

УДК 546.22/.24

МОДЕЛЬ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ВАКАНСИЙ И ОБРАЗОВАНИЯ СЕМЕЙСТВА ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ $A^I-B^{III}-C^{VI}$

© 2023 г. Д. С. Мазинг^{а, *}, О. А. Александрова^{а, **}, В. А. Мошников^{а, ***}

^аСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”, Санкт-Петербург, 197022 Россия

*e-mail: dmazing@yandex.ru

**e-mail: oaalexandrova@gmail.com

***e-mail: vamoshnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Характерной особенностью тройных халькогенидных соединений $A^I-B^{III}-C^{VI}$, оказывающей существенное влияние на возможность управления функциональными свойствами материалов на их основе, является сильная склонность к отклонению от стехиометрии. Проведено обоснование существования тройных полупроводниковых соединений с упорядоченными вакансиями в нанокристаллах системы $A^I-B^{III}-C^{VI}$ с использованием метода триангуляции (метода Горюновой Н.А. для прогнозирования состава алмазоподобных полупроводников). С учетом предположения образования электронейтральных дефектных комплексов, состоящих из вакансии в позиции атома I группы $2[0]_I^{-1}$ и двукратно ионизированного антиструктурного дефекта In_I^{+2} , вакансии представлены как псевдоэлемент периодической системы нулевой группы, при этом соединение рассмотрено с позиций концентрационного тетраэдра, и операции триангуляции переходят в операции тетраэдрации. При наличии такого “виртуального” элемента вместо единственного состава в системе $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$ определяется известная по данным литературы совокупность тройных соединений с упорядоченным содержанием вакансий, отвечающих полупроводникам, имеющим четыре связи на индивидуальный атом.

Ключевые слова: соединения с упорядоченными вакансиями, метод триангуляции, соединения I–III–VI, квантовые точки, дефектный комплекс.

DOI: 10.31857/S1028096023120130, **EDN:** VKVGTU

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидные квантовые точки (ККТ), синтезируемые методами растворной химии полупроводниковые нанокристаллы, в которых носители заряда испытывают пространственное ограничение в трех пространственных направлениях, как функциональные материалы в настоящее время активно внедряют в различные области электроники, прежде всего в технологиях дисплеев, солнечной энергетики, катализа и биомедицинской диагностики [1–7]. С учетом токсичности классических наночастиц на основе халькогенидов кадмия и свинца, а также нанокристаллов перовскитов (таких как $CsPbX_3$, $X = Cl, Br, I$), активно проводятся исследования по поиску новых полупроводниковых соединений для формирования ККТ, технологии их получения и способов управления физическими свойствами. В связи с этим

актуальными представляются полупроводниковые ККТ тройных халькогенидных соединений системы $A^I-B^{III}-C^{VI}$, кристаллы которых обладают ромбической структурой, а также тетрагональной (типа халькопирита) и кубической (типа сфалерита). Нанокристаллы этой системы характеризуются перестраиваемыми полосами поглощения и фотолюминесценции в видимой и ближней инфракрасной областях, большим стоксовым сдвигом, большими показателями поглощения и длительным временем затухания фотолюминесценции [8–11]. Следует отметить, что их значения квантового выхода не уступают классическим бинарным квантовым точкам [12]. Основным недостатком люминесцентных приборов на основе таких систем является сложность получения узкой полной ширины на полувысоте спектра испускания, что ограничивает их использование в техно-

логии дисплеев и некоторых биомедицинских диагностических методиках (например, мультиплексирование).

Известно, что оптическими свойствами ККТ тройных соединений $A^I-B^{III}-C^{VI}$ можно управлять не только путем изменения размера частиц, но и путем управления составом, кристаллической и дефектной структурой материала, а именно соотношением элементов I и III группы в металлической подсистеме и соотношением металл/неметалл в соединении в целом [13]. Природу люминесценции этих ККТ, которая является предметом многочисленных исследований, связывают с механизмами излучательной рекомбинации донорно-акцепторных пар собственных точечных дефектов кристаллической решетки, процессами рекомбинации локализованной дырки и делокализованного электрона в зоне проводимости, либо с комбинациями этих моделей [7, 14]. Дополнительную трудность в трактовке спектров фотолюминесценции вызывает разнообразие типов точечных дефектов структуры в этих материалах. Например, для $Cu-In-S$ это могут быть антиструктурные дефекты In_{Cu} , Cu_{In} , вакансии в соответствующих подрешетках V_{Cu} , V_S , междоузельные атомы Cu_i , ионизированные атомы металла в узлах решетки Cu^{2+} [15]. От преобладающей концентрации дефектов существенно зависят пути излучательной рекомбинации и вид спектра фотолюминесценции (как интенсивность, так и максимум длины волны испускания).

Согласно теоретическим представлениям по прогнозированию состава тройных соединений (метод, предложенный в ФТИ проф. Н.А. Горюновой [16]) в таких системах должно быть только одно соединение, отвечающее формуле $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$, что показано в работе [9]. В литературе отмечено также имеющее место в этих полупроводниковых системах сильное отклонение от стехиометрии с образованием так называемых соединений с упорядоченными вакансиями с различным соотношением катионов I и III групп в металлической подрешетке [13–15]. Для тройных систем $A^I-B^{III}-C^{VI}$ со значительной концентрацией точечных дефектов выдвинуто предположение об образовании дефектных комплексов $(2[0]_I^{-1} + In_1^{+2})$, состоящих из вакансии в позиции атома I группы $2[0]_I^{-1}$ и двукратно ионизированного антиструктурного дефекта In_1^{+2} (атом индия в позиции атома I группы) [16, 17].

Актуальной задачей для эффективного применения данного класса материалов и обеспечения воспроизводимости свойств фотолюминесценции коллоидных нанокристаллов является разработка теоретических представлений о процессах образования и упорядочения точечных дефектов

как в объемных монокристаллах, так и в нанокристаллических материалах.

Целью настоящей работы является развитие модельных представлений о процессе образования соединений с упорядоченными вакансиями в системах I–III–VI в рамках расширенного метода Н.А. Горюновой.

ТРИАНГУЛЯЦИЯ СИСТЕМ $A^I-B^{III}-C^{VI}$

Накопленные экспериментальные данные различных авторов свидетельствуют о том, что в системе $A^I-B^{III}-C^{VI}$ существует целый класс различных соединений. Так, для системы $Cu-In-Se$ при увеличении содержания индия приводят формульные составы $CuInSe_2$, $CuIn_3Se_5$, $CuIn_5Se_8$, $CuIn_7Se_{11}$, $Cu_3In_5Se_9$ [17–22], в [8] также предполагаются составы с повышенным содержанием элемента I группы (например, Cu_3InS_3 , $Cu_7In_3S_8$). Кристаллическая структура всех перечисленных соединений характеризуется средним количеством связей на один элемент равным четырем, и, таким образом, эти соединения относятся к классу алмазоподобных полупроводниковых материалов, которые впервые были описаны Н.А. Горюновой [15]. Но с физико-химической точки зрения, согласно правилу Горюновой, существует только одно соединение с формулой $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$. Метод триангуляции системы $A^I-B^{III}-C^{VI}$ на примере $Ag-In-Se$ приведен на рис. 1а. Метод триангуляции – стандартный метод физико-химического анализа, позволяющий путем построения квазибинарных разрезов сводить сложные многокомпонентные системы к простейшим известным видам. Согласно этому методу, проводят построение разрезов, соответствующих условиям восьми валентных электронов, приходящихся в среднем на один атом неметалла (первый разрез или “правило восьмерки”) и среднему числу электронов, равному 4, приходящихся на каждый атом (второй разрез или “правило четверки”) для алмазоподобных полупроводников). Если эти разрезы пересекаются в пределах концентрационного треугольника, отображающего совокупность всех составов тройной системы, то существует тройное соединение с алмазоподобной структурой или структурами, отвечающими вышеперечисленным условиям. Если такие разрезы пересекаются на одной из сторон концентрационного треугольника, то существуют бинарные соединения, отвечающие необходимым условиям. Например, в системе $A^I-D^{II}-C^{VI}$ пересечение таких разрезов отвечает полупроводникам типа $D^{II}C^{VI}$.

На рис. 1 изображены конфигурационные точки, отвечающие условию “восьмерки” – Ag_2Se и In_2Se_3 – и конфигурационные точки, отвечающие

условиям “четверки” – In_2Se и Ag_2Se_3 . Как видно из рис. 1, разрезы фазовых диаграмм $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ и $\text{In}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}_3$ пересекаются внутри концентрационного треугольника. Точка их пересечения соответствует составу AgInSe_2 . Суммарное количество валентных s - и p -электронов для этого соединения соответствует 16. Среднее количество валентных электронов на один атом неметалла равно 8. Среднее количество валентных электронов, приходящееся на один атом в кристаллической решетке в целом, равно 4. Эти условия соответствуют возможности образования анализируемых алмазоподобных кристаллических структур.

Такое тройное соединение в анализируемых системах $A^I-B^{III}-C^{VI}$ – единственное. Поэтому возникает теоретическая необходимость объяснения или опровержения данных [16–21] об образовании целого класса соединений с фиксированными значениями отклонения от стехиометрии по соотношению количества атомов в подрешетке металла к количеству в подрешетке неметалла (для рассматриваемых типов кристаллических структур стехиометрическое отношение количества атомов в подрешетке металла и неметалла равно единице).

Ранее, в [23, 24], гибкое расширение рамок модели Горюновой Н.А. по триангуляции тройных систем $\text{Cs}-\text{Pb}-X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) позволило выделить структурный элемент в перовскитных нанокристаллах CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), ответственный за фотолюминесценцию, более высокую радиационную стойкость и быстрый анионный обмен при получении твердых растворов.

ОСОБЕННОСТИ ТЕТРАЭДРАЦИИ ПСЕВДОЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ $[0]-\text{Ag}-\text{In}-\text{Se}$

Для развития модельных представлений введем понятие вакансии ($[0]$) как псевдоэлемента нулевой группы, т.е. элемента у которого отсутствуют собственные s - и p -электроны. На рис. 16 для пояснения введенного понятия представлена триангуляция “псевдотройной” системы $[0]-\text{In}-\text{Se}$. Как видно из рисунка, в системе присутствует пересечение разрезов внутри концентрационного треугольника, отвечающих условиям “четверки” и “восьмерки”, которое соответствует составу $[0]\text{In}_2\text{Se}_3$. Для образования соединений со структурами типа сфалерита или халькопирита с таким формульным составом эти условия являются необходимыми, но не достаточными.

Правильная кристаллохимическая формула соединения системы $A^I-B^{III}-C^{VI}$ должна содержать информацию об упорядоченных вакансиях в подрешетке металла. Причем соотношение позиций в подрешетке металла к числу позиций в подрешетке неметалла для данных кристаллических

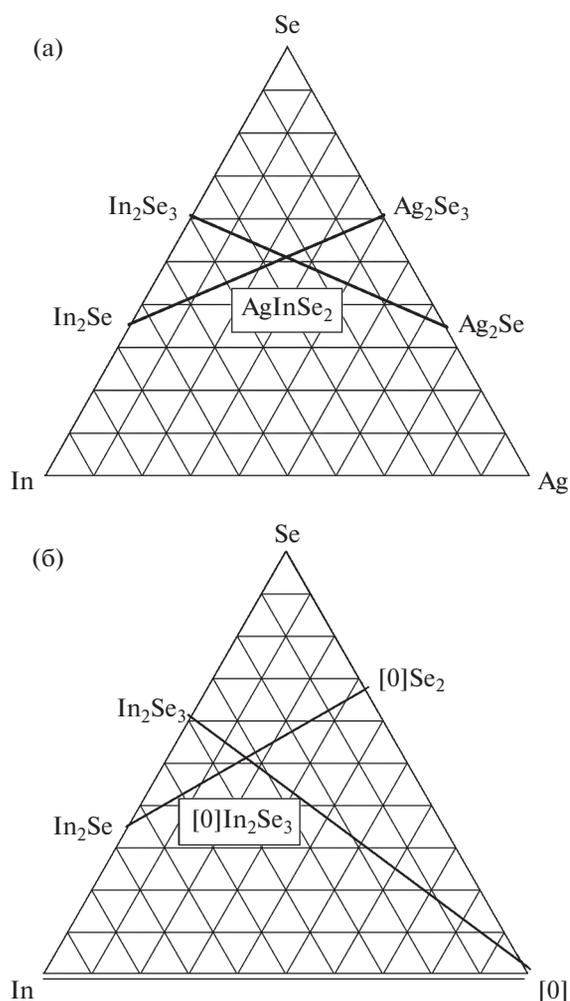


Рис. 1. Триангуляция тройной системы $\text{Ag}-\text{In}-\text{Se}$ (а) и псевдотройной системы $[0]-\text{In}-\text{Se}$ (б).

структур должно соответствовать необходимому значению равному единице.

Распространим введенное понятие вакансии $[0]$ как элемента нулевой группы на систему $A^I-B^{III}-C^{VI}$, которая в этом случае превращается в четверную систему $[0]-A^I-B^{III}-C^{VI}$. В качестве примера на рис. 2 приведен концентрационный тетраэдр $[0]-\text{Ag}-\text{In}-\text{Se}$. Сечение тетраэдра в виде треугольника $\text{Ag}_2\text{Se}-[0]-\text{In}_2\text{Se}_3$ отвечает условию “восьмерки”, а линия $\text{AgInSe}_2-[0]\text{In}_2\text{Se}_3$, находящаяся в плоскости этого треугольника также соответствует и выполнению условия “четверки”.

На треугольной грани тетраэдра $\text{Ag}-\text{In}-[0]$ нет точек пересечения, соответствующих условиям пересечения разрезов по правилам “восьмерки” и “четверки” (на этой грани отсутствуют составы, отвечающие среднему количеству s - и p -электронов на один атом равному четырем, все элементы имеют меньшее количество валентных электронов). На треугольной грани $\text{Ag}-\text{Se}-[0]$ линии,

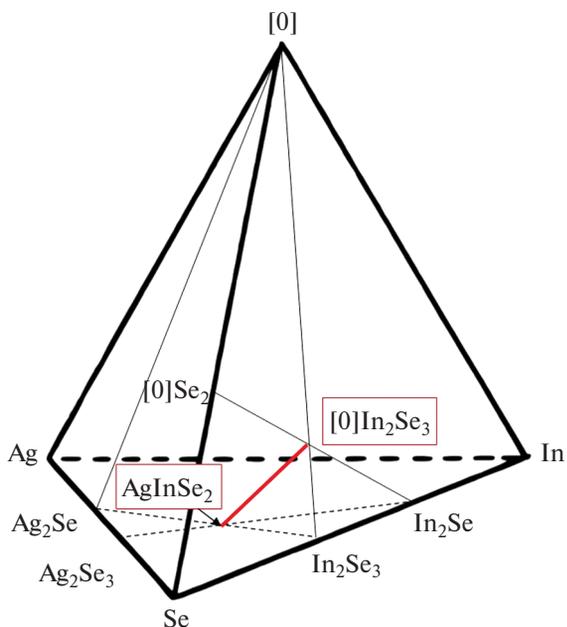


Рис. 2. Тетраэдрация псевдочетверной системы [0]–Ag–In–Se.

построенные по правилам “восьмерки” и “четверки”, существуют, однако они не пересекаются внутри треугольника.

Таким образом, этим условиям формально отвечают составы, лежащие на квазибинарном разрезе AgInSe_2 – $[0]\text{In}_2\text{Se}_3$, с помощью которого объясняется неединственное решение для составов, отвечающих одновременному выполнению условия “восьмерки” и “четверки”.

Реализация упорядоченного распределения вакансий по подрешетке металла, безусловно, ограничена условием небольшого количества вакансий вводимого в формульный состав. Ведение дополнительных вакансий как элемента нулевой группы в формульную запись четверного соединения требует усложнения условия распределения вакансий и расширения количества рассматриваемых элементарных ячеек.

Рассмотрим введение в формульный состав однородно распределенных вакансий [0] в подрешетке элемента первой группы, с учетом образования электронейтральных дефектных комплексов $(2[0]_{\text{Ag}}^{-1} + \text{In}_{\text{Ag}}^{+2})$. Количество вакансий [0], приходящихся на одну формульную единицу AgInSe_2 обозначим через j . Тогда для кристаллических фаз вдоль разреза диаграммы AgInSe_2 – $[0]\text{In}_2\text{Se}_3$ семейство четверных соединений будет описываться формулой:

$$[0]_{j/(j+1)}\text{Ag}_{1/(j+1)}\text{In}_{(2j+1)/(j+1)}\text{Se}_{(3j+2)/(j+1)}$$

При подстановке значений j от 0 до 3 получаются формулы, соответствующие наблюдаемым экспе-

риментально составам соединений с упорядоченными вакансиями:

$$j = 0 - \text{стехиометрический } \text{AgInSe}_2,$$

$$j = 1 - [0]_{1/2}\text{Ag}_{1/2}\text{In}_{3/2}\text{Se}_{5/2} - [0]\text{AgIn}_3\text{Se}_5,$$

$$j = 2 - [0]_{2/3}\text{Ag}_{1/3}\text{In}_{5/3}\text{Se}_{8/3} - [0]_2\text{AgIn}_5\text{Se}_8,$$

$$j = 3 - [0]_{3/4}\text{Ag}_{1/4}\text{In}_{7/4}\text{Se}_{11/4} - [0]_3\text{AgIn}_7\text{Se}_{11}.$$

Данная запись формульного состава не охватывает целый ряд возможных соединений с упорядоченными вакансиями с меньшим обеднением элементом I группы, для которых также выполняются правила “четверки” и “восьмерки” ($[0]_2\text{Ag}_3\text{In}_7\text{Se}_{12}$ – 1 дефектный комплекс на шесть формульных единиц AgInSe_2 , $[0]\text{Ag}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ – 1 комплекс на семь единиц, $[0]_2\text{Ag}_5\text{In}_9\text{Se}_{16}$ – 1 комплекс на восемь единиц и т.д., общая формула $[0]_{2m}\text{Ag}_n - 3m\text{In}_n + m\text{Se}_{2n}$, где m – число дефектных комплексов, n – число формульных единиц).

Таким образом, введение вакансий как псевдоэлемента нулевой группы приводит в рамках расширенной модели Н.А. Горюновой к переходу от рассмотрения обычной тройной системы к четверной ($[0] - A^I - B^{III} - C^{VI}$). В этом случае вместо единственного решения возможно предсказать ряд соединений с фиксированными значениями концентраций вакансий в подрешетке элемента I группы. Переход от кристаллохимических формул к обычной записи приводит к формулам химических соединений, экспериментально наблюдаемым различными авторами [17–22]. Такие соединения формируются при синтезе в условиях избыточной концентрации прекурсоров элементов III группы. Образование вакансий в узлах элементов I группы более вероятно, чем в узлах элементов III группы из-за индивидуальных свойств атомов. Условия электронейтральности сохраняются при образовании трех вакансий в подрешетке элемента I группы с преобразованием одной из вакансий в антиструктурный дефект замещения. Этот важный вывод указывает на возможность осуществлять структурный фазовый переход при малых размерах ККТ и практически неизменных значениях параметров кристаллической решетки с насыщением их вакансиями до определенного уровня с частичным образованием антиструктурных дефектов. Этот вывод согласуется со структурными исследованиями [25].

Отметим, что в кристаллической ячейке AgInSe_2 без вакансий содержится 16 базовых элементов. При образовании вакансий, например, в случае $[0]\text{AgIn}_3\text{Se}_5$, количество атомов в металлической подрешетке остается равным количеству атомов в подрешетке неметалла (с учетом вакансии как элемента металлической подрешетки нулевой группы), что обеспечивает выполнение условий “четверки” и “восьмерки”.

В случае избытка элемента I группы при синтезе ККТ также могут возникать точечные дефекты в виде соответствующих междоузельных атомов. Можно предположить, что образование данного типа дефектов, в силу относительного большого ионного радиуса Ag^+ , менее вероятно для соединений на основе серебра, по сравнению с халькогенидами меди–индия. Из-за различия зарядовых состояний условие электронейтральности будет выполняться при антиструктурном замещении $\text{Cu}_{\text{In}}^{2-}$ и компенсации появившегося заряда двумя положительно заряженными ионизированными междоузельными атомами меди 2Cu_i^+ (дефектный комплекс $\text{Cu}_{\text{In}}^{2-} + 2\text{Cu}_i^+$) [21].

Особенность расчета вероятных соединений по методу Н.А. Горюновой заключается в том, что преобладающие дефекты не содержат вакансий, и поэтому термин соединение с упорядоченными вакансиями в случае возникновения пар дефектов $\text{Cu}_{\text{In}}^{2-} + 2\text{Cu}_i^+$ не применим. Возникает вопрос о предположительном соответствии таких обогащенных атомами I группы соединений методу Горюновой.

В соединении, обогащенном медью, например $\text{Cu}_7\text{In}_3\text{Se}_8$, в узлах с кристаллообразующими связями находятся 5 атомов меди, которые обеспечивают выполнение правила “четверки”. Два междоузельных атома меди из условия электронейтральности при условии избытка меди находятся в заряженном состоянии, и они не учитываются при определении среднего количества кристаллообразующих связей на один атом. Общее количество валентных электронов тогда равно 64, а число атомов без учета междоузельных 16, и правило “четверки”, таким образом, выполняется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе $A^I-B^{III}-C^{VI}$ рассмотрение вакансии в подрешетке элемента I группы как четвертого псевдоэлемента нулевой подгруппы позволяет перейти от триангуляции к тетраэдрации, и предсказать образование семейства соединений с упорядоченными вакансиями, удовлетворяющие правилам Горюновой. Конфигуративные точки этого семейства находятся внутри конфигурационного тетраэдра вдоль разреза $(A^I-B^{III}-C_2^{VI})-(\{0\}-B_2^{III}-C_3^{VI})$. Предсказываемые соединения $A^I-B^{III}-C^{VI}$, обогащенные элементом I группы, возникающие в связи с образованием электронейтральной пары дефектов, например, $\text{Cu}_{\text{In}}^{2-} + 2\text{Cu}_i^+$ в системе $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$, также соответствуют правилам Горюновой при учете того, что междоузельные атомы не приняты во внимание при определении среднего числа связей на атом.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kagan C.R., Lifshitz E., Sargent E.H., Talapin D.V. // *Science*. 2016. V. 353. № 6302. P. 885. <https://www.doi.org/10.1126/science.aac5523>
2. Choi M.K., Yang J., Hyeon T., Kim D.H. // *npj Flexible Electronics*. 2018. V. 2. P. 10. <https://www.doi.org/10.1038/s41528-018-0023-3>
3. García de Arquer F.P., Armin A., Meredith P., Sargent E.H. // *Nat. Rev. Mater.* 2017. V. 2. P. 16100. <https://www.doi.org/10.1038/natrevmats.2016.100>
4. Pelaz B., Alexiou C., Alvarez-Puebla R.A., Alves F., Andrews A.M., Ashraf S., Balogh L.P., Ballerini L., Bestetti A., Brendel C. et al. // *ACS Nano*. 2017. V. 11. P. 2313. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.6b06040>
5. Sharan A., Sabino F.P., Janotti A., Gaillard N., Ogitsu T., Varley J.B. // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. № 6. P. 065303. <https://www.doi.org/10.1063/1.5140736>
6. Du J., Singh R., Fedin I., Fuhr A.S., Klimov V.I. // *Nature Energy*. 2020. V. 5. P. 409. <https://www.doi.org/10.1038/s41560-020-0617-6>
7. Regmi G., Ashok A., Chawla P., Semalti P., Velumani S., Sharma S.N., Castaneda H. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics*. 2020. V. 31. № 10. P. 7286. <https://www.doi.org/10.1007/s10854-020-03338-2>
8. Aldakov D., Lefrançois A., Reiss P. // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. № 24. P. 3756. <https://www.doi.org/10.1039/C3TC30273C>
9. Mazing D.S., Karmanov A.A., Matyushkin L.B., Aleksandrova O.A., Pronin I.A., Moshnikov V.A. // *Glass Phys. Chem.* 2016. V. 42. P. 497. <https://www.doi.org/10.1134/S1087659616050114>
10. Mazing D.S., Korepanov O.A., Aleksandrova O.A., Moshnikov V.A. // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 125. P. 773. <https://www.doi.org/10.1134/S0030400X1811019X>
11. Korepanov O.A., Mazing D.S., Aleksandrova O.A., Moshnikov V.A., Komolov A.S., Lazneva E.F., Kirilenko D.A. // *Phys. Solid State*. 2019. V. 61. P. 2325. <https://www.doi.org/10.1134/S1063783419120217>
12. Ghosh S., Mandal S., Mukherjee S., De C.K., Samanta T., Mandal M., Roy D., Mandal P.K. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. 12. № 5. P. 1426. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c03519>
13. Yarema O., Yarema M., Wood V. // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. № 5. P. 1446. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04710>
14. Berends A.C., Mangnus M.J., Xia C., Rabouw F.T., de Mello Donega C. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. № 7. P. 16006. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b03653>
15. Leach A.D., Macdonald J.E. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 3. P. 572. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02211>
16. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. радио, 1968.

17. Coughlan C., Ibáñez M., Dobrozhan O., Singh A., Cabot A., Ryan K.M. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 9. P. 5865. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00376>
18. Jeong S., Yoon H.C., Han N.S., Oh J.H., Park S.M., Min B., Do Y.R., Song J.K. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 5. P. 3149. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00043>
19. Merino J.M., Mahanty S., Leon M., Diaz R., Rueda F., De Vidales J.M. // Thin Solid Films. 2000. V. 361. P. 70. [https://www.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00771-3](https://www.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00771-3)
20. Yarema O., Yarema M., Bozyigit D., Lin W.M., Wood V. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 11. P. 11134. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.5b04636>
21. Zhang S.B., Wei S.H., Zunger A. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4059. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4059>
22. Zhang S.B., Wei Su-Huai, Zunger A., Katayama-Yoshida H. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 9642. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.9642>
23. Matyushkin L.B., Moshnikov V.A. // Semiconductors. 2017. V. 51. P. 1337. <https://www.doi.org/10.1134/S106378261710013X>
24. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Kirilenko D.A., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 256. <https://www.doi.org/10.1134/S1063783419020021>
25. Omata T., Nose K., Otsuka-Yao-Matsuo S. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 7. P. 073106. <https://www.doi.org/10.1063/1.3103768>

Model of Structural Ordering of Vacancies and Formation of a Family of Ternary Compounds in I–III–VI Systems

D. S. Mazing^{1, *}, O. A. Aleksandrova^{1, **}, V. A. Moshnikov^{1, ***}

¹St. Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg, 197022 Russia

*e-mail: dmazing@yandex.ru

**e-mail: oaaleksandrova@gmail.com

***e-mail: vamoshnikov@mail.ru

A characteristic feature of $A^I-B^{III}-C^{VI}$ ternary chalcogenide compounds, which has a significant effect on the possibility of controlling the functional properties of materials based on them, is a strong tendency to stoichiometry deviation. The existence of ordered vacancy compounds in nanocrystals of the $A^I-B^{III}-C^{VI}$ system was substantiated using the triangulation method (N.A. Goryunova's method for predicting the composition of diamond-like semiconductors). Taking into account the assumption of the formation of electrically neutral defect complexes consisting of a vacancy in the position of the group I atom $2[0]_I^{-1}$ and a doubly ionized antistructural defect In_I^{+2} vacancies are presented as a pseudo-element of the “zero group”, while the system is considered from the point of view of the concentration tetrahedron so that the triangulation operations are transformed into tetrahedration operations. In the presence of such a “virtual” element, instead of a single stoichiometric composition in the $A^I-B^{III}-C^{VI}$ system, a set of ternary compounds with an ordered content of vacancies known from the literature is determined, corresponding to semiconductors with four bonds per individual atom.

Keywords: ordered vacancy compound, triangulation method, $A^I-B^{III}-C^{VI}$ compounds, quantum dots, defect complex.