

Л.Й. Межиловська¹, Г.Я. Бабушак¹, П.В. Жуковські²
**Кристалоквазіхімічні формули і точкові дефекти
нестехіометричного цинк селеніду**

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua
²Люблінський технічний університет, 20-618 Люблін, Польща
E-mail: mario@elektron.pol.lublin.pl

Розраховано залежність концентрації дефектів і холлівської коецентрації від ступеня відхилення від стехіометрії та коефіцієнтів диспропорціонування дефектів. Запропоновані кристалоквазіхімічні формули для нестехіометричних n- і p-ZnSe за умови існування однозарядних та двозарядних вакансій та міжвузлових атомів цинку і селену відповідно.

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

Стаття поступила до редакції 07.02.2006; прийнята до друку 15.05.2006

Вступ

Интерес до цинку селеніду, насамперед, викликаний його перспективністю для створення інжекційних світлодіодів з блакитно-синім світінням [1,2]. Однією з головних проблем при цьому є отримання кристалів або шарів з високими електронною та дірковою провідностями.

Діаграма стану системи Zn-Se побудована методом термічного аналізу [3]. Цинк і селен не змішуються в рідкому стані і фаза ZnSe утворюється тільки на межі розділу двох рідких шарів. Точка плавлення ZnSe за даними [4] складає 1788 ± 20 К, що співпадає з даними [5] (рис. 1).

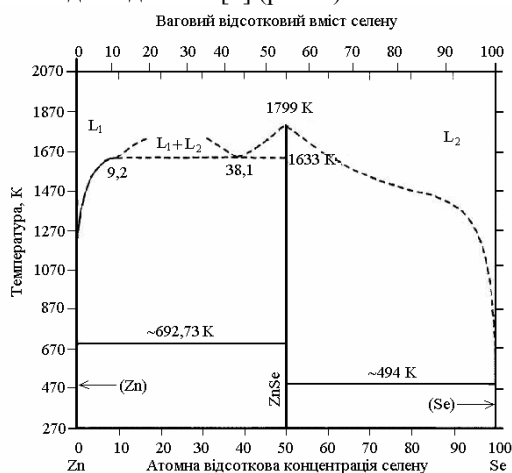


Рис. 1. Фазова діаграма рівноваги системи Zn – Se [5].

ZnSe кристалізується таким чином, що кожен атом розміщений в центрі правильного тетраедра, в чотирьох вершинах якого знаходяться атоми іншого елемента. З таких тетраедрів можливе утворення двох типів структур: сфалериту (кубічна) і в'юрциту (гексагональна). У структурі сфалериту атоми одного елемента розташовані у вершинах гранецентрованої кубічної ґратки, атоми іншого елемента займають центри чотирьох (з восьми) малих кубів (рис. 2). Просторова група $F43m (T_d^1)$. Координаційне число для атомів обох елементів однакове і рівне чотирьом. Просторова група в'юрциту – $R6_3mc (C_{6v}^1)$. Координаційне число для атомів обох елементів рівне також чотирьом.

ZnSe, залежно від умов вирощування, утворює кристали або чисто кубічні з тришаровою упаковкою типу сфалерит або змішаною дво- і тришаровою упаковкою – з чергуванням 2- і 3-шарових ділянок [6].

Селенід цинку є напівпровідником з шириною забороненої зони порядку 2,6 eV [7] (табл. 1).

В роботі [8] був отриманий нелегований селенід цинку з концентрацією електронів $6,9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. рухливість електронів у такому матеріалі складала $\sim 700 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{с}$ при 300 К. Аналіз усіх можливих механізмів розсіювання показав, що в ZnSe основним механізмом розсіювання є взаємодія з оптичними фононами. Це свідчить про наявність значної іонної складової хімічного зв'язку.

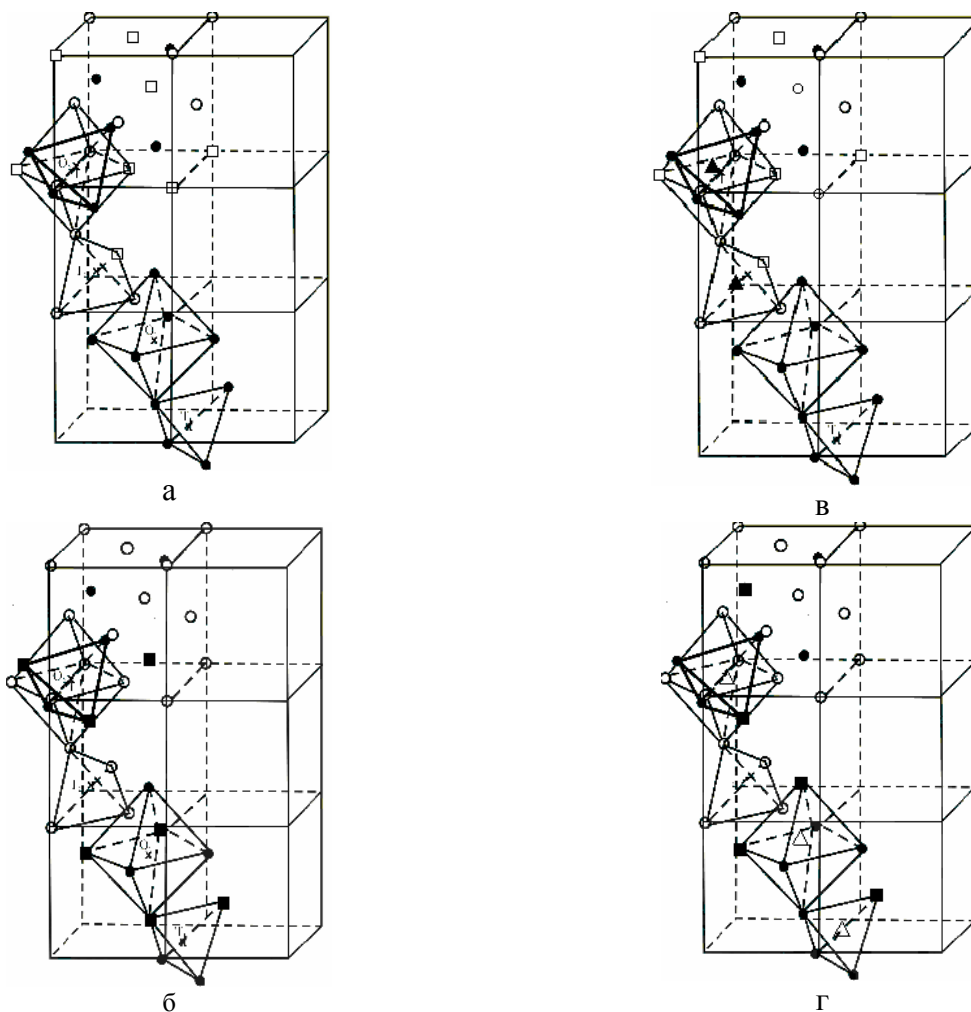


Рис 2. Кристалографічні схеми точкових дефектів за Шоткі (а, б) і за Френкелем (в,г) для n-ZnSe (а,в) та p-ZnSe (б,г). ● – Zn, ○ – Se, ▲ – Zn_i, △ – Se_i, □ – V_{Se}, ■ – V_{Zn}

Таблиця 1

Основні фізико-хімічні параметри Zn-Se [2, 8, 9]

1	Ширина забороненої зони	$\Delta E=2,7$ eB
2	Ефективна маса електронів	$m_e^*/m_0=0,17$
3	Ефективна маса дірок	$m_h^*/m_0=0,6$
4	Рухливість електронів	$\mu_e=530$ см ² /Bc
5	Рухливість дірок	$\mu_h=28$ см ² /Bc
6	Діелектрична стала (оптична)	5,90
7	Діелектрична стала (статична)	8,1
8	Температура Дебая	400 K
9	Теплопровідність при 300 K	0,19 Вт/см град
10	Коефіцієнт лінійного розширення при 300 K	$1,9 \cdot 10^{-6}$ град
11	Стала ґратки сфалерит в'юрцит	$a=5,6687$ Å $a=4,01$ Å $c=6,54$ Å
12	Відстань між різнойменними атомами	2,45 Å
13	Густина	$\rho=5,26$ г/см ³
14	Температура плавлення (S)	1793 K
15	Теплота утворення	$\Delta H=39,3 \pm 1,0$ ккал/моль
16	Вільна енергія утворення	$\Delta G=39,294$ ккал/моль
17	Ентропія	$S_{298,15}^0=20,0 \pm 0,5$ кал/моль·град
18	Теплоємність	$C_{298,15}^0=12 \pm 1$ кал/моль·град

У даній роботі запропоновано кристалоквазіхімічні формули для n- і p-ZnSe і розраховано залежності концентрацій дефектів і носіїв струму від відхилення від стехіометричного складу за умов диспропорціонування заряджених дефектів.

I. Кристалоквазіхімічні формули

Основними дефектами у нелегованому цинк селеніді є двозарядні та однозарядні вакансії Цинку ($V_{Zn}^{//}, V_{Zn}^{\prime}$) та Селену ($V_{Se}^{**}, V_{Se}^{\bullet}$), а також міжвузлові атоми ($Zn_i^{\bullet}, Se_i^{\prime}$) [10], кристалграфічні моделі яких зображено на рис. 2. З метою аналізу впливу відхилення від стехіометричного складу на концентрацію дефектів і носіїв струму нами використано кристалоквазіхімічні підходи.

В основу методу кристалоквазіхімічного

аналізу дефектної підсистеми покладена суперпозиція кристалохімічної формули досліджуваної сполуки $Zn_{Zn}^{\times} Se_{Se}^{\times}$ із кристалоквазіхімічним кластером, який формується на основі антиструктури основної матриці [10]. Антиструктурою цинк селеніду є сфалерит $V_{Zn}^{//} V_{Se}^{**}$, де $V_{Zn}^{//}$ і V_{Se}^{**} – двократно заряджені негативна вакансія Цинку та позитивна вакансія Селену, $^{c/d}$ і $^{e'}$ – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічне представлення легуючого кластера для n-ZnSe (надлишок Цинку у границях області гомогенності) описується як $V_{Zn}^{//} V_{Se}^{**} + Zn^{\circ} \rightarrow Zn_{dZn}^{//} V_{(1-d)Zn}^{//} V_{Se}^{**} (Zn_{(1-d)}^{\circ})_i$, а кристалоквазіхімічна формула відповідно:

$$\begin{aligned} & (1-\alpha)(Zn_{Zn}^{\times} Se_{Se}^{\times}) + \alpha (Zn_{dZn}^{//} V_{(1-d)Zn}^{//} V_{Se}^{**} (Zn_{(1-d)}^{\circ})_i) \rightarrow \\ & \rightarrow (Zn_{(1-\alpha)}^{\times} Zn_{d\alpha}^{//} V_{(1-d)\alpha}^{//})_{Zn} (Se_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{**})_{Se} (Zn_{(1-d)\alpha}^{\circ})_i \rightarrow \\ & \rightarrow (Zn_{(1-\alpha)+d\alpha}^{\times} V_{(1-d)\alpha}^{//})_{Zn} (Se_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{**})_{Se} (Zn_{(1-d)\alpha}^{\circ})_i + 2d\alpha e^{\prime} \rightarrow \\ & \rightarrow (Zn_{(1-\alpha)+d\alpha}^{\times} V_{(1-d)\alpha}^{//})_{Zn} (Se_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{**})_{Se} (Zn_{(1-d)\alpha}^{\circ})_i + \alpha(d+1)e^{\prime} \leftrightarrow \\ & \leftrightarrow (Zn_{(1-\alpha)+d\alpha}^{\times} V_{(1-d)\alpha}^{//})_{Zn} (Se_{1-\alpha}^{\times} V_{b\alpha}^{\bullet} V_{(1-b)\alpha}^{**})_{Se} (Zn_{(1-d)\alpha}^{\circ})_i + \alpha(d+1)e^{\prime} + b\alpha h^{\bullet}. \end{aligned} \quad (1)$$

Тут Zn_{Zn}^{\times} , Se_{Se}^{\times} – Цинк і Селен у вузлах кристалічної ґратки, $^{c'}$ – нейтральний заряд, $^{c/d}$ – нульовий заряд, α – мольна доля легуючого компонента, e^{\prime} – концентрація електронів, h^{\bullet} – концентрація дірок, b – коефіцієнт

диспропорціонування двозарядних вакансій селену, d – доля атомів цинку у катіонних вузлах.

Аналогічно кристалоквазіхімічний кластер p-ZnSe (надлишок Селену у границях області гомогенності):

$$\begin{aligned} & V_{Zn}^{//} V_{Se}^{**} + 2Se \rightarrow V_{Zn}^{//} Se_{Se}^{**} Se_{Se}^{\circ}, \\ & \rightarrow (Zn_{1-\beta}^{\times} V_{\beta}^{//})_{Zn} Se_{Se}^{\times} (Se_{\beta}^{\circ})_i + 2\beta h^{\bullet} \rightarrow (Zn_{1-\beta}^{\times} V_{\beta}^{//})_{Zn} (Se_{1-\beta}^{\times} Se_{\beta}^{**})_{Se} (Se_{\beta}^{\circ})_i \rightarrow \\ & \rightarrow (Zn_{1-\beta}^{\times} V_{\beta}^{//})_{Zn} Se_{Se}^{\times} (Se_{\beta}^{\circ})_i + 2\beta h^{\bullet} \rightarrow (Zn_{1-\beta}^{\times} V_{\beta}^{//})_{Zn} Se_{Se}^{\times} (Se_{\beta}^{\circ})_i + 3\beta h^{\bullet} \leftrightarrow (Zn_{1-\beta}^{\times} V_{c\beta}^{\prime} V_{(1-c)\beta}^{//})_{Zn} Se_{Se}^{\times} (Se_{\beta}^{\circ})_i + 3\beta h^{\bullet} + c\beta e^{\prime}, \end{aligned} \quad (2)$$

де β – мольна доля легуючого компонента, c – коефіцієнт диспропорціонування двозарядних вакансій Цинку.

II. Розрахунок концентрації дефектів та холлівської концентрації

Згідно з одержаними кристалоквазіхімічними формулами (1) і (2) можна розрахувати концентрації дефектів у катіонній, аніонній підґратках та міжвузлового Цинку і Селену, а також електронів та дірок. Холлівська концентрація носіїв струму визначається за умови:

$$n_H = |n-p|. \quad (3)$$

Для випадку збереження стехіометрії за металом із врахуванням рівняння (1) отримаємо:

$$[V_{Zn}^{2-}] = 2A\alpha(1-d); \quad (4)$$

$$[V_{Se}^{+}] = A\beta\alpha; \quad (5)$$

$$[V_{Se}^{2+}] = 2A\alpha(1-b); \quad (6)$$

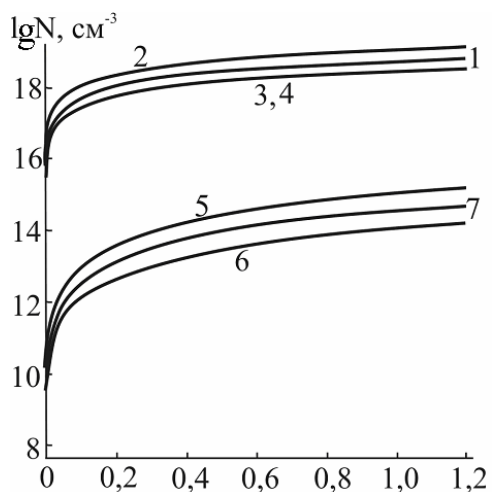
$$[Zn_i^{+}] = A\alpha(1-d), \quad (7)$$

де $A = \frac{2Z}{a_{ГП}^3}$, Z – координаційне число, $a_{ГП}$ – параметр ґратки.

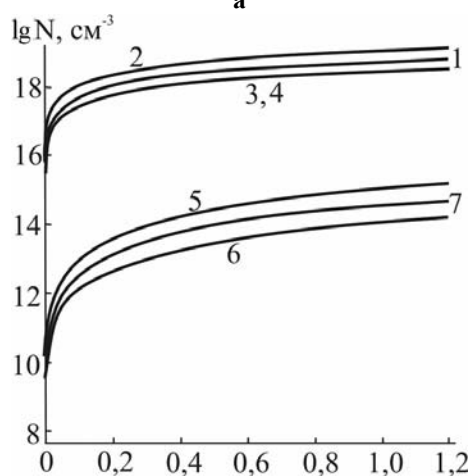
Рівняння електронейтральності буде мати вигляд:

$$2\alpha(1-d)[V_{Zn}^{2-}] + n = b\alpha[V_{Se}^{+}] + 2\alpha(1-b)[V_{Se}^{2+}] + \alpha(1-d)[Zn_i^{+}] + p,$$

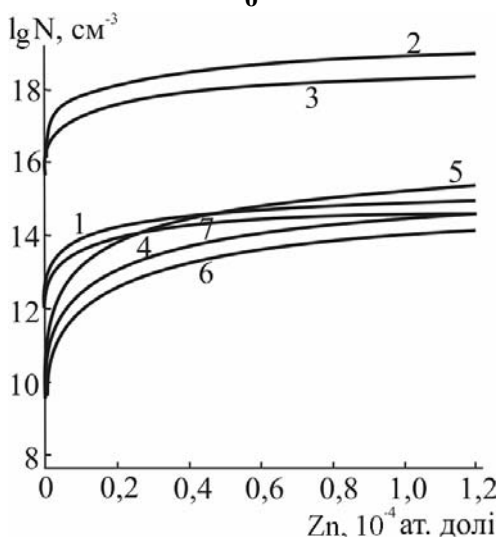
$$n = \alpha(1+d)e^{\prime}, \quad p = b\alpha h^{\bullet}.$$



а

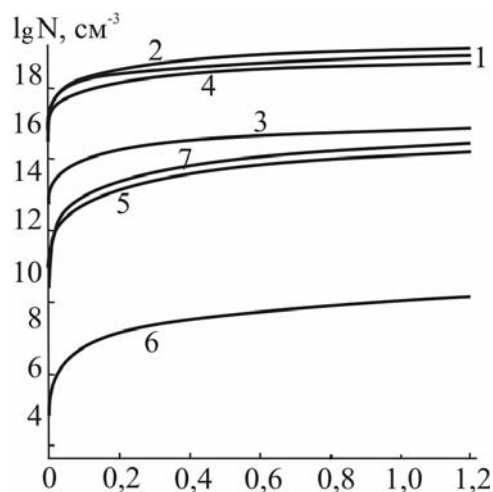


б

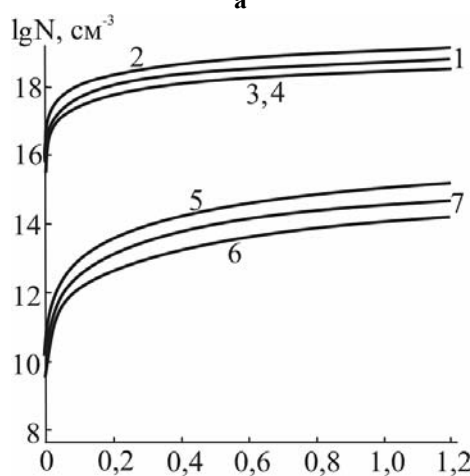


в

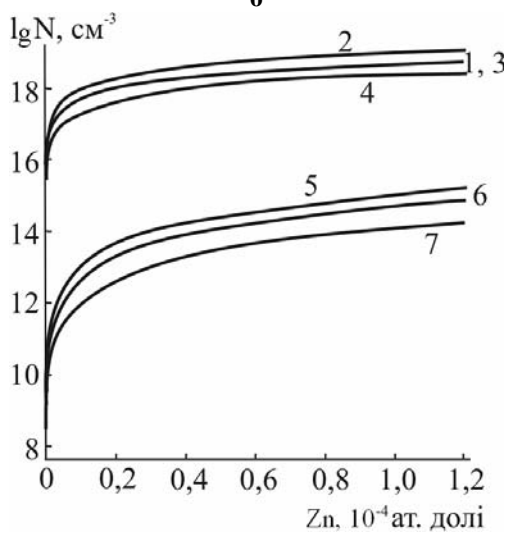
Рис. 3. Розраховані значення концентрації переважаючих дефектів 1 – $[V_{Zn}^{2-}]$, 2 – $[V_{Se}^{2+}]$, 3 – $[V_{Se}^+]$, 4 – $[Zn_i^+]$, основних носіїв 5 – n, 6 – p, та холлівської концентрації 7 – n_H для n-ZnSe при $b=0,5$ і різних значеннях d: а – 0,001; б – 0,5; в – 0,9999.



а



б



в

Рис. 4. Розраховані значення концентрації переважаючих дефектів 1 – $[V_{Zn}^{2-}]$, 2 – $[V_{Se}^{2+}]$, 3 – $[V_{Se}^+]$, 4 – $[Zn_i^+]$, основних носіїв 5 – n, 6 – p, та холлівської концентрації 7 – n_H для n-ZnSe при $d=0,5$ і різних значеннях b: а – 0,001; б – 0,5; в – 0,9999.

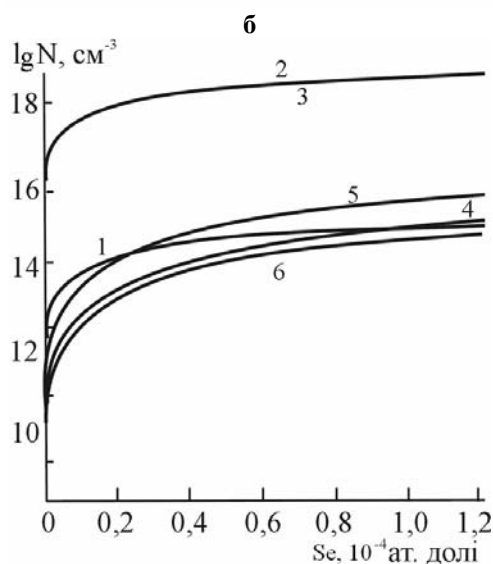
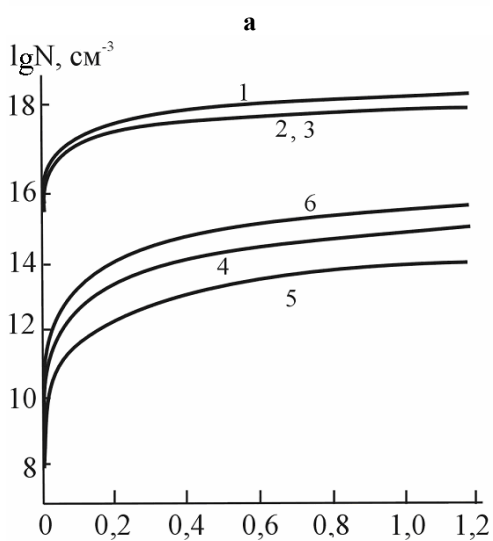
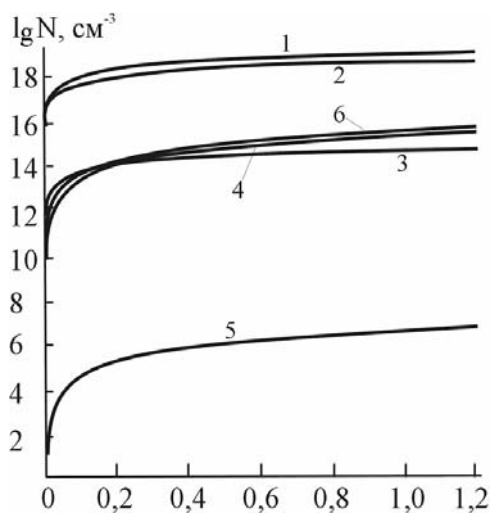


Рис. 5. Розраховані значення концентрації переважуючих дефектів 1 – $[V_{Zn}^-]$, 2 – $[V_{Zn}^{2-}]$, 3 – $[Se_i^-]$, основних носіїв 5 – n, 6 – p, та холлівської концентрації 4 – n_H для p-ZnSe при різних значеннях c: а – 0,001; б – 0,5; в – 0,9999.

Холлівська концентрація:

$$n_H = A\alpha^2(b^2 + 4(1-b)^2 - 3(1-a)^2). \quad (8)$$

При надлишку селену відповідно:

$$[V_{Zn}^-] = A\beta c; \quad (9)$$

$$[V_{Zn}^{2-}] = 2A\beta(1-c); \quad (10)$$

$$[V_{Se}^+] = A\beta. \quad (11)$$

В цьому випадку рівняння електронейтральності буде:

$$\beta c [V_{Zn}^-] + 2\beta(1-c) [V_{Zn}^{2-}] + 2\beta [Se_i^-] + n = p,$$

$$\text{де } n = c\beta e', \quad p = 3\beta h'.$$

Холлівська концентрація:

$$n_H = A\beta^2(c^2 + 4(1-c)^2 + 4). \quad (12)$$

Результати розрахунків наведені на рис.3-5.

III. Аналіз результатів дослідження

З аналізу кристалоквазіхімічних рівнянь для n-ZnSe (1), а також проведених розрахунків (рис. 3, 4) видно, що домінуючими дефектами є: вакансії Селену та між вузлові атоми Цинку (рис. 3, 4 – криві 2, 3, 4). При цьому слід зауважити, що якщо із зростанням заміщених катіонних вакансій атомами Цинку має місце зменшення міжвузлових атомів та вакансій Цинку (рис. 3 – криві 1, 4), то то із збільшенням величини диспропорціонування вакансій Селену відбувається їх перерозподіл (рис. 4 – криві 2, 3). При цьому концентрація вакансій Цинку не змінюється, що і зрозуміло. При збільшенні ступеня відхилення від стехіометрії в сторону надлишку металу, концентрація усіх дефектів, так і холлівська концентрація носіїв струму зростають (рис. 3, 4).

Згідно кристалоквазіхімічних рівнянь для p-ZnSe (2) та проведених розрахунків (рис. 5) слідує, що переважаючими дефектами є: одно- і двозарядні вакансії Цинку та між вузлові атоми Селену (рис. 5 – криві 1, 2, 3). При цьому із зростанням диспропорціонування вакансій Цинку має місце їх перерозподіл (рис. 5 – криві 1, 2). Як і в попередньому випадку, збільшення нестехіометричного Селену обумовлює зростання усіх дефектів та холлівської концентрації носіїв (рис. 5).

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для нестехіометричного n- і p-ZnSe.
2. Показано, що для n-ZnSe домінуючими власними точковими дефектами є: одно- і двозарядні вакансії Селену та між вузлові атоми Цинку, концентрація яких зростає із збільшенням відхилення від стехіометрії.
3. Для p-ZnSe дефектну підсистему формують одно- і двозарядні вакансії Цинку та між вузлові атоми Селену, концентрація яких зростає із збільшенням відхилення від стехіометрії.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку проблеми досліджень, обговорення отриманих результатів та цінні зауваження.

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Бабушак Г.Я. – аспірант;
Жуковскі П.В. – доктор наук, асоційований професор.

- [1] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические люминисцентные свойства селенида цинка*. Кишинев: Штиинца, 150 с. (1984).
- [2] *Физика соединений A^2B^6* / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, 320 с. (1986).
- [3] М. Хансен, К. Андреко. *Структуры бинарных сплавов*. М.: Металлургиздат. (1962).
- [4] A.G. Fishor. *J. Electrochem. Soc.* **106**, p. 838, (1959).
- [5] T.V. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kasprzak *Binary allous phase diagrams, 2nd edition, Materials Park, OH, USA: ASM p.1032.* (1990).
- [6] А.С. Пашинкин, Г.И. Тищенко, И.В. Корнеева, В.К. Рыженко. *Кристаллография.* **5(2)**, с. 261 (1960).
- [7] P.H. Hamilton. *Semicond. Prod. And Solid State Technol.* **7(6)**, p.15 (1964).
- [8] M. Aven, V. Segall. // *Phys. Rev.*, **130(1)**, p. 81 (1963).
- [9] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая. // *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука, 219 с. (1975).
- [10] С.С. Лисняк. Кристаллоквазимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы.* **32(2)**, сс. 1913-1917 (1992).

L. Mezhylovska¹, H. Babushchak¹, P. Zukowski²

Crystalloquasichemical Formulas and Point Defects Nonstoichiometrical of Zinc Selenide

¹*Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University, 201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*
²*Lyubli Technical University, 20-618 Lyublin, Poland. E-mail: mario@elektron.pol.lublin.pl*

Dependence of concentration defects and Hall concentrations is calculation from the degree of deflection and coefficients of disproportionation defects. Are offered crystalloquasichemical formulas for nonstoichiometrical n- and p-ZnSe on condition of existence singly- and double-charged vacancies and internode atoms of zinc and selenium accordingly.