ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 14, № 2 (2013) С. 378-382

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 14, № 2 (2013) P. 378-382

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

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, С.Д. Бардашевська, Г.Я. Гургула

Термодинаміка дефектної підсистеми кристалів цинк телуриду

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

Використовуючи метод, що базується на мінімізації термодинамічного потенціалу системи „кристал-пара” як функції концентрації дефектів, розраховано рівноважні концентрації точкових дефектів та вільних носіїв заряду у кристалах цинк телуриду ZnTe в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температури відпалу T та тиску пари цинку P_{Zn} чи телуру P_{Te}).

Ключові слова: цинк телурид, двотемпературний відпал, електричні властивості, точкові дефекти.

Стаття поступила до редакції 11.12.2011; прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

Актуальність дослідження дефектної підсистеми напівпровідникових кристалів сполук A^2B^6 зумовлена використанням цих матеріалів для створення квантово-розмірних структур і напівпровідникових лазерів. Цинк телурид належить до відносно мало вивчених прямозонних напівпровідників і викликає інтерес з точки зору розширення елементної бази сучасної електроніки. Крім того, будучи прямозонним напівпровідником, ZnTe має високу фоточутливість і може з успіхом застосовуватися для ефективного перетворення сонячної енергії [1].

На основі дослідження електрофізичних властивостей [2] було встановлено, що нелеговані кристали ZnTe володіють тільки p-типом провідності. Це дозволило зробити висновок про односторонній характер області гомогенності ZnTe, яка повністю зміщена на бік надлишку Телуру [3]. Згідно високотемпературних досліджень ефекту Холла і провідності, домінуючий акцепторний дефект повинен бути двозарядним, наприклад V_{Zn}^{2-} або Te_i^{2-} [1]. Пізніші дослідження [4] вказують на можливість існування двосторонньої області гомогенності цинк телуриду, а отже можливим є утворення дефектів типу Zn_i, V_{Te} [5].

В даній роботі методом термодинамічних потенціалів визначено переважаючий вид точкових дефектів в умовах двотемпературного відпалу кристалів 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 [6]:

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

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

Хімічний потенціал газу [7]:

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

Для одноатомного газу Zn:

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

Для двоатомного газу Te_2:

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

m – маса атома або молекули, $I = ml^2$ – момент інерції молекули, l – відстань між ядрами молекули, ν – 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:

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

де G_0 – енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення дефекту, F_{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:

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

де E_0 – енергія утворення нейтрального дефекту, Z – зарядовий стан дефекту, ε_1, ε_2 – перший та другий рівні йонізації утвореного дефекту.

Енергії утворення нейтральних дефектів приймались рівними значенням розрахованим в роботі [8] на основі термохімічних параметрів кристалів.

У роботі [9], 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 еВ, V_{Te}^{2+} – E_v+0,212 еВ, V_{Zn}^{-} – E_v-0,106 еВ, V_{Zn}^{2-} – E_v+0,400 еВ.

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні дефекту:

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

x – кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω. Зміну частоти коливань атомів в околі дефекту вважали варіаційним параметром моделі. (ω/ω_0 = 0.4 для V_{Zn} та ω/ω_0 = 3.0 для).

Ентропію визначали за законом Больцмана:

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

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

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

де N_J – концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект.

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

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

де

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

N_C, N_V – густина станів у зоні провідності та у валентній зоні, відповідно; E_g – ширина забороненої зони; μ – 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 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 (1). Задача знаходження її розв'язку еквівалентна задачі мінімізації будь-якої зростаючої функції L_{MIN} від абсолютних величин нев'язок $L_{MIN} = \sum_1^6 \left|\sum \mu_i^{s(g)}\right|^t$. 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.

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

Таблиця 1

Параметри, що використовувались при розрахунку

Параметр	Значення	Література
Внутрішня частота коливань молекули Te_2	$0{,}625102 \cdot 10^{13}$ c^{-1}	[10]
Відстань між ядрами у молекулі Te_2	$2{,}59 \cdot 10^{-10}$ м	[10]
Константа $K = P_{Te_2} P_{Zn}^2$	$K = 10^{-33440/T + 20{,}33} \cdot (101325)^3$, $Па^3$	[11]
Ефективна маса електронів	0,2 m_0	[12]
Ефективна маса дірок	0,1 m_0	[12]
Ширина забороненої зони	E_g = 2,394-8,1·10^{-4}*T^2/(T+210), еВ	[13]
Температура Дебая	T_0 = 300 К	[12]

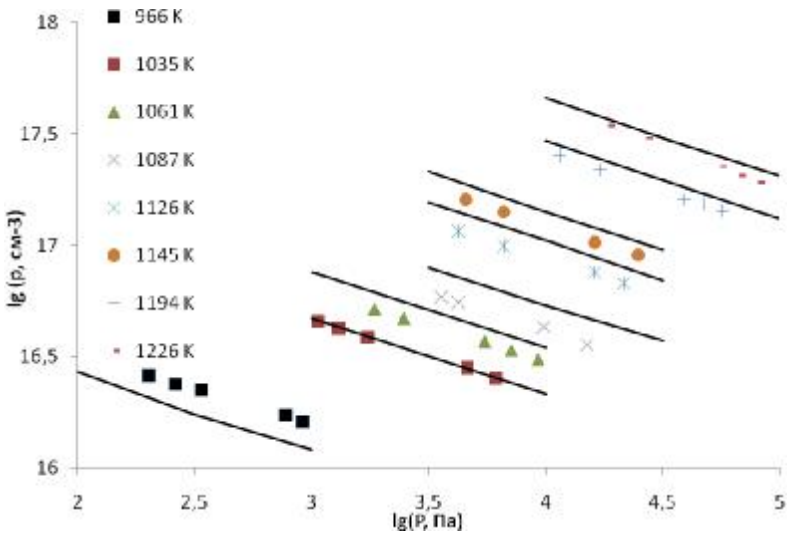

Рис. 1. Залежність концентрації вільних носіїв заряду p від тиску пари цинку P_{Zn} при двотемпературному відпалі за різних температур T. Криві розрахунок, точки – експеримент [2].

II. Результати та їх обговорення

Використовуючи отримані формули (1, 2, 13) проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у ZnTe. Результати представлені на рис. 1-рис. 6. 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. 4-6). При цьому досить високою є і концентрація нейтральних вакансій телуру, яка при температурах вище ≈ 1100 К 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. 2 - 5, крива 4), а кількість нейтральних та однократно йонізованих вакансій значно менша.

Показовим 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 [8] величині (E_0 = 4,39 еВ).

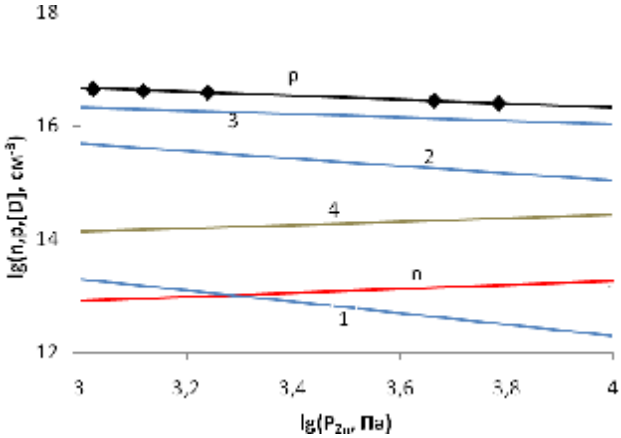

Рис. 2. Залежність концентрації електронів n, дірок p та точкових дефектів [D] від тиску пари цинку P_{Zn} при двотемпературному відпалі за температури T = 1035 К (1 – V_{Zn}^0, 2 – V_{Zn}^-, 3 – V_{Zn}^{2-}, 4 – V_{Te}^{2+}). Криві розрахунок, точки – експеримент [2].

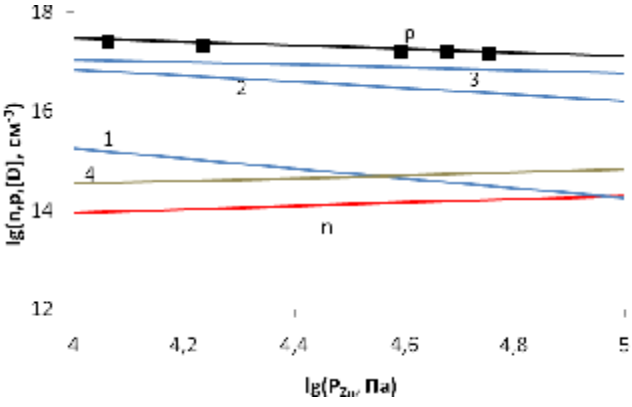

Рис. 3. Залежність концентрації електронів n, дірок p та точкових дефектів [D] від тиску пари цинку P_{Zn} при двотемпературному відпалі за температури T = 1149 К (1 – V_{Zn}^0, 2 – V_{Zn}^-, 3 – V_{Zn}^{2-}, 4 – V_{Te}^{2+}). Криві розрахунок, точки – експеримент [2].

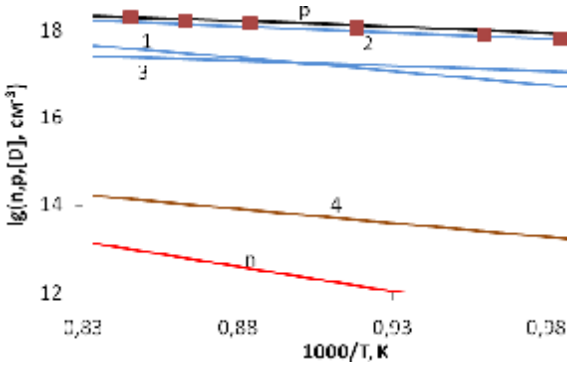

Рис. 4. Залежність концентрації електронів n, дірок p та точкових дефектів [D] від температури при двотемпературному відпалі у парі цинку (P_{Zn} = 133000 Па). (1 – V_{Zn}^{0}, 2 – V_{Zn}^{-}, 3 – V_{Zn}^{2-}, 4 – V_{Te}^{2+}). Криві розрахунок, точки – експеримент [2].

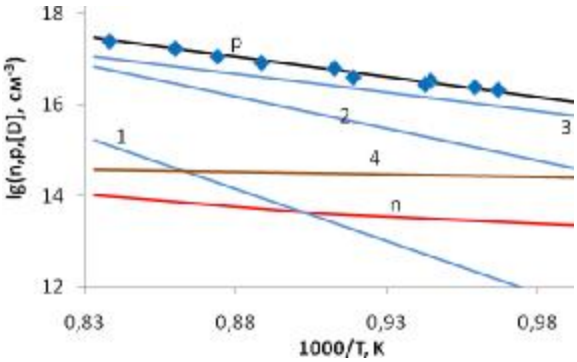

Рис. 5. Залежність концентрації електронів n, дірок p та точкових дефектів [D] від температури при двотемпературному відпалі у парі телуру (P_{Te} = 133000 Па). (1 – V_{Zn}^{0}, 2 – V_{Zn}^{-}, 3 – V_{Zn}^{2-}, 4 – V_{Te}^{2+}). Криві розрахунок, точки – експеримент [2].

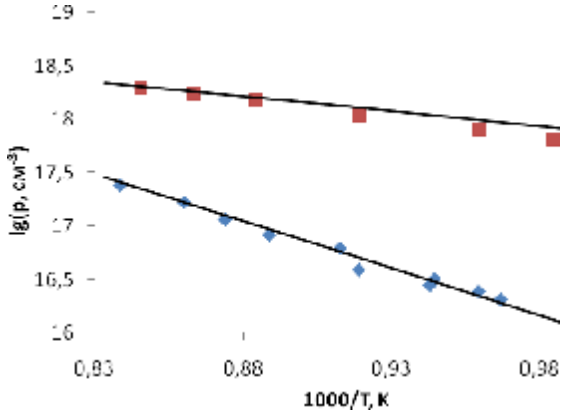

Рис. 6. Залежність концентрації вільних носіїв заряду від температури при двотемпературному відпалі кристалів у парі цинку (♦, P_{Zn} = 133000 Па) та парі телуру (■, P_{Te} = 133000 Па). Криві розрахунок, точки – експеримент [2].

Висновки

1. 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 $P_{Zn,\ Te}$.
2. Встановлено, що за умов відпалу кристалів в парі цинку (P_{Zn} = 13300 Па) при температурах T = (1000-1200) K 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. Добре узгодження визначеної в роботі енергії утворення нейтральної вакансії цинку з теоретично розрахованою величиною, та задовільна кореляція теоретично розрахованих концентрацій вільних носіїв заряду з експериментальними даними свідчить про об'єктивність представленої моделі дефектної підсистеми та коректність зроблених на її основі висновків.

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;
Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
Бардашевська С.Д. – студент;
Гургула Г.Я. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

[1] A. Sakalas, Z. Janushkevichjus. Tochechnye defekty v poluprovodnikovyh soedinenijah (Nauka, Moskva, 1988).
[2] F. T.J. Smith. J. Phys. Chem. Solids. 32, 2201 (1971).
[3] V. P. Zlomanov, A. V. Novoselova. R-T-h-diagrammy sostojanija sistemy metall-hal'kogen (Nauka, Moskva, 1987).
[4] I.H. Avetisov, E.N. Gesko, Ja.L Harif. Tezisy dokladov III Vsesojuznoj konferencii. Materialovedenie hal'kogenidnyh poluprovodnikov (Chernovcy, 1991), p. 54.
[5] G.Ja. Gurgula. Fizika i himija tverdogo tila 12(1), 153 (2011).
[6] S. Walas, Phase equilibria in chemical engineering. Vol 1 (Myr, Moscow, 1989).
[7] Ju.B. Rumer, M.Sh.Ryvkin. Termodinamika, statisticheskaja fiziki i kinetika (Nauka, Moskva, 1972).

[8] I.V. Gorichok. FHTT 12(2), 322 (2011).
[9] B.K. Meyer, W. Stadler. Journ. of Crys. Growth. 161, 119 (1996).
[10] F. Kreger. Himija nesovershennyh kristallov (Mir, Moskva, 1972).
[11] A.S. Medvedev. Fizika i himija soedinenij AIIVVI (Mir, Moskva, 1970).
[12] N.H Abrikosov, V.F. Bankina, L.V. Poreckaja. Poluprovodnikovye soedinenija, ih poluchenie i svojstva (Nau-ka, Moskva, 1967).
[13] Y. Kenji, Y. Minoru, Y. Takayuki. Physica B. 254 (2003).

D.M. Freik, I.V. Gorichok, S.D. Bardashevska, G.J. Gurgula

Thermodynamics Defect Subsystem of Zinc Telluride

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

Using a 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 depending on technological factors of two-temperature annealing (annealing temperature T and vapor pressure of zinc P_{Zn} or tellurium P_{Te}).