

Н.Д. Фреїк

Термодинаміка і кристалохімія дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду ZnTe (Огляд)

*ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника",
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: freik@pu.if.ua*

На основі використання квантово-хімічних методів визначено характеристичні функції кристалів цинк телуриду: енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS , енергії Гіббса ΔG та теплоємності при сталому тиску C_p та сталому об'ємі C_v . Отримано аналітичні вирази для їх температурних залежностей.

Методом термодинамічних потенціалів та квазіхімічних реакцій утворення точкових дефектів досліджено дефектну підсистему кристалів ZnTe в умовах двотемпературного відпалу у парі компонентів. Розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари компонентів P_{Zn} , P_{Te} . Знайдено значення констант квазіхімічних реакцій утворення дефектів у цинк телуриді.

Використовуючи кристалоквазіхімічні формули показано, що домінуючими дефектами для матеріалу p -типу (p -ZnTe) є вакансії цинку V_{Zn}^{2-} та міжвузловий телур Te_i^{2-} .

Ключові слова: цинк телурид, точкові дефекти, термодинаміка, кристалохімія.

Стаття постуила до редакції 07.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Підвищений інтерес до напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ і, зокрема, ZnTe, викликаний через їх практичне використання (світлодіоди і лазери ближнього інфрачервоного і видимого діапазону оптичного спектру, сонячні елементи, датчики рентгенівського і гама-випромінювання, бар'єрний матеріал для створення низькорозмірних структур – квантові точки, квантові ями, надгратки, тощо), модельних об'єктів для теоретичних досліджень [1, 2]. Однак, широкому практичному застосуванню цинк халькогенідів до сьогоднішнього часу перешкоджають значні технологічні труднощі їх отримання з контрольованими електрофізичними параметрами, які, в свою чергу, визначаються різного роду дефектами кристалічної ґратки. Не дивлячись на багаточисельні дослідження, ще і тепер багато питань, пов'язаних із сполуками $A^{II}B^{VI}$, залишаються не з'ясованими [3-5]. Наприклад, немає надійних відомостей про дефектну структуру більшості глибоких і дрібних центрів люмінесценції та їх взаємодії з ґраткою. Серйозною проблемою є відсутність достовірних даних про природу і зарядовий стан точкових дефектів та їх вплив на комплекс кінетичних властивостей. Крім того, не

вияснені до кінця механізми формування заданого типу провідності

Зауважимо, що концентрації точкових дефектів, які визначають основні фізико-хімічні властивості матеріалу, залежить від їх термодинамічних параметрів, величини відхилення від стехіометрії, порогової енергії зміщення атомів і подальших процесів анігіляції дефектів при їх відпалі, а також від інших зовнішніх впливів. У роботі крім розрахунків методами *ab initio* і термодинамічних потенціалів основних енергетичних характеристик наведено дані про зарядовий стан дефектів, представлено результати експериментальних даних та теоретичного аналізу реалізації заданого типу провідності у залежності від стехіометрії. На основі кристалохімічного підходу представлено аналіз механізмів утворення домінуючих точкових дефектів як у чистій бінарній сполуці ZnTe, а також при її самолегуванні цинком (n -ZnTe) та телуром (p -ZnTe).

I. Фізико-хімічні властивості

Одним з найважливіших питань дослідження кристалічної структури монокристалів, зокрема напівпровідників типу A^2B^6 , є вивчення залежностей

фізико-хімічних властивостей від температури і тиску цих матеріалів. Цю інформацію частково містять Р-Т-Х (тиск-температура-склад) фазові діаграми.

Діаграма стану системи Zn-Te представлена на рис. 1. У системі присутня одна сполука ZnTe, яка плавиться конгруентно при 1512 К [2] і утворює вироджені евтектики зі своїми компонентами. Згідно даних роботи [3] температура плавлення ZnTe складає 1568 К. У роботі [2] повідомляється про те, що в сполуці ZnTe наявне відхилення від стехіометрії на боці надлишку телуру до 50,02 ат.%, що відповідає $\sim 10^{18}$ ат/см³ [1]. Крім того, слід зауважити, що згідно даних [4] виявлено також помітну нестехіометрію на боці надлишку цинку [6]. Це означає, що ZnTe, у досліджуваному інтервалі температур, є двосторонньою, а не односторонньою фазою, як вважалося раніше на основі результатів електрофізичних вимірювань.

За квазірівноважних умов росту цих кристалів далеко не завжди забезпечується пряма залежність їх фізичних властивостей від складу, оскільки внаслідок ретроградного характеру лінії солідусу на перетині Т-х фазової діаграми (рис. 2) концентрація вільних носіїв визначається важкоконтрольованою взаємодією стехіометричних дефектів і легуючих

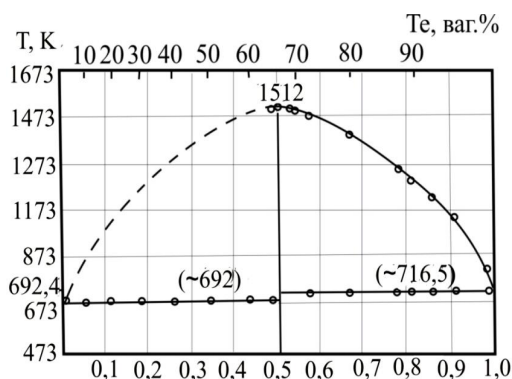


Рис. 1. Т-х-діаграма рівноваги системи Zn-Te [6].

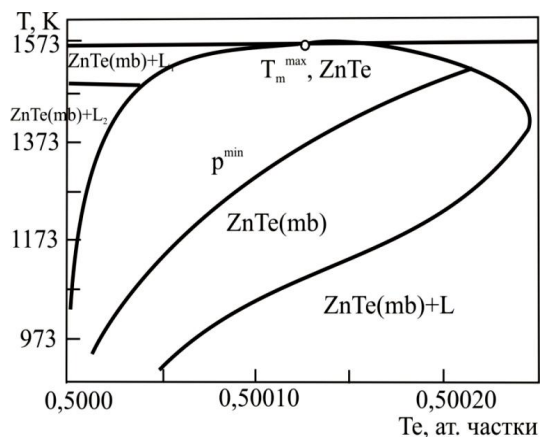


Рис. 2. Фазова Т-х-діаграма рівноваги для області гомогенності сполуки цинк телуриду [2].

(фонових) домішок.

Для ZnTe характерне існування трьох поліморфних модифікацій: до 8,9-9,5 ГПа – кубічної (сфалерит F43m) (рис. 3), вище 8,9-9,5 ГПа – тригональної (кіновар R3₁21) і вище 11,5 - 13 ГПа – орторомбічної (Cmcm) [11]. Однак, структура кіноварі в ZnTe зберігає координаційне число z = 4, так як у початковій кубічній фазі, на відміну від

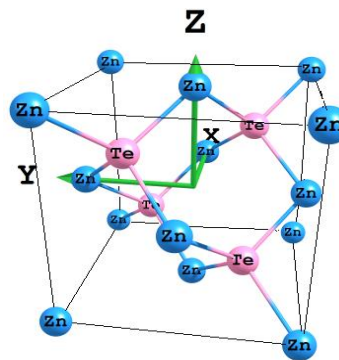


Рис. 3. Структура сфалеритної модифікації кристалів β -ZnTe [2].

деяких інших напівпровідників A^2B^6 [11].

Параметр ґратки кубічної модифікації ZnTe $a = 6,098 \text{ \AA}$ [7], відстань Zn-Te – $2,64 \text{ \AA}$, Zn-Zn – $4,32 \text{ \AA}$ [12]. Стала ґратки залежить від температури наступним чином (273 – 723 K):

$$a = 6,1015 + 5,157 \cdot 10^{-5}T + 8,2728 \cdot 10^{-9}T^2 \quad (1)$$

II. Термодинамічні властивості

При розрахунку електронної структури кристалів широко використовуються різні квазімолекулярні моделі: модель молекулярного кластера і модель квазімолекулярної розширеної елементарної комірки. Окремим випадком останнього є модель періодичного кластера.

Запропоновано дві кластерні моделі цинк телуриду. Модель А включає атом цинку, оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу $ZnC_2H_2Te_4$ (рис. 4, а). Кластер В, загальна формула якого $Zn_4C_6H_6Te_{13}$, містить атом цинку, оточений чотирма атомами халькогену, що відповідає реальному кристалу; всі ці атоми чотирікоординовані (рис. 4, б).

Розрахунок термодинамічних параметрів можна проводити за допомогою пакету програм Firefly (Gamess) в рамках теорії методу функціоналу густини, з використанням гібридного базисного набору B3LYP валентних електронів [7-9]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

На рис. 5 - 7 представлено зміну енергії ΔE та ентальпії утворення ΔH , енергії Гіббса ΔG , ентропії ΔS та теплоємності при сталому тиску C_p та об'ємі C_v від 0 до 1000 К.

Отримані нами, аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому тиску та об'єму відповідно, які були

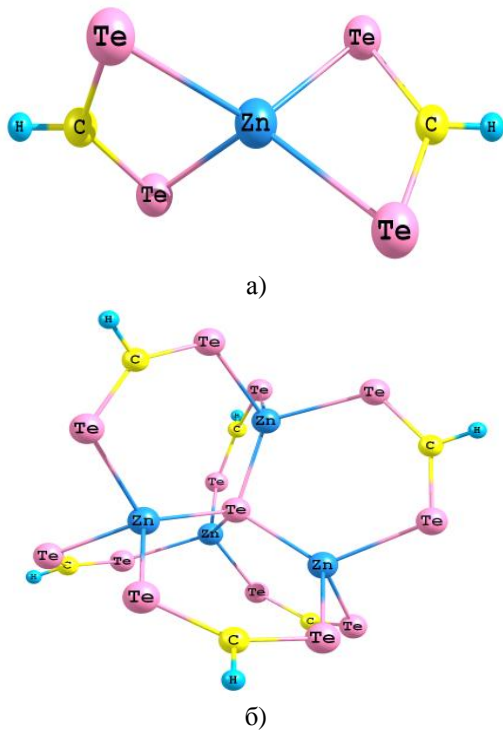


Рис. 4. Модель кластерів А ($ZnC_2H_2S_4$) (а) і В ($Zn_4C_6H_6S_{13}$) (б) відповідно для кубічної фази β -ZnTe [5].

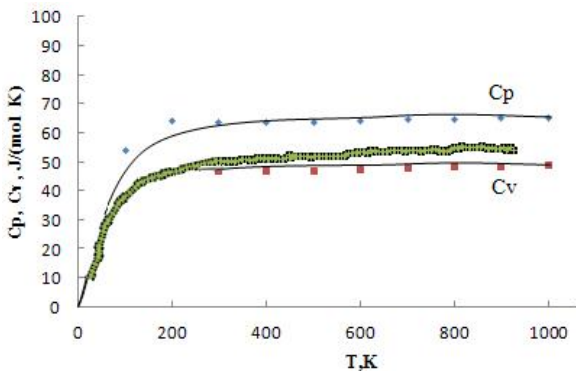


Рис. 5. Температурні залежності молярної теплоємності при сталому C_p тиску та об'ємі C_v відповідно для кристалів β -ZnTe, лінія – апроксимація аналітичними функціями (2, 3), квадрати – квантово-хімічний розрахунок, круги – експеримент [5].

апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple 14, описуються рівняннями (2, 3):

$$C_p = 42,608 + 5,393 \cdot 10^{-3}T - 1,719 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (2)$$

$$C_v = 56,347 + 0,829 \cdot 10^{-3}T - 3,356 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (3)$$

У таблиці 1 представлені відомі табличні і розраховані нами значення геометричних і термодинамічних параметрів при нормальних умовах для кристалів цинк телуриду. Також показано відхилення між представленими величинами, із яких видно задовільну точність даних розрахунків у

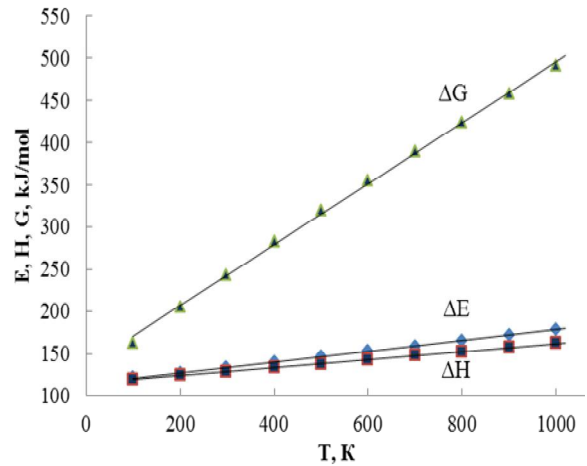


Рис. 6. Температурні залежності енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH та енергії Гіббса ΔG для кристалів ZnTe; лінія – апроксимація аналітичними функціями (4 - 8), точки – квантово-хімічний розрахунок [5].

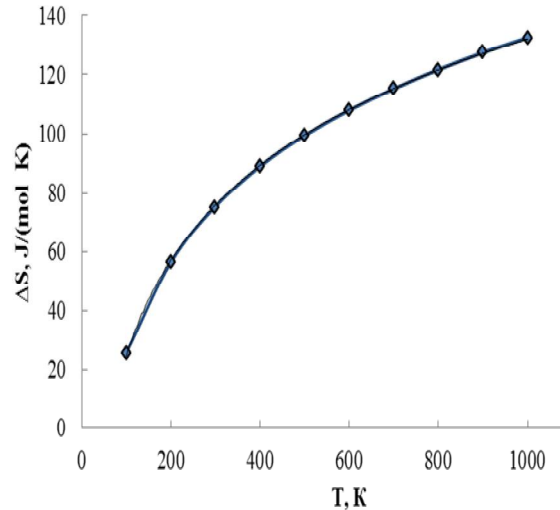


Рис. 7. Температурна залежність ентропії ΔS для кристалів ZnTe: лінія – апроксимація аналітичною функцією (8), точки – квантово-хімічний розрахунок.

порівнянні із літературними даними.

Аналітичні вирази температурних залежностей досліджуваних термодинамічних величин (рис. 6, 7) мають наступний вигляд:

$$\Delta G(T) = 0,3619 \cdot T + 184,3 \quad (4)$$

$$\Delta E(T) = 0,0639 \cdot T + 164,9 \quad (5)$$

$$\Delta H(T) = 0,0472 \cdot T + 164,9 \quad (6)$$

$$\Delta S(T) = 46,509 \ln T - 189,33 \quad (7)$$

Видно, що має місце зростання представлених характеристик на всьому температурному діапазоні (рис. 6, 7). При цьому спостерігається швидке зростання енергії Гіббса ΔG при високих температурах, що є закономірно для напівпровідникових кристалів у кубічній фазі (рис. 6). Із хімічної термодинаміки відомо, що ентальпія утворення ΔH пов'язана із енергією Гіббса ΔG наступним співвідношенням:

Таблиця 1

Основні літературні і розраховані структурні та термодинамічні характеристики ZnTe у кубічній фазі

Параметр	Літературні дані	Розрахункові дані	Відхилення
Стала ґратки, а, Å - сфалерит	6,098 [9]	5,94	1 %
Відстань між різнойменними атомами, Å	2,63 [10]	2,51	1 %
Ентальпія утворення, $-\Delta H_{298,15}$, кДж/моль	109 [11], 126 [12]	132	4 - 7 %
Енергія Гіббса, $\Delta G_{298,15}$, Дж/моль·К	192 [11], 179[12]	203	6 - 8 %
Теплоємність, $C_{298,15}$, Дж/моль·К	48 [13]	46	4 %

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (8)$$

А також те, що при дуже малих температурах перший доданок є визначальним. Тобто $\Delta H \approx \Delta G$, при високих - $\Delta H \approx T\Delta S$. Результати представлені на рис. 6, 7 у межах похибки, вписуються у дану теорію, що підтверджує правильність отриманих результатів.

Потрібно також відмітити, що отримані результати розрахунку енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG надають цінну інформацію про зміни властивостей кристалів при високих температурах. Це, в свою чергу, дозволяє ефективно використовувати кристали ZnTe у всьому представленому діапазоні температур.

III. Дефектна підсистема при двотемпературному відпалі

Методом термодинамічних потенціалів визначено переважаючий вид точкових дефектів в умовах двотемпературного відпалу кристалів у парі

компонентів. При цьому розглянуто можливість утворення як нейтральних, так і однократно й двократно йонізованих вакансій у катіонній та аніонній підґратках.

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі безпосередньо визначали з системи рівнянь, що описують рівновагу в гетерогенній багатокомпонентній системі при заданих тиску P і температурі T [14]:

$$\sum \mu_i^{s(g)} = 0, \quad (9)$$

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

Хімічний потенціал газу [15]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0 \quad (10)$$

Для одноатомного газу Zn:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2})) \quad (11)$$

Для двоатомного газу Te_2 :

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3 / (2\pi mkT)^{3/2}) + \ln(h^2 / 8\pi^2 IkT) + \ln(hv / kT)) \quad (12)$$

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

Для визначення хімічних потенціалів дефектів, що дорівнюють хімічному потенціалу компоненту

взятому зі знаком «+» або «-», у кристалі використовували процедуру диференціювання енергії Гіббса G по концентрації дефекту. Енергію Гіббса представляли у вигляді:

$$G = G_0 + \sum (E + F_{\text{vib}})[D] + nE_c - pE_v - T(S_n + S_p + S_k) \quad (13)$$

де G_0 – енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення дефекту, F_{vib} – вільна коливна енергія дефекту, $[D]$ – концентрації дефекту D , n та p – концентрації електронів та дірок, E_c , E_v – енергія дна зони провідності та стелі валентної зони, S_k – конфігураційна ентропія, S_n , S_p – ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні. Сумування ведеться по всіх підґратках і всіх дефектах у підґратці.

Основними точковими дефектами вважали

вакансії цинку і телуру: V_{Zn} , V_{Te} , кожен з яких може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений. Таким чином, для знаходження рівноважної концентрації дефектів, отримано систему шести рівнянь типу (9). Задача знаходження її розв'язку еквівалентна задачі мінімізації будь-якої зростаючої функції L_{MIN} від

абсолютних величин нев'язок $L_{\text{MIN}} = \sum_1^6 \left| \sum \mu_i^{s(g)} \right|^t$.

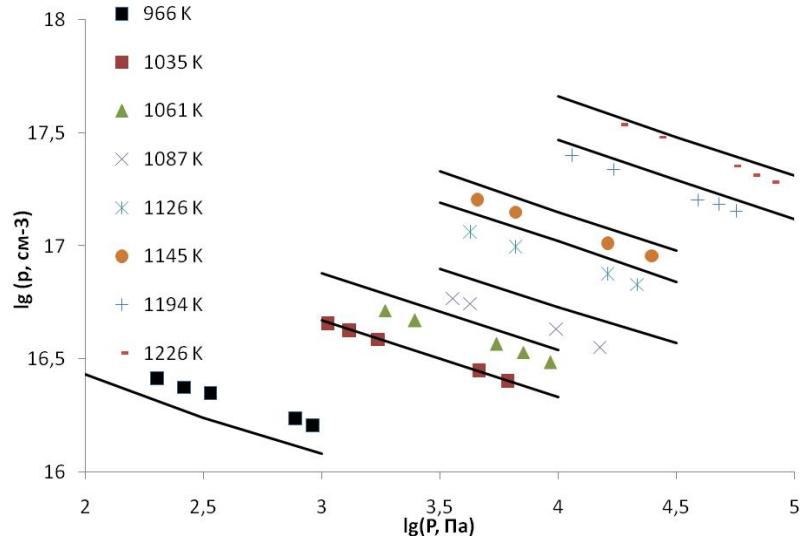


Рис. 8. Залежність концентрації вільних носіїв заряду ρ від тиску пари цинку P_{Zn} при двотемпературному відпалі за різних температур T . Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

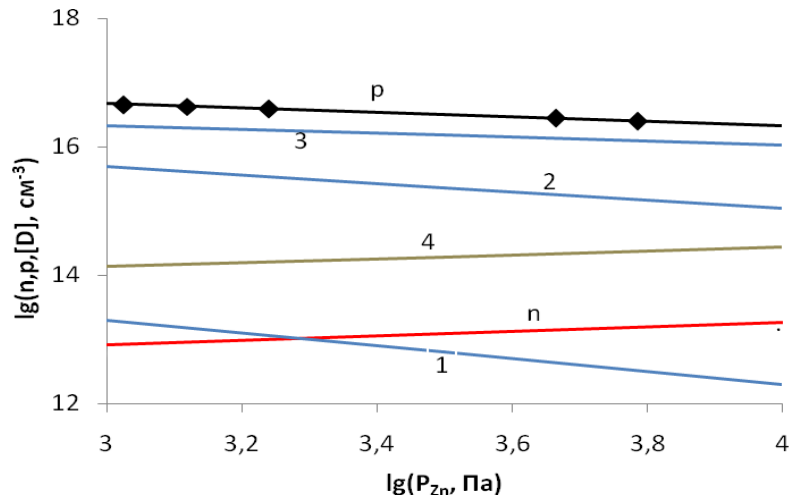


Рис. 9. Залежність концентрації електронів n , дірок ρ та точкових дефектів $[D]$ кристалів $ZnTe$ від тиску пари цинку P_{Zn} при двотемпературному відпалі за температури $T = 1035\text{ K}$ (1 – V_{Zn}^0 , 2 – V_{Zn}^- , 3 – V_{Zn}^{2-} , 4 – V_{Te}^{2+}). Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

Основним критерієм при виборі параметра t є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшуканні мінімуму. Координатами мінімуму функції L_{MIN} є рівноважні значення концентрацій 6 видів дефектів при заданих тиску пари додаткового компоненту P та температурі відпалу T . Вся процедура розрахунку реалізована чисельно у середовищі MAPLE. Знаходження мінімуму проводили методом випадкових збурень, а початкові (стартові) значення координат задавали випадково.

Розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у $ZnTe$ представлений на рис. 8 - 13. Переважаючим типом дефектів у

діапазоні тисків пари цинку ($10^3 - 10^5$) Па та температур відпалу (1000 - 1200) К є двократно йонізовані вакансії цинку, концентрація яких збільшується як з ростом T так і зменшенням P_{Zn} . Одночасно, за таких умов збільшується й концентрація однократно йонізованих вакансій цинку V_{Zn}^{1-} , причому її ріст є різкішим за ріст V_{Zn}^{2-} .

При відпалі кристалів у парі телуру спостерігається домінування однократно йонізованих катіонних вакансій (рис. 11 - 13). При цьому досить високою є і концентрація нейтральних вакансій телуру, яка при температурах вище $\approx 1100\text{ K}$ навіть

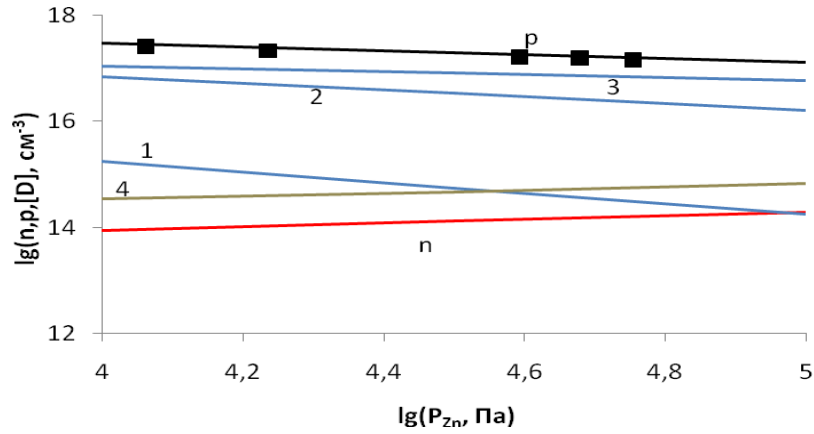


Рис. 10. Залежність концентрації електронів n , дірок p та точкових дефектів $[D]$ кристалів $ZnTe$ від тиску пари цинку P_{Zn} при двотемпературному відпалі за температури $T = 1149$ К (1 – V_{Zn}^0 , 2 – V_{Zn}^- , 3 – V_{Zn}^{2-} , 4 – V_{Te}^{2+}). Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

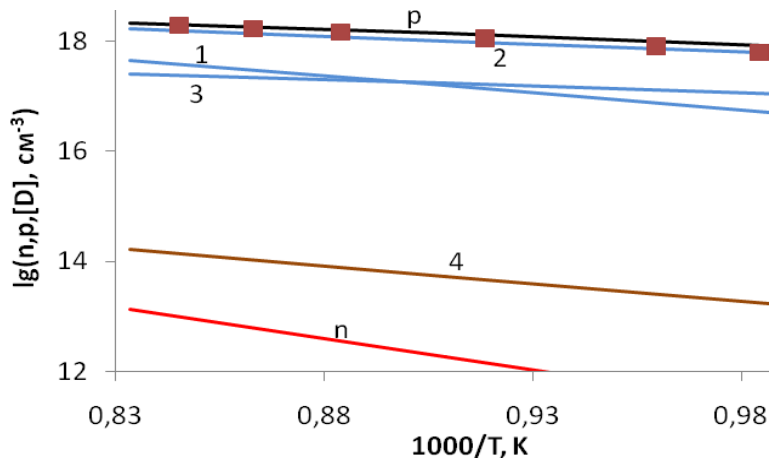


Рис. 11. Залежність концентрації електронів n , дірок p та точкових дефектів $[D]$ кристалів $ZnTe$ від температури при двотемпературному відпалі у парі цинку ($P_{Zn} = 133000$ Па). (1 – V_{Zn}^0 , 2 – V_{Zn}^- , 3 – V_{Zn}^{2-} , 4 – V_{Te}^{2+}). Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

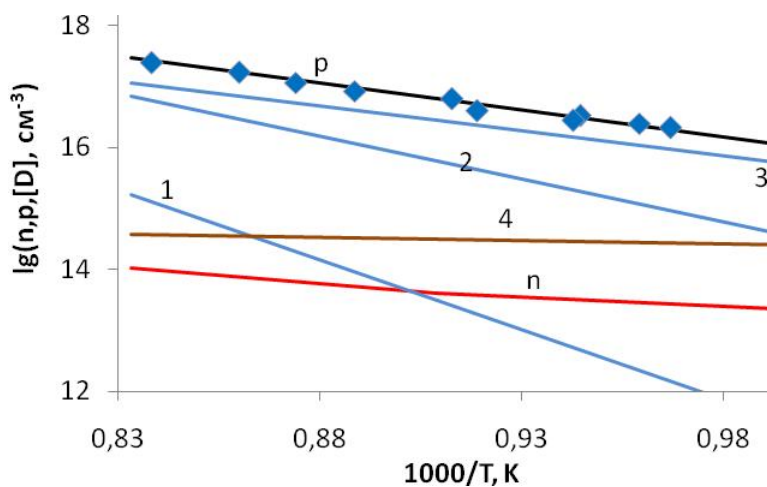


Рис. 12. Залежність концентрації електронів n , дірок p та точкових дефектів $[D]$ кристалів $ZnTe$ від температури при двотемпературному відпалі у парі телуру ($P_{Te} = 133000$ Па). (1 – V_{Zn}^0 , 2 – $V_{Zn}^- \rightarrow$, 3 – V_{Zn}^{2-} , 4 – V_{Te}^{2+}). Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

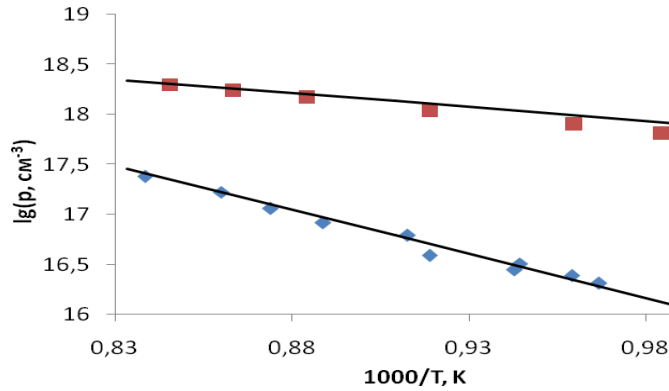


Рис. 13. Залежність концентрації вільних носіїв заряду від температури при двотемпературному відпалі кристалів ZnTe у парі цинку (♦, $P_{Zn} = 133000$ Па) та парі телуру (■, $P_{Te} = 133000$ Па).

Криві розрахунок, точки – експеримент [16]

перевищує концентрацію однократно йонізованих дефектів цього типу. Така зміна зарядового стану домінуючого дефекту зумовлена зміщенням рівня Фермі в бік валентної зони, що спричинено збільшенням концентрації вільних дірок у зоні з ростом загальної концентрації акцепторних дефектів.

Суттєвого впливу донорних вакансій телуру у досліджуваних діапазонах технологічних параметрів не спостерігається. Найбільше вакансій халькогену перебуває у зарядовому стані 2+ (рис. 9 - 12, крива 4), а кількість нейтральних та однократно йонізованих вакансій значно менша.

Покажемо з точки зору підтвердження адекватності розглянутої моделі дефектної підсистеми є той факт, що енергія утворення нейтральної вакансії цинку отримана шляхом варіювання для найкращого узгодження теоретичної залежності $p(T, P_{Zn}, P_{Te})$ з експериментальною ($E_0 = 4,59$ eV) практично рівна теоретично рахованій у роботі [17] величині ($E_0 = 4,39$ eV).

За допомогою квазіхімічних реакцій описано утворення власних атомних дефектів у кристалах цинк телуриду збагаченого телуrom в припущенні існування двозарядних дефектів за Шотткі. На основі аналізу умови електронейтральності знайдено залежності концентрації дефектів і носіїв струму від температури та парціального тиску пари телуру при реалізації двотемпературного відпалу. Знайдено значення констант відповідних реакцій.

Результати розрахунку концентрації дефектів і носіїв струму в залежності від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при сталій температурі відпалу T і від температури відпалу T при сталому парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} за знайденими значеннями констант наведені на рис. 14 і 15.

Розрахунок концентрації дефектів показав, що у кристалах ZnTe вакансії телуру $[V_{Te}^{2+}]$ утворюються у незначних кількостях і концентрація носіїв струму визначається, в основному, вакансіями цинку $[V_{Zn}^{2-}]$.

Підвищення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при незмінній температурі відпалу T призводить до зростання концентрації дірок p , що зумовлено

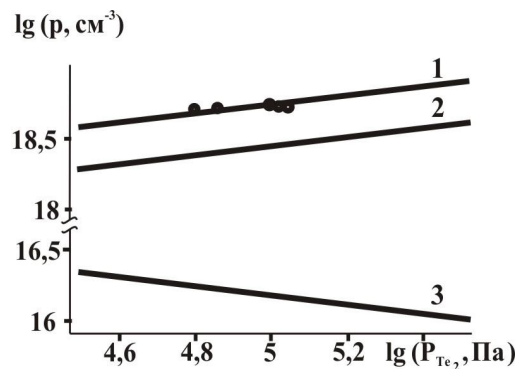


Рис. 14. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (2) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (3) кристалів ZnTe від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі відпалу $T = 1244$ К. Точки – експеримент [18].

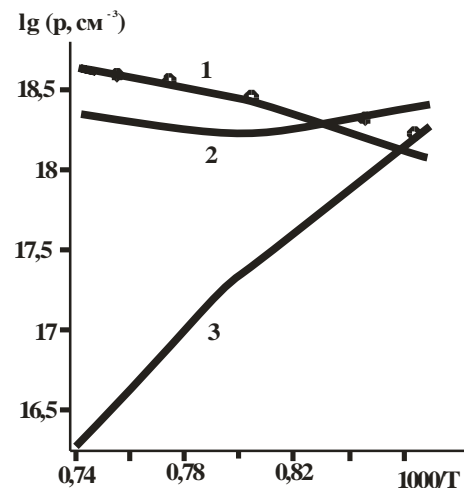


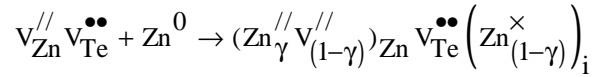
Рис. 15. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (2) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (3) від температури відпалу T при парціальному тиску пари телуру $P_{Te_2} = 1,33 \cdot 10^4$ Па. Точки – експеримент [18].

зростанням концентрація йонізованих вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (рис. 14).

IV. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричних кристалів

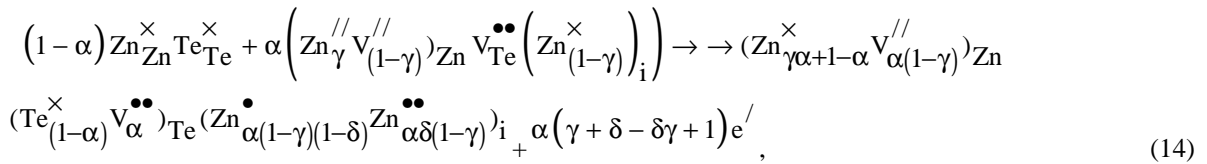
Кристалоквазіхімічне представлення легуючого кластера для p-ZnTe (надлишок цинку в межах області гомогенності), за умови часткового (γ) заміщення цинком вакансій у катіонній підгратці (Zn_{Zn}^{2-}) і утворення міжвузлового цинку (Zn_i^{\times}),

описується як

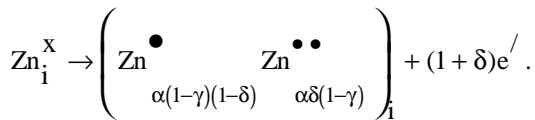


Тут Zn_{Zn}^{\times} , Te_{Te}^{\times} – цинк і телур у вузлах кристалічної ґратки, “ \times ” – нейтральний заряд, α – мольна доля легуючого компонента, e' – концентрація електронів.

Кристалоквазіхімічна формула буде:



де h^{\bullet} – концентрація дірок. Зауважимо, що тут враховано диспропорціонування (δ) зарядового стану міжвузлового цинку Zn_i^{\times} :



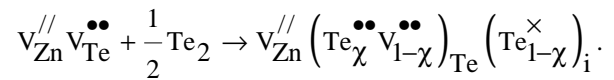
Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{2-}] &= A\alpha(1-\gamma), \\ [Zn_i^+] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\delta); \quad [V_{Te}^{2+}] = A\alpha; \\ [Zn_i^{2+}] &= A\alpha\delta(1-\gamma); \quad n = A\alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1), \end{aligned}$$

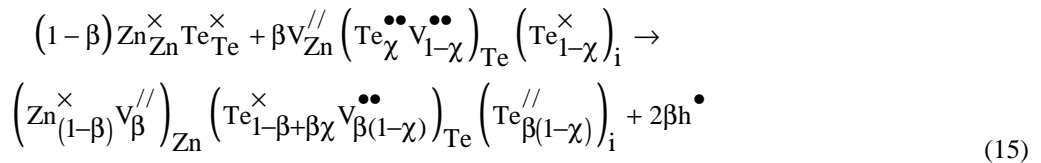
$n_H = |n - p|$. У нашому випадку рівняння повної електронейтральності матиме вигляд $2[V_{Zn}^{2-}] + n = [V_{Te}^+] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p$, а холлівська концентрація носіїв струму

$$n_H = 2[V_{Te}^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] - 2[V_{Zn}^{2-}].$$

Аналогічно, кристалоквазіхімічний кластер p-ZnTe (надлишок телуру у межах області гомогенності):



Накладання кластера p-ZnTe на кристалохімічну формулу ZnTe за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} , двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} і двозарядні міжвузлові атоми телуру Te_i^{2-} дасть наступний результат:



Тут β – відхилення від стехіометричного складу в сторону телуру, χ – частка атомів телуру у власних вузлах. Концентрація дефектів при цьому буде:

$$[V_{Zn}^{2-}] = A\beta; \quad [Te_i^{2-}] = A(1-\chi);$$

$$[V_{Te}^{2+}] = A(1-\chi); \quad p = 2A\beta.$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд $2[V_{Zn}^{2-}] + 2[Te_i^{2-}] + n = p + 2[V_{Te}^{2+}]$, а холлівська концентрація:

$$n_H = 2[V_{Te}^{2+}] - 2[V_{Zn}^{2-}] - 2[Te_i^{2-}].$$

При самолегуванні кристалів n-ZnTe:Te, за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} , двозарядні вакансії

телуру V_{Te}^{2+} , однозарядні Zn_i^+ і двозарядні міжвузлові атоми цинку Zn_i^{2+} , кристалоквазіхімічною формулою дефектного кристала буде вираз:

$$(Zn^{\times}_{(\gamma\alpha+1-\alpha)(1-x)} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{//})_{Zn} (Te^{\times}_{(1-\alpha)(1-x)+x} V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet})_{Te} (Zn^{\bullet}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)} Zn^{\bullet\bullet}_{\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)})_i + \alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)(1-x)e' + 2xh^{\bullet}, \quad (16)$$

де $\alpha = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-3})$ – атомна частка цинку, визначена із області гомогенності сполуки при температурі $T = 1380 \text{ K}$ [17]; x – атомна частка надлишкового телуру, γ – доля атомів цинку у катйонних вузлах ($0 \leq \gamma \leq 1$), δ – диспропорціонування зарядового стану міжвузлового цинку Zn_i^{\times} ($0 \leq \delta \leq 1$), e' – концентрація електронів, h^{\bullet} – концентрація дірок.

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями: $[V_{Zn}^{2-}] = A(\alpha(1-\gamma)(1-x) + x)$; $[V_{Te}^{2+}] = A\alpha(1-x)$; $[Zn_i^+] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)$; $[Zn_i^{2+}] = A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)$; $p = 2Ax$; $n = A\alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)(1-x)$.

Рівняння повної електронейтральності матиме вигляд:

$2[V_{Zn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p$, а холлівська концентрація носіїв $n_H = 2[V_{Te}^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] - 2[V_{Zn}^{2-}]$ відповідно.

З отриманих кристалоквазіхімічних формул (14 - 16) можна визначити не тільки переважаючі типи точкових дефектів, але і залежності їх концентрацій від хімічного складу – величини відхилення від стехіометрії (α , β), вмісту легуючих елементів (Zn, Te) відповідно.

Кристали n-ZnTe самолеговані телуrom (рис. 16, а) при незначному вмісті телуру (менше $0,42 \cdot 10^{-4}$ ат.частки) володіють n-типом провідності, за який відповідальними є двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} . Із збільшенням концентрації телуру відбувається повільне зменшення концентрації вакансій телуру

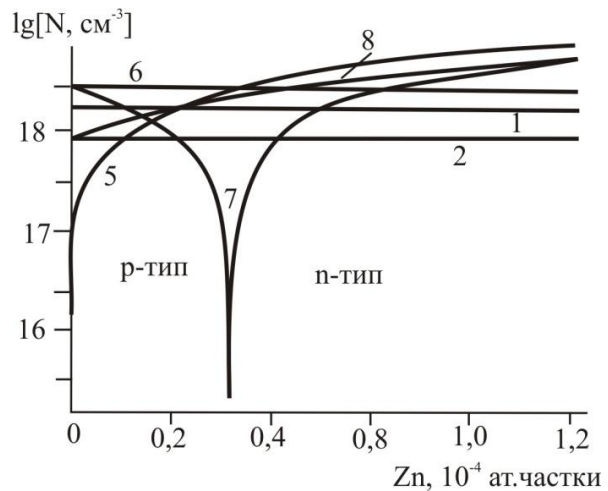
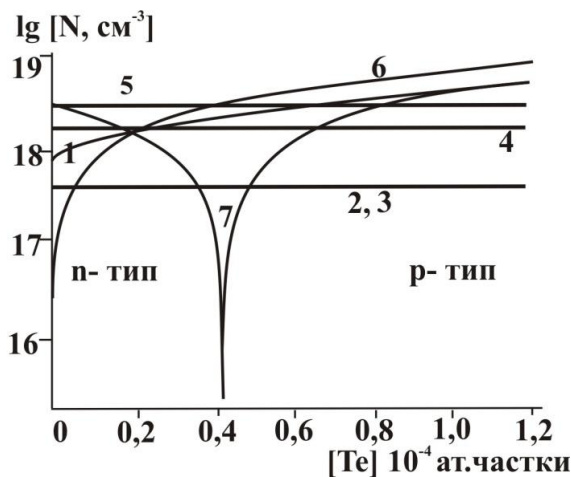


Рис. 16. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 – $[V_{Zn}^{2-}]$, 2 – $[Zn_i^+]$, 3 – $[Zn_i^{2+}]$, 4 – $[V_{Te}^{2+}]$, 8 – $[Te_i^{2-}]$, основних носіїв n (5), p (6) та холлівської концентрації n_H (7) у n-ZnTe:Te від концентрації самолегуючого компонента [Te] – а та p-ZnTe:Zn від концентрації цинку [Zn] – б. ($\alpha = 10^{-5}$ ат.частки, $\gamma = 0,5$, $\delta = 0,5$, $\beta = 10^{-5}$ ат.частки, $\chi = 0,5$) [4].

$[V_{Te}^{2+}]$ (рис. 16, а, крива 2) за рахунок їх "заліковування". При цьому зростає концентрація вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (рис. 16, а, крива 1) і їх внесок

у провідність матеріалу є домінуючим. При збільшенні вмісту телуру концентрація електронів зменшується, відбувається конверсія провідності матеріалу з n- на р-тип і подальше зростання дірок (рис. 16, а). Процеси переходу кристалів від n- до р-

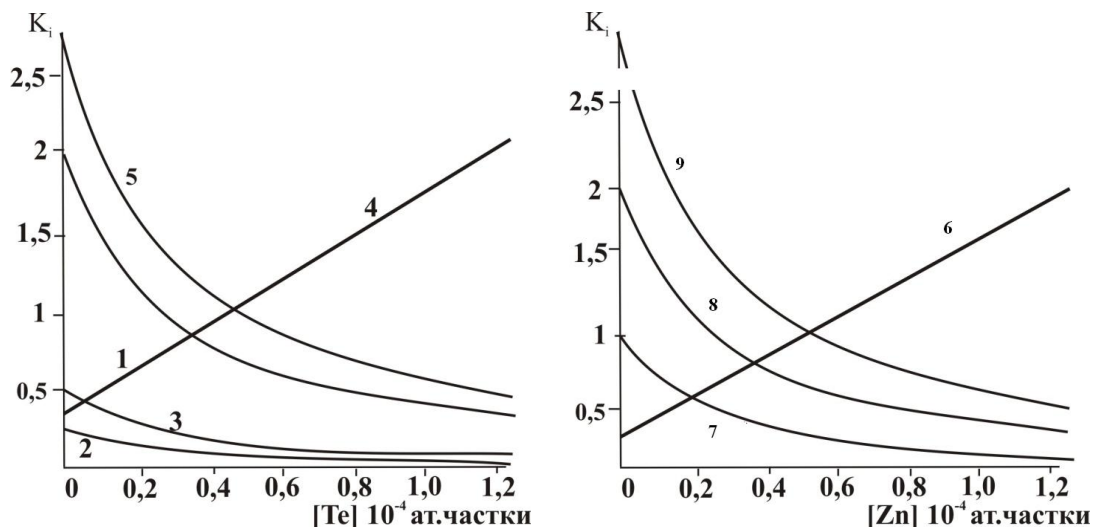


Рис. 17. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{[V_{Te}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}$, $K_2 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}$,

$$K_3 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}, K_5 = \frac{\sum_i D_i^+}{[V_{Zn}^{2-}]}, K_6 = \frac{[V_{Te}^{2+}]}{\sum_i A_i^-} \text{ (криві 1, 2, 3, 4, 5,)} \text{ та акцепторних } K_4 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{\sum_i D_i^+},$$

$$K_7 = \frac{[Te_i^{2-}]}{[V_{Te}^{2+}]}, K_8 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{[V_{Te}^{2+}]}, K_9 = \frac{\sum_i A_i^-}{V_{Te}^{2+}} \text{ (криві 6, 7, 8, 9) дефектів у кристалах n-ZnTe:Te від}$$

концентрації легуючого компонента [Te] – а та p-ZnTe:Zn від концентрації легуючого компонента [Zn] – б.

$$\sum_i D_i^+ = [V_{Zn}^{2+}] + [Zn_i^{2+}] + [Zn_i^{2+}] \sum_i A_i^- = [V_{Zn}^{2-}] + [Te_i^{2-}], [4]$$

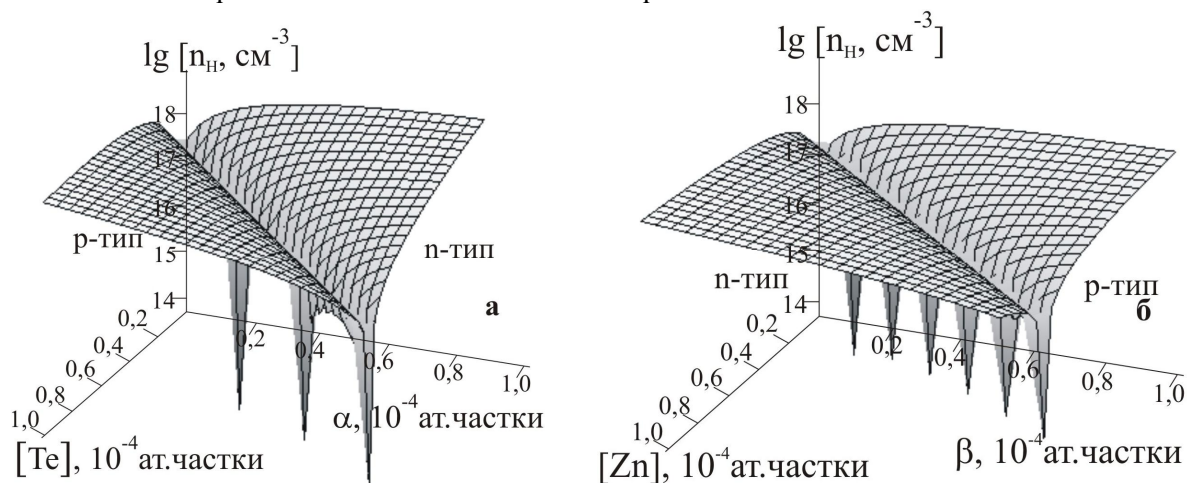


Рис. 18. Просторові залежності холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії (α (Zn) – а, β (Te) – б) та вмісту легуючої домішки [Te] – а ([Zn] – б) для кристалів n-ZnTe:Te (а) та p-ZnTe:Zn (б) [4].

типу обумовлені зменшенням концентрації вакансій телуру, парціальний коефіцієнт компенсації яких помітно спадає із збільшенням концентрації телуру (рис. 17, а, крива 1). Із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік цинку (α) концентрація телуру, при якій настає перехід від n- до p- типу провідності, зростає (рис. 18, а). Так само, із збільшенням кількості цинку у власних вузлах (γ) та величини диспропорціювання міжвузлового цинку (δ) зростає концентрація телуру, при якій настає цей перехід. Аналогічно для кристалів p-ZnTe самолегованих цинком (рис. 16, б) при незначній концентрації (менше $0,3 \cdot 10^{-4}$ ат. частки) зберігається р-тип провідності, відповідальними за який є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} та міжвузлові атоми телуру Te_i^{2-} . Збільшення вмісту цинку зумовлює зменшення концентрації дірок та відбувається конверсія провідності матеріалу з р- на n-тип з подальшим зростанням концентрації електронів (рис. 17, б).

Ці процеси зумовлені зменшенням концентрації вакансій цинку $[V_{Zn}^{//}]$, парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням концентрації цинку (рис. 17, б, крива 2). Крім того, на конверсію типу провідності впливає ще ряд факторів. Так, зокрема, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік телуру концентрація цинку, при якій відбувається конверсія типу провідності, буде зростати (рис. 18, б). Так само зростання частки телуру у власних вузлах (χ) зумовлює конверсію типу провідності при вищих концентраціях цинку.

Висновки

На основі використання теорії функціоналу густини методами квантової хімії ab initio, мінімізації термодинамічних потенціалів, квазіхімічних рівнянь утворення точкових дефектів та кристалоквазіхімічних формул для кубічних кристалів цинк телуриду вперше:

1. Запропоновано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів. Представлено методику врахування граничних умов для кластерних моделей.

2. Визначено характеристичні функції кристалів цинк телуриду: енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG , які можуть бути використані для прогнозування властивостей кристалів при проведенні відпалу.

3. Отримано аналітичні вирази для температурних залежностей теплоємності при сталому тиску C_p та сталому об'ємі C_v відповідно, необхідних для розрахунку фононних спектрів.

4. Методом термодинамічних потенціалів

досліджено дефектну підсистему кристалів ZnTe в умовах двотемпературного відпалу у парі компонентів. Розраховано концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від температури відпалу T та парціального тиску пари компонентів P_{Zn} , P_{Te} .

5. Встановлено, що за умов відпалу кристалів в парі цинку ($P_{Zn} = 13300$ Па) при температурах $T = (1000-1200)$ К домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії цинку, а у відпалених в парі телуру ($P_{Te} = 13300$ Па) за тієї ж температури – однократно йонізовані вакансії цинку.

6. За допомогою квазіхімічних реакцій утворення точкових дефектів описано дефектоутворення в кристалах цинк телуриду при двотемпературному відпалі у припущенні існування двозарядних дефектів за Шоткі. Одержано аналітичні вирази для визначення концентрації дірок p, електронів n та вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te} . Знайдено значення констант квазіхімічних реакцій утворення дефектів у цинк телуриді.

Показано, що в кристалах ZnTe концентрація носіїв струму визначається вакансіями цинку $[V_{Zn}^{2-}]$, а вакансії телуру $[V_{Te}^{2+}]$ утворюються у незначних кількостях.

7. Показано, що домінуючими дефектами у n-ZnTe є міжвузловий цинк Zn_i^+ , Zn_i^{2+} та вакансії телуру $[V_{Te}^{2+}]$. Для матеріалу p-типу (p-ZnTe) вакансії цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ та міжвузловий телур Te_i^{2-} відповідно.

8. Встановлено, що із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік цинку у n-ZnTe, а також кількості цинку у власних вузлах концентрація халькогену, яка відповідає конверсії провідності із n- на p- тип, зростає, а зі збільшенням величини диспропорціювання зарядового стану міжвузлового цинку – зменшується. У p-ZnTe із збільшенням відхилення від стехіометрії на боці халькогену концентрація цинку, яка відповідає конверсії типу провідності з р- на n-тип зростає, а зі збільшенням величини диспропорціювання зарядового стану вакансій цинку та частки цинку у міжвузлях – зменшується.

Автор висловлює вдячність проф. Прокопіву В.В., ст.н.сп., к.х.н. Горічку І.В., к.х.н. Гургулі Г.Я. та к.х.н. Юрчишин Л.Д. за надану допомогу при виконанні роботи та обговоренні її результатів.

Фреїк Н.Д. – магістр хімії

- [1] N.H. Abrikosov, Poluprovodnikovyesoedinenija, ihpoluchenie i svojstva (Nauka, Moskva, 1970).
- [2] S.A. Medvedev, Fizika i himijasoedinenijAIIBVI (Mir, Moskva, 1970).
- [3] D.M. Freik, M.O. Galushhak, V.V. Prokopiv, N.D. Freik, G.Ja. Gurgula, Fiziko-himichni problemi napivprovodnikovogo materialoznavstva. Tom.III. Spoluki AIIBVI. Chastina II: monografichnij zbirnik (vidanovctvo Ivano-Frankivs'kogo nacional'nogo tehničnogo universitetu nafti i gazu, Ivano-Frankivs'k, 2010).
- [4] M.O. Galushhak, G.Ja. Gurgula, D.M. Freik, N.D. Freik, Fiziko-himichni problemi napivprovodnikovogo materialoznavstva. Kristali cink hal'kogenidiv ZnS, ZnSe, ZnTe. Monografija. Vidavnictvo Ivano-Frankivs'kogo nacional'nogo tehničnogo universitetu nafti i gazu, Ivano-Frankivs'k, 2014).
- [5] R.I. Zapuhljak, T.O. Parashchuk, V.M. Chobanjuk, Freik N.D., P.M. Fochuk, Fizika i himija tverdogo tila, 14(3), 463 (2013).
- [6] E. J. Soxman, J.Appl. Phys. 4, 948 (1963).
- [7] Dmytro Freik, Taras Parashchuk, Nataliya Freik, Anatolij Grebenyuk, Chemistry of Metals and Alloys, 5(3-4), 123 (2012).
- [8] V.N. Guskov, J.H. Greenberg, A.S. Alikhanyan, A.M. Natarovsky, T. Feltgen, M. Fiederle, and K.W. Benz, Phys. stat. sol. 229(1), 137 (2002).
- [9] R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson, and K.K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys (Wiley, NewYork, 1963).
- [10] S.V. Ovsjannikov, V.V. Shheknikov Pis'ma v ZhJeTF, 80(1), 41 (2004).
- [11] H. Hamdi, S. Valette, Journal of Applied Physics 51(9), 4739 (1980).
- [12] C.S. Dinesh, S. Subodh, Y.K. Vijay, Y.K. Sharma, International Journal of Recent Research and Review, 1(12), 2277.
- [13] K.S. Gavrichev, G.A. Sharpataya, V.N. Guskov, J. Greenberg, H. Feltgen, T.M. Fiederle, K.W. Benz, Elsevier. Thermochemica Acta 381, 133 (2002).
- [14] S. Walas, Phase equilibria in chemical engineering. Vol 1 (Myr, Moskva, 1989).
- [15] Ju.B. Rumer, M.Sh. Ryvkin. Termodinamika, statističeskaja fiziki i kinetika (Nauka, Moskva, 1972).
- [16] J. Smith, J. Phys. Chem. Solids. PergamonPress 32, 2201 (1971).
- [17] I.V. Gorichok, FHTT 12(2), 322 (2011).
- [18] V.V. Prokopiv, B.P. Volochans'ka, L.J. Mezhiłovs'ka, FHTT 14(2), 374 (2013).

N.D. Freik

Thermodynamics and Crystal Defect Subsystem Zinc Telluride Crystals ZnTe (Review)

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua*

On the basis of quantum-chemical methods defined characteristic features zinc telluride crystals: formation energies ΔE , enthalpy of formation ΔH , entropy ΔS , and Gibbs energy ΔG heat capacity at constant pressure C_p and constant volume C_v . The analytical expressions for their temperature dependences.

The method of thermodynamic potentials and Quasi-Chemical Reactions of point defects studied ZnTe crystal defect subsystem in terms dvotemperaturnoho annealing in a couple of components. Calculated concentration of point defects and free carriers depending on the annealing temperature T and the partial vapor pressure components P_{Zn} . Znaydeno the constants quasicchemistry reactions of defects in zinc telluride.

Using Crystal formula shows that the dominant material defects for p-type (p-ZnTe) are zinc vacancies and interstitial tellurium.

Keywords: zinc telluride, point defects, thermodynamics, crystal.