

Д.М. Фреїк, Г.Я. Гургула

Нестехіометричні точкові дефекти у кристалах цинк телуриду

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Запропоновано кристалохімічні формули для нестехіометричних та самолегованих кристалів р- і n-ZnTe. Розраховано концентрації дефектів, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації від ступеня нестехіометрії та вмісту легуючої компоненти.

Ключові слова: цинк телурид, точкові дефекти, кристалохімія.

D.M. Freik, G.Ya. Gurgula

The Self-doping Point Defects an Crystals Tellurid of Zinc

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The crystal-quasichemical formulae of self-doping at the Crystals n-ZnSe:Se and-ZnSe:Zn are suggested. The dependence on point defects concentration, on free charge carrier concentration and Hall concentration of the degree of nonstoichiometry and impurities contents are calculated.

Key words: tellurid of zinc, point defects, crystal-chemical.

Стаття поступила до редакції 29.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

Вступ

Цинк телурид – перспективний матеріал світлодіодних діодів з високою яскравістю [1]. Для розробки науково-обґрунтованої технології отримання 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].

У системі Zn–Te (рис. 1) існує одна сполука ZnTe, яка топиться конгруентно за 1512 К і утворює вроджені евтектики зі своїми компонентами [1]. Ділянка гомогенності сполуки ZnTe повністю змішена відносно Телуру і сягає 50,02 ат.%, що відповідає $\sim 10^{18}$ атом./см³ (рис.2) [2]. Крім того, згідно даних [3], виявлено також явну нестехіометрію відносно надлишку Цинку [4]. Це означає, що ZnTe у досліджуваному інтервалі температур є двосторонньою, а не односторонньою фазою, як вважалося раніше на основі даних електрофізичних вимірювань [2].

За квазірівновагових умов росту цих кристалів

далеко не завжди забезпечується пряма залежність їх фізичних властивостей від складу, оскільки, внаслідок ретроградного характеру лінії солідус на перетині Т–х (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-} . Публікацій про донорні власні дефекти в цинк телуриді є обмежена кількість. Вважається, що донорний рівень з енергією йонізації 0,6 еВ, визначений за результатами люмінесценції і фотопровідності, відповідає двозарядним вакансіям телура (V_{Te}^{2+}) [5].

Метою роботи є дослідження точкових дефектів у нестехіометричному та самолегованому цинк телуриді за допомогою кристалохімічних формул, а також розрахунок концентрації переважаючих дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму.

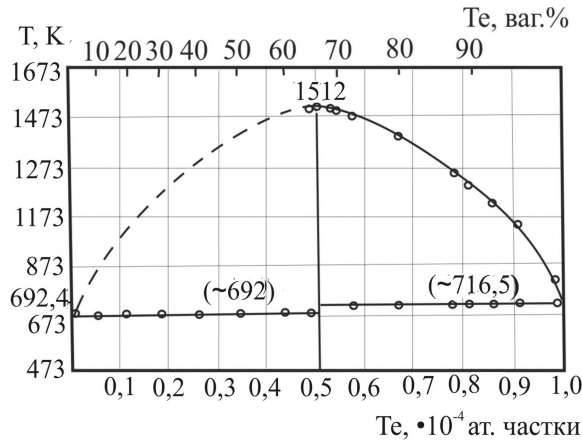


Рис. 1. Фазова Т-х-діаграма рівноваги системи Zn-Te [2].

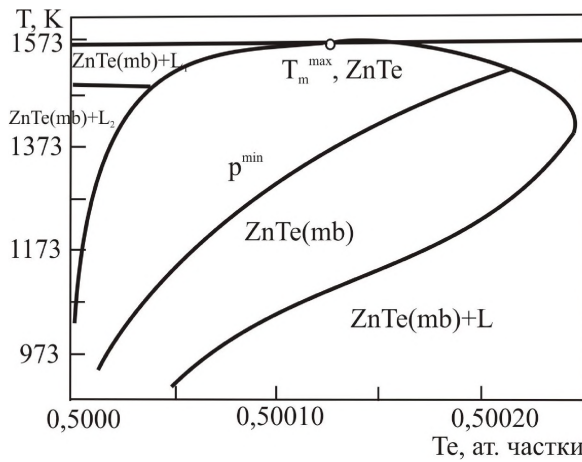
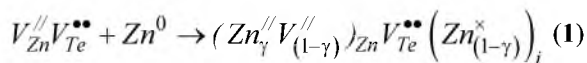


Рис. 2. Фазова Т-х-діаграма рівноваги для ділянки гомогенності сполуки цинк телуриду [4].

I. Кристалоквазіхімічні формули

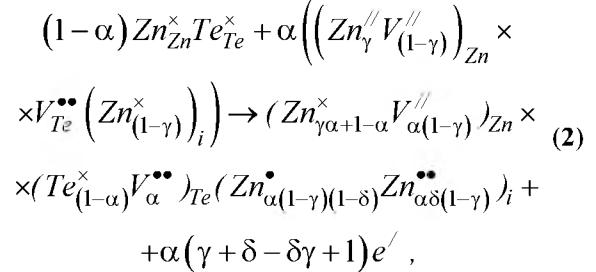
1.1. Нестехіометричний ZnTe. Кристалоквазіхімічні формули дають можливість опису дефектного стану сполуки із нестехіометрією в ділянці гомогенності. В основу методу покладено поняття про антиструктуру [6], якою для цинк телуриду є $V_{Zn}^{//}V_{Te}^{**}$, де $V_{Zn}^{//}$ і V_{Te}^{**} – двозарядна негативна вакансія цинку і двозарядна позитивна вакансія телуру. При цьому здійснюється суперпозиція кристалохімічної формули досліджуваної сполуки $Zn_{Zn}^*Te_{Te}^*$ із кристалоквазіхімічним кластером.

Кристалоквазіхімічне уявлення легуючого кластера для n-ZnTe (надлишок Цинку у межах ділянки гомогенності), за умови часткового (γ) заміщення Цинком вакансій у катіонній підґратці ($Zn_{Zn}^{//}$) і утворення міжвузлового Цинку (Zn_i^*), описується так:

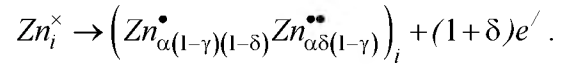


Тут Zn_{Zn}^* , Te_{Te}^* – Цинк і Телур у вузлах кристалічної ґратки, “X” – нейтральний заряд, α – мольна доля легуючого компонента, e' – концентрація електронів.

Кристалоквазіхімічна формула буде виглядати так:



де h' – концентрація дірок. Зауважимо, що тут враховано диспропорціонування (δ) зарядового стану міжвузлового Цинку Zn_i^* :



У хемії вигідно використовувати мольні долі – кількість дефектів, які припадають на один моль речовини. Але у зонній моделі концентрацію електронів і дірок природно виражати числом частинок в одиниці об'єму, тобто у вигляді дійсних концентрацій. Враховуючи цю обставину, виразимо концентрацію дефектів (N) через їхні мольні долі α (β). Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{//}] &= A\alpha(1-\gamma), [Zn_i^*] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta); \\ [V_{Te}^{**}] &= A\alpha; [Zn_i^{**}] = A\alpha\delta(1-\gamma); \\ n &= A\alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1), n_H = |n - p|. \end{aligned} \quad (3)$$

У нашому випадку рівняння електро-нейтральності матиме вигляд:

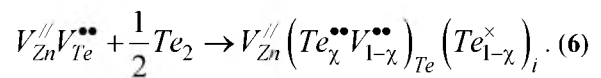
$$2[V_{Zn}^{//}] + n = [V_{Te}^*] + [Zn_i^*] + 2[Zn_i^{**}] + p, \quad (4)$$

а холлівська концентрація носіїв струму, з врахуванням (3) і (4), дорівнює:

$$n_H = 2[V_{Te}^{**}] + [Zn_i^*] + 2[Zn_i^{**}] - 2[V_{Zn}^{//}]. \quad (5)$$

Тут $A = 2Z/a^3$, Z – число структурних одиниць (молекул) в елементарній комірниці ($Z=4$).

Аналогічно, кристалоквазіхімічний кластер p-ZnTe (надлишок Телуру у межах ділянки гомогенності):



Накладання кластера (6) на кристалохімічну формулу ZnTe за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні вакансії Цинку $V_{Zn}^{//}$, двозарядні вакансії Телуру V_{Te}^{**} і двозарядні

міжвузлові атоми Телуру $[Te_i^{//}]$, приводить до наступного результату:

$$(1-\beta)Zn_{Zn}^{\times}Te_{Te}^{\times} + \beta V_{Zn}^{//} (Te_{\chi}^{\bullet\bullet} V_{1-\chi}^{\bullet\bullet})_{Te} \times \\ \times (Te_{1-\chi}^{\times})_i \rightarrow (Zn_{(1-\beta)}^{\times} V_{\beta}^{//})_{Zn} \times \\ \times (Te_{1-\beta+\beta\chi}^{\times} V_{\beta(1-\chi)}^{\bullet\bullet})_{Te} (Te_{\beta(1-\chi)}^{//})_i + \beta(1+\chi)e' . \quad (7)$$

Тут β – відхилення від стехіометричного складу відносно Телуру, χ – частка атомів телуру у міжвузлях. При цьому концентрація дефектів набуває такого значення:

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{//}] &= A\beta; [Te_i^{//}] = A(1-\chi); \\ [V_{Te}^{\bullet\bullet}] &= A(1-\chi); p = A\beta(1+\chi). \end{aligned} \quad (8)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{//}] + 2[Te_i^{//}] + n = p + 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}], \quad (9)$$

а холівська концентрація:

$$n_H = 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Zn}^{//}] - 2[Te_i^{//}] \quad (10)$$

1.2. Пропеси самолегуювання. Для випадку кристалів p-ZnTe:Te накладання кластера (6) на кристалоквазіхімічну формулу p-ZnTe (2) за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні вакансії Цинку $V_{Zn}^{//}$, двозарядні вакансії Телуру $V_{Te}^{\bullet\bullet}$, однозарядні Zn_i^{\bullet} і двозарядні $Zn_i^{\bullet\bullet}$ міжвузлові атоми Цинку, приводить до наступного результату:

$$\begin{aligned} (1-x) [(Zn_{\gamma\alpha+1-\alpha}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)}^{//})_{Zn} \times \\ \times (Te_{(1-\alpha)}^{\times} V_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{Te} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_i + \\ + \alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)e' / J + x(V_{Zn}^{//} Te_{Te}^{\bullet\bullet}) \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{(\gamma\alpha+1-\alpha)(1-x)}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{//})_{Zn} \times \\ \times (Te_{(1-\alpha)(1-x)+x}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet})_{Te} \times \\ \times (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)}^{\bullet\bullet})_i + \\ + \alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)(1-x)e' + 2xh^{\bullet}, \end{aligned} \quad (11)$$

де x – атомна частка надлишкового Телуру, α – мольна частка легуючого компонента, γ – частка атомів Цинку у катйонних вузлах, δ – диспропорціонування зарядового стану міжвузлового Цинку Zn_i^{\times} , e' – концентрація електронів, h^{\bullet} – концентрація дірок.

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{Te}^{\bullet\bullet}] &= A\alpha(1-x); \\ [V_{Zn}^{//}] &= A(\alpha(1-\gamma)(1-x) + x); \\ [Zn_i^{\bullet}] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x); \\ [Zn_i^{\bullet\bullet}] &= A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x); p = 2Ax; \\ n &= A\alpha(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)(1-x). \end{aligned} \quad (12)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{//}] + n = 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}] + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + p, \quad (13)$$

а холівська концентрація носіїв:

$$n_H = 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}] + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Zn}^{//}] \quad (14)$$

Для кристалів p-ZnTe:Zn, накладаючи кластер $V_{Zn}^{//} V_{Te}^{\bullet\bullet}$ на кристалоквазіхімічну формулу p-ZnTe (7), за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні вакансії Цинку $V_{Zn}^{//}$, двозарядні вакансії Телуру $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ та двозарядні міжвузлові атоми Телуру $Te_i^{//}$, отримаємо:

$$\begin{aligned} (1-y) \left\{ (Zn_{(1-\beta)}^{\times} V_{\beta}^{//})_{Zn} (Te_{1-\beta+\beta\chi}^{\times} V_{\beta(1-\chi)}^{\bullet\bullet})_{Te} \times \right. \\ \left. \times (Te_{\beta(1-\chi)}^{//})_i + \beta(1+\chi)e' \right\} + y(Zn_{Zn}^{//} V_{Te}^{\bullet\bullet}) \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{(1-\beta)(1-y)+y}^{\times} V_{\beta(1-y)}^{//})_{Zn} \times \\ \times (Te_{(1-\beta+\beta\chi)(1-y)+y}^{\times} V_{\beta(1-\chi)(1-y)+y}^{\bullet\bullet})_{Te} \times \\ \times (Te_{\beta(1-\chi)(1-y)}^{//})_i + \beta(1+\chi)(1-y)h^{\bullet} + 2ye'. \end{aligned} \quad (15)$$

Концентрації дефектів будуть рівні:

$$\begin{aligned} [Te_i^{//}] &= A\beta(1-\chi)(1-y); \\ [V_{Zn}^{//}] &= A\beta(1-y); \\ [V_{Te}^{\bullet\bullet}] &= A(\beta(1-\chi)(1-y) + y); \\ p &= A\beta(1+\chi)(1-y); n = 2Ay. \end{aligned} \quad (16)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{//}] + 2[Te_i^{//}] + n = 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}] + p, \quad (17)$$

а холівська концентрація:

$$n_H = \left| 2[V_{Te}^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Zn}^{//}] - 2[Te_i^{//}] \right|. \quad (18)$$

II. Результати та обговорення

З отриманих кристалоквазіхімічних формул (1) – (17) можна визначити не тільки переважаючі типи точкових дефектів, але і залежності їх концентрацій від хемічного складу – величини відхилення від стехіометрії (α , β), вмісту легуючих елементів (Zn, Te) відповідно. Результати проведених розрахунків наведено на рис. 3-4. Так, зокрема, для кристалів n-ZnTe, домінуючими дефектами в яких є вакансії Телуру (V_{Te}^{**}) та міжвузлові атоми Цинку (Zn_i^{\bullet} , Zn_i^{**}), із збільшенням відхилення від стехіометрії (α) відбувається зростання усіх типів точкових дефектів та носіїв заряду (рис. 3, а). Для кристалів p-ZnTe, в якому домінують двозарядні вакансії Цинку ($V_{Zn}^{//}$) і Телуру (V_{Te}^{**}) та міжвузлові атоми Телуру ($Te_i^{//}$), збільшення відхилення від стехіометрії відносно Телуру (β) обумовлює зростання концентрації всіх дефектів та холлівської концентрації (рис. 3, б).

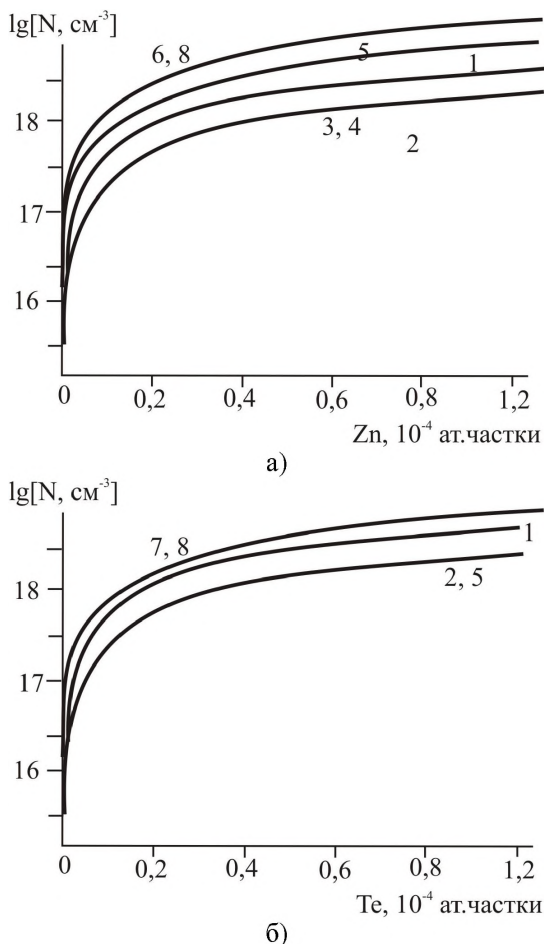


Рис. 3. Залежність концентрації переважаючих дефектів: $V_{Zn}^{//}$ (1), $Te_i^{//}$ (2), Zn_i^{\bullet} (3), Zn_i^{**} (4), V_{Te}^{**} (5), основних носіїв n (6), p (7) та холлівської концентрації n_H (8) у n-ZnTe (а) та в p-ZnTe (б) від відхилення від стехіометрії.

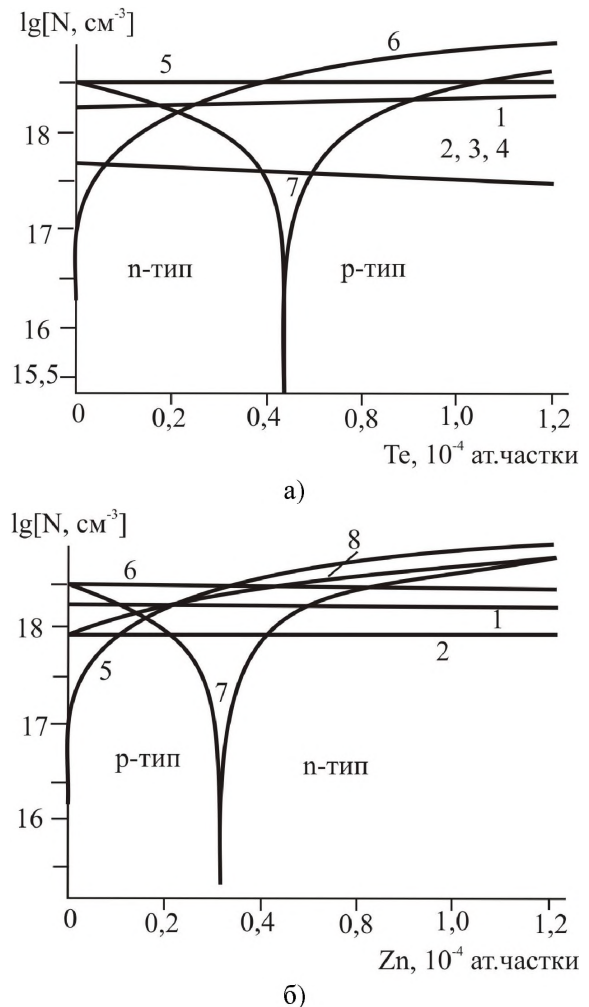


Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів $V_{Zn}^{//}$ (1), $Te_i^{//}$ (2), Zn_i^{\bullet} (3), Zn_i^{**} (4), V_{Te}^{**} (8), основних носіїв n (6), p (7) та холлівської концентрації n_H (8) у n-ZnTe:Te (а) від концентрації легуючого компонента [Te] ($\alpha=10^{-5}$ ат.частки,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

Кристали n-ZnTe, самолеговані Телуром (рис. 4, 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}^{**}). Із збільшенням концентрації Телуру відбувається повільне зменшення концентрації вакансій Телуру (V_{Te}^{**}) (рис.4, а, крива – 2) за рахунок їх “заліковування”. При цьому зростає концентрація вакансій Цинку ($V_{Zn}^{//}$) (рис.4, 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 p-тип і подальше зростання дірок (рис.4, а).

Аналогічно для кристалів p-ZnTe, самолегованих Цинком (рис. 4, б), при незначній концентрації (менше $0,3 \cdot 10^{-4}$ ат.частки) зберіга-

ється р-тип провідності, відповідальними за який є двозарядні вакансії Цинку ($V_{Zn}^{//}$) та міжвузлові атоми Телуру ($Te_i^{//}$). Збільшення вмісту Цинку зумовлює зменшення концентрації дірок та відбувається конверсія провідності матеріалу з р- на п-тип з подальшим зростанням концентрації електронів (рис. 4, б). Останнє обумовлено зменшенням вакансій Цинку ($V_{Zn}^{//}$).

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, які визначають дефектну підсистему як нестехіометричних, так і самолегованих кристалів цинк телуриду.

2. Показано, що для нестехіометричного ZnTe при збільшенні відхилення від стехіометрії відносно металу чи халькогену концентрація

власних дефектів і холлівська концентрація носіїв струму зростають.

3. Для самолегованих кристалів n-ZnTe:Te із збільшенням концентрації телуру має місце зменшення концентрації вакансій в аніонній підґратці, при цьому зростає концентрація вакансій Цинку і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим.

4. Для кристалів p-ZnTe:Zn із збільшенням вмісту Цинку концентрація дірок зменшується, відбувається конверсія провідності з р-типом провідності на п-тип і подальше зростання концентрації електронів.

5. Розраховано залежності концентрацій власних точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв від величини відхилення від стехіометрії в n- і p-ZnTe, а також самолегованих кристалах n-ZnTe:Te і p-ZnTe:Zn.

Робота виконується в рамках наукового проекту МОН України (реєстраційний номер 0107U006768).

Література

1. **Медведев А.С.** Физика и химия соединений A^{IV} / А.С. Медведев – Москва: Мир., 1970. – 624 с.
2. **Soxman E. J.** Hollow Crystals of Hexagonal ZnS // J. Appl. Phys. – 1963. – №4. – P.948.
3. **Аветисов И.Х.,** Геско Е.Н., Хариф Я.Л. // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции “Материаловедение халькогенидных полупроводников”. – Черновцы, 1991. – С.54.
4. **Smith J.** A high temperature study of native defects in ZnTe. / Smith J. // J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press. – 1971. – V.32. – P.2201 – 2209.
5. **Морозова Н.К.** Сульфид цинка. Получение и оптические свойства // Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов – Москва: Наука, 1987. – 200 с.
6. **Лисняк С.С.** Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела / С.С. Лисняк // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 32, №2. – С. 1913-1917.

Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Гургула Г.Я. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.