УДК 535.3. 535.5

ВЛАСНІ ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦИНК ТЕЛУРИДУ

В. М. Чобанюк, Т. О. Паращук, Г. Я. Гургула, Н. Д. Фреїк

Прикарпатського національного університету імені В. Стефаника; фізико-хімічний інститут; 76018, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; e-mail: freik@pu.if.ua

Зроблено огляд основних фізико-хімічних властивостей цинк телуриду. Досліджено фазову діаграму рівноваги матеріалу. Представлено енергетичну структуру власних дефектів напівпровідника. Проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів у нестехіометричному та самолегованому ZnTe.

Ключові слова: *цинк телурид, точкові дефекти, енергія йонізації.*

Зміст

Вступ
1. Фазова діаграма рівноваги Zn-Te.
2. Фізико-хімічні властивості цинк телуриду.
3. Дефектна підсистема нелегованого цинк телуриду.
4. Енергетична структура власних дефектів у ZnTe.
5. Нестехіометричні точкові дефекти у кристалах цинк телуриду.
   5.1. НестехіометричнийZnTe.
   5.2. Процеси самолегування.
   5.3. Результати та їх обговорення.

Висновки
Література

Вступ

Дослідження широкозонних напівпровідникових кристалів типу A^2B^6 в багатьох випадках обумовлене складністю отримання низькоомних зразків p- і n-типу провідності через ефекти самокомпенсації і неконтрольованого впливу дефектів на кристалічну структуру.

На основі напівпровідників типу A^2B^6 реалізовано цілий ряд пристроїв і приладів. Це, зокрема, світлодіоди і лазери, які працюють у області ближнього інфрачервоного і видимого діапазону, оптичні фільтри, сонячні елементи і давачі рентгенівського і гамма випромінювання, електрооптичні сенсори з високою чутливістю для когерентного детектування в області частот вищих 30 ТГц [1].

Важливим як з модельної, так і з практичної точки зору представником групи A^2B^6 є цинк телурид, який відноситься до широкозонних напівпровідників. ZnTe є перспективним матеріалом для сучасної оптоелектроніки, акустоелектроніки і лазерної техніки [3]. Зокрема, цей напівпровідник широко застосовується при виготовленні вікон сонячних елементів, електролюмінісцентних діодів, діелектричних фільтрів. Та-

кож, ZnTe виступає в якості бар'єрного матеріалу при створенні низькорозмірних структур різного роду (квантових точок, квантових ям, надграток), на основі напівпровідникових сполук типу A^2B^6 [5].

Однак широке застосування цинк телуриду на сьогодні неможливе через значні технологічні труднощі отримання цієї сполуки з контрольованими електрофізичними параметрами, що визначаються різного роду дефектами кристалічної гратки.

Метою даної роботи є огляд основних фізико-хімічних властивостей цинк телуриду, обчислення концентрації точкових дефектів у нестехіометричному та самолегованому ZnTe, а також представлення енергетичної структури власних дефектів матеріалу.

1. Фазова діаграма рівноваги Zn-Te

Одним з найважливіших питань дослідження нестехіометричності монокристалів, зокрема напівпровідників типу A^2B^6, є вивчення залежностей температури і тиску цих матеріалів. Цю інформацію містять P-T-X (тиск-температура-склад) фазові діаграми. Для системи Zn-Te, T-X проекції P-T-X діаграми досліджувалися у роботі [8]. P-T проекції цієї діаграми вивчалися шляхом візуального спостереження точок плавлення (ZnTe + Te) і (ZnTe + Zn) зразків у запаяних кварцових ампулах, розміщених у двотемпературній печі [11]. У цій же роботі повідомляється про розрахунок тиску пари уздовж лінії ліквідусу та оцінка лінії солідусу в системі Zn-Te.

Діаграма стану системи Zn-Te представлена на рис. 1. В системі присутня одна сполука ZnTe, яка плавиться конгруентно при 1512 К [6] і утворює вироджені евтектики зі своїми компонентами. Згідно даних роботи [7] температура плавлення ZnTe складає 1568 К. У роботі [6] повідомляється про те, що в системі ZnTe наявне відхилення від стехіометрії в бік надлишку телуру до 50,02 ат. %, що відповідає ~10^{18} ат/см^3 [8]. Крім того, слід зауважити, що згідно даних [9] виявлено також помітну нестехіометрію на боці надлишку цинку [10]. Це означає, що ZnTe, у досліджуваному інтервалі температур, є двосторонньою, а не односторонньою фазою, як вважалося раніше згідно результатів електрофізичних вимірювань [8].

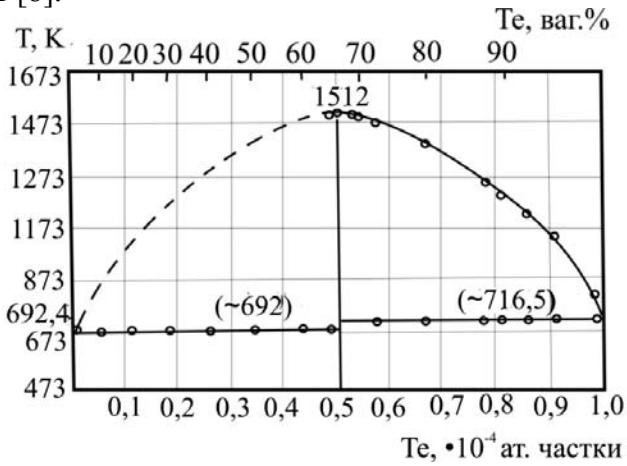


Рис.1. T-X-діаграма рівноваги системи Zn-Te]

За квазірівноважних умов росту цих кристалів далеко не завжди забезпечується пряма залежність їх фізичних властивостей від складу, оскільки внаслідок ретроградного характеру лінії солідусу на перетині Т-х фазової діаграми (рис. 2) концентрація вільних носіїв визначається важкоконтрольованою взаємодією стехіометричних дефектів і легуючих (фонових) домішок.

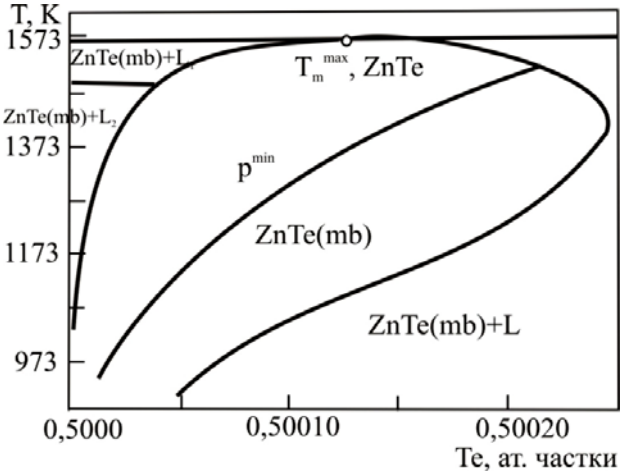


Рис.2. Фазова Т-Х-діаграма рівноваги для області гомогенності сполуки цинк телуриду [4]

Р-Т проекція системи Zn-Te представлена на рис. 3 [11]. Експериментальні точки визначають рівновагу фаз VLS (газ + Zn-насичений розплав + Zn-насичений ZnTe), SLV (Te-насичений ZnTe + Te-насичений розплав + газ) і конгруентної сублімації $(S = V)$. На рис.3, також подаються дані про рівновагу системи рідина-газ для чистого Zn і Te згідно [15], [16] та високотемпературних вимірювань області плавлення ZnTe [14]. Форма Р-Т проекції аналогічна Р-Т проекції системи Cd-Te [13]. Область сублімації нестехіометричної фази ZnTe відповідає рівновазі трьох фаз: криві VLS, SLV і крива мінімального тиску газу $S = V$ (послідовність фаз у трифазних рівновагах відповідає збільшенню концентрації Te). Тиск пари на кривій VLS, виміряний до 760 мм. рт. ст., нічим не відрізняється від тиску насиченої пари чистого Zn. Це явище підтвердили автори роботи [12] для температур менших 1473 К. Чисельна апроксимація експериментальних даних показала, що газ у цій рівновазі є майже чистим цинком [11]. На кривій SLV тиск пари збігається з чистим Te приблизно до 1073 К. При більш високих температурах крива SLV змінюється слабше, ніж L(Te)V і проходить через максимум при температурі близько 1373 К. Розрахунок складу газу X_V показав, що при низьких температурах це майже чистий Te, у той час як при 1080°C $X_V \cong 99{,}02\%$ Te.

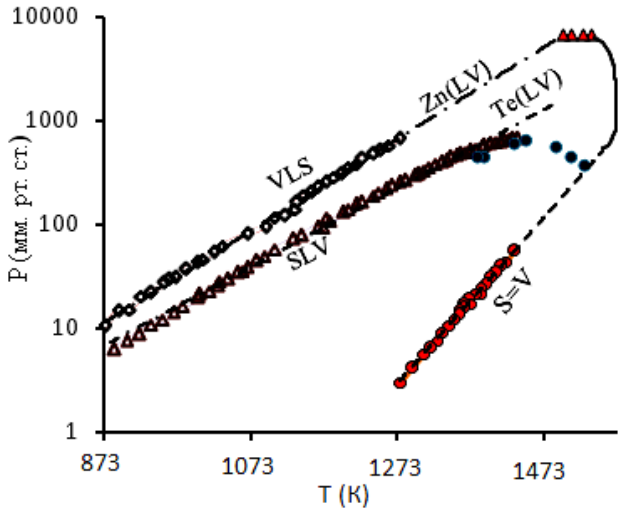


Рис.3. P-T проекція фазової діаграми системи Zn-Te. Незаповнені символи (VLS, SLV, і S=V): експериментальні результати [11]; заповнені символи: [12]; суцільна лінія: розрахунки [14]

Геометричний аналіз фазової рівноваги є результатом наступної послідовності фаз у системі Zn-Te:

$$\begin{aligned} &\mathrm{VLS} \rightarrow \mathrm{N}\,(\mathrm{S}=\mathrm{L}) \rightarrow \mathrm{VSL} \rightarrow \\ &\mathrm{N}\,(\mathrm{S}=\mathrm{V}) \rightarrow \mathrm{SVL} \rightarrow \mathrm{N}\,(\mathrm{L}=\mathrm{V}) \rightarrow \mathrm{SLV}, \end{aligned} \tag{1.1}$$

де N – інваріантна точка для відповідних конгруентних процесів (плавлення, сублімації і випаровування). Відносне розташування точок у фазовому P-T-X просторі полягає в наступному:

$$\begin{aligned} &\mathrm{P}\,(\mathrm{L}=\mathrm{V}) < \mathrm{P}\,(\mathrm{S}=\mathrm{V}) < \mathrm{P}\,(\mathrm{S}=\mathrm{L}), \\ &\mathrm{T}\,(\mathrm{L}=\mathrm{V}) < \mathrm{T}\,(\mathrm{S}=\mathrm{V}) < \mathrm{T}\,(\mathrm{S}=\mathrm{L}) < \mathrm{T}_{\max}, \\ &\mathrm{X}\,(\mathrm{T}_{\max}) < \mathrm{X}\,(\mathrm{T}\,(\mathrm{S}=\mathrm{L})) < \mathrm{X}\,(\mathrm{T}\,(\mathrm{S}=\mathrm{V})) < \mathrm{X}\,(\mathrm{T}\,(\mathrm{L}=\mathrm{V})). \end{aligned} \tag{1.2}$$

Максимальна нестехіометрія у ZnTe була визначена в точці фазового переходу $\mathrm{VLS} \rightarrow \mathrm{VS}$ (максимальна розчинність Zn), аналогічно до CdTe [13]. Склад кристалу розраховувався як різниця між масами Zn і Te в початковому зразку і в газоподібному стані у точці фазового переходу. Для розрахунку випаруваної маси необхідними є значення парціальних тисків всіх видів газів. Газоподібна фаза в системі Zn-Te складається з Zn(g) і полімерів телуру – Te_n, n = 1-7. Щоб визначити всі парціальні тиски (а, отже, склад пари X_V), використовувалися константи рівноваги реакції полімеризації Te спільно з енергією Гіббса ZnTe, яка вважалася незмінною при T=const у нестехіометричному матеріалі.

2. Фізико-хімічні властивості цинк телуриду

Для ZnTe характерне існування трьох поліморфних модифікацій: до 8,9-9,5 ГПа – кубічної (сфалерит F43m), вище 8,9-9,5 ГПа – тригональної (кіновар $P3_121$) і вище 11,5-13 ГПа – орторомбічної (Cmcm) [23]. Однак, структура кіноварі в ZnTe зберігає координаційне число z=4, так як у початковій кубічній фазі, на відміну від деяких інших напівпровідників A^2B^6 [23]. Параметр гратки кубічної модифікації

ZnTe $a = 6,089$ Å [16], відстань Zn-Te – 2,64 Å, Zn-Zn–4,32 Å [18]. Стала гратки залежить від температури наступним чином (0-450 Cº) :

$$a = 6,1015 + 5,157\ 10^{-5}T + 8,2728\ 10^{-9}T^2$$

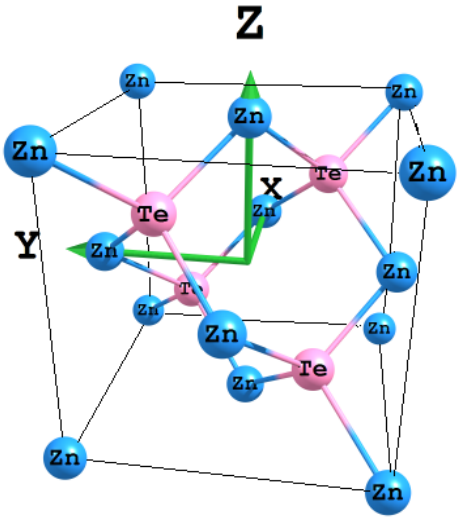


Рис.4. Структура сфалеритної модифікації ZnTe

Структура кіноварі ZnTe при кімнатній температурі і тиску p=8,9 ГПа має параметри гратки: a=4,105 Å, c=9,397 Å [21]. Згідно ab-initio розрахунків, параметри орторомбічної вюрцитної модифікації ZnTe при кімнатній температурі і тиску p=15,7 ГПа складають: a=5,379Å, b=5,971Å, c=5,010Å [21].

Густина цинк телуриду складає – $5,636\ \frac{г}{см^3}$; твердість за шкалою Мооса – 3,0; різниця електронегативностей дорівнює 0,7 [6]. Для цинк телуриду встановлено критичний тиск фазового переходу, який дорівнює 140-150 кбар. Тиск пари телуриду цинку в температурному інтервалі 500-720 ºС може бути розрахований за формулою:

$$\lg P\ (\text{мм.рт.ст.}) = \frac{10627}{T} + 9,539\,. \qquad (1.3)$$

Теплота сублімації телуриду рівна 131,6 кДж/моль [25], енергія дисоціації ZnTe складає118 кДж/моль [25].

Цинк телурид виготовляється сплавленням компонентів в кварцевих вакуумних ампулах (покритих всередині графітом) або синтезом із парової фази. Термодинамічні константи реакції: $\Delta G = -115,2\ \frac{кДж}{моль}$ [26], $\Delta S^0_{298} = 77,82\ \frac{Дж}{моль \cdot К}$ [26].

Згідно літературних даних [27], [31], ZnTe характеризується провідністю p-типу, що пояснюється надлишком телуру. У роботі [28] повідомляється про отримання кристалів n-типу з темновим питомим опором при кімнатній температурі від 10^5 до 10^7 Ом·см і рухливості електронів

при освітленні порядку 340 $\frac{см^2}{В \cdot с}$. Рівноважна концентрація дірок, виміряна на зразках ZnTe при температурі 700-950 ºС і тиску пари цинку 10-400 мм. рт. ст., змінюється в залежності від тиску пари цинку і температури [6]. Рухливість дірок в ZnTe змінюється пропорційно $T^{-1,5}$ і дорівнює 300 $\frac{см^2}{В \cdot с}$; діелектрична проникність рівна 18,6; теплопровідність – $34 \cdot 10^{-3}$ $\frac{кал}{см \cdot с \cdot К}$ [28].

Таблиця 1. Фізико-хімічні параметри цинк телуриду

Фізична величина	Значення	Література
Стала гратки, Å	Модифікації: • кубічна a=6,098;	[16]
	• тригональна a=4,105, c=9,397;	[21]
	• орторомбічна a=5,379, b=5,971, c=5,010	[21]
Густина, $\frac{г}{см^3}$	5,636	[6]
Твердість по шкалі Мооса	3,0	[6]
Різниця електронегативностей	0,7	[6]
Теплота сублімації телуриду, кДж/моль	131,6	[25]
Енергія дисоціації, кДж/моль	118	[25]
Рухливість електронів, $\frac{см^2}{В \cdot с}$	340	[28]
Рухливість дірок, $\frac{см^2}{В \cdot с}$	300	[28]
Діелектрична проникність	18,6	[28]
Теплопровідність – $\frac{кал}{см \cdot с \cdot К}$	$34 \cdot 10^{-3}$	[28]
Ширина забороненої зони, еВ (T=293 K)	2,12	[28]
	2,06	[29]
Магнітна сприйнятливість	$1,98 \cdot 10^{-6}$	[30]
Ефективна маса	0,6m	[28]
Коефіцієнти п’єзоопору	M_{11}=12,6, M_{12} = 4,24, M_{44}=32	[28]

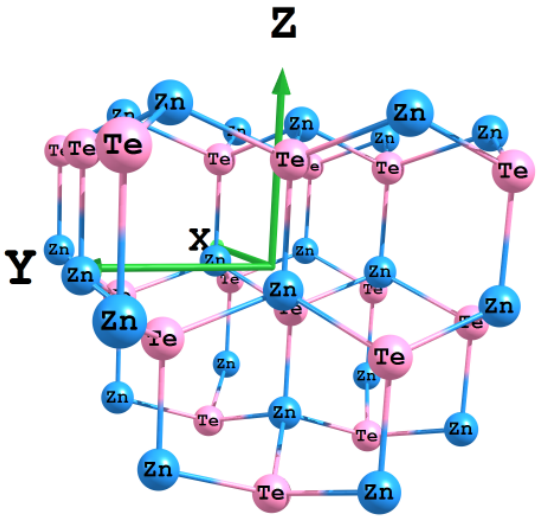


Рис.5. Структура вюрцитної модифікації ZnTe

Ширина забороненої зони ZnTe була визначена із результатів вимірювання температурної залежності електропровідності на високоомному матеріалі, отриманому шляхом легування індієм [28]. Ширина забороненої зони, визначена оптичними методами, при кімнатній температурі складає 2,06 еВ [29].

Дослідження температурної залежності об'ємної магнітної сприйнятливості монокристалів цинк телуриду стехіометричного складу в інтервалі 293-600 К показало, що при кімнатній температурі магнітна сприйнятливість рівна $1{,}98\cdot10^{-6}$ і не залежить від температури [30]. Дослідження магнітної сприйнятливості пресованих зразків цинк телуриду дало величини в кілька разів менші, ніж для монокристалів [30].

Із результатів дослідження температурних залежностей холлівських рухливостей, проведених у роботі [28], було розраховано значення ефективної маси 0,6m та константи зв'язку для міжзонного розсіювання $C4 = 15 - 20$ еВ. Дані авторів [28] представлені на рис. 6. Величину ефективної маси дірок оцінювали шляхом співставлення експериментальних даних холлівських рухливостей з теоретичними значеннями, які обчислювалися на основі розгляду різних механізмів розсіювання. Проте отримане таким чином значення ефективної маси у цій же роботі піддається сумніву.

Стала Холла для стехіометричнихі легованих селеном зразків, має додатній знак і монотонно зменшується з підвищенням температури. Для ZnTe відмічена асиметрія електричних властивостей [30].

Характер температурної залежності в'язкості і електропровідності сплавів системи телур-цинк в області концентрацій 20-70 ат. % Te в інтервалі температур 1553-1673 К дозволяє зробити висновки про збереження у цинк телуриді при плавленні гомеополярних зв'язків.

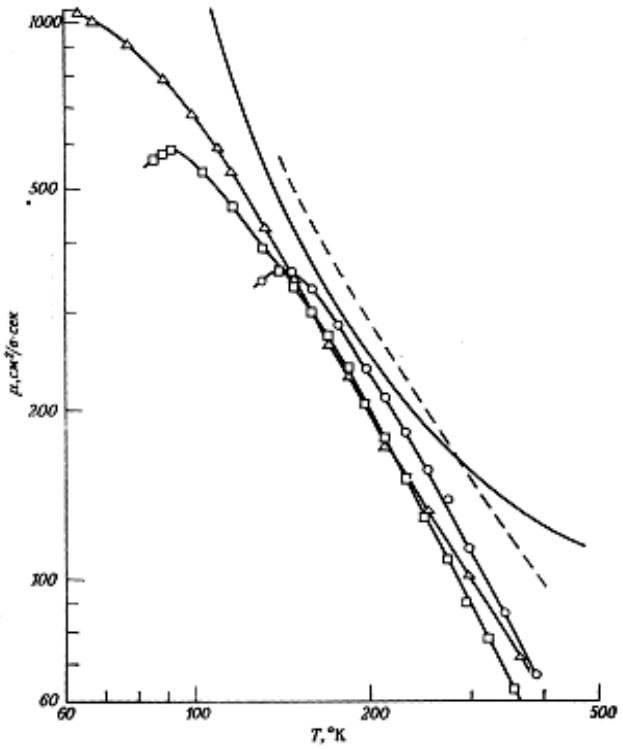


Рис.6. Температурна залежність холлівської рухливості двох нелегованих (○ і □) і легованих сріблом Δ кристалів ZnTe [28]

Із досліджень, проведених у роботі [28], були виміряні коефіцієнти п'єзоопору ZnTep-типу при кімнатній температурі. Використавши ці дані, а також значення констант пружності, автори [28]обчислили коефіцієнти п'єзоопору M_{11}=12,6, M_{12} = 4,24 і M_{44}=32. Ці результати підтверджуються моделлю виродженої валентної зони, яка характерна для цинк телуриду.

3. Дефектна підсистема нелегованого цинк телуриду

На практиці, як правило, кристали використовуються у нерівноважних умовах при кімнатних і більш низьких температурах. Для того, щоб прогнозувати властивості таких кристалів і керувати ними, необхідні знання концентрації власних дефектів, а також їх вплив на енергетичну структуру.

Якщо цинк телурид отримати шляхом витягування із розплаву при 1573 К і тиску пари 10^5 Па, то у кристалі спостерігаються включення телуру. Вказані дефекти зникають при нагріванні кристалів до 1373 К в атмосфері гелію і парі ZnTe, однак подальше нагрівання і швидке охолодження знову призводять до їх утворення. Цей процес пояснюється тим, що при підвищенні температури відбувається випаровування цинку, що, в свою чергу, є причиною утворення вакансій цинку. Описане явище підсилюється при підвищенні тиску пари телуру і зменшується при підвищенні тиску пари цинку.

В процесі охолодження вакансії цинку коагулюють, приводячи до осадження частинок телуру вздовж ліній дислокацій. Якщо кристали

охолоджувати повільно при низькому тиску пари телуру, то вакансії дифундують до поверхні кристалів, і частинки телуру випаровуються. Очевидно, такий же механізм зникнення атомів телуру в процесі відпалу [6].

Власними акцепторними дефектами у ZnTe являються двократно заряджені вакансії цинку, що обумовлює відхилення складу сполуки ZnTe від стехіометрії у сторону телуру. Концентрація вакансій залежить від парціального тиску компонентів. Збільшення парціального тиску телуру зазвичай призводить до збільшення концентрацій вакансій цинку. Найменша концентрація носіїв струму в зразках ZnTep-типу була досягнена після прогрівання кристалів ZnTe при температурі 1273К у розплавленому цинку і складала 10^{14}-10^{15}ат/см^2. Енергія утворення двократно заряджених вакансій цинку складає 3,95 еВ [6].

Також, у роботі [6] повідомляється про те, що було синтезовано ZnTe n-типу. Матеріал отримали під тиском аргону (Р=30-50 ат) із елементів з надлишком цинку 20%. Розплав охолоджували за методом Бріджмена від температури 1553 К до 1373 К протягом 5 год з наступним закалюванням у маслі. Отримані кристали характеризуються опором порядку 10^6-10^7 Ом·см і рухливістю електронів до $350\frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$ [6].

Дослідження температурної залежності рухливості ZnTe показало, що в області температур від 100 до 1000 К величина рухливості пропорційна $T^{-1,5}$. Таким чином, у вказаному інтервалі температур домінує розсіювання на акустичних фононах, що свідчить про те, що хімічний зв'язок в ZnTe має, в основному, ковалентний характер.

4. Енергетична структура власних дефектів у ZnTe

Будучи прямозонним напівпровідником, ZnTe має високу фоточутливість і може з успіхом застосовуватися для ефективного перетворення сонячної енергії [31].

Як уже зазначалося, нелегований цинк телурид характеризується р-типом провідності, тому інформації про донорні рівні у зонній структурі напівпровідника небагато. Згідно високотемпературних досліджень ефекту Холла і провідності, домінуючий акцепторний дефект повинен бути двозарядний, наприклад V_{Zn}^{2-} або Te_i^{2-} [31]. Проте дані щодо самодифузії компонентів свідчать про нейтральність Te_i. Отже, в енергетичному інтервалі від E_v до $E_g/2$ слід шукати енергії йонізації тільки двозарядних і однозарядних вакансій цинку, а також їх комплексів.

На основі результатів дослідження фотопровідності (ФП) та фотолюмінесценції (ФЛ) у легованому алюмінієм цинк телуриді, було визначено два акцепторних рівні E_v+0,25 еВ і E_v+(0,6-0,65) еВ. Інтенсивність люмінесценції збільшувалася при термічній обробці кристалів у парах телуру і зменшувалася при такій же обробці в парах цинку. Виходячи з цього можна зробити висновок, що згадані рівні обумовлені або вакансіями цинку або їх комплексами.

Таблиця 2. Енергетичні рівні власних дефектів у ZnTe

Тип дефекту	Енергетичне розташування рівня, еВ	Метод визначення	Література
V_{Zn}^{0}	E_v+0,45	Термостимульовані струми (ТС), індукована домішкова ФП	[34]
V_{Zn}^{-}	E_v-0,106	Фото-ЕПР, ФЛ	[32]
	E_v+0,26	ТС, індукована домішкова ФП	[34]
V_{Zn}^{2-}	E_v+0,400	Фото-ЕПР, ФЛ	[32]
V_{Te}^{+}	E_v+0,729	Фото-ЕПР, ФЛ	[32]
V_{Te}^{2+}	E_v+0,212	Фото-ЕПР, ФЛ	[32]

У роботі [32], на основі аналізу загальних закономірностей у зміні спектрів фотостимульованого електронного парамагнітного резонансу (фото-ЕПР) та ФЛ для ряду сполук $A^{II}B^{VI}$ запропоновано 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.

Дещо інше значення енергії йонізації двократно йонізованої вакансії цинку наведено у [32]: E_v+0,7 еВ. А у роботі [34] вакансії цинку у станах V_{Zn}^{0}, V_{Zn}^{-} приписано рівні E_v+0,45 еВ і E_v+0,26 еВ відповідно.

У плівках ZnTe з власними дефектами, проте авторами не уточнено з якими конкретно, пов'язують рівні із енергіями активації відповідно E_1=(0,21±0,01) еВ, E_2=(0,58±0,02) еВ [34].

Аналіз температурної залежності ЕП, проведений у [34], показує, що в області кімнатних температур вона визначається глибокими центрами з енергією активації ~0,88 еВ [34], що за даними авторів відповідає енергії йонізації атомів купруму і вакансій цинку.

5. Нестехіометричні точкові дефекти у кристалах цинк телуриду

5.1. НестехіометричнийZnTe

Кристалоквазіхімічні формули дають можливість описувати дефектний стан сполуки із нестехіометрією в області гомогенності. В основу методу покладено поняття про антиструктуру [37], якою для цинк телуриду є $V_{Zn}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}$, де $V_{Zn}^{//}$ і $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ – двозарядна негативна вакансія цинку і двозарядна позитивна вакансія телуру. При цьому здійснюється суперпозиція кристалохімічної формули досліджуваної сполуки $Zn_{Zn}^{\times}Te_{Te}^{\times}$ із кристалоквазіхімічним кластером.

Кристалоквазіхімічне представлення легуючого кластера для n–ZnTe (надлишок цинку у границях області гомогенності), за умови часткового (γ) заміщення цинком вакансій у катіонній підгратці ($Zn_{Zn}^{//}$) і утворення міжвузлового цинку ($Zn_i^{\times}$), описується як

$$V_{Zn}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet} + Zn^0 \rightarrow (Zn_{\gamma}^{//}V_{(1-\gamma)}^{//})_{Zn}V_{Te}^{\bullet\bullet}\left(Zn_{(1-\gamma)}^{\times}\right)_i. \qquad (5.1)$$

Тут $Zn_{Zn}^{\times}$, $Te_{Te}^{\times}$ – цинк і телур у вузлах кристалічної гратки, "×" – нейтральний заряд, α – мольна частка легуючого компонента, $e^{/}$ – концентрація електронів.

Кристалоквазіхімічна формула:

$$(1-\alpha)Zn_{Zn}^{\times}Te_{Te}^{\times}+\alpha\left(Zn_{\gamma}^{//}V_{(1-\gamma)}^{//})_{Zn}V_{Te}^{\bullet\bullet}\left(Zn_{(1-\gamma)}^{\times}\right)_i\right)\rightarrow$$

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

$$(5.2)\,\alpha(\gamma+\delta-\delta\gamma+1)e^{/},$$

де $h^{\bullet}$ – концентрація дірок. Зауважимо, що тут враховано диспропорціонування (δ) зарядового стану міжвузлового Цинку $Zn_i^{\times}$:

$$Zn_i^{\times}\rightarrow\left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet}Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)}^{\bullet\bullet}\right)_i+(1+\delta)e^{/}.$$

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

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

$$\left[Zn_i^{\bullet\bullet}\right]=A\alpha\delta(1-\gamma);\ n=A\alpha(\gamma+\delta-\delta\gamma+1),\ n_H=|n-p|. \qquad (5.3)$$

У нашому випадку рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2\left[V_{Zn}^{//}\right]+n=\left[V_{Te}^{\bullet}\right]+\left[Zn_i^{\bullet}\right]+2\left[Zn_i^{\bullet\bullet}\right]+p, \qquad (5.4)$$

а холлівська концентрація носіїв струму з врахуванням (5.3) і (5.4)

$$n_H=2\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right]+\left[Zn_i^{\bullet}\right]+2\left[Zn_i^{\bullet\bullet}\right]-2\left[V_{Zn}^{//}\right]. \qquad (5.5)$$

Тут $A=\dfrac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць (молекул) в елементарній комірці (Z=4).

Аналогічно, кристалоквазіхімічний кластер p-ZnTe (надлишок телуру у межах області гомогенності):

$$V_{Zn}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}+\frac{1}{2}Te_2\rightarrow V_{Zn}^{//}\left(Te_{\chi}^{\bullet\bullet}V_{1-\chi}^{\bullet\bullet}\right)_{Te}\left(Te_{1-\chi}^{\times}\right)_i. \qquad (5.6)$$

Накладання кластера (5.6) на кристалохімічну формулу ZnTe за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні вакансії цинку $V_{Zn}^{//}$, двозарядні вакансії телуру $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ і двозарядні міжвузлові атоми телуру $\left[Te_i^{//}\right]$ дасть наступний результат:

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

$$\left(Zn_{(1-\beta)}^{\times}V_{\beta}^{//}\right)_{Zn}\left(Te_{1-\beta+\beta\chi}^{\times}V_{\beta(1-\chi)}^{\bullet\bullet}\right)_{Te}\left(Te_{\beta(1-\chi)}^{//}\right)_i+\beta(1+\chi)e^{/}. \qquad (5.7)$$

Тут β – відхилення від стехіометричного складу в бік телуру, χ –

частка атомів телуру у міжвузлях. Концентрація дефектів при цьому буде: $\left[V_{Zn}^{//}\right] = A\beta$; $\left[Te_i^{//}\right] = A(1-\chi)$;

$$\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right] = A(1-\chi);\ p = A\beta(1+\chi). \tag{5.8}$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2\left[V_{Zn}^{//}\right] + 2\left[Te_i^{//}\right] + n = p + 2\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right], \tag{5.9}$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = 2\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right] - 2\left[V_{Zn}^{//}\right] - 2\left[Te_i^{//}\right] \tag{5.10}$$

5.2. Процеси самолегування

Для випаду кристалів n-ZnTe:Te накладання кластера (5.6) на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnTe (5.2) 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, дасть наступний результат:

$$(1-x)\,[(Zn^{\times}_{\gamma\alpha+1-\alpha}V^{//}_{\alpha(1-\gamma)})_{Zn}\,(Te^{\times}_{(1-\alpha)}V^{\bullet\bullet}_{\alpha})_{Te}(Zn^{\bullet}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}Zn^{\bullet\bullet}_{\alpha\delta(1-\gamma)})_i$$
$$+\alpha(\gamma+\delta-\delta\gamma+1)e^{/}\,]+x\left(V_{Zn}^{//}Te_{Te}^{\bullet\bullet}\right)\rightarrow$$
$$(Zn^{\times}_{(\gamma\alpha+1-\alpha)(1-x)}V^{//}_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x})_{Zn}\left(Te^{\times}_{(1-\alpha)(1-x)+x}V^{\bullet\bullet}_{\alpha(1-x)}\right)_{Te}$$
$$(Zn^{\bullet}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}Zn^{\bullet\bullet}_{\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)})_i+\alpha(\gamma+\delta-\delta\gamma+1)(1-x)e^{/}+2xh^{\bullet}, \tag{5.11}$$

де x – атомна частка надлишкового телуру, α – мольна частка легуючого компонента, γ – частка атомів цинку у катіонних вузлах, δ – диспропорціонування зарядового стану міжвузлового цинку $Zn_i^{\times}$, $e^{/}$ – концентрація електронів, $h^{\bullet}$ – концентрація дірок.

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right] = A\alpha(1-x);\left[V_{Zn}^{//}\right] = A(\alpha(1-\gamma)(1-x)+x);$$
$$\left[Zn_i^{\bullet}\right] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x);\ \left[Zn_i^{\bullet\bullet}\right] = A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x);\ p = 2Ax;$$
$$n = A\alpha(\gamma+\delta-\delta\gamma+1)(1-x). \tag{5.12}$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2\left[V_{Zn}^{//}\right] + n = 2\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right] + \left[Zn_i^{\bullet}\right] + 2\left[Zn_i^{\bullet\bullet}\right] + p, \tag{5.13}$$

а холлівська концентрація носіїв

$$n_H = 2\left[V_{Te}^{\bullet\bullet}\right] + \left[Zn_i^{\bullet}\right] + 2\left[Zn_i^{\bullet\bullet}\right] - 2\left[V_{Zn}^{//}\right] \tag{5.14}$$

Для кристалів p-ZnTe:Zn, накладаючи кластер $Zn_{Zn}^{//}V_{Te}^{\bullet\bullet}$ на кристалоквазіхімічну формулу p-ZnTe (5.7), 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:

$$(1-y)\left\{\left(Zn^{\times}_{(1-\beta)}V^{///}_{\beta}\right)_{Zn}\left(Te^{\times}_{1-\beta+\beta\chi}V^{\bullet\bullet}_{\beta(1-\chi)}\right)_{Te}\left(Te^{///}_{\beta(1-\chi)}\right)_{i}+\beta(1+\chi)e^{/}\right\}$$
$$+y(Zn^{///}_{Zn}V^{\bullet\bullet}_{Te})\rightarrow$$
$$\rightarrow\left(Zn^{\times}_{(1-\beta)(1-y)+y}V^{///}_{\beta(1-y)}\right)_{Zn}(Te^{\times}_{(1-\beta+\beta\chi)(1-y)}V^{\bullet\bullet}_{\beta(1-\chi)(1-y)+y})_{Te}\left(Te^{///}_{\beta(1-\chi)(1-y)}\right)_{i}+$$
$$+\beta(1+\chi)(1-y)h^{\bullet}+2ye^{/}. \qquad (5.15)$$

Концентрації дефектів будуть рівні:

$$\left[Te^{///}_{i}\right]=A\beta(1-\chi)(1-y);\ \left[V^{///}_{Zn}\right]=A\beta(1-y);$$
$$\left[V^{\bullet\bullet}_{Te}\right]=A(\beta(1-\chi)(1-y)+y);\ p=A\beta(1+\chi)(1-y);\ n=2Ay. \qquad (5.16)$$

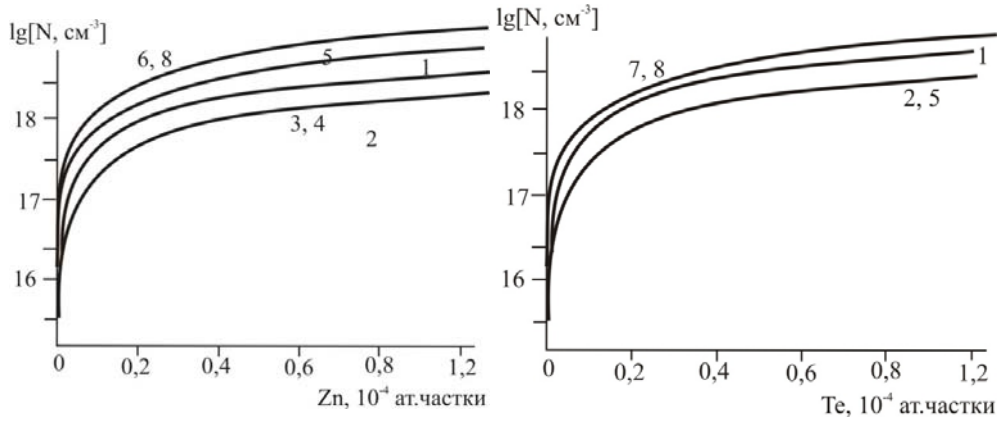
Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2\left[V^{///}_{Zn}\right]+2\left[Te^{///}_{i}\right]+n=2\left[V^{\bullet\bullet}_{Te}\right]+p, \qquad (5.17)$$

а холлівська концентрація:

$$n_H=\left|2\left[V^{\bullet\bullet}_{Te}\right]-2\left[V^{///}_{Zn}\right]-2\left[Te^{///}_{i}\right]\right|. \qquad (5.18)$$

5.3. Результати та їх обговорення



а) б)

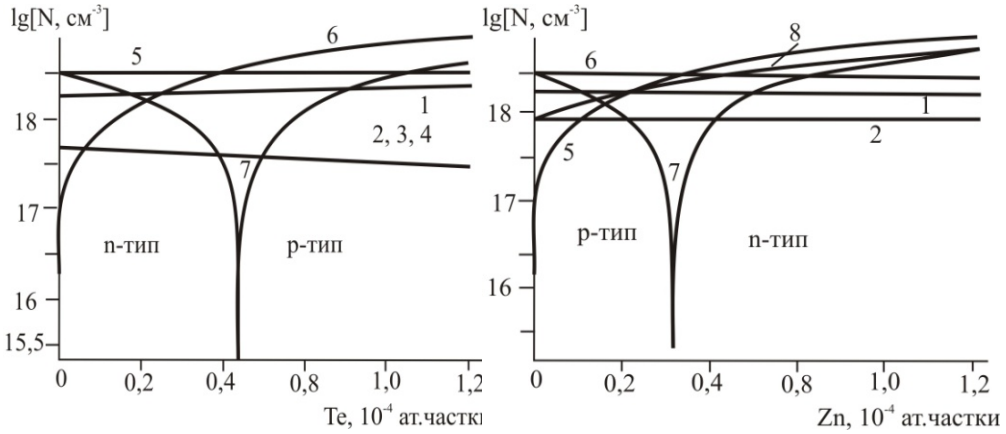
Рис. 7. Залежність концентрації переважаючих дефектів: $V^{///}_{Zn}$ (1), $Te^{///}_{i}$ (2), $Zn^{\bullet}_{i}$ (3), $Zn^{\bullet\bullet}_{i}$ (4), $V^{\bullet\bullet}_{Te}$ (5), основних носіїв n (6), p (7) та холлівської концентрації n_H (8) у n-ZnTe (а) та в p-ZnTe (б) від відхилення від стехіометрії

З отриманих кристалоквазіхімічних формул (5.1)-(5.18) 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. Результати проведених розрахунків наведено на рис.7-8. Так, зокрема, для кристалів n-ZnTe, домінуючими дефектами в яких є вакансії телуру ($V^{\bullet\bullet}_{Te}$) та міжвузлові атоми цинку ($Zn^{\bullet}_{i}$, $Zn^{\bullet\bullet}_{i}$), із збільшенням відхилення від стехіометрії (α) відбувається зростання усіх типів точкових дефектів та носіїв заряду (рис. 7,а). Для кристалів p-ZnTe, в якому домінують двозаря-

дні вакансії цинку ($V_{Zn}^{//}$) і телуру ($V_{Te}^{\bullet\bullet}$) та міжвузлові атоми телуру ($Te_i^{//}$), збільшення відхилення від стехіометрії в сторону телуру (β) обумовлює зростання концентрації всіх дефектів та холлівської концентрації (рис. 7,б).

Кристали n-ZnTe само леговані телуром (рис. 8, а) при незначному вмісті телуру (менше $0{,}42\cdot10^{-4}$ ат.%) володіють n-типом провідності, за який відповідальними є двозарядні вакансії телуру ($V_{Te}^{\bullet\bullet}$). Із збільшенням концентрації телуру відбувається повільне зменшення концентрації вакансій телуру ($V_{Te}^{\bullet\bullet}$) (рис.8,а, крива – 2) за рахунок їх "заліковування". При цьому зростає концентрація вакансій цинку ($V_{Zn}^{//}$) (рис.8,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.8,а).

Аналогічно для кристалів p-ZnTe, самолегованих цинком (рис.8,б) при незначній концентрації (менше $0{,}3\cdot10^{-4}$ ат. частки) зберігається p-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 p- на n-тип з подальшим зростанням концентрації електронів (рис.8,б). Останнє обумовлено зменшенням вакансій цинку ($V_{Zn}^{//}$).



а) б)

Рис.8. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів $V_{Zn}^{//}$ (1), $Te_i^{//}$ (2), $Zn_i^{\bullet}$ (3), $Zn_i^{\bullet\bullet}$ (4), $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ (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, $\chi = 0{,}5$)

Висновки

1. Проведено аналіз фазової діаграми рівноваги цинк телуриду, зокрема її P-T і T-X проекції

2. Подано результати досліджень фізико-хімічних властивостей і дефектної підсистеми даного матеріалу. Встановлено тип домінуючих дефектів у кристалах ZnTe.

3. Показано, що власні дефекти у ZnTe, перебуваючи у різних зарядових станах, зумовлюють виникнення глибоких рівнів, локалізованих переважно у нижній частині забороненої зони.

4. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, які визначають дефектну підсистему як нестехіометричних, так і самолегованих кристалів цинк телуриду. Розраховано залежності концентрацій власних точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв від величини відхилення від стехіометрії. Показано, що для:

– нестехіометричного ZnTe при збільшенні відхилення від стехіометрії на бік металу чи халькогену концентрація власних дефектів і холлівська концентрація носіїв струму зростають;

– 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;

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

Література

1. Багаев В.С. Распространение неравновесных акустических фононов в высокочистом крупнозернистом ZnTe / В.С.Багаев, Т.И.Галкина, А.И.Шарков, А.Ю.Клоков, В.П.Мартовицкий, В.В.Зайцев, Ю.В.Клевков // Физика твердого тела. – 2003. – Т.45. №11. – С. 1941-1945.
2. Клевков Ю.В. Морфология, двойникование и фотолюминесценция кристаллов ZnTe, выращенных методом химического синтеза компонентов из паровой фазы / Ю.В.Клевков, В.П.Мартовицкий, В.С.Багаев, В.С.Кривобок // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т.40. №2. – С. 153-159.
3. Галкина Т.И. Распространение неравновесных фононов в монокристаллическом ZnTe / Т.И.Галкина, А.Ю.Клоков, А.И.Шарков¶, Ю.В.Коростелин, В.В.Зайцев // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37. №5. – С. 539-542.
4. Данильченко С.М. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок з'єднань ZnTe і ZnS / С.М.Данильченко, Т.Г.Калініченко, М.М.Колесник, Д.І.Курбатов, А.С.Опанасюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9. №2. – С. 343-349.
5. Багаев В.С. Влияние отжига в парах и в жидком Zn на фотолюминесценцию высокочистых поликристаллов ZnTe / В.С.Багаев, В.В.Зай-

цев, Ю.В.Клевков, В.С.Кривобок, Е.Е.Онищенко // Физика и техника-полупроводников. – 2003. – Т.37. №3. – С. 299-303.
6. Абрикосов, Н.Х. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства / Н.Х.Абрикосов и др. – М.: Наука, 1970. – 205 с.
7. Sato K. Themeltingpointof ZnTe puregreen light-emitting diodes based on high quality ZnTe substratesand a thermaldiusionprocess / K.Sato, M.Hanafusa, A.Noda, A.Arakawa, T.Asahi, M.Uchida, O.Oda // Ieicetrans. electron. – 2000. – T.E83-C. №4. – P. 579-584.
8. Soxman E. J.Hollow Crystals of Hexagonal ZnS // J.Appl. Phys. – 1963. – №4. – P.948.
9. Аветисов И.Х., Геско Е.Н., Хариф Я.Л. // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции "Материаловедение халькогенидных полупроводников". – Черновцы, 1991. – С.54.
10. Smith J.A Hight emperature study of nativedefectsin ZnTe / J.Smith // J. Phys. Chem. Solids. PergamonPress. – 1971. – V.32. – P. 2201-2209.
11. Guskov V.N. P-T-X Phaseт Equilibriumin the Zn-Te System / V.N.Guskov, J.H.Greenberg, A.S.Alikhanyan, A.M.Natarovsky, T.Feltgen, M.Fiederle, and K.W. Benz // Phys. stat. sol. – 2002. – V.229.№1. – P. 137-140.
12. Shiozawa L.R. Research on Improved II-VI Compounds / L.R.Shiozawa, J.M. Jost, and G.A. Sullivan // FinalReport, Contract. – 1968. – V.33. – № 615. – P.2708.
13. Greenberg J.H. PeTeXp hase equilibrium and vapor pressures canning of non-stoichiometry in the Cd-Zn-Te system / J.H.Greenberg // Progressin Crystal Growthand Characterization of Materials. – 2003. – V.47. – P. 196-238.
14. A.S. Jordanand R.R. Zupp, J. Electrochem. – 1969. – V.116. – C. 1264.
15. HultgrenR. Selected Valuesof Thermodynamic Properties of Metalsand Alloys / R.Hultgren, R.L.Orr, P.D.Anderson, and K.K.Kelley // Wiley, NewYork. – 1963. – V.51. – P. 698.
16. Brooks L.S., Chem J. Am.. Soc. – 1952. – V.74. – C. 227
17. Yamanaka, T., Tokonami M.: ActaCrystallogr. B 41. – 1985. – V.41. – P. 298.
18. Christensen, N.E., Christensen O.B.: Phys. Rev. B. – 1986. – V.33. – P. 4739.
19. Hadni A., Claudel J., Strimer P.: Phys. Status Solidi. – 1968. – V.26. – P. 241.
20. Yeh C.Y., Lu Z.W., Froyen S., Zunger A.: Phys. Rev. B. – 1992. – V.46. – P. 86.
21. Nelmes, R. J., McMahon, M. I., Wright, N. G., Allan, D. R.: J. Phys. Chem. Solids. – 1995. – V.56.
22. Романенкова Л.В. Нестехиометрия теллурида цинка / Л.В.Романенкова, Н.В.Пальванова, А.Ю.Зиновьев, И.Х.Аветисов // Тези. Физико-химические процеси в конденсированном состоянии и на межфазных границах. – С.234-237.
23. Овсянников С.В. Термоэлектические свойства тригональной и орторомбической модификаций теллуридацинка / С.В.Овсянников, В.В.Щекников // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т.80. – №1. – С.41-44.

24. Агекян В.Ф. Фотолюминесценция монокристаллов ZnTe и CdTe, выращенных с применением транспортирующих газов, содержащих галогены / В.Ф.Агекян, Г.А.Ильчук, Ю.В.Рудь, А.Ю.Степанов // Физика твердого тела. – 2002. – Т.44. №12. – С. 2117-2119.
25. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М: Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.
26. Fleming, J.G., Stevenson, D.A.: J. Electrochem. Soc. – 1989. – V.136. – P. 863.
27. Mahalingam T. Sebastian Microstructural Characterizationof Electrosynthesized ZnTe Thin Films / T.Mahalingam, V.S.John, G.Ravi, P.J.Sebastian // Cryst. Res. Technol. – 2002. – T.37. №4. – P. 329-339
28. Медведев С.А. Физика и химия соединений^{AIIBVI} / С.А. Медведев. – М.: Мир, 1970. – 624 с.
29. Bose D.N. High resistivity In-doped ZnTe: electrical and optical properties / D.N.Bose, S.Bhunia // Bull. Mater. Sci. – 2005. – V.28. №7. – P. 647-650.
30. Чижиков Д.М. Теллур и телуриди / Д.М.Чижиков, В.П.Счастливий. – М.: Наука. – 1966. – С. 275.
31. Сакалас А. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях / А.Сакалас, З.Янушкевичюс. – Вильнюс: Мокслас. – 1988. – 153 с.
32. Meyer B.K. Native defectidentificationin II-VI materials / B.K.Meyer, W.Stadler // Journ. ofCrys. Growth. – 1996. –V.161. – P. 119-127.
33. Taguchi T. Growthof high-purity ZnTe single crystal sbythe sublimation travell ingheatermethod / T.Taguchi, S.Fujita, Y.Inuishi // Journ. Of Crys. Growth. – 1978. – V.45. – P. 204-213.
34. Ризаханов М.А. Структурно сложные двухдырочные и двухелектронные медленные ловушки с бикинетическими свойствами в кристаллах p-ZnTe, n-ZnS / М.А.Ризаханов, Е.М.Зобов, М.М.Хамидов. – 2004. – Т.38, №1. – С. 49-55.
35. Махний В.П. Диффузионные слои ZnTe:Sn с электронной проводимостью / В.П.Махний, В.И.Гривул. – 2006. – Т.40, №7. – С. 794-795.
36. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К.Морозова, В.А.Кузнєцов. – М.: Наука, 1987. – 200 с.
37. Лисняк С.С. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела / С.С.Лисняк // Неорганические материалы. – 1992. – Т.32. №2. – С. 1913-1917.

Стаття надійшла до редакційної колегії 18.12.2011 р.
Рекомендовано до друку д.х.н., професором ***Фреїком Д.М.***

THE SELF POINT DEFECTS AND PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES OF ZINK TELLURIDE

V. M. Chobanyuk,T. O. Parashchuk, G. Ja. Gurgula, N. D. Freik
PreCarpathion National University by V. Stefanyk;
Physical-Chemical Institute; 76000, Ivano-Frankivs'k, Shevchenko st., 57

An overview of the basic physical and chemical properties of zinc telluride is made. It is the Investigation of the equilibrium phase diagram of the material. It is transmitted power structure of their own semiconductor defects. It is the calculation of the concentration of point defects in unstoichiometrical and self doped ZnTe.

***Key words**: zinc tellyride, point defects, ionisation energy.*