

## Thermodynamics of intrinsic point defects in cadmium telluride at the boundary of the homogeneity region

Dmytro FREIK<sup>1</sup>, Igor GORITCHOK<sup>1\*</sup>, Volodymyr PROKOPIV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics and Chemistry, Precarpathian National Vasyl Stefanyk University,  
Shevchenka St. 57, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

\* Corresponding author. Tel.: +380-34-2596082; e-mail: goritchok@rambler.ru

Received April 27, 2011; accepted December 28, 2011; available on-line August 17, 2012

Based on a crystal chemical model for defect subsystems, the equilibrium concentrations of point defects and free charge carriers and the degree of off-stoichiometry of CdTe have been calculated as a function of the annealing temperature ( $T$ ) and vapor pressure of the additional component (cadmium  $P_{Cd}$  or tellurium  $P_{Te}$ ). The requirements for double-temperature annealing leading to the formation of materials with n- or p-type conductivity have been determined.

Cadmium telluride / Two-temperature annealing / Electrical properties / Point defects

## Термодинаміка власних точкових дефектів кадмій телуриду на межі області гомогенності

Дмитро ФРЕЙК<sup>1</sup>, Ігор ГОРІЧОК<sup>1\*</sup>, Володимир ПРОКОПІВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка 57, 76018 м. Івано-Франківськ, Україна

\* Контактна особа. Тел.: +380-34-2596082; e-mail: goritchok@rambler.ru

На основі запропонованої кристалохімічної моделі дефектної підсистеми розраховано рівноважні концентрації точкових дефектів, вільних носіїв заряду та ступінь відхилення від стехіометрії CdTe в залежності від температури відпалу  $T$  та тиску пари додаткового компонента (кадмію  $P_{Cd}$  або телуру  $P_{Te}$ ). Встановлено технологічні умови двотемпературного відпалу, при яких формується матеріал n- або p-типу провідності.

Кадмій телурид / Двотемпературний відпал / Електричні властивості / Точкові дефекти

### Вступ

Кадмій телурид CdTe – широкозонний напівпровідник групи  $A^2B^6$ , властивості якого активно досліджують у зв'язку з можливістю створення на його основі ряду високоефективних оптичних та оптоелектронних приладів [1].

Основні електричні і фотоелектричні властивості CdTe визначаються власними та домішковими точковими дефектами, концентрація яких, окрім інших параметрів (енергії утворення дефекту, енергії його іонізації 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 компонента (Cd чи Te) 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 CdTe від їх концентрації.

У цій роботі, використовуючи термодинамічний метод, що базується на розв'язку системи рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів у системі “кристал-пара”, розраховано рівноважні концентрації точкових дефектів, вільних носіїв заряду та ступінь відхилення від стехіометрії CdTe в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу (температури відпалу  $T$  та тиску пари кадмію  $P_{Cd}$  або телуру  $P_{Te}$ ).

### 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  $T$  [2]:

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

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

Хімічний потенціал газу [3]:

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

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:

$$G = G_0 + \sum (E + F_{vib})[D] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k) \quad (3)$$

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 іонізованих дефектів визначаються за формулами:

$$E_1 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} \varepsilon_1; E_2 = E_0 - \frac{Z}{|Z|} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \quad (4)$$

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

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні дефекту:

$$F_{vib} = \pm \left\{ 3kT \ln \left( \frac{T_\theta}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right) \quad (5)$$

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

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S_k = k \ln(\Pi W_j) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j \quad (6)$$

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

$$W_j = \frac{N_j!}{(N_j - \sum [D])! \Pi [D]!} \quad (7)$$

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

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)! n!}, W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)! p!} \quad (8)$$

де

$$n = N_C e^{\frac{\mu}{kT}}, p = N_V e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}} \quad (9)$$

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

$$\sum Z[D] = N_C e^{\frac{\mu}{kT}} - N_V e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}} \quad (10)$$

Тоді хімічний потенціал дефекту:

$$\mu_{D_i}^s = E_i + F_{vib,i} - kT \ln \left( \frac{N_j - \sum [D]}{[D_i]} \right) + \left[ n \left( \frac{E_C}{kT} - \ln \left( \frac{N_C - n}{n} \right) \right) + p \left( \frac{E_V}{kT} + \ln \left( \frac{N_V - p}{p} \right) \right) \right] \times (11)$$

$$\frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{\left( \sum Z[D] \right)^2 + 4N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}}}$$

Основними точковими дефектами вважали вакансії і міжвузлові атоми кадмію і телуру:  $V_{Cd}$ ,  $V_{Te}$ ,  $Cd_i$ ,  $Te_i$ , та антиструктурні дефекти  $Te_{Ca}$ . Кожен з цих дефектів може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений. Таким чином, для знаходження рівноважної концентрації дефектів, отримано систему п'ятнадцяти рівнянь типу (1). Задача знаходження її розв'язку еквівалентна задачі мінімізації будь-якої зростаючої функції  $L_{min}$  від абсолютних величин нев'язок

$$L_{min} = \sum_1^{15} \left| \sum \mu_i^{s(g)} \right|^t. \text{ Основним критерієм при}$$

виборі параметра  $t$  є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному знаходженні мінімуму. Координатами мінімуму функції  $L_{min}$  є рівноважні значення концентрацій 15 видів дефектів при заданих тиску пари додаткового компоненту  $P$  та температурі відпалу  $T$ . Оскільки тиски пари телуру і кадмію зв'язані між собою

**Таблиця 1** Енергетичні параметри дефектів у кристалах CdTe.

	$V_{Cd}$	$Cd_i$	$V_{Te}$	$Te_i$	$Te_{Cd}$
$E_0$ , eV	3.70 3.44 [4] 3.75 [5] 3.65 [6]	2.04 2.26 <sup>a</sup> (2.04 <sup>b</sup> ) [9] 2.1 [10]	2.74 2.54 [6]	1.93 1.45 <sup>b</sup> (2.63 <sup>a</sup> ) [4] 1.71 [14]	3.70 3.3 [5] 3.92 [9]
$\varepsilon_1$ , eV	$E_v + 0.05$ [7]	$E_c - 0.016$ [11]	$E_c - 0.38$ [13]	$E_v + 0.15$ [7]	$E_c - 1.44$ [15]
$\varepsilon_2$ , eV	$E_v + 0.47$ [8]	$E_c - 0.17$ [12]	$E_c - 0.84$ [13]	$E_v + 0.57$ [9]	$E_c - 1.60$ [15]
$x$	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.

константою рівноваги  $K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$ , тому, з міркувань зручності, розрахунок концентрацій точкових дефектів проводився в залежності від тиску пари кадмію як для CdTe:Cd, так і CdTe:Te. Вся процедура розрахунку реалізована чисельно у середовищі MAPLE. Знаходження мінімуму проводили методом випадкових збурень, а початкові (стартові) значення координат задавали довільно.

Для знаходження концентрацій електронів та дірок використовували формули (9), де хімічний потенціал електронів визначали з формули (10).

При розрахунку області гомогенності кількість надлишкового компонента визначали як

$$X_{Cd} = \frac{N_J - [V_{Cd}] + [Cd_i]}{(J - [V_{Te}] + [Te_i] + [Te_{Cd}]) + (J - [V_{Cd}] + [Cd_i])} \quad (12)$$

$$X_{Te} = \frac{N_J - [V_{Te}] + [Te_i] + [Te_{Cd}]}{(J - [V_{Te}] + [Te_i] + [Te_{Cd}]) + (J - [V_{Cd}] + [Cd_i])} \quad (13)$$

### Енергії утворення та іонізації точкових дефектів

Параметри точкових дефектів, які використовували при розрахунках концентрацій точкових дефектів в залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу, наведено у **Таблиці 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 (**Таблиця 1**). Положення

енергетичних рівнів дефектів може бути визначеним з аналізу спектрів фотолюмінесценції, катодолумінесценції, 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 кількість експериментально виявлених переходів електронів значно перевищує кількість можливих власних точкових дефектів [16,17].

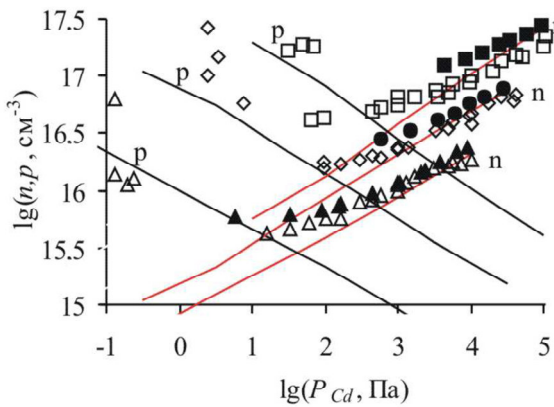
Найменш дискусійним є питання про енергію іонізації міжвузлового атома кадмію –  $\varepsilon_1 \approx E_c - 0.01$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_c - 0.2$  eV (**Таблиця 1**).

Для вакансії телуру у деяких роботах приписують значення енергій іонізації, 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 [13].

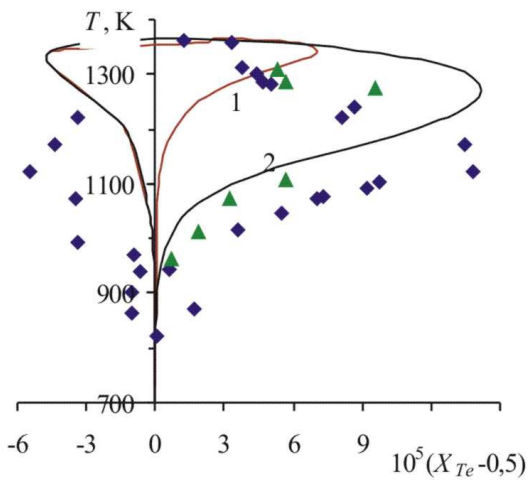
Для антиструктурного дефекту  $Te_{Cd}$  авторами [15] запропоновано значення енергій іонізації  $\varepsilon_1 \approx E_c - 1.4$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_c - 1.6$  eV. Але ці донорні рівні ідентифіковані тільки методом ЕПР. Тому варто звернути увагу на роботу [18], де донорний рівень  $E_c - 0.58$  eV приписують антиструктурному дефекту і ці дані добре узгоджуються з теоретичними розрахунками [9] –  $\varepsilon_1 \approx E_c - 0.34$  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 іонізації  $\varepsilon_1 \approx E_v + 0.15$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_v + 0.57$  eV [7,9].

Для вакансії кадмію, за даними різних авторів, перший рівень іонізації знаходиться на  $\sim 0.05$  eV [7] або  $\sim 0.2$  eV [9] вище стелі валентної зони. Другий рівень також визначений неоднозначно і становить або  $E_v + 0.47$  eV [8], або  $E_v + 0.6 \div 0.8$  eV [4]. Однак, на основі проведеного у [17] аналізу, можна зробити висновок, що більш вірогідними є значення  $\varepsilon_1 \approx E_v + 0.05$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_v + 0.47$  eV.



**Рис. 1** Залежність концентрації електронів та дірок у кристалах CdTe при двотемпературному відпалі від парціального тиску пари кадмію. Криві – розрахунок, символи – експеримент ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  –  $T = 870$  K,  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$  –  $T = 970$  K,  $\square$ ,  $\blacksquare$  –  $T = 1070$  K. Відкриті символи – [15], закриті символи – [10].)



**Рис. 2**  $T$ - $X$  діаграма CdTe. 1 – розрахунок без врахування в моделі  $Te_{Cd}$ , 2 – розрахунок з врахуванням у моделі  $Te_{Cd}$  ( $X_{Te}$  – відносний вміст телуру у кристалі).  $\blacklozenge$ ,  $\blacktriangle$  – експериментальні дані [19] та [20], відповідно.

## Обговорення результатів

Використовуючи формули (1,2,11), проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у CdTe. Результати представлені на Рис. 1-4. Як видно з Рис. 1,

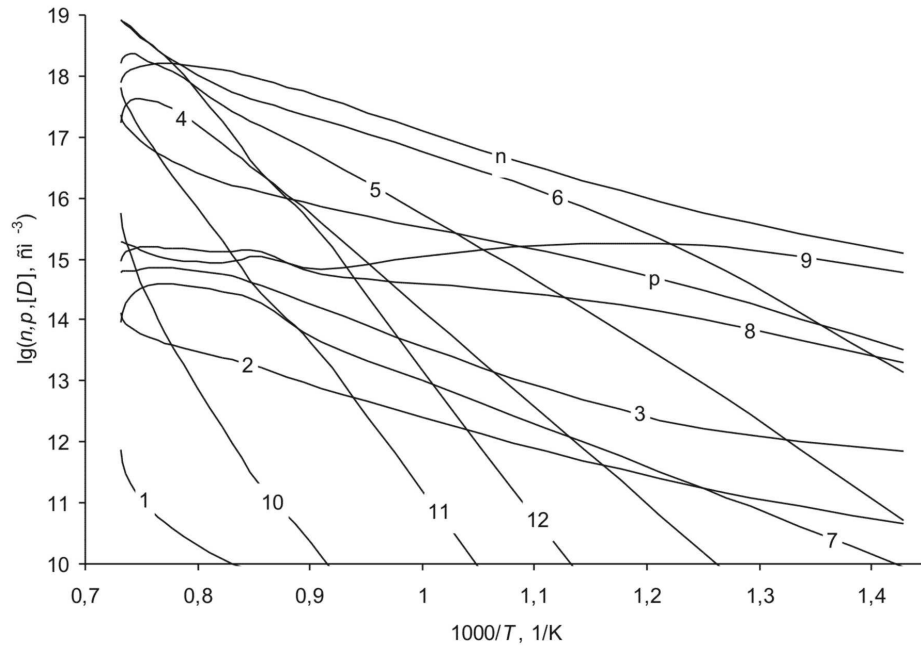
теоретично визначені концентрації вільних носіїв задовільно описують експериментальні дані.

Згідно з проведеним розрахунком, кристали з надлишком металу володіють n-типом провідності, а домінуючими дефектами є двократно заряджені вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$  при температурах  $T < 870$  K (Рис. 3, крива 9) та двократно заряджені міжвузлові атоми кадмію  $Cd_i^{2+}$  при температурах  $T > 870$  K (Рис. 3, крива 6). Вище  $T = 1200$  K суттєво зростає концентрація однократно іонізованих міжвузлових атомів кадмію  $Cd_i^{1+}$  (Рис. 3, крива 5) та двократно іонізованих міжвузлових атомів телуру  $Te_i^{2-}$  (Рис. 3, крива 12) і концентрація вільних носіїв заряду складним чином залежить від концентрацій усіх вище згаданих дефектів.

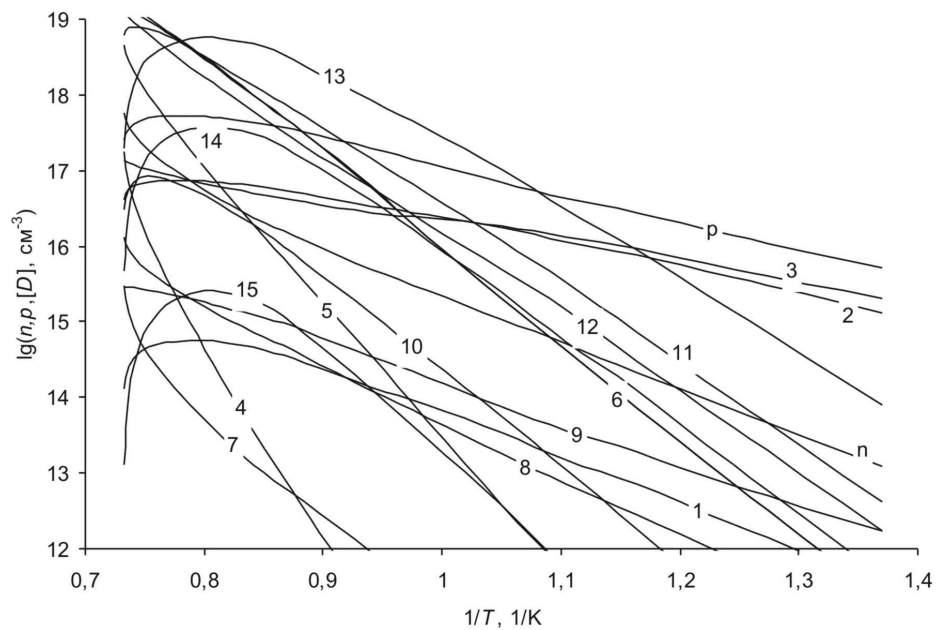
В матеріалі насиченому телуrom розглядали дві моделі, які задовільно описують область гомогенності кристалів, але відрізняються енергіями іонізації донорного рівня антиструктурного атома телуру. На Рис. 4 представлено результати розрахунку, при проведенні якого антиструктурний дефект вважався донором з енергетичним рівнем  $\varepsilon_1 \approx E_c - 1.44$  eV,  $\varepsilon_2 \approx E_c - 1.60$  eV. Згідно з розрахунками, для такої моделі переважаючими акцепторними дефектами при надлишку телуру є однократно та двократно іонізовані вакансії кадмію  $V_{Cd}^-$ ,  $V_{Cd}^{2-}$  при температурах  $T < 970$  K (Рис. 4, криві 2,3) та однократно іонізовані міжвузлові атоми телуру  $Te_i^-$  при вищих температурах (Рис. 4, крива 11). Вище  $T = 1200$  K акцепторна дія міжвузлових атомів телуру суттєво компенсується донорною дією двократно іонізованих міжвузлових атомів кадмію  $Cd_i^{2+}$ , концентрація яких за таких температур суттєво зростає (Рис. 4, крива 6). Область гомогенності кристалів CdTe:Te до температур  $T = 900$  K визначається іонізованими вакансіями кадмію  $V_{Cd}^-$ ,  $V_{Cd}^{2-}$ , а при вищих температурах – нейтральними антиструктурними дефектами  $Te_{Cd}^0$ .

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 [21].

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 іонізації  $\varepsilon_1 = E_c - 0.34$  eV,



**Рис. 3** Температурна залежність концентрації електронів, дірок і точкових дефектів у 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 –  $Te_i^{2-}$ .



**Рис. 4** Температурна залежність концентрації електронів, дірок і точкових дефектів у 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 –  $Te_{Cd}^{2+}$ .

$\varepsilon_2 = E_c - 0.59$  eВ (друга модель), тоді неможливо пояснити отримання CdTe р-типу провідності при  $T > 900$  К. Згідно з розрахунком, при високих температурах відпалу іонізовані антиструктурні дефекти повністю компенсують акцепторну дію міжвузлових атомів телуру, які при цих умовах є домінуючими акцепторами. Через складність постановки холлського експерименту поки що неможливо надати перевагу одній із запропонованих моделей дефектної підсистеми CdTe:Te.

## Висновки

1. Запропоновано кристалохімічну модель дефектної підсистеми кадмій телуриду, яка враховує повний набір власних точкових дефектів ( $V_{Cd}$ ,  $Cd_i$ ,  $V_{Te}$ ,  $Te_i$ ,  $Te_{Cd}$ , кожен з яких може знаходитись у трьох зарядових станах: нейтральний, однократно або двократно заряджений).
2. Визначено вплив технологічних параметрів двотемпературного відпалу (температури відпалу  $T$ , тиску пари кадмію  $P_{Cd}$  або телуру  $P_{Te}$ ) на формування дефектної підсистеми та фізико-хімічні властивості n- і р-CdTe.
3. Встановлено, що домінуючим дефектом в матеріалі CdTe:Cd є  $Cd_i^{2+}$  при  $T > 870$  К, та  $V_{Te}^{2+}$  при  $T < 870$  К. У матеріалі CdTe:Te основним дефектом до температур  $T \approx 900$  К є  $V_{Cd}^-$  та  $V_{Cd}^{2-}$ , а при вищих температурах –  $Te_{Cd}^0$ . В околі температури плавлення CdTe на температурну залежність області гомогенності суттєво впливають також міжвузлові атоми кадмію  $Cd_i^{2+}$  та телуру  $Te_i^-$ .
4. Теоретично розраховані концентрації вільних носіїв струму та ступінь відхилення від стехіометрії CdTe задовільно узгоджуються з експериментальними даними у широкому інтервалі тисків пари кадмію  $P_{Cd}$  та температури відпалу  $T$ , що свідчить про адекватність запропонованої моделі точкових дефектів.

## Література

- [1] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисик, *Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості*, Іван Федоров, Київ, 2000, 198 с.
- [2] С. Уэйлес, *Фазовые равновесия в химической технологии*, Ч. 1, Мир, Москва, 1989, 304 с.
- [3] Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, *Термодинамика, статистическая физики и кинетика*, Наука, Москва, 1972, 400 с.
- [4] M.A. Berding, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 8943-8950.
- [5] В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева, *Кристаллография* 28 (1983) 394.
- [6] В.В. Прокопів, І.В. Горічок, *Фіз. хім. тв. тіла* 7 (2006) 717-719.
- [7] S.S. Chern, H.R. Vudyanath, F.A. Kroger, *J. Solid State Chem.* 14 (1975) 33-43.
- [8] В.К. Meyer, W. Stadler, *J. Cryst. Growth* 161 (1996) 119-127.
- [9] Su-Huai Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 155211.
- [10] П.М. Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак, *Фіз. хім. тв. тіла* 5 (2004) 136-141.
- [11] А.В. Савицкий, В.И. Ткачук, П.Н. Ткачук, *Фіз. техн. полупровод.* 26 (1992) 952-955.
- [12] Е.А. Боброва, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников, *Фіз. техн. полупровод.* 36 (2002) 1426-1431.
- [13] S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert, *Physica B* 308-310 (2001) 958-962.
- [14] Li Yujie, Ma Guoli, Jie Wanqi, *J. Cryst. Growth* 256 (2003) 266-275.
- [15] R. Grill, A. Zappettini, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 48-49 (2004) 209-244.
- [16] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2121-2126.
- [17] Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, *Прикарпатський вісн. НТШ* 1(5) (2009) 104-127.
- [18] С.Н. Максимовский, С.П. Коблева, *Неорг. матер.* 22 (1986) 922-925.
- [19] J.H. Greenberg, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 47 (2003) 196-238.
- [20] R. Fang, R. Brebrick, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 443-450.
- [21] С.А. Медведева, *Физика и химия соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>*, Мир, Москва, 1970, 624 с.