} – mos ravishda kremniy, II va VI guruh atomlarining kovalent radiuslari; δ_r – nisbiy nomuvofiqlik.

Ikkinchi shkala – eksperimental panjara doimiylaridan aniqlangan tetraedrik bog‘ uzunliklari. Kremniy [5:173] va sfalerit tuzilishidagi $A^{II}B^{VI}$ birikmalari [6:10780] uchun eng yaqin qo‘shnilar orasidagi masofa va uning nomuvofiqligi quyidagicha hisoblandi:

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (3)$$

$$\delta_d = \frac{|d - d_{Si}|}{d_{Si}} \cdot 100\ \% = \frac{|a - a_{Si}|}{a_{Si}} \cdot 100\ \% \quad (4)$$

bu yerda a va a_{Si} - birikma va kremniyning panjara doimiylari. Tetraedrik tuzilishda $d = r_A + r_B$ bo‘lgani uchun δ_d tetraedrik radiuslar yig‘indisi bo‘yicha nomuvofiqlikka teng va klaster masshtabidagi bog‘ geometriyasini bevosita aks ettiradi. Eruvchanlik va tugundagi holat shartlari eksperimental ma’lumotlar mavjud bo‘lgan Zn va S misolida tekshirildi [7:59, 8:210].

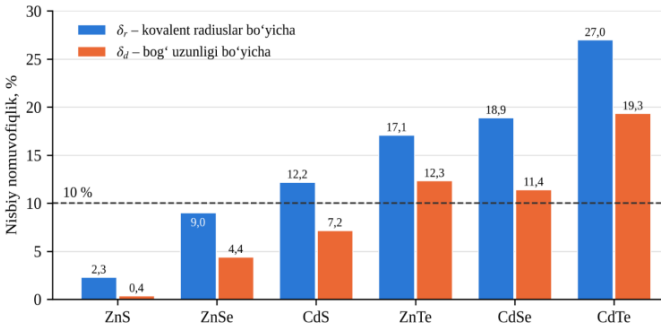
Natijalar. Kremniy ($3s^2 3p^2$) 4 ta, II guruh elementlari Zn va Cd 2 ta, VI guruh elementlari S, Se va Te esa 6 ta valent elektronga ega (1-jadval). Demak, ko‘rib chiqilgan barcha juftliklar uchun valent elektronlar yig‘indisi 2 + 6 = 8 bo‘lib, ikki kremniy atominikiga (2 × 4 = 8) teng; shu sababli har qanday $A^{II}B^{VI}$ juftligi ikki kremniy atomining o‘rnini egallaganda tugunlar atrofidagi tetraedrik kovalent bog‘lar elektron jihatdan to‘liq tiklanishi mumkin.

1-jadval. Ko‘rib chiqilgan elementlarning parametrlari [4:2832].

Element	Guruh	Valent qobiq	Valent elek-tronlar soni	Kovalent radius r, Å
Si	IV	$3s^2 3p^2$	4	1,11
Zn	II	$3d^{10} 4s^2$	2	1,22
Cd	II	$4d^{10} 5s^2$	2	1,44
S	VI	$3s^2 3p^4$	6	1,05
Se	VI	$4s^2 4p^4$	6	1,20
Te	VI	$5s^2 5p^4$	6	1,38

Hisoblashlar uchun boshlang‘ich qiymat sifatida kremniyning parametrlari olindi: uning kovalent radiusi r_{Si} = 1,11 Å bo‘lgani uchun $2r_{Si}$ = 2,22 Å; panjara doimiysi a_{Si} = 5,43 Å bo‘lib, (3) ifodaga ko‘ra eng yaqin qo‘shni Si-Si atomlari orasidagi masofa d_{Si} = 2,35 Å ga teng. Zn-S juftligi uchun 1-jadvaldagi qiymatlardan $r_{Zn} + r_S$ = 1,22 + 1,05 = 2,27 Å kelib chiqadi; (1) ifodaga ko‘ra Δr = 2,22 - 2,27 = -0,05 Å, (2) ifodaga ko‘ra esa δ_r = 0,05 / 2,22 · 100% ≈ 2,3%. Manfiy ishora Zn va S atomlari juftligi ikki kremniy atomiga nisbatan biroz kattaroq ekanligini bildiradi. Ikkinchi shkala bo‘yicha sfalerit tuzilishidagi ZnS uchun a = 5,41 Å bo‘lib, (3) ifodadan d_{ZnS} = 2,34 Å, (4) ifodadan esa δ_d = |5,41 - 5,43| / 5,43 · 100% ≈ 0,37% olinadi, ya’ni Zn-S bog‘i Si-Si bog‘idan atigi ≈0,01 Å ga qisqa.

Xuddi shu tartibda qolgan juftliklar uchun ham hisoblashlar bajarildi. Kovalent radiuslar yig‘indisi ZnSe, CdS, ZnTe, CdSe va CdTe uchun mos ravishda 2,42; 2,49; 2,60; 2,64 va 2,82 Å ni, Δr qiymatlari esa -0,20; -0,27; -0,38; -0,42 va -0,60 Å ni tashkil etadi. Barcha juftliklarda Δr manfiy, ya’ni ko‘rib chiqilgan barcha kirishma juftliklari ikki kremniy atomidan kattaroq hajmni egallaydi va kremniy panjarasida mahalliy kengayish deformatsiyasini vujudga keltirishi kutiladi; bu deformatsiya Δr ning absolyut qiymati ortishi bilan kuchayadi. Ushbu juftliklar uchun tetraedrik bog‘ uzunliklari 2,46; 2,52; 2,64; 2,62 va 2,81 Å ga teng bo‘lib, d_{Si} = 2,35 Å qiymatidan 0,11-0,46 Å ga katta. ZnS esa bog‘ uzunligi kremniynikidan kichik bo‘lgan yagona birikmadir. Kovalent radiuslar shkalasida Zn-S juftligi kremniydan biroz katta, bog‘ uzunliklari shkalasida esa biroz kichik chiqishi bu juftlik uchun o‘lchamlar farqi ikkala shkalaning aniqlik chegarasida nolga yaqin ekanligini ko‘rsatadi. Barcha oltita juftlik uchun hisoblangan δ_r va δ_d qiymatlari 1-rasmda keltirilgan.



1-rasm. $A^{II}B^{VI}$ juftliklari uchun kovalent radiuslar (δ_r) va tetraedrik bog‘ uzunliklari (δ_d) bo‘yicha nisbiy nomuvofiqlik.

Olingan qiymatlar asosida juftliklarni uch guruhga ajratish mumkin: 1) ikkala shkalada ham shartni qanoatlantiruvchi juftliklar – ZnS (2,3% va 0,37%) va ZnSe (9,0% va 4,42%); 2) natijasi shkalaga bog‘liq juftlik – CdS (12,2% va 7,18%); 3) ikkala shkalada ham shartni qanoatlantirmaydigan juftliklar – ZnTe, CdSe va CdTe (11,4-27,0%). Nomuvofiqlik VI guruh atomining davr raqami ortishi bilan muntazam oshadi: Zn qatorida δ_r S → Se → Te ketma-ketligida 2,3 → 9,0 → 17,1%, Cd qatorida esa 12,2 → 18,9 → 27,0% ga o‘zgaradi. Zn ni Cd ga almashtirish δ_r ni taxminan 10% ga, δ_d ni esa 7% ga oshiradi.

Eruvchanlik sharti bo‘yicha Zn va S ning kremniydagi maksimal eruvchanligi mos ravishda $6{,}6 \cdot 10^{16}$ va $3{,}57 \cdot 10^{16}$ sm^{-3} ni tashkil etadi [8:210]. Ularning nisbati ≈1,8 bo‘lib, qiymatlar bir tartibda, ya’ni to‘rtinchi shart bajariladi. Tugundagi holat sharti bo‘yicha esa ketma-ket diffuziya va termik ishlov berilgan kremniy namunalarida Zn va S atomlari ZnS tipidagi binar birikmalar hosil qilishi eksperimental qayd etilgan [7:59]. Shunday qilib, Zn-S juftligi uchun birinchi va to‘rtinchi shartlar eksperimental ma’lumotlar bilan tasdiqlanadi; qolgan juftliklar uchun bu shartlar tekshirilmagan.

Valent elektronlar sharti barcha $A^{II}B^{VI}$ juftliklari uchun bir xil bajariladi, shuning uchun u zarur, ammo yetarli emas; juftliklarni ajratuvchi asosiy mezon – o‘lchamlar mosligi. Nomuvofiqlikning davr raqami bilan oshishi

kovalent radiusning elektron qobiqlar soniga bog‘liqligi bilan izohlanadi: kremniy (3-davr) bilan eng yaxshi moslikni 3-4-davr elementlaridan tashkil topgan juftliklar beradi. ZnS ning ikkala shkaladagi qiymatlari 5% dan past bo‘lgani uchun bu juftlik bo‘yicha xulosa shkala va 10% chegarasi tanloviga bog‘liq emas. ZnSe ham ikkala shkalada shartni qanoatlantiradi, ammo kovalent radiuslar bo‘yicha chegaraga yaqin; CdS uchun xulosa shkalaga bog‘liq, shuning uchun bu ikki juftlik qo‘shimcha tekshiruvni talab etadi.

Elektron nuqtai nazardan tugunda joylashgan II guruh atomi akseptor, VI guruh atomi esa donor xossasini namoyon qilishi kutiladi, shuning uchun juftlikdagi atomlar bir-birining zaryadini kompensatsiyalashi mumkin. Si_2ZnS uchun zaryadi kompensatsiyalangan neytral $Si_2Zn^{-}\ ^{-}S^{+}\ ^{+}$ konfiguratsiyasi energetik jihatdan qulay deb taklif etilgan [7:59] va S dan Zn ga zaryad ko‘chishi hisoblangan [9:140]. Tez diffuziyalanuvchi kirishmalarning VI guruh elementlari bilan kremniyda kimyoviy o‘zaro ta’sirga kirishishi ham ma’lum [10:339]; ZnSe, CdS va boshqa juftliklar uchun esa bunday hisoblash va eksperimental tadqiqotlar hali yetarlicha bajarilmagan.

Xulosa. Bajarilgan tahlil shuni ko‘rsatadiki, kremniyda II va VI guruh kirishma atomlaridan binar nanoklaster hosil bo‘lishi uchun valent elektronlar yig‘indisi sharti (2+ 6 = 8) barcha $A^{II}B^{VI}$ juftliklarida bajariladi va shu sababli tanlov mezoni bo‘la olmaydi; juftliklarni bir-biridan ajratuvchi asosiy omil atom o‘lchamlarining kremniy panjarasiga mosligidir. Kovalent radiuslar va tetraedrik bog‘ uzunliklari bo‘yicha ikki mustaqil baholash juftliklarni uch guruhga ajratdi: ZnS va ZnSe shartni ikkala shkalada qanoat-lantiradi, CdS uchun natija shkalaga bog‘liq, ZnTe, CdSe va CdTe esa shartni qanoatlantirmaydi. Nomuvofiqlik II va VI guruh atomlarining davr raqami ortishi bilan muntazam oshadi, shuning uchun kremniy bilan eng yaxshi moslikni 3-4-davr elementlaridan tashkil topgan juftliklar beradi; eng kichik nomuvofiqlik ZnS uchun olingan (2,3% va 0,37%). Zn-S juftligi uchun to‘rtala shart bajariladi, ulardan tugundagi holat va eruvchanlik shartlari eksperimental ma’lumotlar bilan ham tasdiqlanadi; ZnSe va CdS juftliklari uchun esa eruvchanlik va tugundagi holat shartlarini tekshirish hamda barcha juftliklar uchun hosil bo‘lish energiyasini hisoblash keyingi tadqiqotlarning vazifasi hisoblanadi.

Adabiyotlar

1. Бахадирханов М.К., Исамов С.Б. Физические основы формирования гетероваризонной структуры на основе кремния. // Журнал технической физики, 2021, Т. 91, вып. 11. – С. 1678-1684.
2. Saidov A.S., Usmonov Sh.N., Saparov D.V. Structural studies of the epitaxial layer of a substitutional solid solution $(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ with nanocrystals. // Advances in Materials Science and Engineering, 2019. – Article 3932195. – P. 1-9.
3. Saidov A.S., Saidov M.S., Usmonov Sh.N., Leiderman A.Yu., Kalanov M.U., Gaimnazarov K.G., Kurmantaev A.N. Growth of $(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ solid solution films and investigation of their structural and some photoelectric properties. // Physics of the Solid State, 2011, Vol. 53, № 10. – P. 2012-2021.
4. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent radii revisited. // Dalton Transactions, 2008, № 21. – P. 2832-2838.
5. Qurbonova O‘.X. Elektron texnika materiallari va elementlari: texnika oliy o‘quv yurtlari uchun darslik. – Toshkent: TDTU, 2019.
6. Zakharov O., Rubio A., Blase X., Cohen M.L., Louie S.G. Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe. // Physical Review B, 1994, Vol. 50, № 15. – P. 10780-10787.
7. Хаккулов М.К., Мавлянов А.Ш., Саттаров О.Э., Акбарова Н.А., Камалова Х.К. Образование бинарных соединений примесных атомов серы и цинка в кремнии. // Электронная обработка материалов, 2024, Т. 60, № 2. – С. 59-63.
8. Trumbore F.A. Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon. // The Bell System Technical Journal, 1960, Vol. 39, № 1. – P. 205-233.
9. Zikrillaev N.F., Shakarov F.Q., Khaqqulov M.K. Numerical calculation of the charge state and electrostatic potential of a binary nanocluster structure with Si_2ZnS cells in a cubic lattice of crystalline silicon with a diamond structure. // Technical Science and Innovation, 2020, № 3. – P. 140-147.
10. Bakhadyrkhanov M.K., Askarov Sh.I., Norkulov N. Some features of chemical interaction between a fast-diffusing impurity and group VI element in silicon. // Physics of the Solid State, 1994, Vol. 36, № 2. – P. 339-346.