

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 546.47.221:621.315.592

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ ТЕЛЛУРИДА ЦИНКА

© 2012 г. И. Х. Аветисов, Е. Н. Можевитина, А. В. Хомяков,
Р. И. Аветисов, А. Ю. Зиновьев

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Прямым физико-химическим методом исследована область гомогенности ZnTe в интервале температур 750—1455 К. Показано, что при хранении препаратов ZnTe на воздухе при комнатной температуре происходит окисление его поверхности, в результате которого определяемая концентрация сверхстехиометрического компонента смещается в сторону избытка теллура. Для неокисленных препаратов впервые было показано, что область гомогенности теллурида цинка носит двусторонний характер. Максимальная концентрация избыточного компонента составила: со стороны избытка теллура — $3,4 \cdot 10^{-4}$ моль изб. Te/моль ZnTe при 1325 К, со стороны избытка цинка — $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль изб. Zn/моль ZnTe при 1292 К. Установлено, что при температурах ниже 1200 К линия солидуса имеет ретроградный характер. Учитывая результаты РФА и оптической микроскопии, сделан вывод, что полиморфный переход «вюрцит — сфалерит» в ZnTe протекает по перитектической реакции со стороны избытка обоих компонентов.

Ключевые слова: теллурид цинка, область гомогенности, полиморфный переход.

Введение

Материалы на основе теллурида цинка нашли широкое применение в ИК-оптике, а также в качестве подложек для «зеленых» светоизлучающих диодов [1, 2]. Материалы на основе тройной системы Cd—Zn—Te используют в качестве детекторов рентгеновского и радиоактивного излучений [3]. Структурно-чувствительные свойства этих материалов могут быть обусловлены как эффектом легирования, так и наличием собственных точечных дефектов. Возникновение собственных точечных дефектов (СТД) в кристаллических фазах неорганических соединений при температурах, отличных от абсолютного нуля, связано с собственной разупорядоченностью и отклонением состава фаз от стехиометрического [4]. По этой причине наличие информации о фазовой диаграмме состояния системы Zn—Te является определяющим при разработке технологии получения данных материалов удовлетворительного качества [5].

Граница области гомогенности ZnTe впервые была построена на основе данных об измерениях эффекта Холла нелегированных монокристаллов [6]. Согласно данным электрофизических измерений, нелегированные кристаллы ZnTe обладают только р-типом проводимости.

На этом основании был сделан вывод об одностороннем характере области гомогенности ZnTe (рис. 1). Было выдвинуто предположение, что при повышенных давлениях как цинка, так и теллура концентрация дырок контролируется концентрацией дважды ионизированных вакансий в подрешетке цинка (V_{Zn}''). Кроме того, при высоких температурах при приближении к моновариантному равновесию $S_{ZnTe}L_{(Te)}V$ в кристаллах заметной становится концентрация нейтральных дефектов вида $(Te_i^{\times})$. По данным электрофизических измерений, максимальная ширина области гомогенности теллурида цинка составляет $7,9 \cdot 10^{-5}$ моль изб. Te/моль ZnTe ($1,4 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$).

Результаты исследования P—T—X-диаграммы системы Zn—Te методом сканирования давления пара и методом «пересечений» [7, 8] также указывают на односторонний характер области гомогенности теллурида цинка. Авторы отмечают, что для моновариантного равновесия $S_{ZnTe}L_{(Te)}V$ солидус имеет ретроградный характер. Максимальное отклонение от стехиометрии в этих условиях оценено в $1,86 \cdot 10^{-4}$ моль изб. Te/моль ZnTe (0,0186 % (ат.) Te) при температуре 1344 К. Для моновариантного равновесия $S_{ZnTe}L_{(Zn)}V$, по мнению авторов работ [7, 8], также имеет место избыточное относительно стехиометрического со-

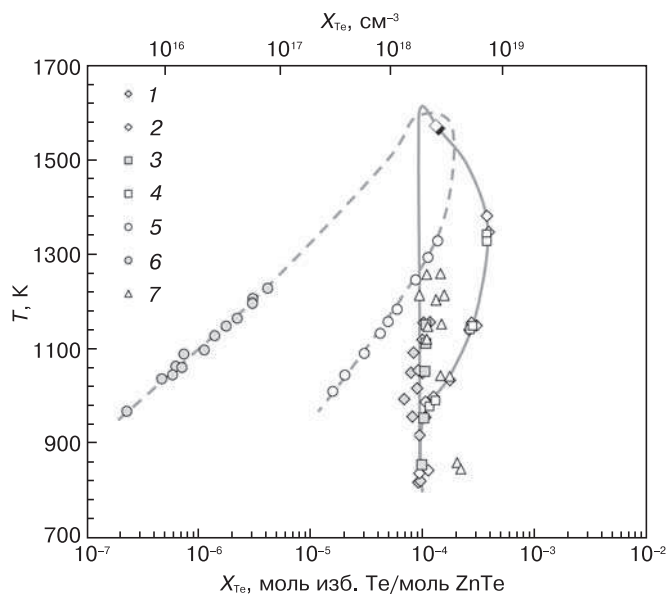


Рис. 1. Область гомогенности ZnTe:

1, 2 — [7]; 3, 4 — [8]; 5, 6 — расчет по данным работы [6]; 7 — [9], (1, 3, 6 — граница области гомогенности со стороны избытка Zn; 2, 4, 5, 7 — граница области гомогенности со стороны избытка Te)

става содержание теллура. В интервале температур 815—1155 K концентрация сверхстехиометрического теллура варьируется от $4,44 \cdot 10^{-5}$ до $5,12 \cdot 10^{-5}$ моль изб. Te/моль ZnTe ($x_s = 50,00444 \div 50,00512$ % (ат.) Te). При этом следует отметить существенный разброс данных по концентрации солидуса для равновесия $S_{ZnTe}L_{(Zn)}V$. Заявленная погрешность измерений концентрации сверхстехиометрического теллура данными методами варьировалась в интервале $(5 \div 10) \times 10^{-5}$ % (ат.). Однако при исследовании нестехиометрии CdTe теми же авторами по той же методике была указана погрешность $(1 \div 40) \cdot 10^{-3}$ % (ат.) [8]. Детальный анализ метода сканирования давления пара показал, что, принимая во внимание следующие процедуры: а) последовательного взвешивания навесок Zn и Te для получения заданного исходного состава; б) пересчета весов в массы, при условии, что в работе не использовали моноизотопные препараты, — априорная погрешность данного метода составляет не менее $1 \cdot 10^{-3}$ % (ат.). То есть с учетом этой погрешности полученные в работах [7, 8] данные о составе солидуса для равновесия $S_{ZnTe}L_{(Zn)}V$ можно с равной вероятностью отнести к избытку как теллура, так и цинка.

Впервые о возможности существования сверхстехиометрического цинка в нелегированном ZnTe было заявлено в работе [10] при анализе отклонений от стехиометрии в теллуриде цинка методом «извлечения» [11]. Однако полученные в работе [10] данные имели существенный

разброс, который авторам не удалось однозначно объяснить.

Цель работы — прояснить вопрос о существовании сверхстехиометрического цинка в ZnTe и определить положение границы области гомогенности теллурида цинка со стороны избытка как металла, так и теллура прямым физико-химическим методом.

Экспериментальные методики и материалы

Исходный поликристаллический препарат ZnTe («ЭЛМА», 5N) был дополнительно очищен пересублимацией под вакуумом. Его чистота (с учетом примесей O, N, C), по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) (ELANDRCII, PerkinElmerInc) и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) (MiniSIMS, MillbrookLtd.), составила 99,9996 % (мас.)

Порошковый препарат ZnTe может иметь различный цвет — от оранжевого до темно-коричневого. Авторами было замечено, что в то время как пересублимированный препарат ZnTe имел оранжевый цвет (координаты цветности $X = 0,5701$, $Y = 0,3839$), при экспозиции на воздухе при комнатной температуре цвет препарата постепенно изменялся, переходя в коричневый (координаты цветности $X = 0,4970$, $Y = 0,3971$). Анализ поверхности препаратов методами растровой электронной микроскопии (Quanta 200 HV, FEI Company) в режиме вторичных электронов (рис. 2) показал, что экспозиция препаратов стехиометрического состава в атмосфере

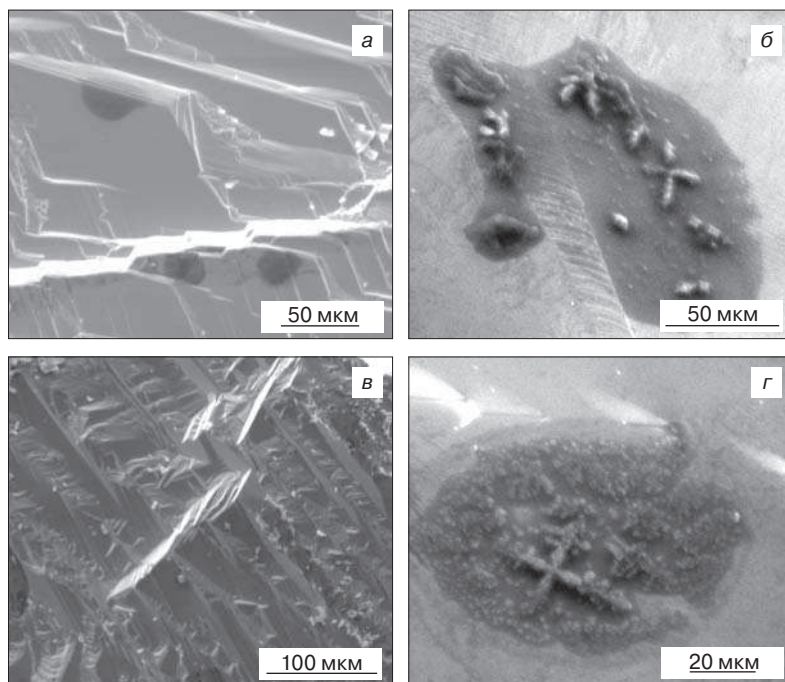


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности кристаллов ZnTe после 10-дневной выдержки в атмосфере осушенного кислорода (а, б) и воздуха со 100%-ной влажностью (в, г), полученные для стехиометрических препаратов (а, в) и препаратов, содержащих сверхстехиометрический теллур в концентрации $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ моль изб. Te/моль ZnTe (б, г)

ре осушенного кислорода и в воздухе со 100%-ной влажностью при комнатной температуре приводит к формированию дендритоподобных образований (см. рис. 2, б и г). По данным ВИМС и рентгенофлуоресцентного анализа (INCAEnergy X-Max 50), состав дендритов оказался близким к TeO_2 . В то же время на препаратах, содержащих сверхстехиометрический теллур, экспонированных в аналогичных условиях, наблюдали лишь незначительные области, отличающиеся по фазовому контрасту от основной поверхности (см. рис. 2, а и в). Таким образом, более интенсивное окисление наблюдали в образцах с меньшей концентрацией сверхстехиометрического теллура. То есть образцы с меньшей концентрацией СТД демонтировали повышенную химическую активность, что является достаточно необычным и на первый взгляд противоречит постулатам химии нестехиометрических соединений [11].

Для предотвращения поверхностного окисления хранение препаратов ZnTe , а также все операции, связанные с его загрузкой и измельчением, проводили в перчаточном боксе в среде осушенного аргона. После проведения всех операций чистота препаратов, по данным ИСП-МС и ВИМС, была не меньше чем 99,9994 % (мас.).

Высокотемпературные отжиги препаратов проводили в ампулах из кварцевого стекла ОСЧ (ТКГДА ТУ 5932-014-00288679-01), вакуумированных до давления остаточных газов $<10^{-3}$ Па. Для предотвращения диффузии кислорода через стенки ампулы и окисления препаратов при температурах выше 1150 К внутреннюю поверхность ампул графитизировали пиролизом ацетона марки ОСЧ (ТУ 6-09-3513-86). Отжиги осуществляли в печи сопротивления при контроле температуры в различных частях ампул с точностью ± 1 К.

Исследование границ области гомогенности ZnTe проводили методом закалки высокотемпературного моновариантного равновесия $\text{S}_{\text{ZnTe}}\text{L}_{(\text{Te})}\text{V}$ [4]. Отклонение от стехиометрии в «закаленных» препаратах определяли методом «извлечения» [12]. Суть этого метода состоит в извлечении в паровую фазу сверхстехиометрического компонента из препарата при фиксированной температуре $T_{\text{изв}}$, его переносе в «холодную» часть ампулы $T_{\text{хол}} < T_{\text{изв}}$ и количественном определении состава конденсата методами фотометрии [13]. Условия «извлечения» подобраны таким образом, чтобы остаточная концентрация сверхстехиометрического компонента в препарате была, как минимум, на порядок ниже определяемой концентрации.

Результаты и их обсуждение

При исследовании моновариантного равновесия $\text{S}_{\text{ZnTe}}\text{L}_{(\text{Te})}\text{V}$ в интервале температур 750—1455 К (табл. 1) было установлено, что при понижении температуры концентрация избыточного теллура

увеличивается до значения $(3,42 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$ моль изб. Te /моль ZnTe при 1325 К, а затем постепенно уменьшается. Данное поведение линии солидуса указывает на ретроградный характер растворимости теллура в ZnTe .

Кроме того, следует отметить, что полученные авторами значения концентраций сверхстехиометрического теллура оказались в два раза ниже, чем по данным работ [7, 8], но при этом выше концентрации ионизированных дефектов [6]. Это позволило подтвердить предположение, что со стороны избытка теллура при низких температурах преобладающим типом СТД являются электрически нейтральные дефекты [6].

Полученные данные о растворимости Te в ZnTe , с учетом данных о P_{Te_2} — T -проекции [14] и данных о концентрации заряженных точечных дефектов [6], в интервале температур 750—1363 К и давлений пара теллура $P_{\text{Te}_2} = 5,1 \cdot 10^1 \div 1,2 \cdot 10^5$ Па удалось адекватно описать следующим уравнением:

$$X_{\text{Te}}^{\text{ex}} = p_{\text{Te}_2} \exp\left(\frac{14890}{T} - 33,2\right) + p_{\text{Te}_2}^{1/2} \exp\left(-\frac{7800}{T} - 9,7\right) + p_{\text{Te}_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{5824}{T} - 6,634\right). \quad (1)$$

Таблица 1

Отклонение от стехиометрии в препаратах ZnTe , синтезированных в условиях моновариантного равновесия $\text{S}_{\text{ZnTe}}\text{L}_{(\text{Te})}\text{V}$

T, К	Синтез		Анализ		$X_{\text{Te}}^{\text{ex}}, 10^{-4}$ моль изб. Te /моль ZnTe
	Время, ч	$m_{\text{ZnTe}},$ г	$m_{\text{Zn}},$ мкг	$m_{\text{Te}},$ мкг	
750	208	0,5648	13,1±1,2	61,6±8	0,965±0,28
750	208	0,8105	2,5±0	38±4	0,618±0,075
925	120	1,5556	3,7±0	111,8±12	1,02±0,12
925	120	1,4406	0±0	64,3±6,3	0,675±0,065
1128	105	0,9614	0±0	46,1±6,1	0,725±0,093
1146	105	1,0526	4±0	82,1±7,0	1,07±1,03
1201	72	1,1023	4±0	100±11	1,26±0,15
1256	72	2,0844	2±0	195±18	1,39±0,13
1291	65	2,7432	0±0	322±26	1,78±0,14
1291	65	1,3759	3,3±0	102,8±5,2	1,06±0,06
1300	54	0,9963	0±0	107±3,1	1,62±0,05
1325	54	2,6636	0±0	341±10	1,94±0,06
1325	54	1,5049	0±0	340±10	3,42±0,10
1363	48	1,8912	0±0	291±40	2,33±0,32
1397	50	0,8093	3,5±0	24,6±1,5	0,332±0,028
1430	50	1,0848	0,9±0	19,3±4,3	0,245±0,060
1455	50	1,0879	5,9±0	24,9±2,8	0,186 ±0,039

При этом был предложен следующий механизм дефектообразования при растворении теллура в ZnTe:

$$\text{Te}_2^v = (V_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}})^{\times} + 2\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}; \quad (2)$$

$$\frac{1}{2}\text{Te}_2^v = V_{\text{Zn}}^{\times} + \text{Te}_{\text{Te}}^{\times}. \quad (3)$$

Реакция образования ионизированных дефектов при растворении теллура в ZnTe, согласно данным работы [6], имеет вид

$$\frac{1}{2}\text{Te}_2^v = V_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot} + \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2h^{\cdot}, \quad (4)$$

где Te_2^v — преобладающие молекулы теллура в паровой фазе; $h^{\cdot}$ — дырка. Реакции дефектообразования записаны с учетом нотации Крегера [4].

Выражения для констант равновесий реакций (2)—(4) можно записать как

$$K_2 = \frac{[(V_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}})^{\times}]}{p_{\text{Te}_2}}, \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{[V_{\text{Zn}}^{\times}]}{p_{\text{Te}_2}^{1/2}}, \quad (6)$$

$$K_4 = \frac{[V_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot}]}{p_{\text{Te}_2}^{1/6}}. \quad (7)$$

Совместное решение уравнений (1)—(7) позволит получить выражения для констант K_2 , K_3 , K_4 :

$$K_2 = \exp\left(\frac{14890}{T} - 33,2\right); \quad (8)$$

$$K_3 = \exp\left(-\frac{7800}{T} - 9,7\right); \quad (9)$$

$$K_4 = \exp\left(-\frac{5824}{T} - 6,634\right). \quad (10)$$

Таким образом, концентрация избыточного теллура определяется концентрацией вакансий всех типов:

$$x_{\text{Te}}^{\text{ex}} = [(V_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}})^{\times}] + [V_{\text{Zn}}^{\times}] + [V_{\text{Zn}}^{\cdot\cdot}]. \quad (11)$$

Согласно уравнениям (8)—(10), растворение теллура с образованием сдвоенных вакансий в подрешетке цинка является процессом эндотермическим $\Delta H = -123,8$ кДж/моль, а формирование одиночных нейтральных или дважды ионизированных вакансий Zn — процессами экзотермическими $\Delta H = 64,8$ и $48,4$ кДж/моль [6] соответственно. Такая ситуация хорошо известна для соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ и $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ [15], когда образование электрически нейтральных дефектов сопровождается поглощением тепла, а генерация ионизированных дефектов — выделением тепла.

При исследовании моновариантного равновесия $S_{\text{ZnTe}}L_{(\text{Zn})}V$ в интервале температур 765—1356 К была подтверждена возможность растворения цинка в ZnTe [10] (табл. 2). Как и в случае растворения сверхстехиометрического теллура, линия солидуса со стороны избытка цинка имеет ретроградный характер. Растворимость Zn в ZnTe в интервале температур $T = 783 \div 1290$ К и давлений $P_{\text{Zn}} = 1,5 \cdot 10^3 \div 3,5 \cdot 10^5$ Па была описана следующим уравнением:

$$X_{\text{Zn}}^{\text{ex}} = p_{\text{Zn}}^2 \exp\left(\frac{25000}{T} - 53,4\right) + p_{\text{Zn}} \exp\left(-\frac{16500}{T} - 5,10\right). \quad (12)$$

Широко известным является тот факт, что легированные кристаллы ZnTe обладают только p-типом проводимости [6]. Поэтому предположили, что растворение избыточного цинка приводит к формированию электрически нейтральных дефектов по следующим реакциям:

Таблица 2

Отклонение от стехиометрии в препаратах ZnTe, синтезированных в условиях моновариантного равновесия $S_{\text{ZnTe}}L_{(\text{Zn})}V$

T, К	Время, ч	Синтез $m_{\text{ZnTe}}, \text{ г}$	Анализ		$X_{\text{Te}}^{\text{ex}}$, моль изб. Te/моль ZnTe
			$m_{\text{Zn}}, \text{ мкг}$	$m_{\text{Te}}, \text{ мкг}$	
765	282	0,8901	17,0±5,0	8±4	$(4,28 \pm 2,34) \cdot 10^{-5}$
795	282	1,6156	14,5±2,6	0±0	$(2,65 \pm 0,48) \cdot 10^{-5}$
795	282	2,4105	18,0±2,1	0±0	$(2,20 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$
873	201	2,1254	35,7±5,1	4,9±0	$(4,61 \pm 0,74) \cdot 10^{-5}$
902	201	1,2654	34,7±2,2	0±0	$(8,09 \pm 0,51) \cdot 10^{-5}$
909	201	0,9017	23,7±6,1	10,3±1,1	$6,03 \pm 0,21 \cdot 10^{-5}$
1016	150	1,0045	36,5±0,9	0±0	$(1,07 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
1126	150	0,5736	26,8±0,6	0±0	$(1,38 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
1140	124	1,0716	172±10	64,6±3,0	$(3,82 \pm 0,32) \cdot 10^{-4}$
1168	124	0,7860	128±2,5	0±0	$(4,79 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$
1181	124	1,0926	209±8,0	87,8±2,0	$(4,42 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$
1205	72	1,0009	475±3,7	0±0	$(1,40 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$
1228	72	0,6681	560±8,4	0±0	$(2,47 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$
1241	71	0,9781	581±21	0±0	$(1,75 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$
1254	71	0,9967	1270±10	0±0	$(3,75 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$
1292	64	1,0448	1560±20	0±0	$(4,41 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$
1275	64	1,0197	229±7,9	0±0	$(6,63 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$
1271	64	1,0393	91,8±19	0±0	$(2,61 \pm 0,54) \cdot 10^{-4}$
1280	68	0,9921	80,0±12	75,0±8,1	$(1,24 \pm 0,48) \cdot 10^{-4}$
1313	60	1,0305	916±15	0±0	$2,62 \pm 0,06 \cdot 10^{-3}$
1347	60	1,8653	50,6±3,3	2,9±0	$7,77 \pm 0,52 \cdot 10^{-5}$
1356	45	1,9307	13,6±5,0	2,3±0	$1,90 \pm 0,76 \cdot 10^{-5}$

$$2\text{Zn}^v = (\text{V}_{\text{Te}}^{\times} \text{V}_{\text{Te}}^{\times})^{\times} + 2\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times}; \quad (13)$$

$$\text{Zn}^v = \text{V}_{\text{Te}}^{\times} + \text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times}. \quad (14)$$

Соответствующие константы равновесия реакций определяются выражениями

$$K_{13} = \frac{[(\text{V}_{\text{Te}}^{\times} \text{V}_{\text{Te}}^{\times})^{\times}]}{p_{\text{Zn}}^2}; \quad (15)$$

$$K_{14} = \frac{[\text{V}_{\text{Te}}^{\times}]}{p_{\text{Zn}}}. \quad (16)$$

При этом концентрация избыточного цинка определяется концентрациями нейтральных вакансий

$$X_{\text{Zn}}^{\text{ex}} = [(\text{V}_{\text{Te}}^{\times} \text{V}_{\text{Te}}^{\times})^{\times}] + [\text{V}_{\text{Te}}^{\times}] = K_{13} p_{\text{Zn}}^2 + K_{14} p_{\text{Zn}}, \quad (17)$$

где K_{13} и K_{14} , согласно уравнениям (12)—(16), равны

$$K_{13} = \exp\left(\frac{25000}{T} - 53,4\right); \quad (18)$$

$$K_{14} = \exp\left(-\frac{16500}{T} - 5,10\right). \quad (19)$$

Как и образование сдвоенных вакансий цинка, формирование сдвоенных вакансий в подрешетке теллура является процессом эндотермическим ($\Delta H = 207,9$ кДж/моль), а процесс формирования единичных вакансий теллура — экзотермическим ($\Delta H = -137,2$ кДж/моль).

Предполагаемые электронейтральные дефекты $\text{V}_{\text{Zn}}^{\times}, (\text{V}_{\text{Zn}}^{\times} \text{V}_{\text{Zn}}^{\times})^{\times}$ и $\text{V}_{\text{Te}}^{\times}, (\text{V}_{\text{Te}}^{\times} \text{V}_{\text{Te}}^{\times})^{\times}$, согласно уравнениям (1)—(17), могут формировать глубокие уровни в запрещенной зоне ($E_{g, \text{ZnTe}} = 2,3$ эВ (300 К) [16]) с энергиями активации $\sim 0,65$ и $\sim 1,0$ эВ соответственно. Эти дефекты могут выступать в качестве центров захвата или рекомбинации.

Для того, чтобы объяснить неоднозначность в поведении линии солидуса при $T > 1200$ К, закаленные препараты были проанализированы методом рентгеновского фазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker Advance) и оптической микроскопии (ОМ) (микроскоп МИН-8).

По данным просвечивающей ОМ (ПОМ), в препаратах, закаленных от температур выше 1365 К с $X_{\text{Te}}^{\text{ex}} = (1,8 \div 3,3) \cdot 10^{-5}$ моль изб. Те/моль ZnTe, выявлены 2 фазы (рис. 3): прозрачная оранжевая (фаза I) с характерными границами

блоков и непрозрачная темно-красная (фаза II). Согласно данным ИСП-МС и ВИМС, чистота препаратов была не ниже 99,999 % (мас.), поэтому неоднородности на рис. 3 нельзя связать с загрязнениями препаратов. Они могут объясняться только различиями фазового состава.

Анализ методом поляризационной ОМ показал, что фаза I не обладала двулучепреломлением и являлась оптически изотропной. По-видимому, она представляет собой сфалеритную модификацию ZnTe (s-ZnTe). Фаза II оказалась оптически анизотропной, периодически погасая при вращении в скрещенных николях. Вероятно, это может быть вюрцитная модификация ZnTe (w-ZnTe). Как видно из рис. 3, количество фазы II составляет ~ 25 —30 % общего количества препарата. Поэтому были основания полагать, что данная фаза будет отчетливо идентифицироваться с помощью РФА на фоне s-ZnTe.

В действительности РФА закаленных порошковых препаратов, синтезированных в условиях равновесия $\text{S}_{\text{ZnTe}}\text{L}_{(\text{Zn})}\text{V}$ при температурах $T > 1290$ К, показал только следы пиков, отвечающих фазе w-ZnTe (закрашенные пики на рис. 4, а). Такая же картина наблюдалась и для препаратов, синтезированных в условиях равновесия $\text{S}_{\text{ZnTe}}\text{L}_{(\text{Te})}\text{V}$: фаза со структурой типа «вюрцит» была обнаружена в препаратах, закаленных от температур выше $T > 1369$ К (закрашенные пики на рис. 4, б). Объяснить полученную картину можно наличием сравнительно толстого слоя фазы s-ZnTe, покрывающего фазу w-ZnTe в результате полиморфного перехода в процессе закалки. Толстый слой s-ZnTe не позволяет получить хорошее дифракционное отражение от зерен w-ZnTe из-за малой глубины проникновения (~ 2 мкм [16]) рентгеновского излучения в препарат ZnTe.

Принимая во внимание конечную скорость закалки, а также тот факт, что фазовый переход «вюрцит—сфалерит» характеризуется низкими энергиями (для ZnS $\Delta H_{w-s} = 0,29$ кДж/моль [18], для CdSe $\Delta H_{w-s} = 0,5$ кДж/моль [19]), предположили, что пики, отвечающие фазе w-ZnTe на дифрактограм-

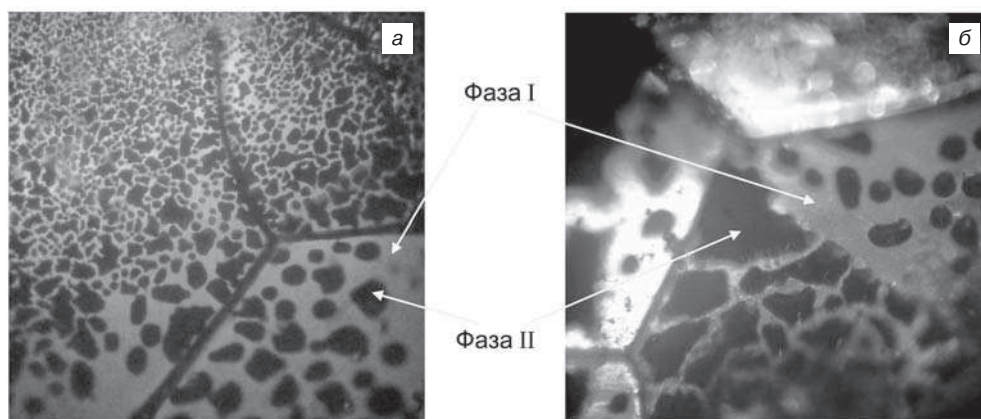


Рис. 3. Микрофотографии различных участков при различных увеличениях кристалла ZnTe, синтезированного при равновесии $\text{S}_{\text{ZnTe}}\text{L}_{(\text{Te})}\text{V}$ и закаленного от 1430 К: а — $\times 50$; б — $\times 250$

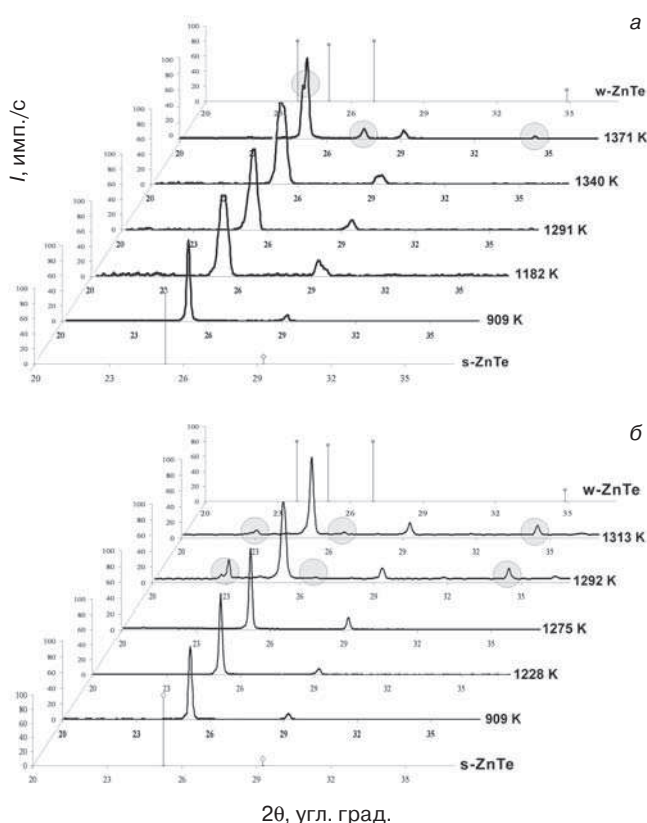


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошковых препаратов ZnTe, синтезированных в условиях равновесия $S_{ZnTe}L_{(Zn)}V$ (а) и $S_{ZnTe}L_{(Te)}V$ (б) и закаленных от различных температур, в сравнении с табличными значениями по данным QDF-2

мах, указывают на существование высокотемпературной равновесной фазы w -ZnTe.

Учитывая все полученные данные, предположили вид области гомогенности теллурида цинка, представленный на рис. 5. В препаратах, обозначенных Δ , по данным РФА и ПОМ, были зафиксированы следы вюрцитной модификации. Согласно построенному фрагменту T - x -диаграммы системы Zn—Te, полиморфный переход «вюрцит—сфалерит» для теллурида цинка протекает со стороны избытка как металла, так и халькогена. При этом вблизи полиморфного перехода степень разупорядочения фазы s -ZnTe выше, чем фазы w -ZnTe.

Поверхностное окисление ZnTe

Как было отмечено выше, экспериментально установлено, что чем меньшее количество сверхстехиометрического теллура содержит препарат, тем более интенсивно он окисляется. Такое нелогичное поведение можно объяснить, рассмотрев механизм растворения сверхстехиометрического Zn в ZnTe.

Согласно сделанным выше допущениям, нестехиометрический ZnTe может содержать следующие СТД: $V_{Zn}^{\times}$, $V_{Zn}^{\times}$, $(V_{Zn}V_{Zn})^{\times}$, $V_{Te}^{\times}$, $(V_{Te}V_{Te})^{\times}$. Кроме дефектов, образующихся по уравнениям (2)—(4) и (13)—(14),

одинарные вакансии в ZnTe также могут образовываться вследствие термического разупорядочения по реакции



При этом процесс поверхностного окисления может лимитироваться концентрацией $V_{Te}^{\times}$ согласно реакции



где O_s — атом кислорода на поверхности ZnTe; $O_{Te}^{\times}$ — кислород в узле теллура в решетке ZnTe. Диффузия теллура на поверхность и кислорода в глубь кристалла может осуществляться по вакансиям в подрешетке теллура $V_{Te}^{\times}$, тогда как вакансии в подрешетке цинка $V_{Zn}^{\times}$ для этого непригодны из-за размерного фактора: ионные радиусы соответствующих компонентов в решетке составляют 74 нм (Zn^{2+}), 221 нм (Te^{2-}), 140 нм (O^{2-}) [20].

В ZnTe, обогащенном теллуром, доминирующими дефектами являются нейтральные вакансии $V_{Zn}^{\times}$, $(V_{Zn}V_{Zn})^{\times}$ и дважды ионизованные вакансии $V_{Zn}^{''}$ [6], в то время как концентрации $V_{Te}^{\times}$ и $(V_{Te}V_{Te})^{\times}$ на порядки меньше. В стехиометрическом кристалле ZnTe, в соответствии с уравнением (20), концентрации $V_{Te}^{\times}$ и $V_{Zn}^{\times}$ равны и в принципе могут быть больше, чем в кристаллах, обогащенных теллуром. Следовательно, окисление стехиометрического кристалла по реакции (21) будет протекать легче, чем кристалла, обогащенного теллуром.

Диффузия кислорода в глубь кристалла ZnTe приводит к тому, что внутри кристалла кислород способен формировать более прочную связь Zn—O ($\Delta H_{f,298}^{\circ}(ZnO) = -350,46$ кДж/моль [21]) по сравнению

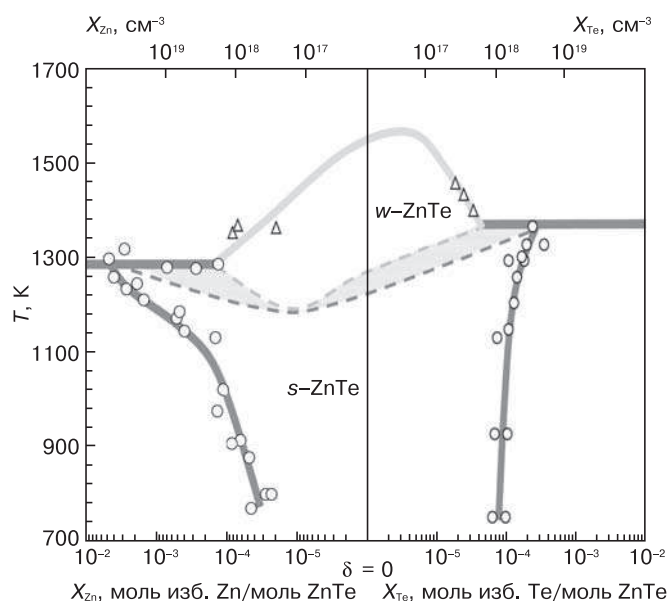


Рис. 5. Область гомогенности ZnTe и предполагаемая схема полиморфного перехода $3C \rightarrow 2H$: $\circ$, Δ — данные для s -ZnTe и w -ZnTe соответственно

со связью Zn—Te ($\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{ZnTe}) = -119,8$ кДж/моль [22]). При этом теллур может вытесняться на поверхность в результате реакции замещения. При исследованиях нестехиометрии такая ситуация будет приводить к тому, что окисленный стехиометрический кристалл будет проявлять такие же свойства, как и кристалл с избытком теллура. Таким образом, именно незначительное поверхностное окисление могло приводить к некорректным результатам при исследовании растворимости цинка в ZnTe.

Заключение

Установлено, что отклонение от стехиометрии в ZnTe существенно зависит от степени поверхностного окисления препаратов. На неокисленных порошковых препаратах теллурида цинка показана возможность растворения избыточного относительно стехиометрии цинка в ZnTe в условиях равновесия $S_{\text{ZnTe}}L_{(\text{Zn})}V$ при температурах 765—1356 К. Установлено, что линия солидуса со стороны избытка цинка имеет ретроградный характер. Анализ полученных данных в рамках квазихимической модели дефектообразования показал, что преобладающими СТД являются электронейтральные одиночные и двоянные вакансии в подрешетке теллура.

Со стороны избытка теллура область гомогенности ZnTe исследована в интервале температур 750—1455 К. Данные о концентрации сверхстехиометрического теллура для интервала температур 1200—1363 К согласуются с данными о концентрации ионизированных точечных дефектов, описанных в литературе. Во всем интервале температур полученные результаты могут быть хорошо описаны, если принять, что при растворении теллура в ZnTe формируются как нейтральные, так и ионизированные дефекты, предположительно в вакансиях в подрешетке цинка.

Для порошковых препаратов, закаленных от температур выше 1290 К, показано присутствие фазы ZnTe со структурой типа «вюрцит». Была предложена схема области гомогенности ZnTe с учетом полиморфного перехода «вюрцит—сфалерит», согласно которой данный фазовый переход протекает по перитектической реакции со стороны избытка обоих компонентов.

Библиографический список

1. Sato, K. ZnTe pure green light-emitting diodes fabricated by thermal diffusion / K. Sato, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, T. Asahi, O. Oda // J. Cryst. Growth. – 2000. – N 214—215. – P. 1080—1084.

2. Sato, K. Recent developments in II—VI substrates / K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, O. Oda // Ibid. – 1999. – N 197. – P. 413—422.
3. Triboulet, R. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures crystal growth, surfaces and applications / R. Triboulet, P. Siffert. – Oxford (OX2 8DP) : Elsevier Science, 2009.
4. Кререр, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Кререр. – М. : Мир, 1969.
5. Абызов, А. С. Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма-излучения / А. С. Абызов, В. М. Ажажа, Л. Н. Давыдов, Г. П. Ковтун, В. Е. Кутний, А. В. Рыбка // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2004. – № 3. – С. 3—6.
6. Smith, F. T. J. A high temperature study of native defects in ZnTe / F. T. J. Smith // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – V. 32. – P. 2201—2209.
7. Feltgen, T. P—T—X-phase equilibrium studies in Zn—Te for crystal growth by the Markov method / T. Feltgen, J. H. Greenberg, A. N. Guskov, M. Fiederle, K. W. Benz // Int. J. Inorg. Mater. – 2001. – N 3. – P. 1241—1244.
8. Guskov, V. N. Thermodynamic principles of the synthesis of CdTe, ZnTe and CdZnTe solid solutions / V. N. Guskov, A. D. Izotov // Inorganic Mater. – 2008. – N 44. – P. 1409—1433.
9. Геско, Е. Н. Область гомогенности теллурида цинка / Е. Н. Геско, И. Х. Аветисов, Я. Л. Хариф // Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Материаловедение халькогенидных полупроводников». – Черновцы, ЧГУ, 1991. – С. 54.
10. Пальванова, Н. В. Нестехиометрия теллурида цинка / Н. В. Пальванова, А. Ю. Зиновьев, Л. В. Романенкова, И. Х. Аветисов // III Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». – Воронеж, 2006. – С. 596—599.
11. Зломанов, В. П. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений / В. П. Зломанов // Соросовский образовательный журн. – 2001. – № 5. – С. 29—35.
12. Аветисов, И. Х. Перспективы разработки методов определения отклонений от стехиометрии / И. Х. Аветисов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2008. – № 3. – С. 68—75.
13. Курбакова, Н. К. Взаимосвязь между условиями синтеза, нестехиометрией и свойствами полупроводникового теллурида кадмия: дисс. ... канд. хим. наук / Н. К. Курбакова. – М., 1992. – 145 с.
14. Shiozawa, L. R. Research on improved II—VI compounds, final report / L. R. Shiozawa, J. M. Jost, G. A. Sullivan // Contract AF 33(615)–2708. – 1965–1968.
15. Хариф, Я. Л. Термодинамика и нестехиометрия халькогенидов свинца и кадмия / Я. Л. Хариф, П. В. Ковтненко, А. А. Майер // Материаловедение полупроводников / под ред. В. М. Глазова. – М. : Металлургия, 1992. – С. 247—272.
16. Chiang, T. C. Part of Landolt—Börnstein — group III condensed matter numerical data and functional relationships in science and technology / T. C. Chiang, F. J. Himpsel. – V. 23a. – Subv. A. – Koch Chapter – DOI 10.1007/10377019_28. – Book-DOI 10.1007/b35974.
17. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М. : Изд. Физ-матлит, 1961.
18. Pankratz, L. B. High temperature heat contents and entropies of two zinc sulfides and four solid solutions of zinc and iron sulfides / L. B. Pankratz, E. G. King // U. S. Bur. Mines. Rept. Invest. – 1965. – N 6708. – P. 1—8.
19. Kulakov, M. P. Solid state wurtzite—sphalerite transformation and phase boundaries in ZnSe—CdSe / M. P. Kulakov, I. V. Balyakina // J. Cryst. Growth. – 1991. – N 113. – P. 653—658.
20. <http://www.webelements.com>
21. Dean, J. A. Lange's Handbook of Chemistry / J. A. Dean. – N. Y. : McGraw-Hill, 2002.
22. Feutelais, Y. A thermodynamic evaluation of the Te—Zn system / Y. Feutelais, A. Haloui, B. Legendre // J. Phase Equilibria. – 1997. – N 18. – P. 48.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Центр коллективного пользования научным оборудованием им. Д. И. Менделеева» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы».