

УДК 539.2 ISSN 1729-4428

В.В. Прокопів, Б.П. Волочанська, Л.Й. Межиловська
**Квазіхімічний опис власних точкових дефектів
самолегованого цинк телуриду ZnTe:Te**

*Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
76018, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, Україна*

Методом моделювання за допомогою квазіхімічних реакцій описано утворення власних атомних дефектів у кристалах цинк телуриду збагаченого телуромв припущенні існування двозарядних дефектів за Шотткі. На основі аналізу умови електронейтральності знайдено залежності концентрації дефектів і носіїв струму від температури та парціального тиску пари телуру при реалізації двотемпературного відпалу. Знайдено значення констант відповідних реакцій.

Ключові слова: цинк телурид, дефекти, квазіхімія, константи рівноваги.

Стаття постуила до редакції 15.12.2012; прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

Цинк телурид – перспективний матеріал світловипромінюючих діодів з високою яскравістю. Він широко використовується в якості бар'єрного матеріалу при створенні різного роду низькорозмірних структур. Основні робочі характеристики вище згаданих приладів визначаються енергетичною зонною структурою матеріалу, на яку значно впливають власні і домішкові точкові дефекти. Ступінь відхилення від стехіометрії визначається умовами вирощування та обробки матеріалу (температура, тиск, склад пари). Область гомогенності цинк телуриду лежить цілком на стороні надлишку телуру відносно стехіометричного складу. Тому він зберігає р-тип провідності як у матеріалах, збагачених металом, так і халькогеном. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, які визначають відхилення від стехіометрії в цинк телуриді.

Згідно високотемпературних досліджень ефекту Холла і провідності, власний домінуючий акцепторний дефект повинен бути двозарядний, наприклад V_{Zn}^{2-} або Te_i^{2-} . **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Проте дані по самодифузії компонентів **Ошибка! Источник ссылки не найден.** свідчать про нейтральність Te_i . Виходячи з цього можна зробити висновок, що домінуючими власними акцепторними дефектами є вакансії цинку.

Нелегований цинк телурид характеризується р-типом провідності, тому інформації про донорні рівні

небагато. У роботі **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, на основі аналізу загальних закономірностей у зміні спектрів фотостимульованого електронного парамагнітного резонансу (фото-ЕПР) та ФЛ робиться висновок про те, що у цинк телуриді власними донорними дефектами є вакансії телуру.

Виходячи з вище сказаного вважали, що переважаючим в даному матеріалі є дефектоутворення за Шотткі з двократною йонізацією дефектів.

I. Квазіхімічна модель атомних дефектів

Стехіометричний склад цинк телуриду можна змінювати, задавши парціальний тиск складових компонентів (цинк, телур) над твердою фазою чи температуру у методі двотемпературного відпалу [3]. Рівновагу «кристал-пара» при цьому можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у таблиці. Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$ – константа рівноваги, де ΔH – ентальпія реакції; P_{Te_2} – парціальний тиск пари телуру; e^- – електрон; h^+ – дірка; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно, «V» – пара.

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за механізмом Шотткі, а (II) – нейтральних вакансій цинку при взаємодії з парою халькогену; (III)-(IV) – реакції йонізації утворених вакансій; (V) –

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах цинк телуриду

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	$K_0, (\text{см}^{-3}, \text{Па})$	$\Delta H, \text{eV}$
I	"0" = $V_{\text{Te}}^0 + V_{\text{Zn}}^0$	$K_S = [V_{\text{Te}}^0] \cdot [V_{\text{Zn}}^0]$	$9,69 \cdot 10^{22} *$	$0,51 *$
II	$\frac{1}{2} \text{Te}_2^V = V_{\text{Zn}}^0 + \text{Te}_{\text{Te}}^0$	$K_{\text{Te}_2, V} = [V_{\text{Zn}}^0] \cdot P_{\text{Te}_2}^{-1/2}$	$5,21 \cdot 10^{17} *$	$0,97 *$
III	$V_{\text{Zn}}^0 = V_{\text{Zn}}^{2-} + 2h^+$	$K'_a = [V_{\text{Zn}}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{\text{Zn}}^0]$	$6,30 \cdot 10^{29} \cdot T^3$	$0,40$
IV	$V_{\text{Te}}^0 = V_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$	$K'_b = [V_{\text{Te}}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{\text{Te}}^0]$	$1,86 \cdot 10^{29} \cdot T^3$	$0,21$
V	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,43 \cdot 10^{29} \cdot T^3$	$2,12$
VI	$2[V_{\text{Zn}}^{2-}] + n = 2[V_{\text{Te}}^{2+}] + p$			

* – ефективні значення.

реакція збудження власної провідності. Рівняння (VI) – загальна умова електронейтральності кристала.

Рівняння (I)-(VI) дають можливість визначити концентрацію дірок р через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} :

$$Ap^4 + Bp^3 - Cp - D = 0. \quad (1)$$

Тут

$$A = 2K'_b K_S (K_{\text{Te}_2, V} K_i^2 P_{\text{X}_2}^{1/2})^{-1};$$

$$B = 1; \quad C = K_i; \quad (2)$$

$$D = 2K'_a K_{\text{Te}_2, V} P_{\text{Te}_2}^{1/2}.$$

На основі співвідношень (I)-(VI) та (1) можна визначити також, концентрацію дірок р, концентрацію електронів та вакансій цинку $[V_{\text{Zn}}^{2-}]$ і телуру $[V_{\text{Te}}^{2+}]$:

$$n = K_i / p \quad (3)$$

$$[V_{\text{Zn}}^{2-}] = K'_a K_{\text{Te}_2, V} P_{\text{Te}_2}^{1/2} \cdot p^{-2}; \quad (4)$$

$$[V_{\text{Te}}^{2+}] = K'_b K_S \cdot p^2 (K_{\text{Te}_2, V} K_i^2 P_{\text{Te}_2}^{1/2})^{-1}. \quad (5)$$

II. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів

Запропонована модель квазіхімічних реакцій може бути застосована для чисельних розрахунків рівноважних концентрацій носіїв струму та концентрацій власних атомних дефектів у кристалах цинк телуриду, якщо відомі з достатньою точністю константи рівноваги квазіхімічних реакцій та їхні температурні залежності. В літературі відсутні такі відомості. Тому в даній роботі було зроблена спроба знайти значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у цинк телуриді.

Значення передекспоненційних множників K_0 для констант K_a, K_b, K_i розраховували теоретично, використовуючи зонну теорію невироджених

напівпровідників. Константу рівноваги реакції йонізації акцепторних дефектів визначали з формули:

$$K_a = N_v \exp(-E_a / kT), \quad (6)$$

де E_a – енергія йонізації акцепторних дефектів; N_v – густина станів у валентній зоні

$$N_v = 2(2\pi m_{pd}^* kT/h^2)^{3/2}, \quad (7)$$

тут m_{pd}^* – ефективна маса дірок для густини станів

$m_{pd}^* = (g_v^2 m_{p1} m_{p2} m_{p3})^{1/3}, g_v = 4; m_{p1}, m_{p2}, m_{p3}$ – компоненти тензора ефективної маси дірок.

Аналогічно для K_b :

$$K_b = N_c \exp(-E_d / kT) \quad (8)$$

де E_d – енергія йонізації донорів; N_c – густина станів у зоні провідності.

$$N_c = 2(2\pi m_{nd}^* kT/h^2)^{3/2}, \quad (8)$$

тут m_{nd}^* – ефективна маса електронів для густини станів

$m_{nd}^* = (g_c^2 m_{n1} m_{n2} m_{n3})^{1/3}, g_c = 4; m_{n1}, m_{n2}, m_{n3}$ – компоненти тензора ефективної маси електронів.

Приймали, що $K'_{0b} = K_{0b}^2, K'_{0a} = K_{0a}^2$.

Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу

$$K_i = N_c N_v \exp(-E_g / kT), \quad (8)$$

де E_g – ширина забороненої зони.

Числові значення параметрів, необхідних для розрахунку, взяті з [4-5].

Константи K_S і $K_{\text{Te}_2, V}$ знаходили апроксимуючи експериментальні залежності концентрації дірок р від логарифма парціального тиску телуру P_{Te_2} (рис. 1) та від оберненої температури $1/T$ (рис. 2). Знайдені, таким чином, значення K_0 і ΔH для констант K_a, K_b, K_i і $K_{\text{Te}_2, V}$ наведені в таблиці.

III. Обговорення результатів

Результати розрахунку концентрації дефектів і носіїв струму в залежності від парціального тиску

пари телуру P_{Te_2} при сталій температурі відпалу T і від температури відпалу T при сталому парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} за знайденими значеннями констант наведені на рис. 3-4.

Розрахунок концентрації дефектів показав, що у кристалах ZnTe вакансії телуру $[V_{Te}^{2+}]$ утворюються у незначних кількостях і концентрація носіїв струму

визначається, в основному, вакансіями цинку $[V_{Zn}^{2-}]$. Підвищення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при незмінній температурі відпалу T призводить до зростання концентрації дірок p , що зумовлено зростанням концентрації йонізованих вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (рис. 3).

Із збільшенням температури відпалу T при

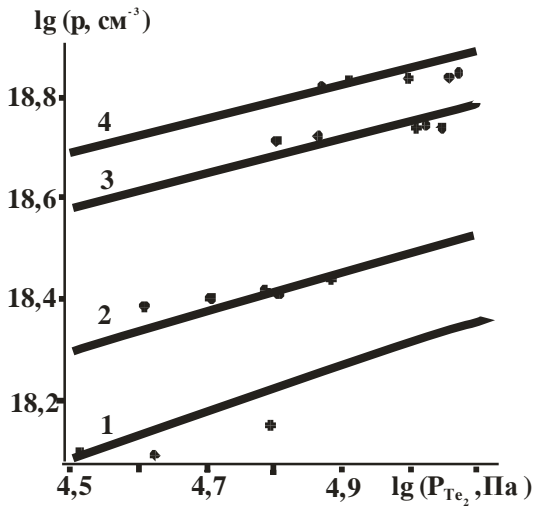


Рис. 1. Залежності концентрації дірок p від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі відпалу T , К: 1 – 1088; 2 – 1131; 3 – 1244; 4 – 1304. Точки – експеримент [6].

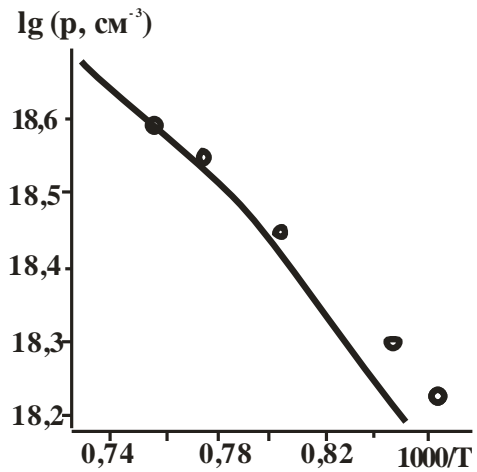


Рис. 2. Залежність концентрації дірок p від температури відпалу T при парціальному тиску пари телуру $P_{Te_2} = 1,33 \cdot 10^4$ Па. Точки – експеримент [6].

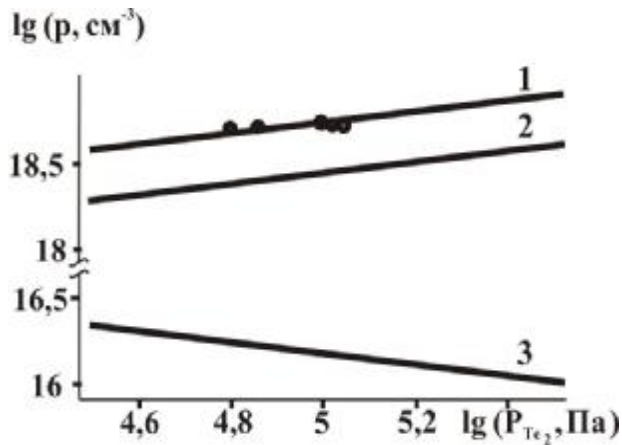


Рис. 3. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (2) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (3) від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурі відпалу $T = 1244$ К. Точки – експеримент [6].

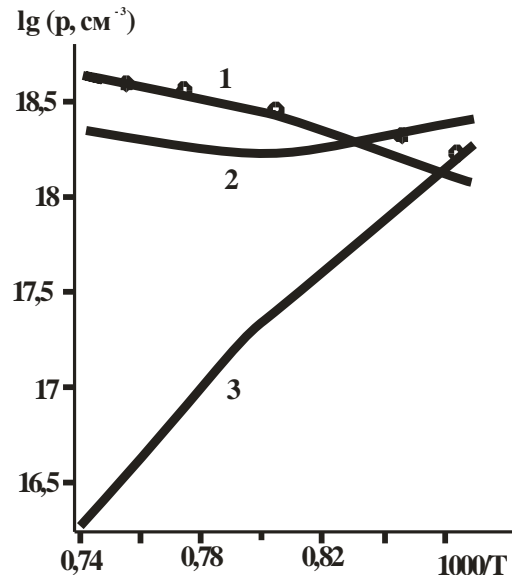


Рис. 4. Залежності концентрації дірок p (1), вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (2) та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ (3) від температури відпалу T при парціальному тиску пари телуру $P_{Te_2} = 1,33 \cdot 10^4$ Па. Точки – експеримент [6].

сталому парціальному тиску пари телуру P_{Te_2} концентрація вакансій цинку $[V_{\text{Zn}}^{2-}]$ зменшується, що призводить до зниження концентрації дірок (рис. 4).

Слід відмітити, що як ізотермічні, так і баричні залежності добре узгоджуються з експериментом (рис. 3, 4).

Висновки

За допомогою квазіхімічних реакцій описано дефектоутворення в кристалах цинктелуриду при двотемпературному відпалі у припущенні існування двозарядних дефектів за Шотткі.

Одержано аналітичні вирази для визначення концентрації дірок p , електронів n та вакансій цинку

$[V_{\text{Zn}}^{2-}]$ і телуру $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ через константи квазіхімічних реакцій K і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} .

Знайдені значення констант квазіхімічних реакцій утворення дефектів у цинк телуриді.

Показано, що в кристалах ZnTe концентрація носіїв струму визначається вакансіями цинку $[V_{\text{Zn}}^{2-}]$, а вакансії телуру $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ утворюються у незначних кількостях.

Проконів В.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла.

Волочанська Б.П. – студент;

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] A. Sakalas, Z. Janushkevichjus. Tochechnyedefekty v poluprovodnikovyhsoedinenijah (Mokslas, Vil'nius, 1988).
- [2] B.K. Meyer, W. Stadler. Journ. ofCrys. Growth. 161, 119 (1996).
- [3] V.P. Zlomanov, A.V. Novoselova. R-T-h-diagrammy sostojanij sistem metall-hal'kogen (Nauka, Moskva, 1987).
- [4] Fizika i himijasoedinenij A2V6 / Perv. Podred. S.A. Medvedeva (Mir, Moskva, 1970).
- [5] D.M. Freik, V.M. Chobanjuk, O.M. Voznjak, I.V. Gorichok, T.O. Parashhuk, S.D. Bardashevs'ka. FHTT 12(4), 834 (2011).
- [6] F.T.J. Smith. J. Phys. Chem. Solids. 32, 2201 (1971).

V.V. Prokopiv, B.P. Volochanska, L.Yo. Mezhylovska

Quasichemical Description of Zinc Telluride Enriched Tellurium Own Point Defects

*Physical-Chemical Institute,
Precarpathian National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

The offered model of quasichemistry reactions of own point defects formation in zinc telluride enriched tellurium crystals with simultaneous existence two-charging defects behind Schottky. On the basis of the analysis of a requirement of an electroneutrality the dependence of defects concentration both carriers of current from temperature and fractional pair pressure of a tellurium is found at embodying of two-temperature annealing. It is specify value equilibrium constants of corresponding reaction.