

УДК 546.48'24:544.022.384.2  
PACS NUMBER (s): 61.72.-Y, 61.72.BB, 61.72.JI.

ISSN 1729-4428

І.В. Горічок, Н.Д. Фреїк, С.Д. Бардашевська

## Термодинаміка точкових дефектів і область гомогенності цинк телуриду

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: [goritchok@rambler.ru](mailto:goritchok@rambler.ru)*

На основі кристалохімічної моделі дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду, яка враховує можливість утворення нейтральних, однократно та двократно йонізованих катіонних і аніонних вакансій, розраховано область гомогенності ZnTe, а також температурні залежності рівноважних концентрацій точкових дефектів і вільних носіїв заряду у кристалах за умов їх двотемпературного відпалу при максимальному тиску пари додаткового компоненту (цинку  $P_{Zn}$  або телуру  $P_{Te}$ ).

**Ключові слова:** цинк телурид, область гомогенності, двотемпературний відпал, точкові дефекти.

*Стаття поступила до редакції 11.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

### Вступ

Цинк телурид – перспективний матеріал для створення на його основі напівпровідникових лазерів, сонячних батарей, квантово-розмірних структур з широким спектром використання [1]. На основні, з точки зору практичного застосування, параметри напівпровідникових кристалів, зокрема, оптичні, електричні, термодинамічні, суттєвий вплив мають точкові дефекти, утворення яких зумовлене як нестехіометричністю матеріалу, так і іншими чинниками: легуванням, опроміненням, тепловою генерацією та ін.

Найвищі концентрації точкових дефектів можуть бути отримані при максимальному насиченні кристалів одним з компонентів, металом або халькогеном, а найбільш ефективно і контролювано такий процес реалізовується при двотемпературному відпалі матеріалу у парі компонентів. При цьому, за певної температури відпалу, максимально можливі значення тиску пари компоненту визначаються з фазової Р-Т діаграми, а максимальні значення концентрації надлишкового компоненту – з Т-Х діаграми. Проте, якщо Р-Т діаграма цинк телуриду є достатньо вивчена і представлена у літературі, то Т-Х діаграма, особливо в околі області гомогенності, є менш дослідженою. Зокрема, актуальним з практичної точки зору є питання про можливість кристалізації ZnTe з надлишком металу [1-5]. Крім того, внаслідок процесів самокомпенсації та інших чинників, концентрація надстехіометричного компоненту часто не співпадає з концентрацією зумовлених нею точкових дефектів, а, отже, й концентрацією вільних носіїв заряду, що ро-

бить дослідження дефектної підсистеми кристалів актуальними як з практичної, так і теоретичної точки зору.

Метою даної роботи є, використовуючи метод термодинамічних потенціалів, визначити переважаючий вид точкових дефектів у кристалах в умовах їх двотемпературного відпалу при максимальному тиску пари компонентів та розрахувати область гомогенності цинк телуриду, що дозволить встановити кількісні співвідношення між технологічними параметрами відпалу та концентраціями точкових дефектів і носіїв струму у ZnTe.

### І. Рівняння рівноваги у системі „кристал – пара”

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі за умов двотемпературного відпалу при заданих тиску Р і температурі Т можуть бути визначені з системи рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів у парі та дефектів у кристалі [6]. Приймаючи, що дефектами у кристалічній ґратці можуть бути аніонні та катіонні вакансії [7], система рівнянь міститиме шість рівнянь:

$$\begin{aligned} \mu_{Zn}^g &= -\mu_{V_{Zn}^0}^s, & \mu_{Zn}^g &= -\mu_{V_{Zn}^{+}}^s, & \mu_{Zn}^g &= -\mu_{V_{Zn}^{2-}}^s, \\ \mu_{Te}^g &= -\mu_{V_{Te}^0}^s, & \mu_{Te}^g &= -\mu_{V_{Te}^{+}}^s, & \mu_{Te}^g &= -\mu_{V_{Te}^{2+}}^s, \end{aligned} \quad (1)$$

де  $\mu_i^{s(g)}$  – хімічний потенціал і-го компоненту чи дефекту ( $i = Zn, Te, V_{Zn}, V_{Te}$ ) у парі g чи кристалі s.

Хімічний потенціал пари [8]:

$$\mu_{\text{Zn(Te)}}^g = kT \ln P_{\text{Zn(Te)}} + \mu_0 \quad (2)$$

Для одноатомної пари Zn:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^2)) \quad (3)$$

Для двоатомної пари Te<sub>2</sub>:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^2) + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(h\nu / kT)) \quad (4)$$

$m$  – маса атома або молекули,  $I = ml^2$  – момент інерції молекули,  $l$  – відстань між ядрами молекули,  $\nu$  – внутрішня частота коливань молекули.

Для визначення хімічних потенціалів дефектів, використовується процедура диференціювання енергії Гіббса  $G$  по концентрації дефекту. Тоді хімічний потенціал може бути представлений у вигляді [7]:

$$\begin{aligned} \mu_{D_i}^s = & E_i + F_{\text{vib},i} - kT \ln \left( \frac{N_j - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \\ & + \left[ n \left( \frac{E_c}{kT} - \ln \left( \frac{N_c - n}{n} \right) \right) + p \left( \frac{E_v}{kT} + \ln \left( \frac{N_v - p}{p} \right) \right) \right] \times \\ & \times \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}} \quad (5) \end{aligned}$$

Тут  $E$  – енергія утворення дефекту,  $F_{\text{vib}}$  – вільна коливна енергія дефекту,  $[D]$  – концентрації дефектів  $D$ ,  $n$  та  $p$  – концентрації електронів та дірок,  $E_c$ ,  $E_v$  – енергія дна зони провідності та стелі валентної зони,  $N_c$ ,  $N_v$  – густина станів у зоні провідності та у валентній зоні,  $E_g$  – ширина забороненої зони,  $Z$  – зарядовий стан дефекту. У третьому доданку підсумовування проводиться по всіх видах дефектів з тієї підґратки з якої сам дефект для якого визначається хімічний потенціал, а у п'ятому – по всіх йонізованих дефектах у кристалі.

Енергії утворення однократно та двократно йонізованих дефектів визначаються за формулами:

$$E_1 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} \varepsilon_1; \quad E_2 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2), \quad (6)$$

де  $E_0$  – енергія утворення нейтрального дефекту,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  – енергія першого та другого енергетичного рівня дефекту.

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні дефекту:

$$F_{\text{vib}} = \pm \left\{ 3kT \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right) \quad (7)$$

$x$  – кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з  $\omega_0$  на  $\omega$ .

Концентрації електронів та дірок:

$$n = N_c e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad p = N_v e^{\frac{\mu + E_g}{kT}}, \quad (8)$$

де  $\mu$  – хімічний потенціал електронів, який визначали з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = N_c e^{\frac{\mu}{kT}} - N_v e^{\frac{E_g + \mu}{kT}}, \quad (9)$$

Для розрахунку області гомогенності ZnTe визначали концентрації точкових дефектів при відпалі кристалів за максимально можливих значень тиску пари телуру (крива солідусу збоку надлишку телуру)

чи цинку (крива солідусу збоку надлишку цинку) визначених з P-T діаграми (рис. 1). Кількість надстехіометричного компоненту визначали як:

$$X_{\text{Te}} = \frac{J - [V_{\text{Zn}}]}{\{J - [V_{\text{Zn}}]\} + \{J - [V_{\text{Te}}]\}}, \quad (10)$$

$$X_{\text{Zn}} = \frac{J - [V_{\text{Te}}]}{\{J - [V_{\text{Zn}}]\} + \{J - [V_{\text{Te}}]\}} \quad (11)$$

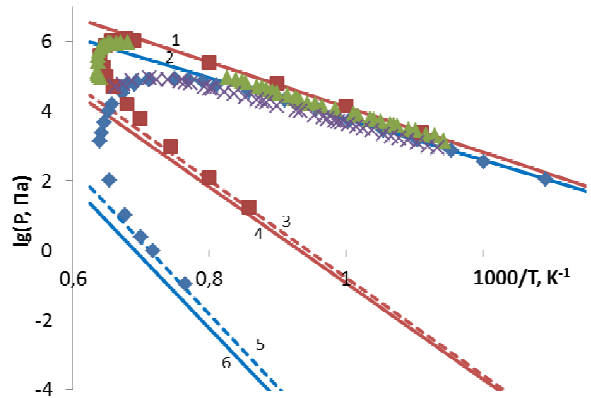
Тут  $J$  – кількість вузлів у аніонній чи катіонній підґратці, а  $[V_{\text{Zn}}]$  і  $[V_{\text{Te}}]$  – сумарні концентрації дефектів по всіх зарядових станах.

Оскільки тиски компонентів зв'язані між собою константою рівноваги

$$K_p = P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{Te}}^{1/2}, \quad (12)$$

то максимальному тиску пари одного з компонентів відповідає мінімальне значення іншого. Зважаючи на те, що при температурах нижче  $\approx 1200$  К експериментальні дані для мінімальних значень тисків відсутні, необхідно проводити їх перерахунок використовуючи (12). При цьому, особливо важливим є точність визначення константи  $K_p$ , температурна залежність якої представлена у [9]. Використовуючи більш нові, у порівнянні з [9], експериментальні термодинамічні параметри кристалів ZnTe та компонентів Zn і Te [10-13], проведено розрахунок цієї константи, використовуючи теорію описану у [14]. Визначена температурна залежність константи (12) становить:

$$K_p(T) = -\frac{17330.104}{T} + 11.445 - 0.394 \ln(0.003356 \cdot T) \quad (13)$$



**Рис. 1.** P-T діаграма цинк телуриду. Точки – експериментальні дані ( $P_{\text{Zn}}$  – ■ [15], ▲ [16];  $P_{\text{Te}}$  – ♦ [15], × [16]), прямі – розрахунок (1 –  $P_{\text{Zn, max}}$ , 2 –  $P_{\text{Te, max}}$ , 3 –  $P_{\text{Zn, min}}$  (розраховано згідно рівняння (12) за константою (13)), 4 –  $P_{\text{Zn, min}}$  (розраховано згідно рівняння (12) за константою [9]), 5 –  $P_{\text{Te, min}}$  (розраховано згідно рівняння (12) за константою (13)), 6 –  $P_{\text{Te, min}}$  (розраховано згідно рівняння (12) за константою [9]).

Результати розрахунку  $P_{\text{Zn, min}}$  і  $P_{\text{Te, min}}$  представлено на рис. 1. В області максимального тиску парів металу чи халькогену до температури  $\approx 1200$  К експериментальні дані були апроксимовані прямими  $P_{\text{Zn, max}}(1000/T)$  і  $P_{\text{Te, max}}(1000/T)$ . Використовуючи

отримані аналітичні вирази, а також константу з [9] та розраховану константу (11), проведено розрахунок мінімальних значень тисків  $P_{Zn, \min}(1000/T)$  і  $P_{Te, \min}(1000/T)$ . З рисунку видно, що в околі температури 1200 К з експериментальними даними краще корелюють залежності  $P_{Zn, \min}(1000/T)$  і  $P_{Te, \min}(1000/T)$  отримані з використанням уточненої константи (13).

Знаходження розв'язку системи шести рівнянь (1) проводили чисельно шляхом мінімізації квадратичної функції від абсолютних величин нев'язок.

Параметри точкових дефектів, що використовувались при розрахунку, наведено у роботі [7].

## II. Результати та їх обговорення

На рис. 2 наведено розраховану область гомогенності цинк телуриду. До температури 1200 К розрахунок мінімальних значень тиску пари компонентів проводили з використанням рівності (12), а при вищих – лише з використанням експериментальних даних. Видно, що в області насичення металом розрахунок лінії солідусу проведений з використанням константи співпадає з розрахунком у якому використано лише експериментальні дані як у випадку використання константи (13), так і константи з [9]. В області насичення телуром співпадання є задовільним лише у випадку використання уточненого значення константи (13), тоді як використання константи з [9] передбачає більш широкую область гомогенності ZnTe. Згідно з отриманими результатами, вся область гомогенності лежить на боці надлишку халькогену, а максимальне значення концентрації надстехіометричного телуру спостерігається при температурі  $\approx 1500$  К і становить  $18,96 \text{ см}^3$ .

При розрахунку концентрацій носіїв заряду у кристалах за умов двотемпературного відпалу при максимальному значенні тиску пари телуру, як і у випадку розрахунку області гомогенності, використання константи [9] передбачає завищені значення. Використовуючи ж уточнене значення константи, теоретична залежність  $p(T)$  значно краще узгоджується з експериментальною (рис. 3).

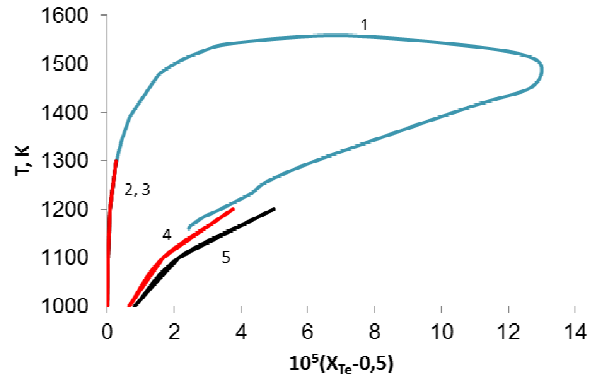


Рис. 2. Область гомогенності цинк телуриду. 1 – розрахунок з використанням експериментальних значень  $P_{Zn}$ ,  $P_{Te}$ , 2, 4 – розрахунок з використанням константи (13), 3, 5 – розрахунок з використанням константи [9].

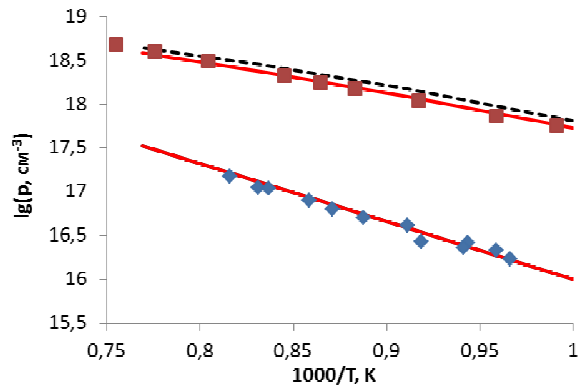


Рис. 3. Залежність концентрації вільних носіїв заряду від температури при двотемпературному відпалі кристалів за максимального тиску пари цинку ( $\blacklozenge$ ) та максимального тиску пари телуру ( $\blacksquare$ ). Криві розрахунок (суцільні – з використанням константи (13), штрихова – з використанням константи [9]), точки – експеримент [2].

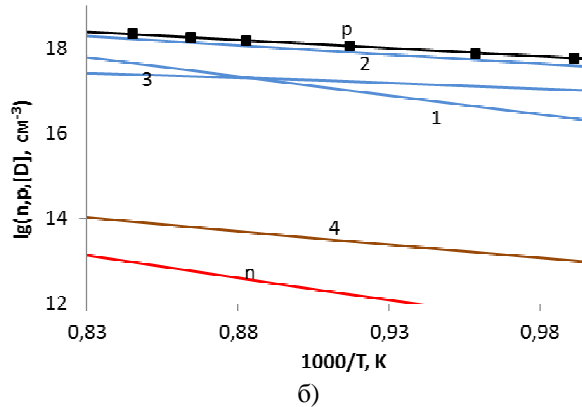
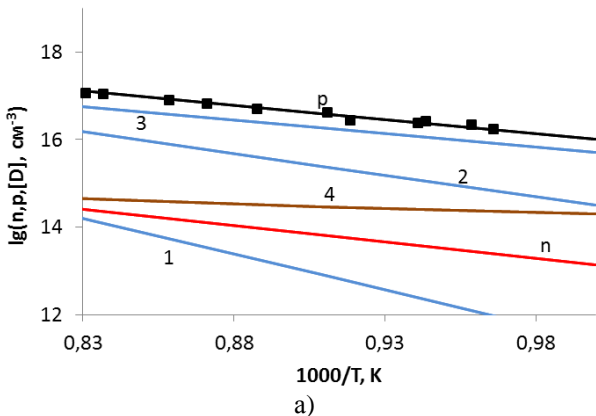


Рис. 4. Залежність концентрації електронів  $n$ , дірок  $p$  та точкових дефектів  $[D]$  від температури при двотемпературному відпалі кристалів за максимального тиску пари цинку (а) та максимального тиску пари телуру (б). (1 –  $[V_{Zn}^0]$ , 2 –  $[V_{Zn}^-]$ , 3 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ). Криві розрахунок (з використанням константи (11)), точки – експеримент [2].

Домінуючими дефектами у кристалах при їх відпалі за максимального тиску пари цинку є двократно йонізовані вакансії цинку, а за максимального тиску пари телуру – однократно йонізовані вакансії цинку (рис. 4). При використанні для розрахунку концентрацій точкових дефектів за  $P_{Zn, \max}$  константи (13) та [9] отримані результати практично не відрізняються між собою. У випадку ж розрахунку концентрацій точкових дефектів за умов  $P_{Te, \max}$  при використанні константи з [9], концентрації нейтральних та однократно йонізованих дефектів є більшими, ніж у випадку використання константи (11), що й зумовлює вищі концентрації носіїв та більш широку область гомогенності збоку насичення халькогеном.

## Висновки

1. Використовуючи метод термодинамічних потенціалів, розраховано область гомогенності цинк

телуриду та концентрації точкових дефектів у кристалах ZnTe при їх двотемпературному відпалі за максимального тиску пари компонентів.

2. Встановлено, що домінуючими дефектами у кристалах при їх відпалі за максимального тиску пари цинку є двократно йонізовані вакансії цинку, а за максимального тиску пари телуру – однократно йонізовані вакансії цинку.
3. Область гомогенності цинк телуриду є односторонньою і розміщена на боці надлишку халькогену, а максимальне значення концентрації надстехіометричного телуру становить  $18,96 \text{ см}^{-3}$  при температурі  $\approx 1500 \text{ K}$ .

**Горічок І.В.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Фреїк Н.Д.** – магістрант;  
**Бардашевська С.Д.** – магістрант.

- [1] А. Сакалас, З. Янушкевичюс, Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях (Наука, М., 1988).
- [2] F.T.J. Smith, J. Phys. Chem. Solids. 32, 2201 (1971).
- [3] В. П. Зломанов, А. В. Новоселова, Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген (Наука, М., 1987).
- [4] И.Х. Аветисов, Е.Н. Геско, Я.Л. Хариф, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции “Материаловедение халькогенидных полупроводников” (Черновцы, 1991).
- [5] Н.Я. Hurhula. Physics and chemistry of solid state. 12(1), 153 (2011).
- [6] S. Walas, Phase equilibria in chemical engineering. Vol 1. (Мур, М., 1989).
- [7] D.M. Freik, I.V. Gorichok, S.D. Bardashevskaya, G.J. Gurgula Physics and chemistry of solid state. 14(2), 378 (2013).
- [8] Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. Термодинамика, статистическая физики и кинетика (Наука, М., 1972).
- [9] А.С. Медведев, Физика и химия соединений  $A^II B^VI$  (Мир, М., 1970).
- [10] A.S. Malkova, V.I. Zharov, G.F. Shmoilova, A.S. Pashinkin, Russ. J. Phys. Chem. 63, 21 (1989).
- [11] T.C. Yu, R.F. Brebrick. J. Phase Equilibria. 13, 476 (1992).
- [12] P. Patnaik, Handbook of inorganic chemicals (McGraw-Hill Companies, United States of America, 2002).
- [13] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data. 11(2) (1982).
- [14] И.В. Захаров, А.Т. Никитаев, В.Н. Простов, А.П. Пурмаль, Химическая термодинамика (задачи, примеры, задания). Учебное пособие / под ред. Простова В. Н. (МФТИ, М., 2000).
- [15] R.C. Sharma, Y. A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagr. 8, 14 (1987).
- [16] J.H. Greenberg, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 47, 196 (2003).

I.V. Gorichok, N.D. Freik, S.D. Bardashevskaya

## Thermodynamics of Point Defects and Homogeneity Zinc Telluride

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: [goritchok@rambler.ru](mailto:goritchok@rambler.ru)

Based on the model crystal defect subsystem zinc telluride crystals which considers possibility of the formation of neutral, singly and doubly ionization cationic and anionic vacancies calculated homogeneity ZnTe, and the temperature dependence of the equilibrium concentration of point defects and free carriers in the crystals under conditions of two-temperature annealing at the maximum vapor pressure of additional component (zinc  $P_{Zn}$  or tellurium  $P_{Te}$ ).