

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, Т.О. Паращук, Л.І. Никируй, Д.М. Фреїк

## Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів II-VI у наближенні потенціалу Гіббса: моделювання, розрахунок

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: [goritchok@rambler.ru](mailto:goritchok@rambler.ru)

На прикладі кристалів II-VI ZnTe, CdTe, використовуючи метод, що базується на мінімізації термодинамічного потенціалу системи „кристал-пара” як функції концентрації дефектів, розраховано рівноважні концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температури відпалу T та тиску пари металу  $P_{Me}$  чи телуру  $P_{Te}$ ).

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

Стаття постуила до редакції 11.02.2014; прийнята до друку 15.06.2011.

### Вступ

Кристали II-VI, типовими представниками яких є CdTe, ZnTe знайшли широке використання у напівпровідниковій техніці **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Кадмій телурид CdTe – широкозонний напівпровідник, властивості якого активно досліджуються у зв'язку з можливістю створення на його основі ряду високоєфективних оптичних та оптоелектронних приладів **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Цинк телурид належить до відносно мало вивчених прямозонних напівпровідників і викликає інтерес з точки зору розширення елементної бази сучасної електроніки. Крім того, ZnTe має високу фоточутливість і може з успіхом застосовуватися для ефективного перетворення сонячної енергії **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Основні електричні і фотоелектричні властивості ZnTe, CdTe визначаються власними та домішковими точковими дефектами, концентрація яких, окрім інших параметрів (енергії утворення дефекту, енергії його йонізації та зміни частоти коливань атомів в околі дефекту), залежить також від технологічних умов отримання та післяростової обробки кристалів. Зокрема, ефективно керувати типом і концентрацією точкових дефектів можна в процесі двотемпературного відпалу. Відпал зразків проводиться у вакуумованих ампулах в двозонній печі, де одна зона забезпечує температуру кристала T, а друга – температуру додаткового компоненту (металу чи халькогену) і його тиск відповідно. У зв'язку з цим, актуальною є проблема створення моделі точкових дефектів, що дозволила б, з одного боку, виявити співвідношення,

що існують між дефектами при двотемпературному відпалі, і з іншого боку – встановити якісну і кількісну залежність фізичних властивостей кристалів від їх концентрації.

В даній роботі методом термодинамічних потенціалів визначено переважаючий вид точкових дефектів в умовах двотемпературного відпалу кристалів ZnTe та CdTe в парі компонентів. При цьому розглянуто можливість утворення як нейтральних так і однократно й двократно йонізованих вакансій у катіонній та аніонній підгратках.

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

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 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

$$\sum \mu_i^{s(g)} = 0, \quad (1)$$

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

Хімічний потенціал газу **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (2)$$

Для одноатомного газу Zn (Cd):

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

Для двоатомного газу  $\text{Te}_2$ :

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

$m$  – 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, 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:

$$G = G_0 + \sum(E + F_{\text{vib}})[D] + nE_c - pE_v - T(S_n + S_p + S_k), \quad (5)$$

де  $G_0$  – енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів,  $E$  – енергія утворення дефекту,  $F_{\text{vib}}$  – 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 підгратках і всіх дефектах у підгратці.

Енергії утворення однократно та двократно йонізованих дефектів визначаються за формулами:

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

де  $E_0$  – енергія утворення нейтрального дефекту,  $Z$  – зарядовий стан дефекту,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – перший та другий рівні йонізації утвореного дефекту.

Енергії утворення нейтральних дефектів приймалися рівними значенням розрахованим в роботі **Ошибка! Источник ссылки не найден.** на основі термохімічних параметрів кристалів.

У роботі **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, на основі аналізу загальних закономірностей у зміні спектрів фотостимульованого електронного парамагнітного резонансу та фотолюмінесценції для ряду сполук  $A^{II}B^{VI}$ , запропоновано наступну, прийняту нами для розрахунків, модель розміщення енергетичних рівнів вакансій у  $ZnTe$ :  $V_{Te}^+ - E_v + 0,729$  eV,  $V_{Te}^{2+} - E_v + 0,212$  eV,  $V_{Zn} - E_v - 0,106$  eV,  $V_{Zn}^{2-} - E_v + 0,400$  eV.

Пошук літературних значень енергії утворення та йонізації власних дефектів для кадмій телуриду виявився дещо складнішим за рахунок неоднозначності результатів. Найменш дискусійним є питання про енергію йонізації міжвузлового атома кадмію –  $\varepsilon_1 \approx E_c - 0.01$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_c - 0.2$  eV (табл.2). Для вакансії телуру у деяких роботах приписуються значення енергій йонізації, що відповідають мілкому донору. Проте всі теоретичні розрахунки, і це підтверджується у деяких експериментальних роботах, вказують на те, що ці рівні є глибокими –  $\varepsilon_1 \approx E_c - 0.4$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_c - 0.8$  eV **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Для антиструктурного дефекту  $Te_{cd}$  авторами **Ошибка! Источник ссылки не найден.** запропоновано значення

енергій йонізації  $\varepsilon_1 \approx E_c - 1.4$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_c - 1.6$  eV. Але ці донорні рівні ідентифіковані тільки методом ЕПР. Тому варто звернути увагу на роботу **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, де донорний рівень  $E_c - 0.58$  eV приписується антиструктурному дефекту і ці дані добре узгоджуються з теоретичними розрахунками **Ошибка! Источник ссылки не найден.** –  $\varepsilon_1 \approx E_c - 0.34$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_c - 0.59$  eV. Серед акцепторних дефектів найменше інформації є про міжвузловий атом телуру. У більшості робіт його вважають глибоким акцептором з енергією йонізації  $\varepsilon_1 \approx E_v + 0.15$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_v + 0.57$  eV **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Для вакансії кадмію, за даними різних авторів, перший рівень йонізації знаходиться на  $\approx 0.05$  eV **Ошибка! Источник ссылки не найден.** або  $\approx 0.2$  eV **Ошибка! Источник ссылки не найден.** вище стелі валентної зони. Другий рівень також визначений неоднозначно і становить або  $E_v + 0.47$  eV **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, або  $E_v + 0.6-0.8$  eV **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Однак, на основі проведеного у **Ошибка! Источник ссылки не найден.** аналізу, все ж таки можна зробити висновок, про те що більш вірогідними є значення  $\varepsilon_1 \approx E_v + 0.05$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_v + 0.47$  eV.

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні дефекту розраховувалася наступним чином:

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

$x$  – кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з  $\omega_0$  на  $\omega$ . Зміну частоти коливань атомів в околі дефекту вважали варіаційним параметром моделі. ( $\omega/\omega_0 = 0.4$  для  $V_{Zn}$  та  $\omega/\omega_0 = 3.0$  для  $V_{Te}$ ).

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S_k = k \ln \left( \prod W_j \right) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j, \quad (8)$$

де  $W_j$  – термодинамічна ймовірність  $j$ -ї підгратки. Для підгратки з кількома різними видами дефектів:

$$W_j = \frac{N_j!}{(N_j - \sum [D])! \prod [D]!}, \quad (9)$$

де  $N_j$  – концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект.

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_c!}{(N_c - n)!n!}, \quad W_p = \frac{N_v!}{(N_v - p)!p!}, \quad (10)$$

де

$$n = N_c e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad p = N_v e^{\frac{\mu + E_g}{kT}}. \quad (11)$$

$N_c, N_v$  – густина станів у зоні провідності та у валентній зоні, відповідно;  $E_g$  – ширина забороненої зони;  $\mu$  – хімічний потенціал електронів, який визначали з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = N_c e^{\frac{\mu}{kT}} - N_v e^{\frac{E_g + \mu}{kT}}, \quad (12)$$

Тоді хімічний потенціал дефекту:

$$\mu_{D_i}^s = E_i + F_{vib,i} - kT \ln \left( \frac{N_j - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \left[ n \left( \frac{E_c}{kT} - \ln \left( \frac{N_c - n}{n} \right) \right) + p \left( \frac{E_v}{kT} + \ln \left( \frac{N_v - p}{p} \right) \right) \right] \times \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_c N_v \exp(-E_g / kT)}} \quad (13)$$

Основними точковими дефектами вважали вакансії цинку, кадмію і телуру, міжвузлові атоми кадмію і телуру:  $V_{Cd}$ ,  $V_{Te}$ ,  $V_{Te}$ ,  $Cd_i$ ,  $Te_i$ , та антиструктурні дефекти  $Te_{Cd}$  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 (1). Задача знаходження її розв'язку еквівалентна задачі мінімізації будь-якої

зростаючої функції  $L_{MIN}$  від абсолютних величин нев'язок  $L_{MIN} = \sum_1^6 |\sum \mu_i^{s(g)}|^t$ . Основним критерієм при виборі параметра  $t$  є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшуванні 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.

Для знаходження концентрацій електронів та дірок використовували формули (11), де хімічний потенціал електронів визначали з формули (13).

Таблиця 1

Параметри, що використовувались при розрахунку для ZnTe

| Параметр                                   | Значення  | Література                                   |
|--|---|--|
| Внутрішня частота коливань молекули $Te_2$ | $0,625102 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$                           | <b>Ошибка!</b><br>Источник ссылок не найден. |
| Відстань між ядрами у молекулі $Te_2$      | $2,59 \cdot 10^{-10} \text{ м}$                                   | <b>Ошибка!</b><br>Источник ссылок не найден. |
| Константа $K = P_{Te_2} P_{Zn}^2$          | $K = 10^{-33440/T+20,33} \cdot (101325)^3, \text{ Па}^3$          | <b>Ошибка!</b><br>Источник ссылок не найден. |
| Ефективна маса електронів                  | $0,2 m_0$   | <b>Ошибка!</b><br>Источник ссылок не найден. |
| Ефективна маса дірок                       | $0,1 m_0$   | <b>Ошибка!</b><br>Источник ссылок не найден. |
| Ширина забороненої зони                    | $E_g = 2,394 - 8,1 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T+210), \text{ eV}$ | <b>Ошибка!</b><br>Источник ссылок не найден. |
| Температура Дебая                          | $T_\theta = 300 \text{ К}$  | <b>Ошибка!</b><br>Источник ссылок не найден. |

Параметри точкових дефектів, що використовувалися при розрахунках концентрацій точкових дефектів в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу, наведено у табл. 1. Енергії утворення нейтральних дефектів  $E_0$  та зміни частот коливань атомів в околі дефектів, через неможливість їх теоретичного чи експериментального визначення з достатньою для використання при моделюванні точністю, вважали варіаційними параметрами

моделі, які в процесі розрахунку концентрацій точкових дефектів підбирали таким чином, щоб отримати найкраще узгодження теоретично визначених залежностей концентрацій вільних носіїв заряду та ступеня відхилення від стехіометрії з експериментальними даними. Параметр  $x$ , що входить у формулу (5), вважали рівним кількості найближчих атомів для вакансій, а для міжвузлових атомів – кількості найближчих атомів, плюс один (табл.2). Положення енергетичних рівнів дефектів може бути визначеним з аналізу спе-

ктрів фотолюмінесценції, катодолюмінесценції, електронного парамагнітного резонансу та деяких інших методик. Проте, навіть за умов наявності таких спектральних залежностей, ідентифікація енергетичних рівнів дефектів є складною задачею через те, що кі-

лькість експериментально виявлених переходів електронів значно перевищує число можливих власних точкових дефектів **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

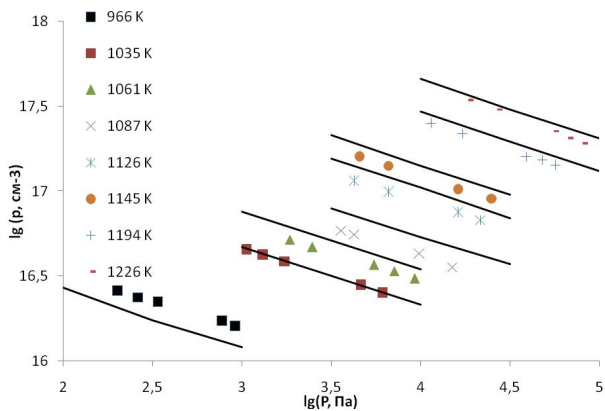
Таблица 2

Енергетичні параметри дефектів

|                   | $V_{Cd}$   | $Cd_i$   | $V_{Te}$   | $Te_i$  | $Te_{Cd}$   |
|-------------------|--|--|--|---|---|
| $E_0, eV$         | 3.70<br>3.44 <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b><br>3.75 <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b><br>3.65 <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b> | 2.04<br>2.26 <sup>a</sup> (2.04 <sup>b</sup> )<br><b>Ошибка!</b> <b>Источник ссылки не найден.</b><br>2.1 <b>Ошибка!</b> <b>Источник ссылки не найден.</b> | 2.74<br>2.54 <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b> | 1.93<br>1.45 <sup>b</sup> (2.63 <sup>a</sup> ) <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b><br>1.71 <b>Ошибка!</b> <b>Источник ссылки не найден.</b> | 3.70<br>3.3 <b>Ошибка!</b> <b>Источник ссылки не найден.</b><br>3.92 <b>Ошибка!</b> <b>Источник ссылки не найден.</b> |
| $\epsilon_1, eV$  | $E_v + 0.05$ <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b>   | $E_c - 0.016$ <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b>  | $E_c - 0.38$ <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b> | $E_v + 0.15$ <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b>  | $E_c - 1.44$ <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b>  |
| $\epsilon_2, eV$  | $E_v + 0.47$ <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b>   | $E_c - 0.17$ <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b>   | $E_c - 0.84$ <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b> | $E_v + 0.57$ <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b>  | $E_c - 1.60$ <b>Ошибка!</b><br><b>Источник ссылки не найден.</b>  |
| $x$               | 4  | 5  | 4  | 5   | 5   |
| $\omega/\omega_0$ | 1.2  | 0.25   | 1.70   | 0.31  | 0.27  |

<sup>a</sup> – міжвузловий атом розміщений в оточенні аніонів.  
<sup>b</sup> – міжвузловий атом розміщений в оточенні катіонів.

## II. Результати та їх обговорення

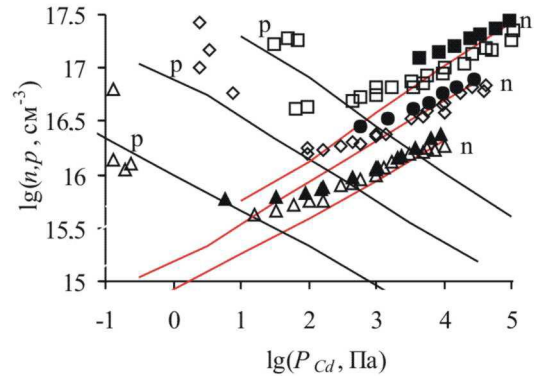


**Рис. 1.** Залежність концентрації вільних носіїв заряду ( $p$ ) від тиску пари цинку  $P_{Zn}$  у кристалах  $ZnTe$  за різних температур  $T$  при двотемпературному відпалі. Криві – розрахунок, точки – експеримент **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Використовуючи отримані формули (1, 2, 13) проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у  $ZnTe$ ,  $CdTe$ . Результати представлені на рис. 1-рис. 9. Переважаючим типом

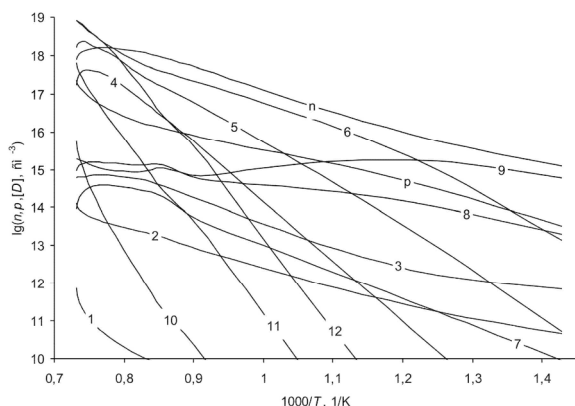
дефектів у діапазоні тисків пари цинку ( $10^3 - 10^5$ ) Па та температур відпалу (1000 - 1200) К є двократно йонізовані вакансії цинку, концентрація яких збільшується як з ростом  $T$  так і зменшенням  $P_{Zn}$ . Одночасно, за таких умов збільшується й концентрація однократно йонізованих вакансій цинку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

Як видно (рис. 1-2) теоретично визначені концентрації вільних носіїв задовільно описують експериментальні дані.



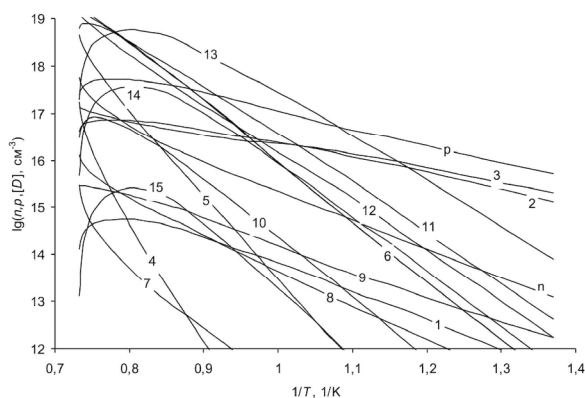
**Рис. 2.** Залежність концентрації електронів ( $n$ ) та дірок ( $p$ ) у кристалах  $CdTe$  при двотемпературному відпалі від парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}$  за різних температур. Криві – розрахунок, символи –

експеримент (Δ, ▲ – T = 870 K, ◇, ◆ – T = 970 K, □, ■ – T = 1070 K. Відкриті символи – **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, закриті символи – **Ошибка! Источник ссылки не найден.**)



**Рис. 3.** Температурна залежність концентрації електронів (n), дірок (p) і точкових дефектів ([D]) кристалів CdTe при двотемпературному відпалі та  $P_{Cdmax}$ : 1 –  $[V_{Cd}^0]$ , 2 –  $[V_{Cd}^-]$ , 3 –  $[V_{Cd}^{2-}]$ , 4 –  $[Cd_i^0]$ , 5 –  $[Cd_i^+]$ , 6 –  $[Cd_i^{2+}]$ , 7 –  $[V_{Te}^0]$ , 8 –  $[V_{Te}^+]$ , 9 –  $[V_{Te}^{2+}]$ , 10 –  $[Te_i^0]$ , 11 –  $[Te_i^-]$ , 12 –  $[Te_i^{2-}]$ .

Згідно проведеного розрахунку, кристали з надлишком металу володіють n-типом провідності, а домінуючими дефектами є двократно заряджені вакансії телуру при температурах  $T < 870$  K (рис. 3, крива 9) та двократно заряджені міжвузлові атоми кадмію при температурах  $T > 870$  K (рис. 3, крива 6). Вище  $T = 1200$  K суттєво зростає концентрація однократно йонізованих міжвузлових атомів кадмію (рис. 3, крива 5) та двократно йонізованих міжвузлових атомів телуру (рис. 3, крива 12) і концентрація вільних носіїв заряду складним чином залежить від концентрацій усіх вище згаданих дефектів.



**Рис.4.** Температурна залежність концентрації електронів (n), дірок (p) і точкових дефектів ([D]) кристалів CdTe при двотемпературному відпалі та  $P_{Temax}$ : 1 –  $[V_{Cd}^0]$ , 2 –  $[V_{Cd}^-]$ , 3 –  $[V_{Cd}^{2-}]$ , 4 –  $[Cd_i^0]$ , 5 –  $[Cd_i^+]$ , 6 –  $[Cd_i^{2+}]$ , 7 –  $[V_{Te}^0]$ , 8 –  $[V_{Te}^+]$ , 9 –  $[V_{Te}^{2+}]$ , 10 –  $[Te_i^0]$ , 11 –  $[Te_i^-]$ , 12 –  $[Te_i^{2-}]$ , 13 –  $[Te_{Cd}^0]$ , 14 –  $[Te_{Cd}^+]$ , 15 –  $[Te_{Cd}^{2+}]$ .

У матеріалі насиченому телуrom розглядалось дві моделі, які задовільно описують область гомогенності кристалів, але відрізняються енергіями йонізації донорного рівня антиструктурного атома телуру. На рис. 4 представлено результати розрахунку, при проведенні якого антиструктурний дефект вважався донором з енергетичним рівнем  $\epsilon_1 \approx E_c - 1.44$  eV,  $\epsilon_2 \approx E_c - 1.60$  eV. Згідно з розрахунками, для такої моделі переважаючими акцепторними дефектами при надлишку телуру є однократно та двократно йонізовані вакансії кадмію  $V_{Cd}^-$ ,  $V_{Cd}^{2-}$ , при температурах  $T < 970$  K (рис. 4, криві 2,3), та однократно йонізовані міжвузлові атоми телуру при вищих температурах (рис. 4, крива 11). Вище  $T = 1200$  K акцепторна дія міжвузлових атомів телуру суттєво компенсується донорною дією двократно йонізованих міжвузлових атомів кадмію, концентрація яких за таких температур суттєво зростає (рис. 4, крива 6). Область гомогенності кристалів CdTe:Te до температур  $T = 900$  K визначається йонізованими вакансіями кадмію, а при вищих температурах – нейтральними антиструктурними дефектами.

Зауважимо, що модель яка не враховує наявність у кристалі  $Te_{Cd}$  не описує задовільно характер температурної залежності ширини області гомогенності сполуки з боку надлишку халькогену. При неврахуванні моделі міжвузлових атомів телуру, максимум на теоретичній кривій солідус не буде розташований при надлишку телуру, що є у протиріччі з експериментальними даними **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Важливо зазначити, що вибір моделі енергетичних рівнів  $Te_{Cd}$ , є суттєвим при розрахунку електричних властивостей кристалів, насичених халькогеном. Якщо при моделюванні прийняти антиструктурні дефекти  $Te_{Cd}$  донорами з енергіями йонізації  $\epsilon_1 = E_c - 0.34$  eV,  $\epsilon_2 = E_c - 0.59$  eV (друга модель), то неможливо пояснити отримання CdTe p-типу провідності при  $T > 900$  K. Згідно розрахунку, при високих температурах відпалу йонізовані антиструктурні дефекти, повністю компенсують акцепторну дію міжвузлових атомів телуру, які при цих умовах є домінуючими акцепторами. Через складність постановки холлівського експерименту поки що неможливо надати перевагу одній із запропонованих моделей дефектної підсистеми CdTe:Te.

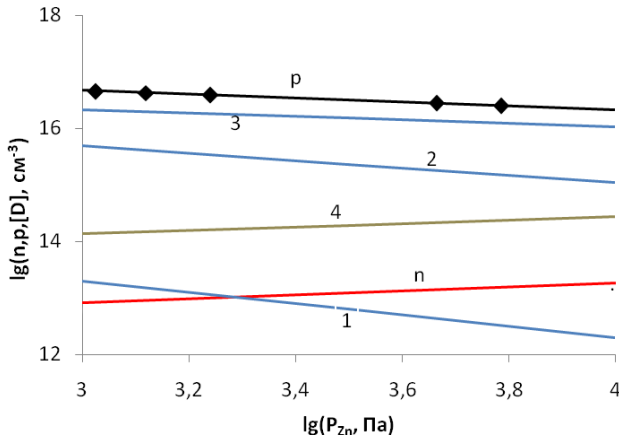
При відпалі кристалів ZnTe у парі телуру спостерігається домінування однократно йонізованих катіонних вакансій (рис. 7-9). При цьому досить високою є і концентрація нейтральних вакансій цинку, яка при температурах вище  $\approx 1100$  K навіть перевищує концентрацію однократно йонізованих дефектів цього 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. 5 - 9, крива 4),

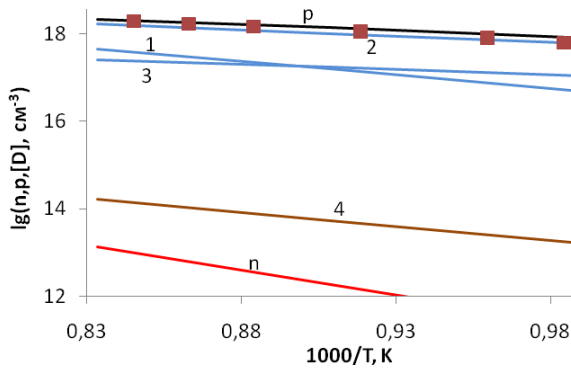


а кількість нейтральних та однократно йонізованих вакансій значно менша.

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 ( $E_0 = 4,59$  еВ) практично рівна теоретично рахованій у роботі **Ошибка! Источник ссылки не найден.** величині ( $E_0 = 4,39$  еВ).

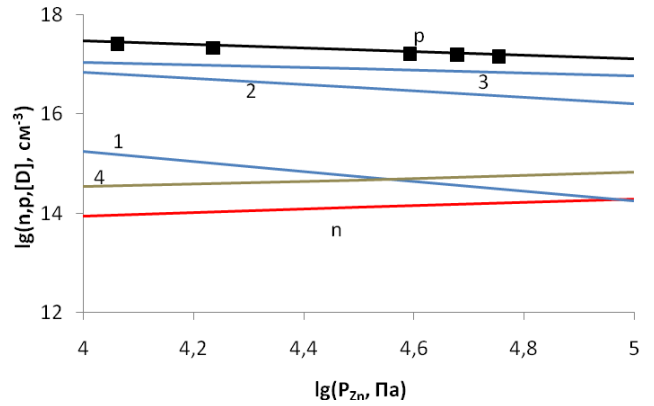


**Рис. 5.** Залежність концентрації електронів (n), дірок (p) та точкових дефектів ([D]) у кристалах ZnTe від тиску пари цинку  $P_{Zn}$  при двотемпературному відпалі

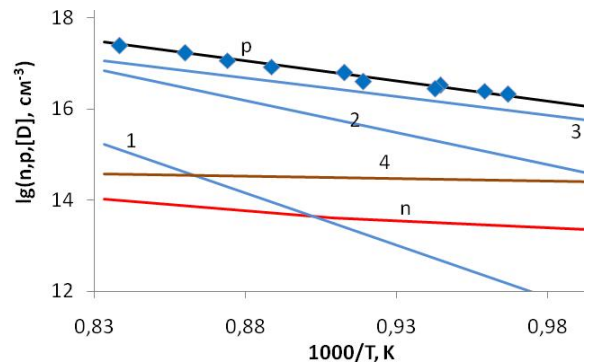


**Рис. 7.** Залежність концентрації електронів (n), дірок (p) та точкових дефектів ([D]) у кристалах ZnTe від температури при двотемпературному відпалі у парі телуру ( $P_{Te} = 13300$  Па). (1 –  $[V_{Zn}^0]$ , 2 –  $[V_{Zn}^-]$ , 3 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

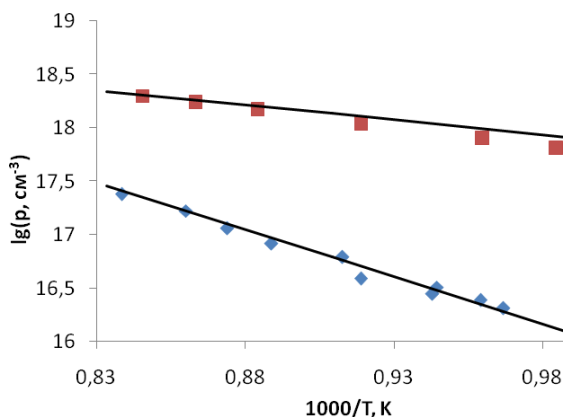
за температури  $T = 1035$  К (1 –  $[V_{Zn}^0]$ , 2 –  $[V_{Zn}^-]$ , 3 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент **Ошибка! Источник ссылки не найден.**



**Рис. 6.** Залежність концентрації електронів (n), дірок (p) та точкових дефектів ([D]) у кристалах ZnTe від тиску пари цинку  $P_{Zn}$  при двотемпературному відпалі за температури  $T = 1194$  К (1 –  $[V_{Zn}^0]$ , 2 –  $[V_{Zn}^-]$ , 3 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент **Ошибка! Источник ссылки не найден.**



**Рис. 8.** Залежність концентрації електронів (n), дірок (p) та точкових дефектів ([D]) у кристалах ZnTe від температури при двотемпературному відпалі у парі цинку ( $P_{Zn} = 13300$  Па). (1 –  $[V_{Zn}^0]$ , 2 –  $[V_{Zn}^-]$ , 3 –  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 4 –  $[V_{Te}^{2+}]$ ). Криві розрахунок, точки – експеримент **Ошибка! Источник ссылки не найден.**



**Рис. 9.** Залежність концентрації вільних носіїв заряду у кристалах ZnTe від температури  $T$  при двотемпературному відпалі у парі цинку (♦,  $P_{Zn} = 133000$  Па) та парі телуру (■,  $P_{Te} = 133000$  Па). Криві розрахунків, точки – експеримент **Ошибка! Источник ссылки не найден..**

## Висновки

1. Методом термодинамічних потенціалів досліджено дефектну підсистему кристалів ZnTe та CdTe 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  $P_{Zn}$ ,  $P_{Cd}$ ,  $P_{Te}$ .
2. Встановлено, що за умов відпалу кристалів ZnTe у парі цинку ( $P_{Zn} = 13300$  Па) при темпера-

турах  $T = (1000-1200)$  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.

3. Показано, що домінуючим дефектом у кристалах n-CdTe: Cd є  $Cd_i^{2+}$  при  $T > 870$  К, та  $V_{Te}^{2+}$  при  $T < 870$  К; у кристалах CdTe: Te основним дефектом до температур  $T \approx 900$  К є  $V_{Cd}^-$  та  $V_{Cd}^{2-}$ , а при вищих температурах –  $Te_{Cd}^0$ .
4. Теоретично розраховані концентрації вільних носіїв струму та ступінь відхилення від стехіометрії кристалів ZnTe та CdTe задовільно узгоджуються з експериментальними даними у широкому інтервалі тисків пари кадмію  $P_{Cd}$ , цинку  $P_{Zn}$  та температури відпалу  $T$ , що свідчить про адекватність представленої моделі дефектної підсистеми та коректність зроблених на її основі висновків.

*Робота виконується в рамках наукового проекту №01074006768 Міністерства освіти і науки України.*

**Горічок І.В.** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;

**Паращук Т.О.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Никируй Л.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент,

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] D.V. Korbutjak, S.V. Mel'nichuk, Є.V. Korbut, M.M. Borisik, Telurid kadmiju i domishkovo-defektni stani ta detekturni vlastivosti, (Ivan Fedorov, Київ, 2000).
- [2] A. Sakalas, Z. Janushkevichjus, Tochechnye defekty v poluprovodnikovyh soedinenijah (Nauka, M. 1988).
- [3] S. Walas, Phase equilibria in chemical engineering. Vol 1. (Myr, M. 1989).
- [4] Ju.B. Rumer, M.Sh.Ryvkin, Termodinamika, statisticheskaja fiziki i kinetika (Nauka, M. 1972).
- [5] I.V. Gorichok, FHTT 12(2), 322 (2011).
- [6] B.K. Meyer, W. Stadler, Journ. of Crys. Growth. 161, 119 (1996).
- [7] S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert, Physica B, 308, 958 (2001).
- [8] R. Grill, A. Zappettini, Progress in crystal growth and characterization of materials 48/79, 209 (2004).
- [9] S.N. Maksimovskij, S.P. Kobleva, Neorganicheskie materialy 22(6), 922 (1986).
- [10] Wei Su-Huai, S. B. Zhang, Physical Review, V, 66 1552111 (2002).
- [11] S.S. Chern, H.R. Vydyanath, F.A. Kroger, Journal of solid state chemistry 14, 33 (1975).
- [12] B.K. Meyer, W. Stadler, Journal of Crystal Growth 161, 119 (1996).
- [13] M.A. Berding, Physical Review, 60(12) 8943 (1999).
- [14] D.M.Freik, I.V.Gorichok, Prikarpat's'kij visnik NTSh 1(5) 104 (2009).
- [15] N.H. Abrikosov, V.F. Bankina, L.V. Poreckaja, Poluprovodnikovye soedinenija, ih poluchenie i svoystva (Nauka, M. 1967).
- [16] Y.Kenji, Y.Minoru, Y.Takayuki, Physica B. 254 (2003).
- [17] A.Castaldini, A.Cavallini, B.Fraboni, P.Fernandez, J.Piqueras, Journal of Applied Physics 83(4) 2121 (1998).
- [18] V.N. Martynov, S.P. Kobleva, Kristallografija 28(2), 394 (1983)
- [19] V.V. Prokopiv, I.V. Gorichok, Fizika i himija tverdogo tila 7(4) 717-719 (2006).
- [20] P.M Fochuk, O.E. Panchuk, L.P. Shherbak, Fizika i himija tverdogo tila 5(1), 136 (2004).

- [21] E.A. Bobrova, Ju.V. Klevkov, S.A. Medvedev, A.F. Plotnikov, Fizika i tehnika poluprovodnikov 36(12), 1426 (2002).
- [22] Li Yujie, Ma Guoli, Jie Wanqi, Journal of Crystal Growth 256, 266 (2003).
- [23] F. T.J. Smith, J. Phys. Chem. Solids. 32, 2201 (1971).
- [24] A.S. Medvedev. Fizika i himija soedinenij AIIIVI (Mir, M. 1970).

I.V. Gorichok, T.O. Parashchuk, L.I. Nykyruy, D.M. Freik

## **Thermodynamics of Defects Subsystem of II-VI Crystals in Gibbs Potential Approximation: Modeling, Calculation**

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

In example of II-VI ZnTe, CdTe crystals, using method which based on minimizing the thermodynamic potential of the "crystal-pair" as a function of defect concentration, have been calculated equilibrium concentration of point defects and free carriers in zinc telluride crystals ZnTe and CdTe depending on technological factors of two-temperature annealing (annealing temperature T and vapor pressure of zinc  $P_{Me}$  or tellurium  $P_{Te}$ ).