

Г.Я. Гургула, М.П. Вадюк, В.М. Бойчук, Т.П. Вінтоняк

Кристалохімія дефектів у легованих кобальтом кристалах цинк селеніду ZnSe:Co

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

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів n-ZnSe:Co та p-ZnSe:Co. Визначено залежності концентрацій домінуючих точкових дефектів, концентрації вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу (α , β) та концентрації домішки Co.

Ключові слова: цинк селенід, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, легування.

Стаття постуила до редакції 21.12.2012; прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

Селенід цинку продовжує залишатись одним із перспективних матеріалів функціональної електроніки, оскільки його робочий спектральний діапазон відповідає видимій області оптичного спектру [1]. Він використовується для створення лазерних екранів, інжекційних світлодіодів, лазерів у синій області спектра, сцинтиляційних датчиків, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1, 2]. Особливий інтерес представляє дослідження кристалів цинк селеніду, легованих перехідними металами, оскільки вони характеризуються внутрішніми переходами в незаповнених 3d-оболонках – поглинанням і люмінесценцією, представленими спектром у інфрачервоній області оптичного спектру та високим квантовим виходом [3].

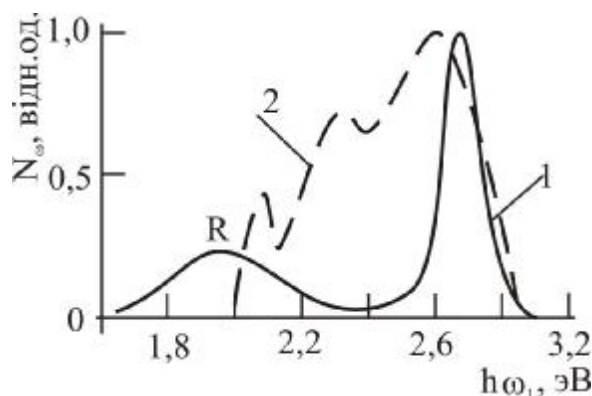


Рис. 1. Спектри люмінесценції бездомішкового ZnSe (1) і ZnSe:Co (2) при 300 К [4, 5].

Кристалом цинк селеніду, вирощених з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу, притаманна слабка електронна провідність і фотолюмінесценція, яка представлена двома смугами у блакитній та оранжевій областях видимого діапазону оптичного спектра (рис. 1) [4]. Оранжева смуга викликана рекомбінацією донорно-акцепторних пар (ДАП) комплексу $(V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{+})^{-}$, до складу яких входять двозарядні негативні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} і однозарядні позитивні вакансії селену V_{Se}^{+} . Блакитне ж випромінювання зумовлене рекомбінацією вільних дірок з електронами, які зв'язані на мілких донорних рівнях, утворених вакансіями селену V_{Se}^{+} [4].

У ближній інфрачервоній області спектра леговані кобальтом кристали цинк селеніду мають три основні лінії поглинання (рис. 1) [5]. Їх пов'язують з розщепленням основного стану іонів Co^{2+} . Основний стан іонів Co^{2+} (${}^4A_2(F)$) розміщений у забороненій зоні кристалів ZnSe:Co на відстані 0,24 еВ від стелі валентної зони [6]. Це слідує з того, що нижній рівень збудженого мультиплетного стану ${}^2T_1(H)$ розміщений на відстані 200 меВ від дна зони провідності [1], а ширина забороненої зони ZnSe (2,80 еВ при 77К) і енергетичне положення L-лінії в спектрі поглинання (3,36 еВ). Лінії L, M, N-поглинання зв'язані з переходами 1-3 електронів із основного стану ${}^4A_2(F)$ на розщеплені рівні збудженого ${}^2T_1(H)$ стану (рис. 2). Лінії поглинання у ближній ІЧ-області пов'язані з переходами 4-6 з рівня основного стану на розщеплені рівні збудженого стану ${}^4T_1(P)$. Лінії поглинання на 0,75 і 0,83 еВ зумовлені переходами 7 і 8 із основного

стану на розщеплений ${}^4T_1(F)$ збуджений стан. Лінія поглинання в найбільш віддаленій ІЧ-області на 0,43 еВ обумовлена переходами 9 із основного у найближчий збуджений стан ${}^4T_2(F)$.

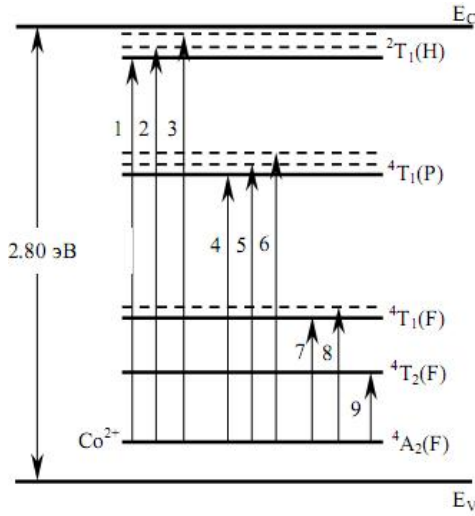
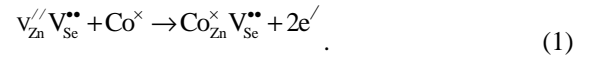


Рис. 2. Схема оптичних переходів в межах іона Co^{2+} в кристалах ZnSe:Co [6].

У роботі на основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул розраховано концентрації домінуючих точкових дефектів та основних носіїв струму у кристалах ZnSe:Co.

I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

Оскільки кобальт у кристалах цинк селеніду перебуває у двозарядному стані (Co^{2+}), то найбільш ймовірним механізмом утворення дефектів буде заміщення іонами кобальту вакансій цинку Co_{Zn} . Цьому сприяє також і незначна різниця між іонними радіусами цинку та кобальту ($Zn^{2+} - 0,0715$ нм, $Co^{2+} - 0,0730$ нм [7]). Легуючий кластер при цьому матиме вигляд:



Накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnSe [8] дає наступний результат:

$$\left(Zn_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^{\times} Co_x^{\times} \right)_{Zn} \left(Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} V_{\alpha\gamma(1-x)}^{\bullet} V_x^{**} \right)_{Se} \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{**} \right)_i \left(V_{Zn}^{//} V_{Se}^{\bullet} \right)_{\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{\prime} + (2x + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta))e' + \alpha(1-x)h^* \quad (2)$$

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\left[V_{Se}^{2+} \right] = Ax, \quad \left[Co_{Zn}^{\times} \right] = Ax, \quad \left[V_{Se}^{+} \right] = A\alpha\gamma(1-x),$$

$$\left[Zn_i^{2+} \right] = A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x),$$

$$\left[V_{Zn}^{2-} V_{Se}^{+} \right] = A(\alpha(1-\gamma)(1-x)),$$

$$\left[Zn_i^{+} \right] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x),$$

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

$$\left(Zn_{(1-\beta)(1-\epsilon)(1-y)}^{\times} V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)}^{//} V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu(1-y)}^{\prime} Co_y^{\times} \right)_{Zn} \left(Se_{1-y}^{\times} V_y^{**} \right)_{Se} \left(Zn_{(1-\beta)\epsilon(1-y)}^{**} \right)_i + 2(1-y)(\beta+\epsilon-\beta\epsilon)h^* + ((1-y)(\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)+2y)e'$$

У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

$$\left[V_{Zn}^{2-} \right] = A((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)(1-y); \quad \left[V_{Se}^{2+} \right] = Ay;$$

$$\left[V_{Zn}^{-} \right] = A((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu(1-y); \quad \left[Co_{Zn}^{\times} \right] = Ay;$$

$$\left[Zn_i^{2+} \right] = A(1-\beta)\epsilon(1-y); \quad p = 2A(1-y)(\beta+\epsilon-\beta\epsilon);$$

$$n = A\left((1-y)(\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta) + 2y \right).$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2\left[V_{Zn}^{2-} \right] + \left[V_{Zn}^{-} \right] + n = 2\left[Zn_i^{2+} \right] + 2\left[V_{Se}^{2+} \right] + p.$$

$$n_H = |n - p|.$$

Рівняння повної електронейтральності у нашому випадку матиме вигляд:

$$\left[V_{Zn}^{2-} V_{Se}^{+} \right]^{-} + n = \left[V_{Se}^{+} \right] + 2\left[V_{Se}^{2+} \right] + 2\left[Zn_i^{2+} \right] + \left[Zn_i^{+} \right] + p$$

Кристалоквазіхімічна формула p-ZnSe:Co з урахуванням кристалоквазіхімічної формули p-ZnSe [8] буде наступною:

II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених розрахунків згідно з кристалоквазіхімічними формулами (1)- (3) представлені на рис. 3 – 4. У матеріалі n-ZnSe:Co із збільшенням вмісту кобальту зменшується концентрація комплексу $\left[V_{Zn}^{2-} V_{Se}^{+} \right]^{-}$ (рис. 3, а – крива 9) за рахунок заліковування вакансій цинку іонами кобальту. При цьому з комплексу вивільняються двозарядні вакансії селену V_{Se}^{2+} , концентрація яких

зростає зі збільшенням домішки, зростає також і концентрація домішкових дефектів (Co_{Zn}^x) (рис. 3, а – крива 1, 2). Таким чином, легування кобальтом n-

ZnSe призводить до посилення електронного типу провідності матеріалу (рис. 3, а – крива 6).

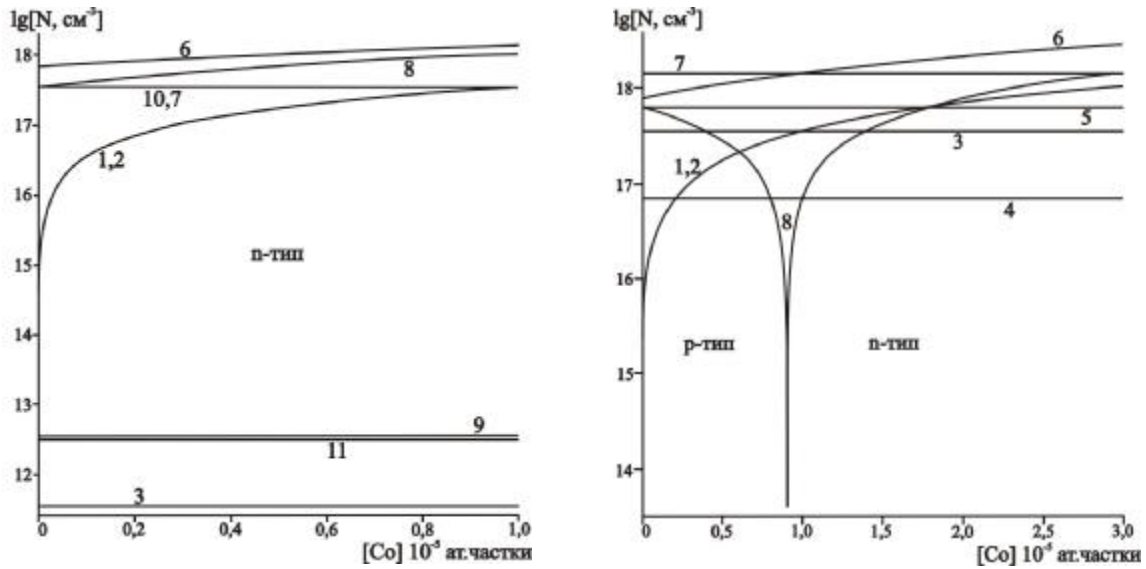


Рис. 3. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 - $[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}]$, 2 - $[\text{Co}_{\text{Zn}}^x]$, 3 - $[\text{Zn}_i^{2+}]$, 4 - $[\text{V}_{\text{Zn}}^-]$, 5 - $[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}]$, 9 - $[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}\text{V}_{\text{Se}}^+]^-$, 10 - $[\text{V}_{\text{Se}}^+]$, 11 - $[\text{Zn}_i^+]$, основних носіїв 7 - p, 6 - n та холлівської концентрації 8 - n_H від концентрації легуючої домішки Co, для n-ZnSe:Co (а) та p-ZnSe:Co (б) ($\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\gamma = 0,99999$, $\delta = 0,1$; $\beta = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\mu = 0,1$, $\varepsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$).

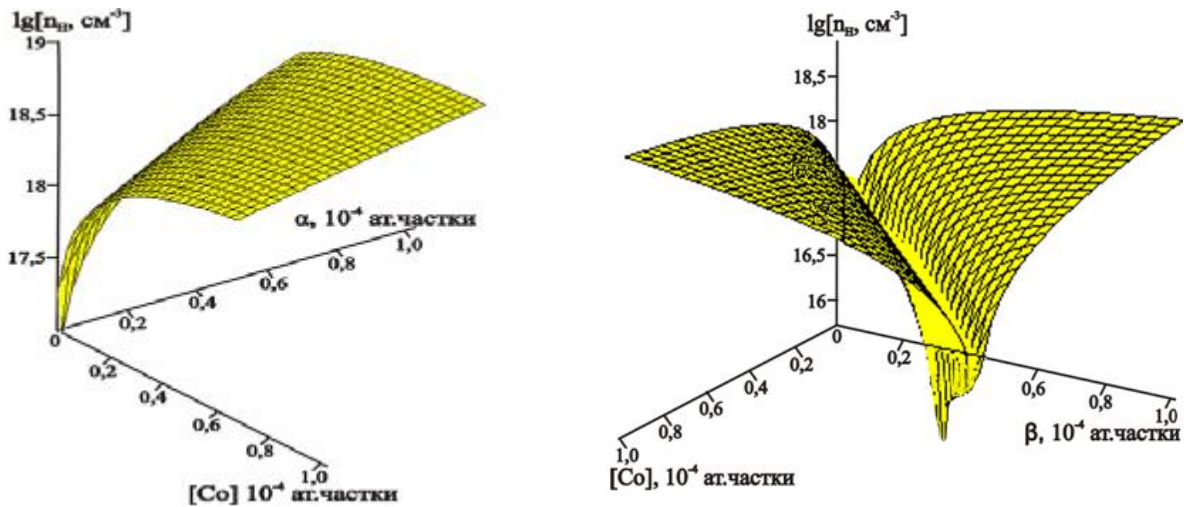


Рис. 4. Просторова залежність холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn) – а, β (Se) – б та вмісту легуючої домішки [Co] для кристалів n-ZnSe:Co (а) та p-ZnSe:Co (б).

У кристалах p-ZnSe:Co при невеликих концентраціях домішки Co ($0 - 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат. частки) є одно- та двозарядні вакансії цинку $[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}]$, $[\text{V}_{\text{Zn}}^-]$, які відповідають за р-тип провідності матеріалу. Із збільшенням вмісту Co концентрація вакансій цинку $[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}]$ зменшується за рахунок їх заліковування, натомість зростає концентрація вакансій селену $[\text{V}_{\text{Se}}^{2+}]$, а також відбувається конверсія провідності з р- на n- тип ($[\text{Co}] = 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат. частки) і подальше зростання концентрації електронів (рис.3, б - крива

8). Як видно з рис. 4, а при однаковій концентрації домішки концентрація основних носіїв (електронів) вища у випадку більшої величини відхилення від стехіометрії на бік цинку. Із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік селену концентрація кобальту, при якій відбувається р-n-перехід зростає (рис. 4, б).

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для легованих кобальтом кристалів n-ZnSe:Co та p-ZnSe:Co і на їх основі розраховано залежності концентрації переважаючих точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючої домішки.
2. Встановлено, що легування кобальтом кристалів ZnSe відбувається за механізмом заміщення з утворенням домішкового дефекту.
3. При малих значеннях концентрації легуючої домішки є значною концентрація дірок, а зі збільшенням Co відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з p- на n- тип ($[Co] = 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат.частки) і подальше зростання концентрації електронів.

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. – к.х.н., науковий співробітник кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Вадюк М.П. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Бойчук В.М. – к.х.н., доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики;

Вінтоняк Т.П. – студентка фізико-технічного факультету

- [1] N.K. Morozova, V.A. Kuznecov, V.D. Ryzhikov i dr. Sedenid cinka. Poluchenie i opticheskie svojstva (Nauka, Moskva, 1992).
- [2] A.N. Georgobiani, M.B. Kotljarevskij. Izv. AN SSSR. Ser. fiz., 49(10), 1916 (1985).
- [3] Ju.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Ju.A. Nicuk, Ju.N. Purtov, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. FTP 40(7), 815 (2006).
- [4] V.P. Mahnij, N.D. Rarans'kij, O.M. Sl'otov, I.V. Tkachenko. Fizika i himija tverdogo tila 4(3), 426 (2003).
- [5] V.V. Gorlej, O.V. Kinzers'ka, V.P. Mahnij. Visnik Nacional'nogo universitetu "L'vivs'ka politehnika". Elektronika, 681, 104 (2010).
- [6] Ju.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Ju.A. Nicuk, Ju.N. Purtov. Visnik Odes'kogo nac. u-tu. Fizika 11(7), 47 (2006).
- [7] A.G. Rjabuhin. Izvestija Cheljabinskogo nauchnogo centra 4, (2000).
D.M. Freik, G.Ya. Gurgula, and L.I. Mezhylovska. Inorganic Materials, 47(9), 934 (2011).

G.Ya. Gurgula, M.P. Vadyuk, V.M. Bojchuk, T.P. Vintonjak

Crystal Chemistry of Defect Subsystem in Cobalt Doped Zinc Selenide Crystals ZnSe:Co

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

The crystal-quasichemical formulae of doping at the Crystals n-ZnSe:Co and p-ZnSe:Co are suggested. The dependence on point defects concentration, on free charge carrier concentration and Hall concentration of the degree of nonstoichiometry (α , β) are calculated.