

Г.Я. Гургула, Н.Д. Фреїк, Т.П. Вінтоняк

## Власні та домішкові дефекти у кристалах ZnTe:In

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

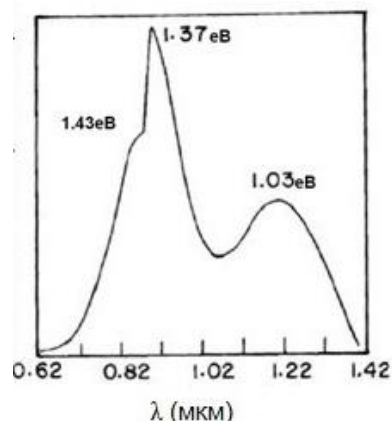
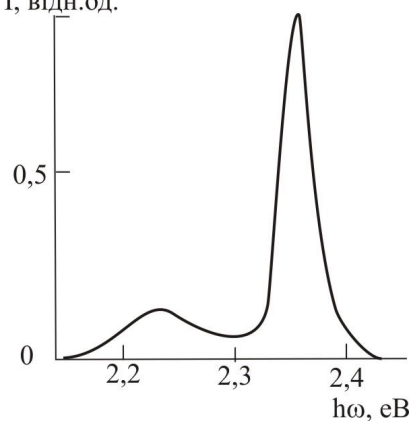
Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, визначено домінуючі точкові дефекти твердих розчинів  $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$  для n- та p-типу провідності вихідних бінарних сполук ZnS і ZnTe. Розраховано залежність концентрації дефектів, вільних носіїв струму та холлівської концентрації від складу твердих розчинів.

**Ключові слова:** тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 21.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

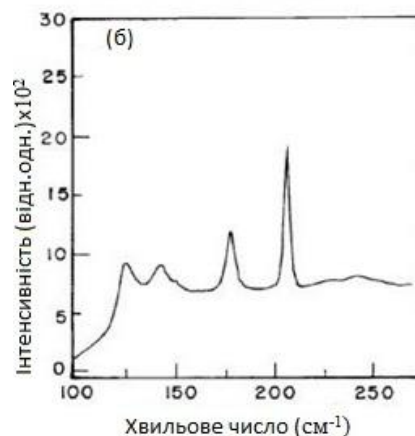
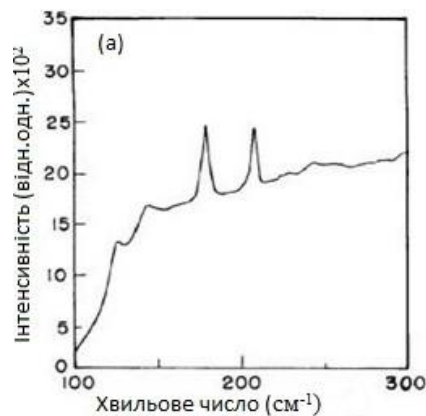
### Вступ

Цинк телурид – перспективний матеріал світлодіодних діодів з високою яскравістю [1]. Будучи прямозонним напівпровідником, він має високу фоточутливість і може з успіхом



**Рис. 1.** Спектр фотолюмінесценції нелегованого ZnTe (а) та ZnTe:In при 10 К.

застосовуватися для ефективного перетворення сонячної енергії [3]. ZnTe кристалізується у структурі типу сфалериту, з параметром ґратки 0,61037 нм. Температура плавлення ZnTe складає  $(1512 \pm 20)$  К [4], а ширина забороненої зони ZnTe – 2,3 еВ при 300 К [4].



**Рис. 2.** Раманівські спектри нелегованого (а) та легуваного In (б) цинк телуриду.

Нелегований цинк телуриду характеризується р-типом провідності, щоб отримати матеріал n-типу застосовують легування донорними домішками, зокрема, індієм. Кристали ZnTe:In і візуально, і за своїми властивостями відрізняються від нелегованого ZnTe. Легований In ( $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) ZnTe має ширину забороненої зони 2,06 еВ при 300 К. У спектрі фотолюмінесценції при 10 К (рис. 1, б) відсутній пік при 2,36 еВ, а присутні піки фотолюмінесценції 1,37 еВ і 1,03 еВ.

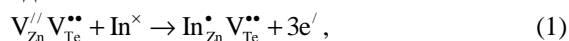
На рис. 2 представлені для порівняння спектри нелегованих (а) та легуваних In (б) кристалів ZnTe. Для нелегованих кристалів ZnTe інтенсивні піки спостерігаються при 177,77  $\text{см}^{-1}$  і 207,31  $\text{см}^{-1}$ , а для ZnTe(In) відповідні піки спостерігаються при 177,19  $\text{см}^{-1}$  і 205,01  $\text{см}^{-1}$ . Крім того, слабкі піки спостерігаються для обох зразків. LO – фонон лінії для ZnTe(In) зміщені одна відносно одної на відстань, яка зменшується від 35  $\text{см}^{-1}$  до 29,54  $\text{см}^{-1}$ . Це свідчить про присутність  $\text{In}^{3+}$  з  $r = 0,92 \text{ \AA}$ , який заміщає  $\text{Zn}^{2+}$  з  $r = 0,83 \text{ \AA}$ . Енергетичний рівень 412 – 419 еВ приписують [ ] комплексу дефектів  $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} - \text{In}_{\text{Zn}}^{+}$ , який відомий як А – центр. Цей центр має негативний заряд ("–"), може захоплювати вільну

дірку, і тому є причиною відчутно високого опору (5,74-107  $\text{см}\cdot\text{Ом}$ ). Донор In однаково пов'язаний з міжвузловим атомом Te та з вакансією  $\text{V}_{\text{Zn}}$ .

У нашій роботі вперше на основі кристалоквазіхімічних уявлень виконано аналіз домінуючих точкових дефектів у кристалах ZnTe, легуваних індієм та проаналізовано умови здійснення у них р-n- термодинамічних переходів.

## I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

Враховуючи те, що індій при взаємодії з кристалами цинк телуриду може перебувати у однозарядному або трикратно зарядженому стані, можна виділити три варіанти утворення точкових дефектів у ZnTe:In, а саме,  $\text{In}_{\text{Zn}}^{+}$ ,  $\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}$ ,  $(\text{In}_{\text{Zn}}^{+} \text{In}_{\text{Zn}}^{3+})$ . За умови утворення  $\text{In}_{\text{Zn}}^{+}$  легуючий кластер матиме вигляд:



а кристалоквазіхімічна формула для n-ZnTe:In буде:

$$(\text{Zn}_{(1-x)(\gamma\alpha+1-\alpha)}^{\times} \text{V}_{\alpha(1-x)(1-\gamma)}^{//} \text{In}_{\text{x}}^{\bullet})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-x)(1-\alpha)}^{\times} \text{V}_{x+\alpha(1-x)}^{..})_{\text{Te}} (\text{Zn}_{\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} \text{Zn}_{\alpha\delta(1-x)(1-\gamma)}^{..})_{\text{i}} + \\ + [3x + \alpha(1-x)(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)]\text{e}^{-}. \quad (2)$$

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

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

$$n = A(3x + \alpha(1-x)(\gamma + \delta - \gamma\delta + 1)), \quad p=0, \quad n_{\text{H}} = |n - p|.$$

У нашому випадку рівняння повної електронейтральності матиме вигляд:

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

Для p-ZnTe:In аналогічно будемо мати:

$$(\text{Zn}_{(1-y)(1-\beta)}^{\times} \text{V}_{(1-y)\beta}^{//} \text{In}_{\text{y}}^{\bullet})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-y)(1-\beta+\beta\chi)}^{\times} \text{V}_{y+\beta(1-y)(1-\chi)}^{..})_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta(1-y)(1-\chi)}^{//})_{\text{i}} + 2\beta(1-y)\text{h}^{\bullet} + 3\text{ye}^{-}. \quad (3)$$

У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] &= A\beta(1-y), & [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= A(\beta(1-y)(1-\chi) + y), \\ [\text{In}_{\text{Zn}}^{+}] &= Ay, & [\text{Te}_{\text{i}}^{2-}] &= A\beta(1-y)(1-\chi), & n &= 3Ay, \\ p &= 2A\beta(1-y). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності:

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

У випадку заміщення трикратно зарядженим індієм йонів цинку ( $\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}$ ) легуючий кластер запишемо наступним чином:



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

$$(\text{Zn}_{(1-x)(\gamma\alpha+1-\alpha)}^{\times} \text{V}_{\alpha(1-x)(1-\gamma)}^{//} \text{In}_{\text{x}}^{***})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-x)(1-\alpha)}^{\times} \text{V}_{x+\alpha(1-x)}^{..})_{\text{Te}} (\text{Zn}_{\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} \text{Zn}_{\alpha\delta(1-x)(1-\gamma)}^{..})_{\text{i}} + \\ + [5x + \alpha(1-x)(\gamma + \delta - \delta\gamma + 1)]\text{e}^{-}. \quad (5)$$

Концентрації дефектів:

$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] &= A\alpha(1-x)(1-\gamma), & [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= A(\alpha(1-x) + x), \\ [\text{Zn}_{\text{i}}^{+}] &= A\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta), & [\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}] &= Ax, \\ [\text{Zn}_{\text{i}}^{2+}] &= A\alpha\delta(1-x)(1-\gamma), \end{aligned}$$

$$n = A(5x + \alpha(1-x)(\gamma + \delta - \gamma\delta + 1)).$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + n = 3[\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}] + 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + [\text{Zn}_{\text{i}}^{+}] + 2[\text{Zn}_{\text{i}}^{2+}].$$

Кристалоквазіхімічна формула p-ZnTe:In:

$$(\text{Zn}_{(1-y)(1-\beta)}^{\times} \text{V}_{(1-y)\beta}^{//} \text{In}_y^{\bullet\bullet\bullet})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-y)(1-\beta+\beta\chi)}^{\times} \text{V}_{y+\beta(1-y)(1-\chi)}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta(1-y)(1-\chi)}^{//})_i + 2\beta(1-y)h^{\bullet} + 5ye' \quad (6)$$

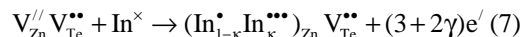
Концентрації дефектів:

$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] &= A\beta(1-y), & [\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}] &= Ay, \\ [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= A(\beta(1-y)(1-\chi) + y), \\ [\text{Te}_i^{2-}] &= A\beta(1-y)(1-\chi), \quad n = 5Ay, \quad p = 2A\beta(1-y). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + 2[\text{Te}_i^{2-}] + n = 3[\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}] + 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + p.$$

При умові існування одночасно однозарядних та тризарядних йонів індію у підгратці цинку  $(\text{In}_{\text{Zn}}^+, \text{In}_{\text{Zn}}^{3+})$  легуючий кластер буде мати вигляд:



Кристалоквазіхімічна формула відповідно буде:

$$\begin{aligned} &(\text{Zn}_{(1-x)(\gamma\alpha+1-\alpha)}^{\times} \text{V}_{\alpha(1-x)(1-\gamma)}^{//} \text{In}_{x(1-k)}^+ \text{In}_{xk}^{\bullet\bullet\bullet})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-x)(1-\alpha)}^{\times} \text{V}_{x+\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} (\text{Zn}_{\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} \text{Zn}_{\alpha\delta(1-x)(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_i + \\ &+ [2(1-x)(\gamma+\delta-\delta\gamma+1) + (3+2\gamma)x]e'. \end{aligned} \quad (8)$$

Концентрації дефектів:

$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] &= A\alpha(1-x)(1-\gamma), & [\text{In}_{\text{Zn}}^+] &= Ax, & [\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}] &= Ax, \\ [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= A(\alpha(1-x) + x), & [\text{Zn}_i^{2+}] &= A\alpha\delta(1-x)(1-\gamma), \\ [\text{Zn}_i^+] &= A\alpha(1-x)(1-\gamma)(1-\delta), \\ n &= A(\alpha(1-x)(\gamma+\delta-\gamma\delta+1) + x(3+2\gamma)). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$\begin{aligned} 2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + n &= \\ &= [\text{In}_{\text{Zn}}^+] + 3[\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}] + 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + [\text{Zn}_i^+] + 2[\text{Zn}_i^{2+}]. \end{aligned}$$

Аналогічно для p-ZnTe:In:

$$(\text{Zn}_{(1-y)(1-\beta)}^{\times} \text{V}_{(1-y)\beta}^{//} \text{In}_{y(1-k)}^+ \text{In}_{yk}^{\bullet\bullet\bullet})_{\text{Zn}} (\text{Te}_{(1-y)(1-\beta+\beta\chi)}^{\times} \text{V}_{y+\beta(1-y)(1-\chi)}^{\bullet\bullet})_{\text{Te}} (\text{Te}_{\beta(1-y)(1-\chi)}^{//})_i + 2\beta(1-y)h^{\bullet} + (3+2\gamma)ye'. \quad (9)$$

У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

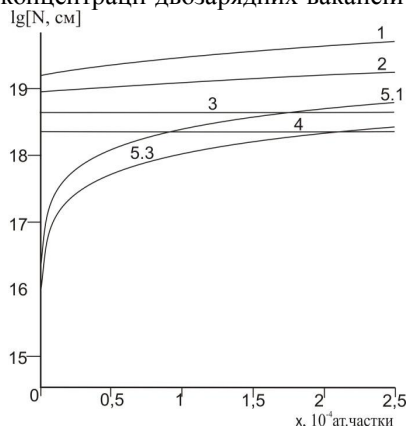
$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] &= A\beta(1-y), & [\text{In}_{\text{Zn}}^+] &= Ay(1-k), & [\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}] &= Ayk, \\ [\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] &= A(\beta(1-y)(1-\chi) + y), & n &= A(3+2\gamma)y, \\ [\text{Te}_i^{2-}] &= A\beta(1-y)(1-\chi), & p &= 2A\beta(1-y). \end{aligned}$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}] + 2[\text{Te}_i^{2-}] + n = [\text{In}_{\text{Zn}}^+] + 3[\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}] + 2[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}] + p.$$

## II. Результати дослідження та їх аналіз

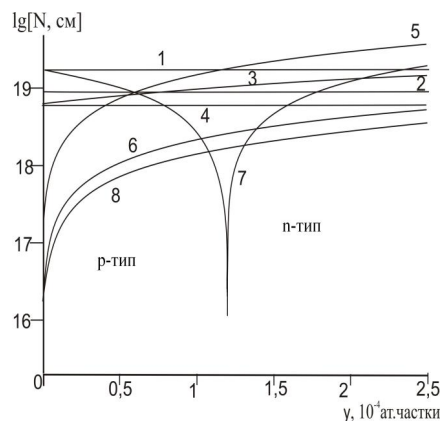
У матеріалі n-ZnTe:In із збільшенням вмісту індію для всіх випадків утворення домішкових дефектів концентрації двозарядних вакансій телуру

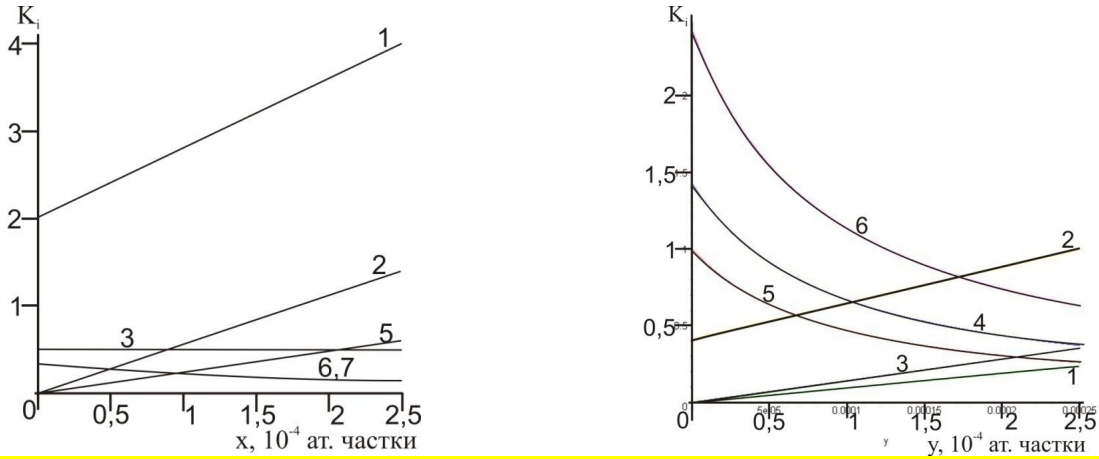


**Рис. 3.** Залежність концентрації точкових дефектів:  $[\text{V}_{\text{Te}}^{2+}]$  (3),  $[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}]$  (2),  $[\text{Te}_i^{2-}]$  (4),  $[\text{In}_{\text{Zn}}^+]$  (8),  $[\text{In}_{\text{Zn}}^{3+}]$  (6),  $[\text{Zn}_i^{2+}]$  (9), основних носіїв p(1), n(5) та холлівської концентрації  $n_H$  (7) від концентрації легуючої домішки In, для n-ZnTe:In (а) та p-ZnTe: In (б).

$\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$  (рис. 3, а – крива 2) та міжвузлових атомів цинку  $\text{Zn}_i^{2+}$  (рис. 3, а – крива 4), як і концентрації домішкових дефектів  $(\text{In}_{\text{Zn}})$  зростають. Коефіцієнти самокомпенсації вказаних дефектів зростають (рис. 4, а) Натомість концентрація двозарядних вакансій цинку  $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$  (рис. 3, а – крива 3) зменшується. Таким чином, легування індієм n-ZnTe призводить до збільшення електронного типу провідності матеріалу (рис. 3, а – крива 1).

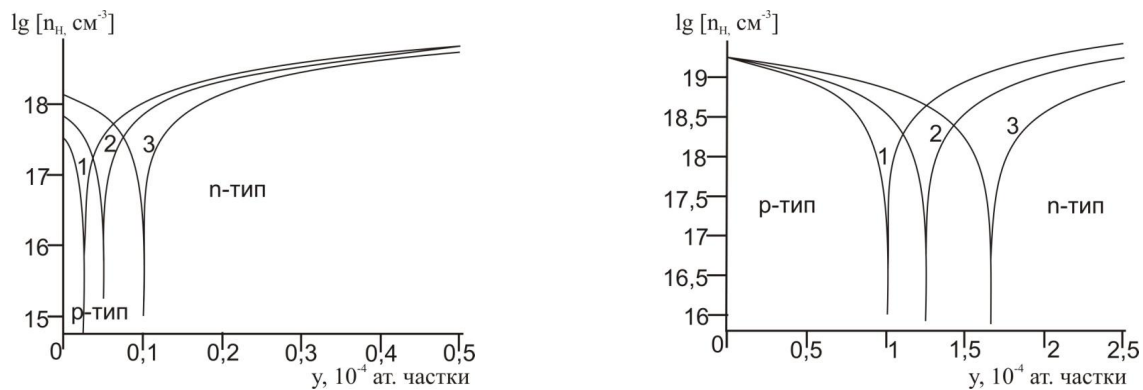
Переважаючими дефектами p-ZnTe:In при малих концентраціях домішки  $[\text{In}] < 1,6 \cdot 10^{-4}$  атомної частки є двозарядні вакансії цинку  $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$  (рис. 3, а – крива 2), коефіцієнт самокомпенсації яких спадає (рис. 4, б – крива 4).



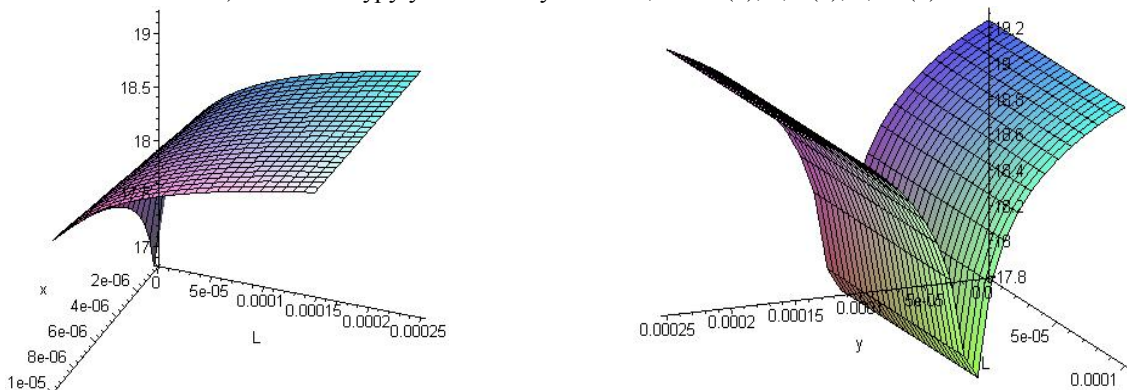


**Рис. 2.** Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних  $K_1 = V_{Se}^{**} / V_{Zn}^{//}$ ,  $K_2 = Zn_i^* / V_{Zn}^{//}$  (криві 1, 2) та акцепторних  $K_3 = \frac{V_{Zn}^{//}}{\sum_i D_i^*}$  (крива 3) точкових дефектів у кристалах n-ZnSe:Se від концентрації легуючого компонента [Se].  $\sum_i D_i^* = [V_{Se}^*] + [Zn_i^*] + [Zn_i^{**}]$  ( $\alpha = 0,6 \cdot 10^{-4}$  мол. частки,  $\gamma = 10^{-5}$ ,  $\delta = 10^{-5}$ ).

**Рис. 5.** Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних  $K_1 = \frac{V_{Zn}^{//}}{Zn_i^{**} + V_{Se}^{**}}$ ,  $K_2 = \frac{V_{Zn}^{/}}{Zn_i^{**} + V_{Se}^{**}}$ ,  $K_3 = \frac{V_{Zn}^{//} + V_{Zn}^{/}}{Zn_i^{**} + V_{Se}^{**}}$  (криві 1, 2, 3) та донорних  $K_4 = \frac{Zn_i^{**}}{V_{Zn}^{//} + V_{Zn}^{/}}$ ,  $K_5 = \frac{V_{Se}^*}{V_{Zn}^{//} + V_{Zn}^{/}}$  дефектів (криві 4 і 5) у кристалах p-ZnSe:Zn від концентрації легуючого компонента [Zn] ( $\beta = 0,6 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\mu = 10^{-5}$ ,  $\varepsilon = 10^{-5}$ ).



**Рис. 5.** Залежність холлівської концентрації  $n_H$  у кристалах p-ZnTe:In від вмісту індію для:  
а) відхилення від стехіометрії  $\beta$ , ат. частки:  $0,1 \cdot 10^{-4}$  (1),  $0,6 \cdot 10^{-4}$  (2),  $1,2 \cdot 10^{-4}$  (3);  
б) частки телуру у власних вузлах  $\varepsilon$ :  $0,1 \cdot 10^{-4}$  (1), 0,5 (2), 0,99 (3).



**Рис. 5.** Просторові залежності холлівської концентрації  $n_H$  від відхилення від стехіометрії  $\alpha$  (Zn) – а,  $\beta$  (Te) – б та вмісту легуючої домішки [In] для кристалів n-ZnTe:In (а) та p-ZnTe:In (б).

При більших концентраціях індію їх концентрація спадає за рахунок «заліковування» йонами  $\text{In}^+(\text{In}_{\text{Zn}}^{3+})$  вакансій цинку  $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$ , при цьому зростає концентрація вакансій телуру  $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$  (рис.3, б – крива 3) і їх вплив на провідність матеріалу є домінуючим. Кристали  $\text{ZnTe:In}$  початково володіють р-типом провідності, із збільшенням  $[\text{In}]$  концентрація дірок зменшується, відбувається конверсія провідності з р- на n- тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 3, б – крива 7).

На конверсію типу провідності впливає ще ряд факторів. Так, зокрема, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік телуру концентрація індію, при якій відбувається р-n-перехід буде зростати (рис. 5, а). Так само зростання величини телуру у власних вузлах ( $\chi$ ), обумовлює конверсію типу провідності при нижчих концентраціях індію (рис. 5, б).

## Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n- та р-ZnTe за умови реалізації складного спектру точкових дефектів.
2. На основі кристалоквазіхімічних формул зроблено аналіз основних моделей точкових дефектів у кристалах ZnTe при процесах

самолегування цинком р-ZnTe та телуром – n-ZnTe.

3. Легування In кристалів n-типу провідності призводить до збільшення концентрації електронів. При легуванні In кристалів р-типу відбувається інверсія типу провідності з р- на n-тип, що підтверджує донорну дію In у кристалах ZnTe.

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

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження, надані консультації при обговоренні їх результатів, допомогу при підготовці статті.

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

**Гургула Г.Я.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Вінтоняк Т.П.** – студентка фізико-технічного факультету;  
**Фреїк Н.Д.** – студентка Інституту природничих наук

- [1] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук, В.Б. Иконников. Исследование влияния кислорода на спектры катодолюминесценции и ширину запрещенной зоны  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  // *Физика и техника полупроводников*, **40**(10) сс. 1185-1191 (2006).
- [2] Ю.А. Пашенко. Автореф. канд. дис. М.,МЭИ, (1986).
- [3] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос Материалы доклада 36 Международного научно-технического семинара Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах. МЭИ. М. с. 125 (2006).
- [4] N.K. Morozova, E.M. Gavrishchuk, D.A. Mideros. Proc. 2nd Int. Congress on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, Russia p. 713 (2006).
- [5] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак, П.В. Жуковські Кристалоквазіхімічні формули і точкові дефекти нестехіометричного цинк селеніду // *Фізика і хімія твердого тіла*. **7**(3). сс. 527-532 (2006).
- [6] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфідів // *Фізика і хімія твердого тіла*. **8**(1). сс. 128-134 (2007).

G.Ya. Gurgula, T.P. Vintonjak, N.D. Freik

## Own and Impurity Defects in Crystals ZnTe: In

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

A Crystal-formulas defined dominant point defects in solid solutions  $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$  for n-and p-type conductivity output binary compounds ZnS and ZnTe. Dependence of the concentration of defects, free carriers and Hall concentration on the composition of the solid solutions.