

Г.Я. Гургула

Дефектна підсистема і механізми самолегкування у кристалах цинк телуриду

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна E-mail: freik@pu.if.ua*

Розглянуто механізми самолегкування телуром кристалів n-ZnTe та цинком кристалів p-ZnTe. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули самолегованих кристалів n-ZnTe:Te та p-ZnTe:Zn. Визначено залежність концентрації домінуючих точкових дефектів, концентрації вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу (α , β), цинку у вузлах кристалічної ґратки (γ), коефіцієнтів диспропорціювання міжвузлових атомів Цинку (δ), а також телуру у вузлах кристалічної ґратки (χ).

Ключові слова: цинк телурид, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, самолегкування.

Стаття постуила до редакції 12.08.2010 ; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Цинк телурид – перспективний матеріал світловипромінюючих діодів з високою яскравістю [1]. Для розробки науково-обґрунтованої технології матеріалу ZnTe необхідні достовірні відомості про їх дефектний стан. Монокристалічний ZnTe, з параметром ґратки $a = 0,61037$ нм, кристалізується у структурі сфалериту і є прямозонною напівпровідниковою сполукою з шириною забороненої зони 2,3 еВ при 300 К [1].

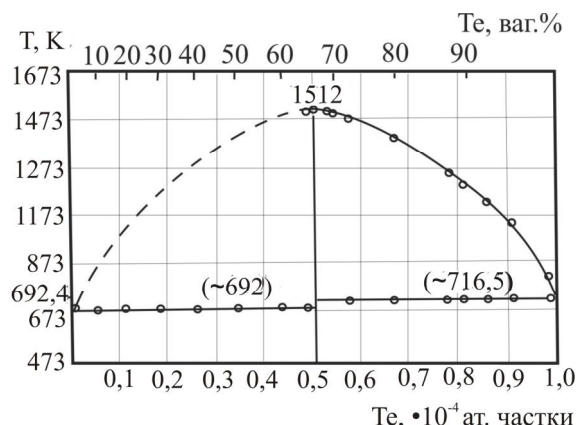


Рис. 1. Фазова T-x -діаграма рівноваги системи Zn-Te [2].

У системі Zn-Te (рис. 1) існує одна сполука ZnTe, яка плавиться конгруентно при 1512 К і утворює вироджені евтектики зі своїми компонентами [1]. Область гомогенності сполуки

ZnTe, згідно [4], повністю зміщена на боці телуру і сягає до 50,02 ат.%, що відповідає концентрації $\sim 10^{18}$ см⁻³ (рис. 2). Слід зауважити, що згідно даних [3] виявлено також помітну нестехіометрію на боці надлишку цинку. Це означає, що ZnTe, у досліджуваному інтервалі температур, є двосторонньою, а не односторонньою фазою, як вважалося раніше на основі даних електрофізичних вимірювань [2].

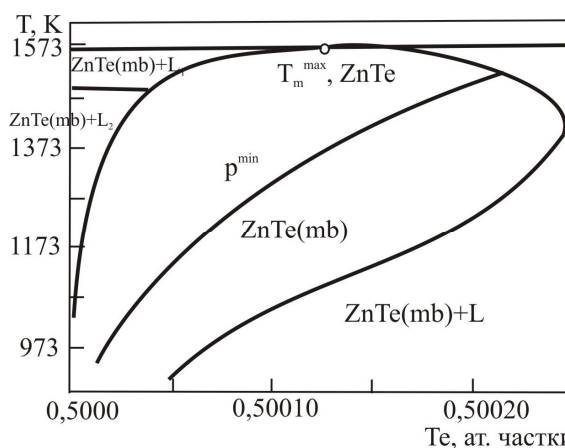


Рис. 2. Фазова T-x-діаграма рівноваги для області гомогенності сполуки цинк телуриду [4].

За квазірівноважних умов росту цих кристалів далеко не завжди забезпечується пряма залежність їх фізичних властивостей від складу, оскільки внаслідок ретроградного характеру лінії солідус на перетині T-x (температура-склад) фазової діаграми (рис. 2)

концентрація вільних носіїв визначається важко контрольованою взаємодією стехіометричних дефектів і легуючих (фонових) домішок.

Згідно високотемпературних досліджень ефекту Холла і провідності [5], домінуючими акцепторними дефектами є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} і міжвузловий телур Te_i^{2-} . Даних про донорні власні дефекти в цинк телуриді небагато. Вважається, що донорний рівень з енергією іонізації 0,6 еВ, визначений за результатами люмінесценції і фотопровідності, відповідає двозарядним вакансіям телуру V_{Te}^{2+} [5].

У роботі на основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул вперше виконано аналіз можливих механізмів самолегуювання телуром та цинком відповідно n-ZnTe:Te та p-ZnTe:Zn.

$$(1-x) \left[(Zn_{\gamma\alpha+1-\alpha}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{Zn} (Te_{(1-\alpha)}^{\times} V_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{Te} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_i + \alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)e' \right] + x (V_{Zn}^{\prime\prime} Te_{Te}^{\bullet\bullet}) \rightarrow$$

$$(Zn_{(\gamma\alpha+1-\alpha)(1-x)}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\prime\prime})_{Zn} (Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet})_{Te} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)}^{\bullet\bullet})_i$$

$$+ \alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)(1-x)e' + 2xh^{\bullet}, \quad (1)$$

де $\alpha = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-3})$ – атомна частка цинку, визначена із області гомогенності сполуки при температурі $T = 1380$ К [4]; x – атомна частка надлишкового телуру, γ – доля атомів цинку у катіонних 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:

$$\left[V_{Zn}^{\prime\prime} \right] = A(\alpha(1-\gamma)(1-x) + x);$$

$$\left[V_{Te}^{\bullet\bullet} \right] = A\alpha(1-x); \quad \left[Zn_i^{\bullet} \right] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x);$$

$$\left[Zn_i^{\bullet\bullet} \right] = A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x); \quad n = A\alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)(1-x);$$

$$p = 2Ax. \quad (2)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2 \left[V_{Zn}^{\prime\prime} \right] + n = 2 \left[V_{Te}^{\bullet\bullet} \right] + \left[Zn_i^{\bullet} \right] + 2 \left[Zn_i^{\bullet\bullet} \right] + p, \quad (3)$$

а холівська концентрація носіїв

$$(1-y) \left\{ (Zn_{(1-\beta)}^{\times} V_{\beta}^{\prime\prime})_{Zn} (Te_{1-\beta+\beta\chi}^{\times} V_{\beta(1-\chi)}^{\bullet\bullet})_{Te} (Te_{\beta(1-\chi)}^{\prime\prime})_i + \beta(1+\chi)e' \right\} + y (Zn_{Zn}^{\prime\prime} V_{Te}^{\bullet\bullet}) \rightarrow$$

$$\rightarrow (Zn_{(1-\beta)(1-y)+y}^{\times} V_{\beta(1-y)}^{\prime\prime})_{Zn} (Te_{(1-\beta+\beta\chi)(1-y)}^{\times} V_{\beta(1-\chi)(1-y)+y}^{\bullet\bullet})_{Te} (Te_{\beta(1-\chi)(1-y)}^{\prime\prime})_i + \beta(1+\chi)(1-y)h^{\bullet} + 2ye' . \quad (5)$$

Тут $\beta = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-3})$ атомна частка телуру, визначена із області гомогенності сполуки при температурі $T = 1380$ К [4]; χ – частка атомів телуру у власних вузлах ($0 \leq \chi \leq 1$), y – атомна частка надлишкового цинку.

Концентрації дефектів та носіїв будуть рівні:

$$\left[Te_i^{\prime\prime} \right] = A\beta(1-\chi)(1-y);$$

I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів у самолегуюваному n-ZnTe:Te

При самолегуюванні 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+} кристалоквазіхімічна формула дефектного кристала згідно [6] матиме вигляд:

$$n_H = 2 \left[V_{Te}^{\bullet\bullet} \right] + \left[Zn_i^{\bullet} \right] + 2 \left[Zn_i^{\bullet\bullet} \right] - 2 \left[V_{Zn}^{\prime\prime} \right] \quad (4)$$

Результати розрахунків приведені на рис. 3 – 5.

II. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів у самолегуюваному p-ZnS:Zn

У випадку самолегуювання ZnTe p-типу провідності цинком (p-ZnTe:Zn) будемо мати наступний спектр точкових дефектів двозарядні вакансії цинку $V_{Zn}^{\prime\prime}$, двозарядні вакансії телуру $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ та двозарядні міжвузлові атоми телуру $Te_i^{\prime\prime}$. Відповідна кристалоквазіхімічна формула матиме вигляд [6]:

$$\left[V_{Te}^{\bullet\bullet} \right] = A(\beta(1-\chi)(1-y) + y); \quad \left[V_{Zn}^{\prime\prime} \right] = A\beta(1-y);$$

$$p = A\beta(1+\chi)(1-y); \quad n = 2Ay. \quad (6)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2 \left[V_{Zn}^{\prime\prime} \right] + 2 \left[Te_i^{\prime\prime} \right] + n = 2 \left[V_{Te}^{\bullet\bullet} \right] + p, \quad (7)$$

а холівська концентрація:

$$n_H = \left[2 \left[V_{Te}^{\bullet\bullet} \right] - 2 \left[V_{Zn}^{\prime\prime} \right] - 2 \left[Te_i^{\prime\prime} \right] \right]. \quad (8)$$

Результати розрахунку приведені на рис. 6 – 8.

III. Аналіз результатів розрахунків

З отриманих кристалоквазіхімічних формул (1) – (8) 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, а також проаналізувати вплив концентрації цинку (телуру) на n-p-перехід для різних значень β , χ (α , γ , δ).

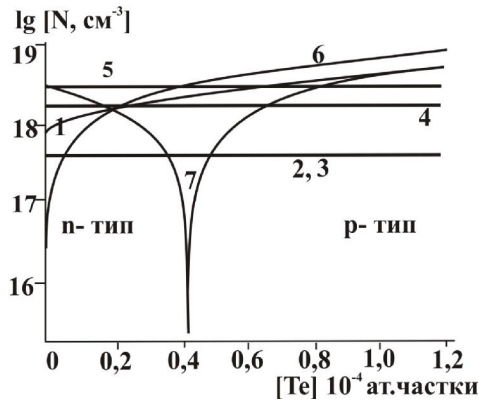


Рис. 3. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів V_{Zn}^{2-} (1), Zn_i^+ (2), Zn_i^{2+} (3), V_{Te}^{2+} (4), основних носіїв n (5), p (6) та холлівської концентрації n_H (7) у n-ZnTe:Te від концентрації легуючого компонента [Te] ($\alpha = 10^{-5}$ ат.частки, $\gamma = 0,5$, $\delta =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

Кристали n-ZnTe самолеговані телуrom (рис. 3) 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 (V_{Te}^{2+}) (рис. 3 – крива 2) за рахунок їх “заліковування”. При цьому зростає концентрація вакансій цинку (V_{Zn}^{2-}) (рис. 3 – крива 1) і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим. При збільшенні вмісту телуру концентрація електронів зменшується, відбувається конверсія провідності матеріалу з n- на p-тип і подальше зростання дірок (рис. 3). Процеси переходу кристалів від n- до p- типу обумовлені зменшенням концентрації вакансій телуру, парціальний коефіцієнт компенсації яких помітно спадає із збільшенням концентрації телуру (рис. 4 – крива 1). Як видно з рис. 5, на реалізацію переходу кристалів від n- до p- типу впливає ряд факторів. Так, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік цинку (α) концентрація телуру, при якій наступає перехід від n- до p- типу провідності, зростає (рис. 5, а та рис. 9,а). Так само, із збільшенням кількості цинку у власних вузлах (γ) (рис. 5,б) та величини диспропорціонування міжвузлового цинку (δ) (рис. 5,в) зростає концентрація телуру, при якій наступає цей

перехід.

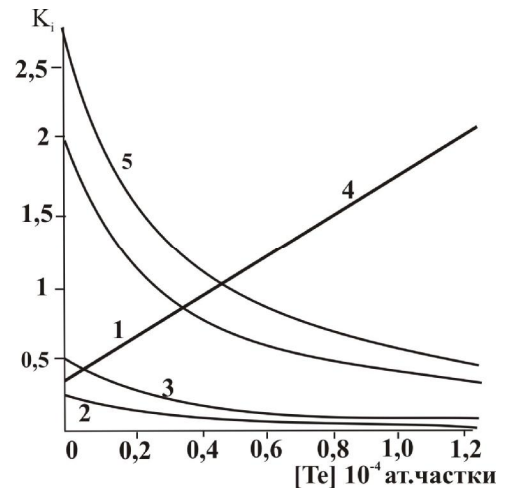


Рис. 4. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних

$$K_1 = \frac{[V_{Te}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}, \quad K_2 = \frac{[Zn^+]}{[V_{Zn}^{2-}]},$$

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

$$\text{акцепторних } K_4 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{\sum_i D_i^+} \quad (\text{крива 4}) \text{ дефектів у}$$

кристалах n-ZnTe:Te від концентрації легуючого компонента [Te].

$$\sum_i D_i^+ = [V_{Zn}^{2+}] + [Zn_i^+] + [Zn_i^{2+}]$$

Аналогічно для кристалів p-ZnTe самолегованих цинком (рис. 6) при незначній концентрації (менше $0,3 \cdot 10^{-4}$ ат. частки) зберігається p-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 p- на n-тип з подальшим зростанням концентрації електронів (рис. 6).

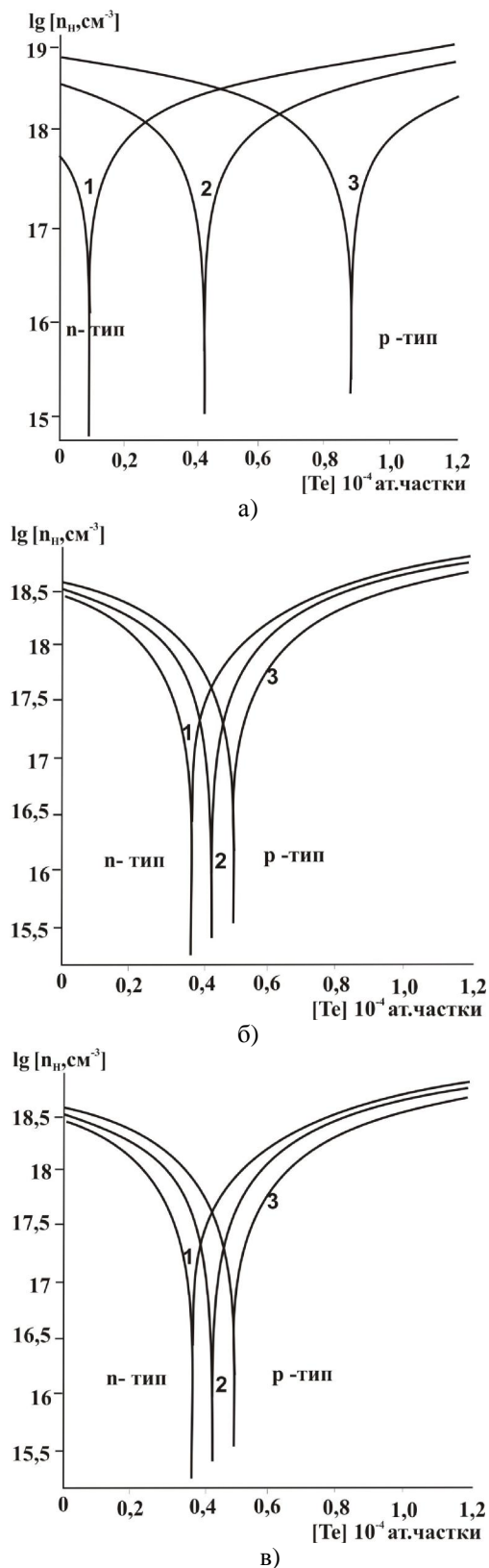


Рис. 5. Вплив концентрації телуру на n-p-перехід у кристалах n-ZnTe:Te для різних значень: а) відхилення від стехіометрії α : 1 – $0,1 \cdot 10^{-4}$, 2 – $0,5 \cdot 10^{-4}$, 3 – $0,1 \cdot 10^{-3}$; б) кількості цинку у власних вузлах γ : 1 – $0,1 \cdot 10^{-4}$, 2 – 0,5, 3 – 0,99; в) величини диспропорціювання міжвузлового цинку δ : 1 – $0,1 \cdot 10^{-4}$, 2 – 0,5, 3 – 0,99.

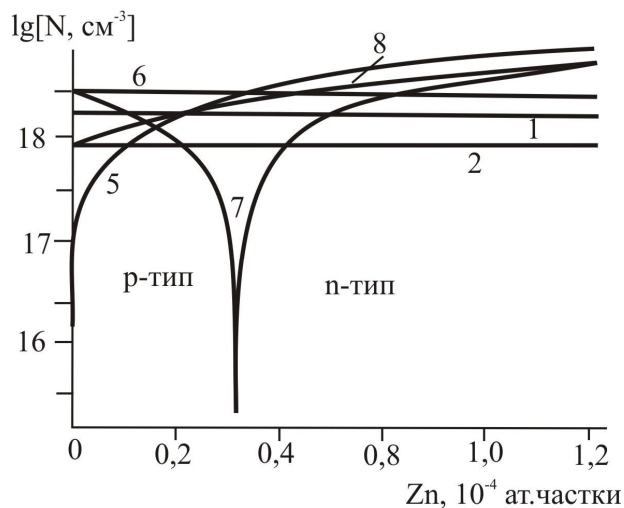


Рис. 6. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів V_{Zn}^{2-} (1), Te_i^{2-} (2), V_{Te}^{2+} (8), основних носіїв n (5), p (6) та холлівської концентрації n_H (7) у p-ZnTe:Zn від концентрації цинку [Zn] ($b = 10^{-5}$ ат.частки, $c = 0,5$).

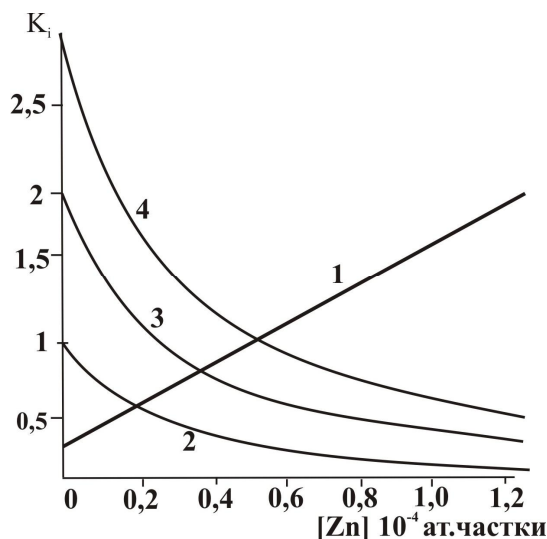


Рис. 7. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{[V_{Te}^{2+}]}{\sum_i A_i^-}$ (крива 1), та акцепторних $K_2 = \frac{[Te_i^{2-}]}{[V_{Te}^{2+}]}$, $K_3 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{[V_{Te}^{2+}]}$, $K_4 = \frac{\sum_i A_i^-}{V_{Te}^{2+}}$ (криві 2 – 4) дефектів у кристалах p-ZnTe:Zn від концентрації легуючого компонента [Zn].

$$\sum_i A_i^- = [V_{Zn}^{2-}] + [Te_i^{2-}].$$

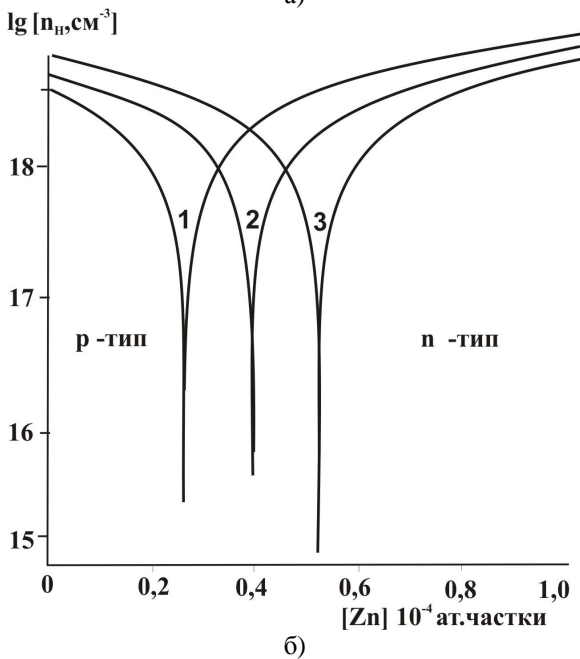
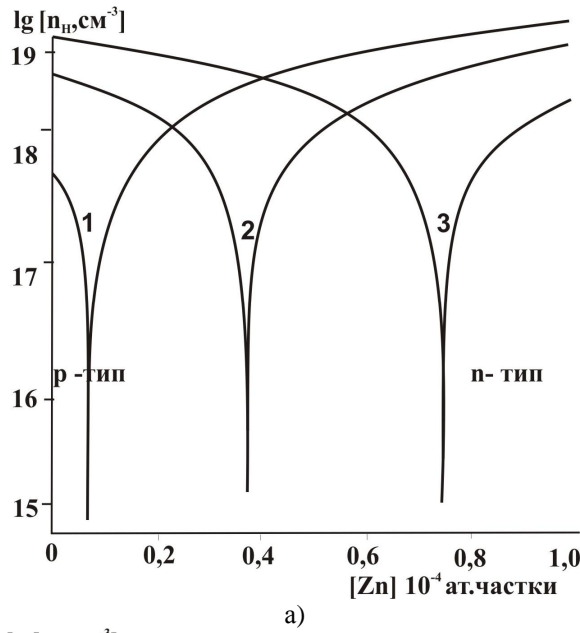


Рис. 8. Вплив концентрації телуру на n-p-перехід у кристалах p-ZnTe:Zn для різних значень: а) відхилення від стехіометрії β : 1 – $0,1 \cdot 10^{-4}$, 2 – $0,5 \cdot 10^{-4}$, 3 – $0,1 \cdot 10^{-3}$; б) частки телуру у власних вузлах χ : 1 – $0,1 \cdot 10^{-4}$, 2 – 0,5, 3 – 0,99.

Ці процеси обумовлені зменшенням концентрації вакансій цинку ($V_{Zn}^{//}$), парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням концентрації цинку (рис. 7 – 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. 8,а та рис. 9,б). Так само зростання частки телуру у власних вузлах (χ) обумовлює конверсію типу провідності при вищих концентраціях цинку (рис. 8,б).

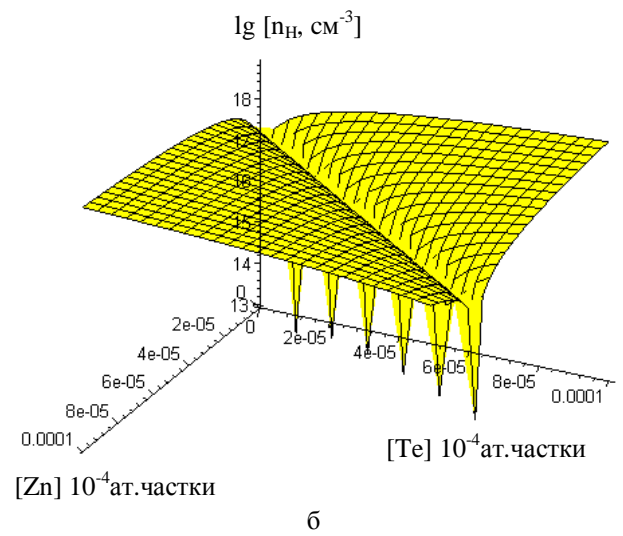
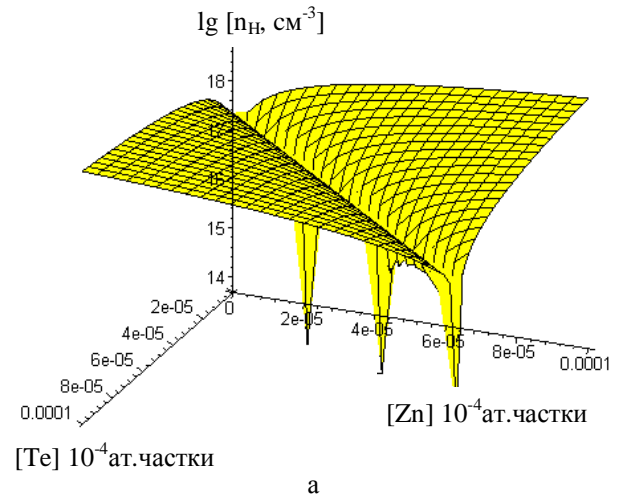


Рис. 9. Просторові залежності холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (β) та вмісту легуючої домішки [Te] ([Zn]) для кристалів n-ZnTe:Te (а) та p-ZnTe:Zn (б).

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, які визначають дефектну підсистему самолегованих кристалів цинк телуриду.
2. Розраховано залежності концентрацій власних точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв від величини відхилення від стехіометрії в самолегованих кристалах n-ZnTe:Te і p-ZnTe:Zn.
3. Для самолегованих кристалів n-ZnTe:Te із збільшенням концентрації телуру має місце зменшення концентрації вакансій в аніонній підгратці, зростає концентрація вакансій цинку і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим. Для кристалів p-ZnTe:Zn із збільшенням вмісту цинку концентрація дірок зменшується, відбувається конверсія провідності з р-типом провідності на n-тип і подальше зростання концентрації електронів.

4. Показано, що із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік цинку у n-ZnTe:Te, кількості цинку у власних вузлах, а також величини диспропорціювання міжвузлового цинку концентрація телуру, яка відповідає конверсії типу провідності із n- на p- тип, зростає. У p-ZnTe:Zn збільшення відхилення від стехіометрії на бік телуру так само як і зростання частки телуру у власних вузлах (χ) призводить до зростання концентрації цинку, яка відповідає конверсії типу провідності з p- на n-тип.

Автор висловлює вдячність **проф. Фреїку Д.М.** за постановку проблеми досліджень, допомогу при її виконанні та цінні зауваження.

Робота виконана у рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414).

Гургула Г.Я. – науковий співробітник.

- [1] А.С. Медведєв *Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}*. Мир. М. 624 с. (1970).
[2] E.J. Soxman Hollow Crystals of Hexagonal ZnS // *J.Appl. Phys.*, N4, P. 948 (1963).
[3] И.Х. Аветисов, Е.Н. Геско, Я.Л. Хариф // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции “Материаловедение халькогенидных полупроводников”, Черновцы, С.54 (1991).
[4] J. Smith A high temperature study of native defects in ZnTe. // *J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press. V.32*, P.2201 – 2209 (1971).
[5] Н.К. Морозова, В.А. Кузнєцов *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* Наука, М., 200 с. (1987).
[6] С.С. Лисняк Кристаллоквазимеханическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы. 32*(2), сс. 1913-1917 (1992).

G.Ya. Gurgula

The Defects Subsystem and Mechanisms of Self-Doping on the Crystals of Telluride Zinc

*Physical-Chemical Institute at the ‘Vasiliy Stefanyk’ Precarpathian National University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

It is viewed mechanisms of self-doping by Tellurium of n-ZnTe crystals and Zinc of p-ZnTe crystals. It is offered crystal-quazy-chemical formulas of the self- doped crystals n-ZnTe:Te and p-ZnTe:Zn. It is determine dependence of concentration dominating point defect, concentrations of the free charge and Hall concentration of current carriers from dimensions of deflection at the stoichiometry composition (α , β), Zinc in knots of crystalline lattice (γ), coefficients disproportion interstitial atoms of Zinc (δ), and also Tellurium in knots of crystalline lattice (χ).