

Д.М. Фреїк, Г.Я. Гургула, Т.П. Вінтоняк, Б.П. Волочанська

Кристалохімічні механізми взаємодії кристалів цинк телуриду з киснем ZnTe:O

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, визначено домінуючі точкові дефекти у легованих киснем кристалах цинк телуриду ZnTe:O. Розраховано залежність концентрації дефектів, вільних носіїв струму та холлівської концентрації від складу.

Ключові слова: домішки, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття постуила до редакції 21.06.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Цинк телурид – перспективний матеріал світловипромінюючих діодів з високою яскравістю [1]. Як прямозонний напівпровідник, він має високу фоточутливість і може з успіхом застосовуватися для перетворення сонячної енергії в електричну [2]. ZnTe кристалізується у структурі типу сфалериту з параметром ґратки 0,61037 нм. Температура плавлення ZnTe складає (1512 ± 20) К, а ширина забороненої зони – 2,3 еВ при 300 К [3].

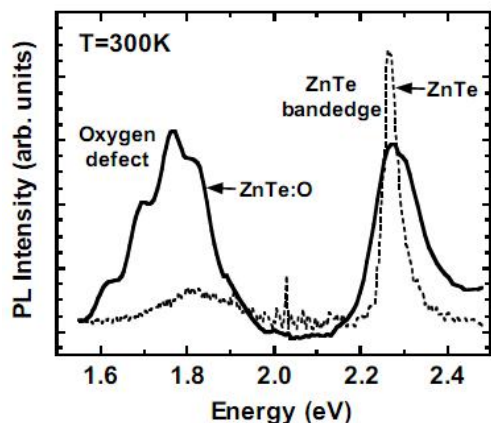


Рис. 1.

Легування кристалів ZnTe ізовалентною домішкою оксигену призводить до появи в забороненій зоні локалізованих станів, які найбільш ймовірно створюватимуться оксигеном при заміщенні телуру (O_{Te}). Підтвердженням цього є наявність у довгохвильовій частині спектрів смуги ($\sim 1,88$ еВ), зумовленої випромінюванням ізоелектронного центру оксигену O_{Te} (рис. 1) [1222].

Крім того, судячи з радіусів оксигену (0,065 нм) та телуру (0,142 нм) (табл. 1), у кристалах ZnTe:O з великою ймовірністю можливе утворення міжвузлового оксигену (O_i).

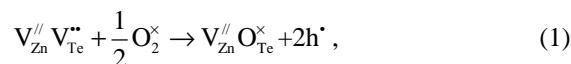
У роботі вперше, на основі кристалоквазіхімічних уявлень, виконано аналіз домінуючих точкових дефектів у кристалах ZnTe, легованих оксигеном та проаналізовано умови реалізації у них термодинамічних n-p-переходів.

I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

Враховуючи те, що оксиген при взаємодії з кристалами цинк телуриду може перебувати у нейтральному або двічі негативно зарядженому стані, можна виділити кілька механізмів утворення точкових дефектів у ZnTe:O, а саме:

- 1) механізм заміщення (A) – O_{Te}^{\times} ;
- 2) механізм вкорінення (B) – O_i^{2-} ;
- 3) одночасне утворення дефектів за механізмами A і B – O_{Te}^{\times} , O_i^{2-} (механізм C);
- 4) утворення комплексу дефектів $(V_{Te}^{2+}O_i^{2-})^{\times}$ та O_{Te}^{\times} (механізм D).

За умови утворення O_{Te}^{\times} (механізм A) легуючий кластер матиме вигляд:



а кристалоквазіхімічна формула для n-ZnTe:O буде:

$$\rightarrow (\text{Zn}_{(1-x)(\gamma\alpha+1-a)}^{\times} \text{V}_{x+\alpha(1-x)(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-x)(1-a)}^{\times} \text{V}_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime} \text{O}_x^{\times})_{\text{Te}} (\text{Zn}_{\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta)}^{\cdot} \text{Zn}_{\alpha\delta(1-x)(1-\gamma)}^{\prime\prime})_i + [\alpha(1-x)(\gamma+\delta-\delta\gamma+1)]e' + 2xh^{\cdot} \quad (2)$$

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] &= A(x+\alpha(1-x)(1-\gamma)), & [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= A\alpha(1-x), \\ [\text{O}_{\text{Te}}^{\times}] &= Ax, & [\text{Zn}_i^+] &= A\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta), \\ [\text{Zn}_i^{2+}] &= A\alpha\delta(1-x)(1-\gamma), & n &= A\alpha(1-x)(\gamma+\delta-\delta\gamma+1), \end{aligned}$$

$$p=2Ax, \quad n_H = |n-p|.$$

У нашому випадку рівняння повної електронейтральності матиме вигляд:

$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + n = 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + 2[\text{Zn}_i^{2+}] + [\text{Zn}_i^+] + p.$$

Для p-ZnTe:O аналогічно будемо мати:

$$(\text{Zn}_{(1-y)(1-\beta)}^{\times} \text{V}_{y+\beta(1-y)}^{\prime\prime})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-y)(1-\beta+\gamma)}^{\times} \text{V}_{\beta(1-y)(1-\gamma)}^{\prime\prime} \text{O}_y^{\times})_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta(1-y)(1-\gamma)}^{\prime\prime})_i + 2(\beta-\beta\gamma+y)h^{\cdot} \quad (3)$$

При цьому концентрації точкових дефектів визначаються зі співвідношень:

$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] &= A(y+\beta(1-y)); & [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= A\beta(1-y)(1-\gamma); \\ [\text{O}_{\text{Te}}^{\times}] &= Ay; & [\text{Te}_i^{2-}] &= A\beta(1-y)(1-\gamma); \quad p=2A(\beta-\beta\gamma+y). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + 2[\text{Te}_i^{2-}] + n = 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + p.$$

При вкоріненні йонів оксигену у міжвузля O_i^{2-} (механізм В) легуючий кластер запишемо наступним чином:

$$\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime} + \frac{1}{2} \text{O}_2^{\times} \rightarrow \text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime} \text{O}_i^{\prime\prime} + 2h^{\cdot} \quad (4)$$

Кристалоквазіхімічна формула n-ZnTe:O в даному випадку буде:

$$(\text{Zn}_{(1-x)(\gamma\alpha+1-a)}^{\times} \text{V}_{x+\alpha(1-x)(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-x)(1-a)}^{\times} \text{V}_{x+\alpha(1-x)}^{\prime\prime} \text{O}_x^{\times})_{\text{Te}} (\text{Zn}_{\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta)}^{\cdot} \text{Zn}_{\alpha\delta(1-x)(1-\gamma)}^{\prime\prime} \text{O}_x^{\prime\prime})_i + [\alpha(1-x)(\gamma+\delta-\delta\gamma+1)]e' + 2xh^{\cdot} \quad (5)$$

Концентрації дефектів:

$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] &= A(x+\alpha(1-x)(1-\gamma)); & [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= A(x+\alpha(1-x)); \\ [\text{Zn}_i^+] &= A\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta); & [\text{Zn}_i^{2+}] &= A\alpha\delta(1-x)(1-\gamma); \\ [\text{O}_i^{2-}] &= Ax; & n &= A\alpha(1-x)(\gamma+\delta-\delta\gamma+1); \quad p=2Ax. \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + 2[\text{O}_i^{2-}] + n = 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + [\text{Zn}_i^+] + 2[\text{Zn}_i^{2+}] + p.$$

Кристалоквазіхімічна формула p-ZnTe:O:

$$(\text{Zn}_{(1-y)(1-\beta)}^{\times} \text{V}_{y+\beta(1-y)}^{\prime\prime})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-y)(1-\beta+\gamma)}^{\times} \text{V}_{y+\beta(1-y)(1-\gamma)}^{\prime\prime} \text{O}_y^{\prime\prime})_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta(1-y)(1-\gamma)}^{\prime\prime} \text{O}_y^{\prime\prime})_i + 2(\beta-\beta\gamma+y)h^{\cdot} \quad (6)$$

Концентрації дефектів:

$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] &= A(y+\beta(1-y)); & [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= A(y+\beta(1-y)(1-\gamma)); \\ [\text{O}_i^{2-}] &= Ay; & [\text{Te}_i^{2-}] &= A\beta(1-y)(1-\gamma); \quad p=2A(\beta-\beta\gamma+y). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + 2[\text{Te}_i^{2-}] + 2[\text{O}_i^{2-}] + n = 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + p.$$

За умови існування одночасно нейтральних

іонів оксигену у підгратці телуру $\text{O}_{\text{Te}}^{\times}$ та двозарядних йонів оксигену у міжвузлях O_i^{2-} легуючий кластер буде мати вигляд:

$$\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Te}}^{\prime\prime} + \frac{1}{2} \text{O}_2^{\times} \rightarrow \text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime} (\text{V}_{1-\sigma}^{\prime\prime} \text{O}_{\sigma}^{\times})_{\text{Te}} (\text{O}_{1-\sigma}^{\prime\prime})_i + 2h^{\cdot} \quad (7)$$

Кристалоквазіхімічна формула відповідно буде:

$$(\text{Zn}_{(1-x)(\gamma\alpha+1-a)}^{\times} \text{V}_{x+\alpha(1-x)(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-x)(1-a)}^{\times} \text{V}_{\alpha-\alpha x+x-\sigma x}^{\prime\prime} \text{O}_{x\sigma}^{\times})_{\text{Te}} (\text{Zn}_{\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta)}^{\cdot} \text{Zn}_{\alpha\delta(1-x)(1-\gamma)}^{\prime\prime} \text{O}_{x(1-\sigma)}^{\prime\prime})_i + [\alpha(1-x)(\gamma+\delta-\delta\gamma+1)]e' + 2xh^{\cdot} \quad (8)$$

Концентрації дефектів:

$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] &= A(x+\alpha(1-x)(1-\gamma)); & [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= A(\alpha-\alpha x+x-\sigma x); \\ [\text{O}_{\text{Te}}^{\times}] &= Ax\sigma; & [\text{Zn}_i^+] &= A\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta); \end{aligned}$$

$$[\text{Zn}_i^{2+}] = A\alpha\delta(1-x)(1-\gamma); \quad [\text{O}_i^{2-}] = Ax(1-\sigma);$$

$$n = A\alpha(1-x)(\gamma+\delta-\delta\gamma+1); \quad p = 2Ax.$$

Рівняння повної електронейтральності:

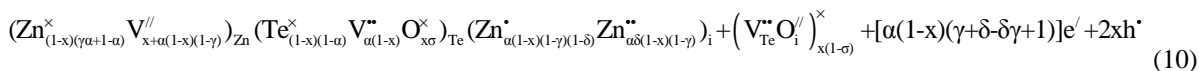
$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + 2[\text{O}_i^{2-}] + n = 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + [\text{Zn}_i^+] + 2[\text{Zn}_i^{2+}].$$

Аналогічно для p-ZnTe:O:

$$(\text{Zn}_{(1-y)(1-\beta)}^{\times} \text{V}_{y+\beta(1-y)}^{\prime\prime})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-y)(1-\beta+\gamma)}^{\times} \text{V}_{\beta(1-\gamma-y+\gamma\sigma)}^{\prime\prime} \text{O}_{y\sigma}^{\times})_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta(1-y)(1-\gamma)}^{\prime\prime} \text{O}_{y(1-\sigma)}^{\prime\prime})_i + 2(\beta-\beta\gamma+y)h^{\cdot} \quad (9)$$

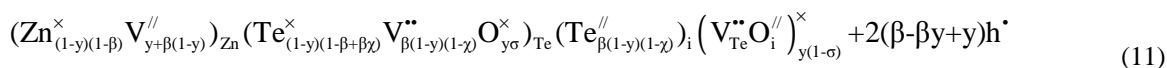
У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{2-}] &= A(y + \beta(1-y)); & [V_{Te}^{2+}] &= A\beta(1-\gamma - y + \gamma\chi); \\ [O_{Te}^x] &= Ay\sigma; & [Te_i^{2-}] &= A\beta(1-y)(1-\gamma); & [O_i^{2-}] &= Ay(1-\sigma); \\ p &= 2A(\beta - \beta y + y). \end{aligned}$$



У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{2-}] &= A(x + \alpha(1-x)(1-\gamma)); & [V_{Te}^{2+}] &= A\alpha(1-x); \\ [O_{Te}^x] &= Ax\sigma; & [Zn_i^+] &= A\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta); \end{aligned}$$



Концентрації дефектів:

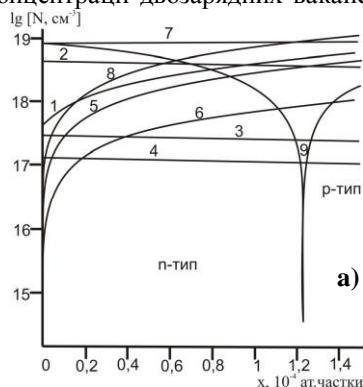
$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{2-}] &= A(y + \beta(1-y)); & [V_{Te}^{2+}] &= A\beta(1-y)(1-\gamma); \\ [O_{Te}^x] &= Ay\sigma; & [Te_i^{2-}] &= A\beta(1-y)(1-\gamma); \\ [V_{Te}^{**} O_i^{//}] &= Ay(1-\sigma); & p &= 2A(\beta - \beta y + y). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + 2[Te_i^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p.$$

II. Результати дослідження та їх аналіз

У матеріалі p-ZnTe:O із збільшенням вмісту кисню для всіх випадків утворення домішкових дефектів концентрації двозарядних вакансій цинку



Рівняння повної електронейтральності:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + 2[Te_i^{2-}] + 2[O_i^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p.$$

За умови утворення дефектів за механізмом D кластер запишеться у вигляді (7), а кристалоквазіхімічна формула буде мати вигляд:

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

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + 2[Zn_i^{2+}] + [Zn_i^+] + p$$

Аналогічно для p-ZnTe:O:

$[V_{Zn}^{2-}]$ (рис. 2, б – крива 1), як і концентрації домішкових дефектів $[O_{Te}^x]$, $[V_{Te}^{2+} O_i^{2-}]$ зростають. Коефіцієнти самокомпенсації вказаних дефектів також зростають (рис. 3, а) Натомість концентрація двозарядних вакансій телуру $[V_{Zn}^{2+}]$ (рис. 2, б – крива 2) зменшується. Таким чином, легування киснем p-ZnTe призводить до збільшення діркового типу провідності матеріалу (рис. 2, б – крива 8).

Переважаючими дефектами n-ZnTe:O при малих концентраціях домішки ($[O] < 1,2 \cdot 10^{-4}$ атомної частки є двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} (рис. 2, а – крива 2), коефіцієнт самокомпенсації яких спадає із збільшенням вмісту домішки (рис. 4, б – крива б).

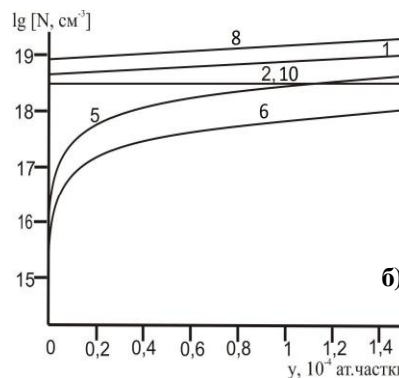


Рис. 2. Залежність концентрації точкових дефектів, носіїв струму та холлівської концентрації від концентрації легуючої домішки O у кристалах n-ZnTe:O (а) та p-ZnTe:O (б): $[V_{Zn}^{2-}]$ (1), $[V_{Te}^{2+}]$ (2), $[Zn_i^{2+}]$ (3), $[Zn_i^+]$ (4), $[O_{Te}^x]$ (5), $[V_{Te}^{2+} O_i^{//}]$ (6), n (7), p (8), n_H (9), $[Te_i^{//}]$ (10) ($\alpha, \beta = 1,25 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\gamma = 0,9, \delta = 0,7, \chi = 0,3, \sigma = 0,8$).

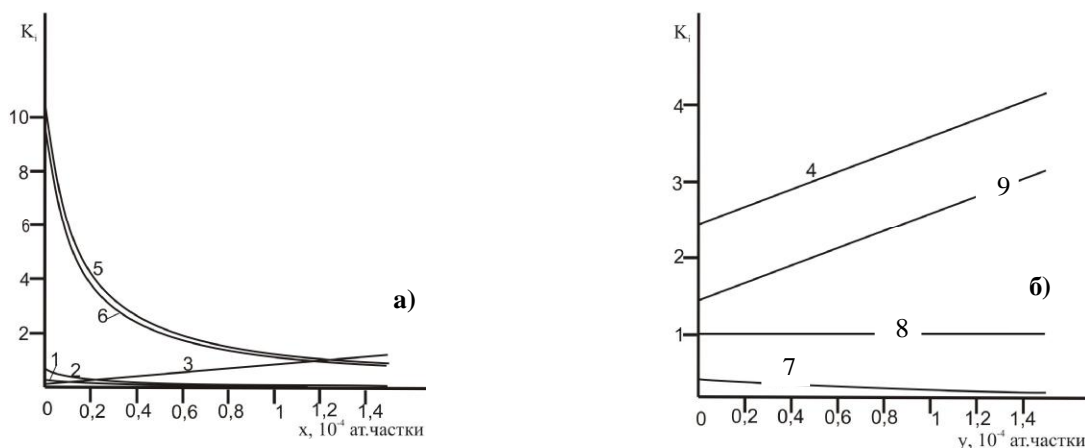


Рис. 3. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{[Zn_i^+]}{[V_{Zn}^{2-}]}$, $K_2 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}$, $K_6 = \frac{[V_{Te}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}$,

$$K_5 = \frac{\sum_i D_i^+}{[V_{Zn}^{2-}]}, \text{ (криві 1, 2, 5, 6) та акцепторних } K_4 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{\sum_i D_i^+}, K_8 = \frac{[Te_i^{2-}]}{[V_{Te}^{2+}]}, K_9 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{[V_{Te}^{2+}]}, K_4 = \frac{\sum_i A_i^-}{V_{Te}^{2+}} \text{ (криві 3)}$$

дефектів у кристалах n-ZnTe:O (а) та p-ZnTe:O (б) від концентрації домішки [O].

$\sum_i D_i^+ = [V_{Te}^{2+}] + [Zn_i^+] + [Zn_i^{2+}]$, $\sum_i A_i^- = [V_{Zn}^{2-}] + [Te_i^{2-}]$. ($\alpha, \beta = 1,25 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\gamma = 0,9$, $\delta = 0,7$, $\chi = 0,3$, $\sigma = 0,8$).

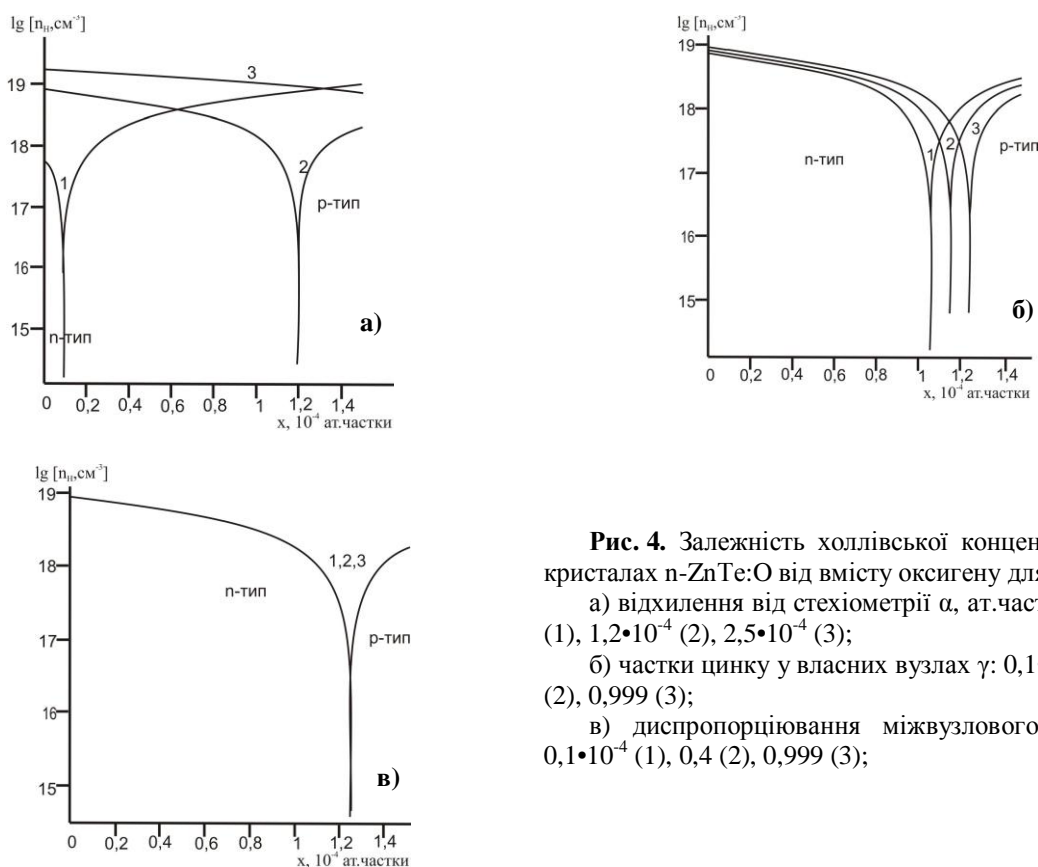


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації n_n у кристалах n-ZnTe:O від вмісту оксигену для:
 а) відхилення від стехіометрії α , ат. частки: $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), $1,2 \cdot 10^{-4}$ (2), $2,5 \cdot 10^{-4}$ (3);
 б) частки цинку у власних вузлах γ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), 0,5 (2), 0,999 (3);
 в) диспропорціонування міжвузлового цинку δ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), 0,4 (2), 0,999 (3);

Зменшення концентрації вакансій телуру відбувається за рахунок їх «заліковування» йонами O^{2-} . При цьому зростає концентрація вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (рис. 2, а – крива 1) і їх вплив на

провідність матеріалу є домінуючим. Якщо кристали ZnTe:O початково володіють n-типом провідності, то із збільшенням [O] концентрація електронів зменшується, відбувається конверсія

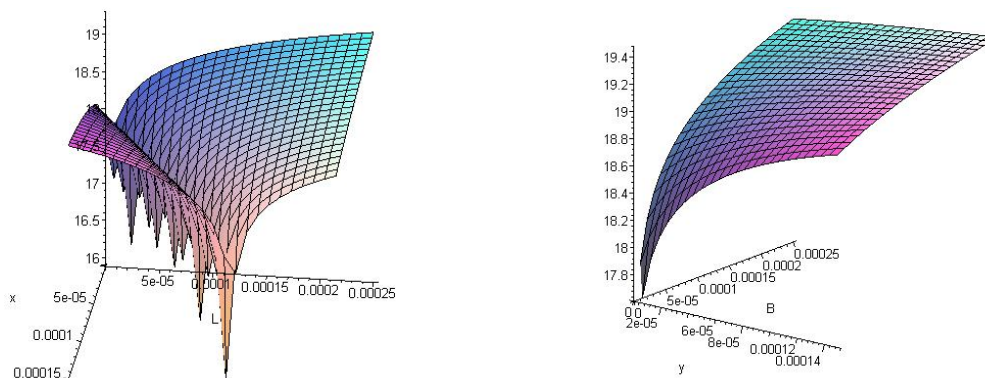


Рис. 5. Просторові залежності холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn) – a , β (Te) – b та вмісту легуючої домішки [O] для кристалів n-ZnTe:O (а) та p-ZnTe:O (б).

провідності з n- на p-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 3, а – крива 9).

На конверсію типу провідності впливає ще ряд факторів. Так, зокрема, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік цинку у цинк телуриді концентрація кисню, при якій відбувається n-p-перехід буде зростати (рис. 4, а). Так само зростання величини цинку у власних вузлах ZnTe (γ), обумовлює конверсію типу провідності при вищих концентраціях кисню (рис. 4, б). Диспропорціювання йонів між вузлового цинку не впливає на положення n-p-переходу.

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n- та p-ZnTe:In за умови реалізації складного спектру точкових дефектів.

2. Легування In кристалів n-типу провідності призводить до збільшення концентрації електронів. При легуванні In кристалів p-типу відбувається інверсія типу провідності з p- на n-тип, що

підтверджує донорну дію In у кристалах ZnTe.

4. Отримані двовимірні та тривимірні діаграми “концентрації дефектів (носіїв заряду) – склад” визначають технологічні фактори (хімічний склад, умови відпалу), що забезпечують отримання кристалів із наперед заданими властивостями.

Робота виконана у рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0107U006768) та ДФФД МОН України (№ реєстрації 0111U005500).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

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

Вінтоняк Т.П. – студентка фізико-технічного факультету;

Волочанська Б.П. – студентка фізико-технічного факультету.

- [1] A.S. Medvedev. Fizika i himija soedinenij AIBVI (Mir, Moskva, 1970).
- [2] I.H. Avetisov, E.N. Gesko, Ja.L. Harif. Tezisy dokladov III Vsesojuznoj konferencii “Materialovedenie hal’kogenidnyh poluprovodnikov” (Chernovcy, 1991).
- [3] J. Smith. J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press. 32, 2201 (1971).
- [4] A. Avdonin. Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium (Warsaw, 2010).
- [5] W. Wang. Intermediate Band Solar Cells based on ZnTeO. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Electrical Engineering) (Michigan, 2010).

D.M. Freik, G.Ya. Gurgula, T.P. Vintonjak, B.P. Volochanska

Mechanisms of Crystals-Chemical Interaction of Zinc Telluride Crystals with Oxygen ZnTe:O

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

The crystals-quasi-chemical formulas and dominant point defects in doping crystals ZnTe:O was determinate. The concentrations of defects, free charge carriers and Hall’s concentration due composition was calculate.