

Д.М. Фреїк, Г.Я. Бабушак, Ю.І. Семенишин

Дефектна підсистема і властивості кристалів бездомішкового та легованого цинк селеніду

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для n-ZnSe: легованого ізовалентною домішкою Mg, з комплексом дефектів та без нього. Розраховано залежність концентрації дефектів, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації від ступеня нестехіометрії та вмісту легуючої домішки.

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

Стаття постуила до редакції 11.06.2006; прийнята до друку 15.09.2004.

Вступ

Селенід цинку є перспективним матеріалом для створення світлодіодів, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1]. Його ширина забороненої зони складає $E_g=2,7$ eV при $T=300$ K, що відповідає синьо-блакитній області спектра [2].

При кімнатних температурах монокристалам селеніду цинку, 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) [3]. Оранжева смуга викликана рекомбінацією донорно-акцепторних пар (ДАП) комплексу $[V_{Zn}''V_{Se}']$, до складу яких входять двозарядні негативні вакансії цинку V_{Zn}'' і однозарядні позитивні вакансії селену V_{Se}' . Блакитне ж випромінювання обумовлене рекомбінацією вільних дірок з електронами, які зв'язані на мілких донорних рівнях, утворених вакансіями селену V_{Se}' [3].

У кристалах, легованих ізовалентною домішкою магнію, різко зменшується інтенсивність оранжевої смуги (рис.1 – крива 2), що обумовлено зменшенням концентрації вакансій V_{Zn}'' за рахунок їх заліковування атомами магнію. Внаслідок зменшення концентрації катіонних вакансій, компенсація позитивного заряду мілких донорних

центрів V_{Se}' , які звільнилися з комплексів $(V_{Zn}''V_{Se}')'$, відбувається за рахунок міжвузловинних атомів селену Se_i' [5,6]. При цьому інтенсивність блакитної полоси кристалів ZnSe:Mg збільшується в порівнянні з нелегованими (рис.1 – крива 2) [3,4].

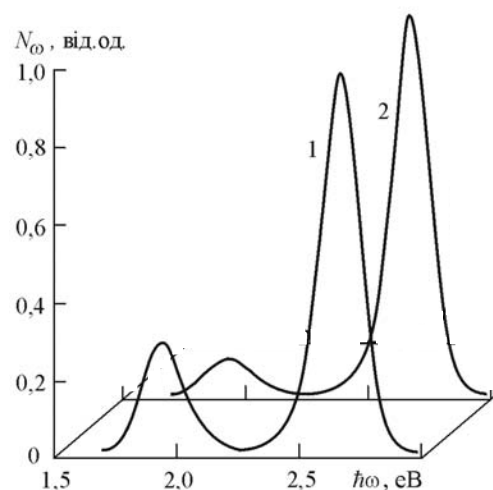


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції бездомішкового (1) та легованого магнієм (2) ZnSe при 300 K [3].

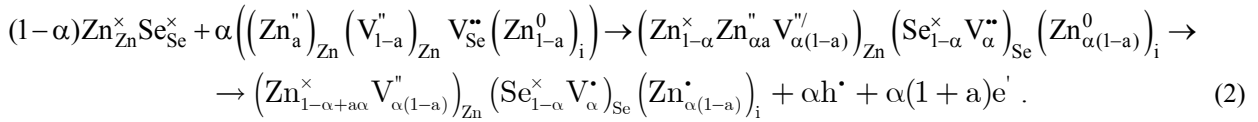
У роботах [5, 7], з позицій квазіхімічних рівнянь утворення точкових дефектів, проведено розрахунки рівноважних дефектів у бездомішкових і легованих кристалах селеніду цинку.

Метою цієї роботи є дослідження точкових дефектів у бездомішковому та легованому магнієм цинк селеніді за допомогою кристалоквазіхімічних

формул [8], а також розрахунок концентрацій переважаючих дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації.

I. Кристалоквазіхімічні формули бездомішкового ZnSe.

ZnSe без комплексу



Тут Zn_{Zn}^{\times} і Se_{Se}^{\times} – Цинк і Селен у вузлах кристалічної ґратки, $^{“/”}$ і $^{“\bullet”}$ – негативний і позитивний заряди відповідно, $^{“\times”}$ – нейтральний заряд, $^{“0”}$ – нульовий заряд, α – мольна доля легуючого компонента, e' – концентрація електронів, h^{\bullet} – концентрація дірок.

Згідно формули (2) вирази для концентрацій дефектів і вільних носіїв будуть мати вигляд:

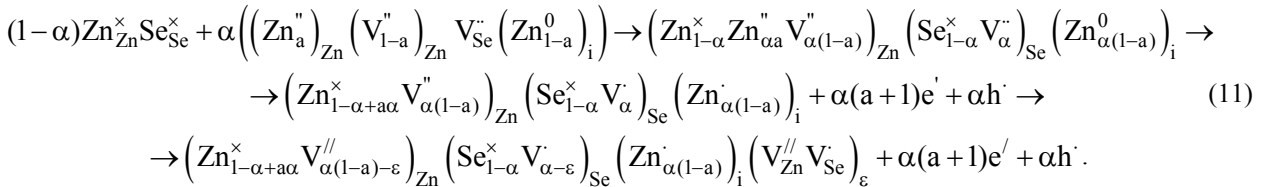
$$[V_{Zn}^{2-}] = A\alpha(1-a); \quad (3)$$

$$[V_{Se}^+] = A\alpha; \quad (4)$$

$$[Zn_i^+] = A\alpha(1-a); \quad (5)$$

$$n = A\alpha(1+a); \quad (6)$$

$$p = A\alpha. \quad (7)$$



Тут $(V_{Zn}^{\bullet} V_{Se}^{\bullet})_{\varepsilon}$ – комплекс із дврзарядних негативних вакансій цинку V_{Zn}^{\bullet} і однозарядних позитивних вакансій селену V_{Se}^{\bullet} .

Вирази для відповідних концентрацій будуть:

$$[V_{Zn}^{2-}] = A(\alpha(1-a)-\varepsilon); \quad (12)$$

$$[V_{Se}^+] = A(\alpha-\varepsilon); \quad (13)$$

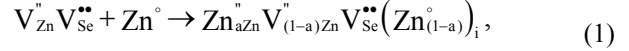
$$[V_{Zn} V_{Se}]^{-} = A\varepsilon; \quad (14)$$

$$[Zn_i^+] = A(\alpha(1-a)); \quad (15)$$

$$n = A\alpha(1+a); \quad (16)$$

$$p = A\alpha. \quad (17)$$

Кристалоквазіхімічне представлення кластера для n-ZnSe (надлишок Цинку у границях області гомогенності) описується як



а кристалоквазіхімічна формула відповідно:

Рівняння повної електронейтральності для n-ZnSe запишеться як:

$$[V_{Zn} V_{Se}]^{-} + 2[V_{Zn}^{2-}] + n = [V_{Se}^+] + [Zn_i^+] + p, \quad (8)$$

а холлівська концентрація:

$$n_H = n - p. \quad (9)$$

Як видно з рівняння (9)

$$n_H = [V_{Se}^+] + [Zn_i^+] - [V_{Zn} V_{Se}]^{-} - 2[V_{Zn}^{2-}]. \quad (10)$$

ZnSe із комплексом

Легуючий кластер буде таким самим як у випадку (1). Однак кристалоквазіхімічна формула матиме вигляд:

Рівняння електронейтральності запишемо як:

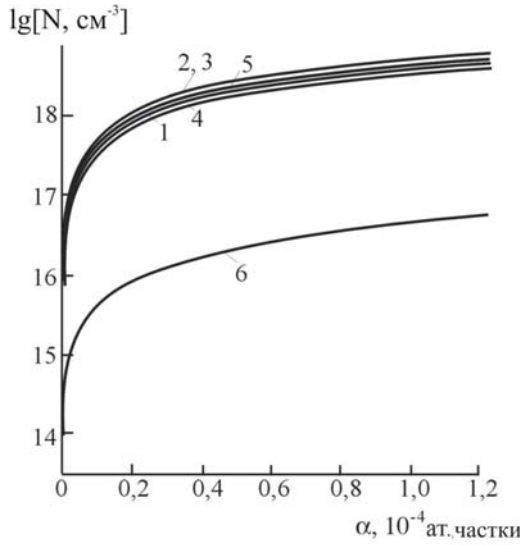
$$[V_{Zn} V_{Se}]^{-} + 2[V_{Zn}^{2-}] + n = [V_{Se}^+] + [Zn_i^+] + p, \quad (18)$$

а холлівська концентрація визначатиметься виразом:

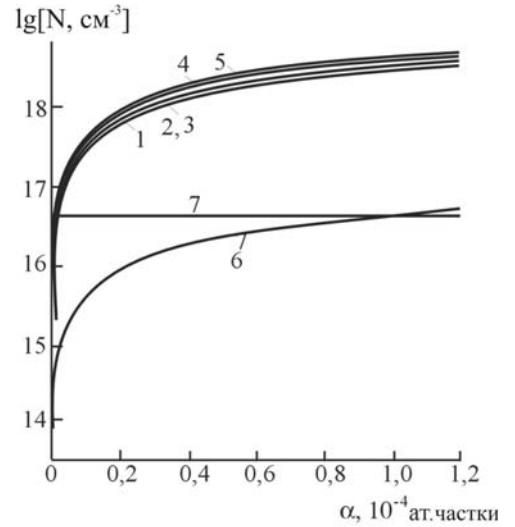
$$n_H = [V_{Se}^+] + [Zn_i^+] - [V_{Zn} V_{Se}]^{-} - 2[V_{Zn}^{2-}]. \quad (19)$$

II. Кристалоквазіхімічні формули ZnSe:Mg.

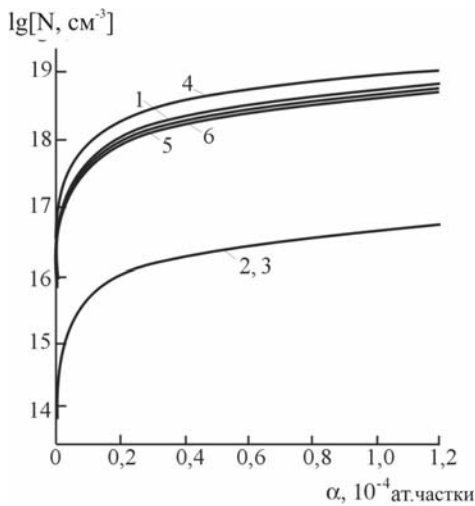
Для ZnSe:Mg легуючий кластер запишеться наступним чином:



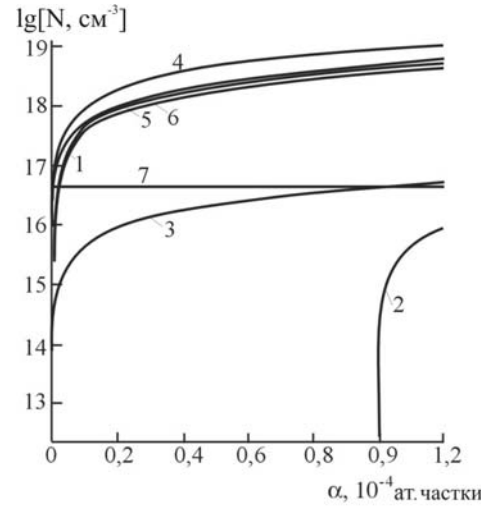
а)



а)



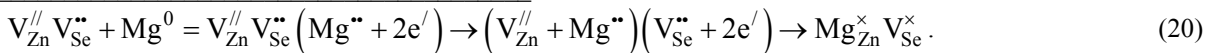
б)



б)

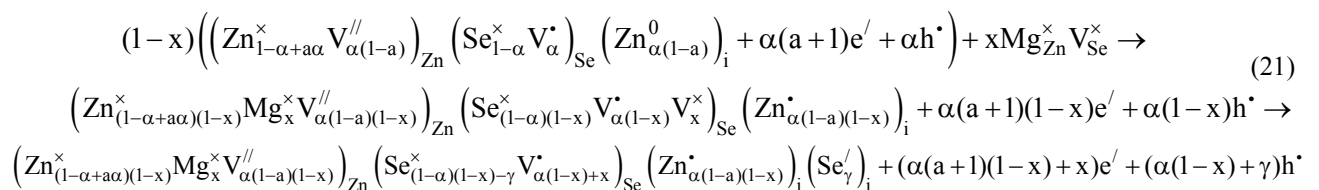
Рис.2. Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 – $[V_{Se}^+]$, 2 – $[V_{Zn}^{2-}]$, 3 – $[Zn_i^+]$, основних носіїв 4 – n, 5 – p, та холлівської концентрації 6 – n_H для n-ZnSe (без комплексу) від відхилення від стехіометрії для різних значень а: 0,01 (а); 0,99 (б).

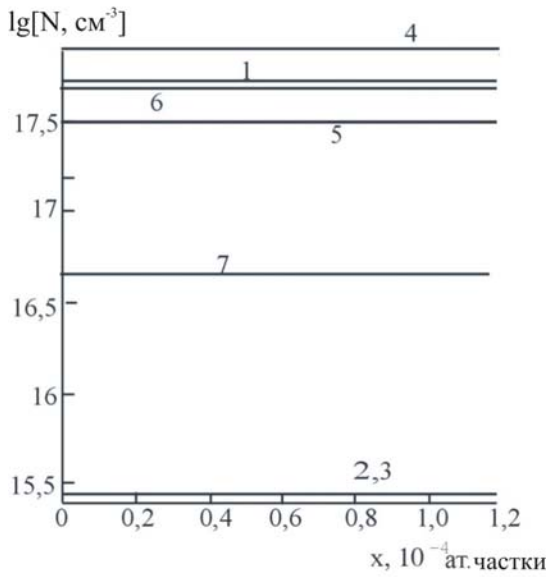
Рис.3. Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 – $[V_{Se}^+]$, 2 – $[V_{Zn}^{2-}]$, 3 – $[Zn_i^+]$, 7 – $[V_{Zn}^+ V_{Se}^-]$, основних носіїв 4 – n, 5 – p, та холлівської концентрації 6 – n_H для n-ZnSe (із комплексом) від відхилення від стехіометрії для різних значень а: 0,01 (а); 0,99 (б).



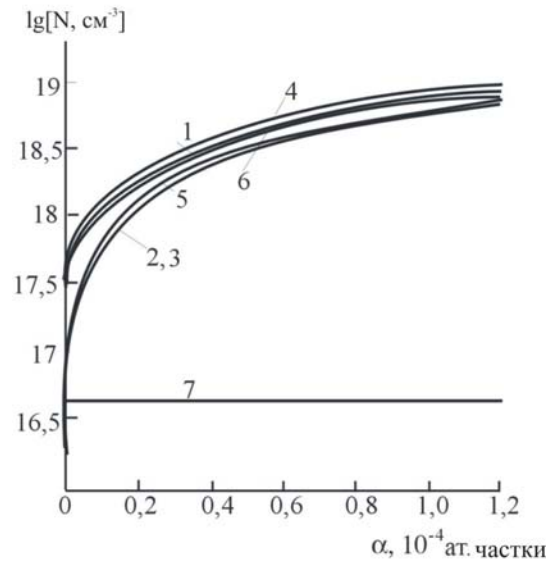
У даному випадку будемо мати такі переважаючі дефекти: двозарядні вакансії цинку $V_{Zn}^{//}$; однозарядні вакансії селену V_{Se}^{**} ; міжвузловинний

селен Se_i' . Суперпозиція кристалохімічної формули для n-ZnSe і легуючого кластера буде мати вигляд:

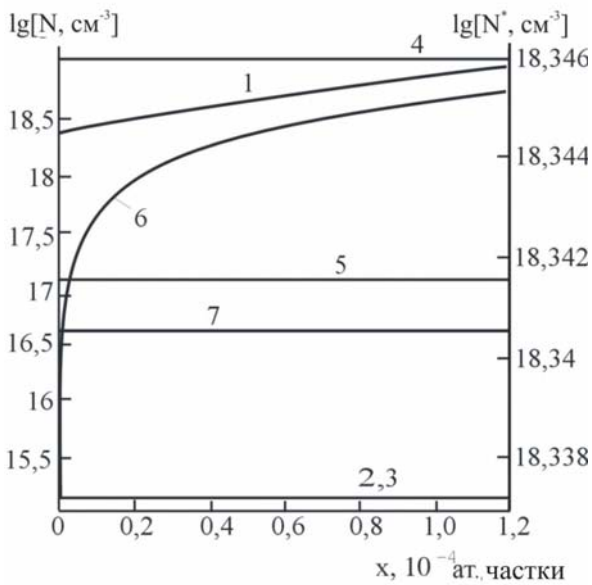




а)

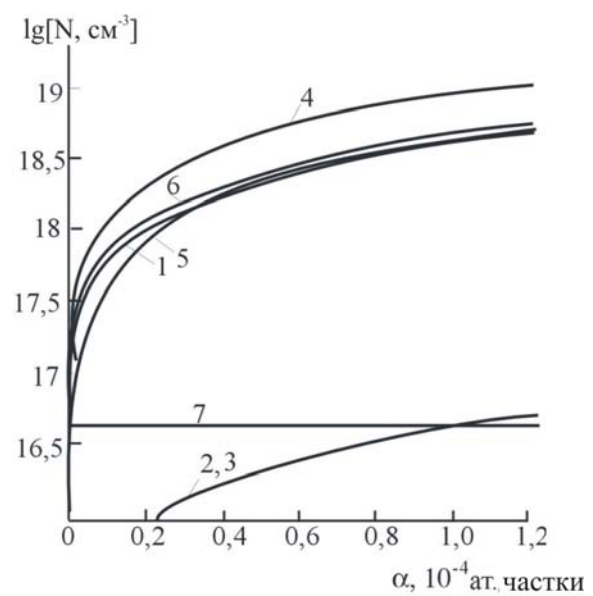


а)



б)

Рис.4. Залежність концентрації переважаючих дефектів ($N-1,6,7$; $N^*-2,3,4,5$) $1-[V_{Se}^+]$, $2-[V_{Zn}^{2-}]$, $3-[Zn_i^+]$, $7-Se_i'$, основних носіїв $4-n$, $5-p$, та холлівської концентрації $6-n_H$ для $n-ZnSe$ (без комплексу) від частки легуючого компонента для різних значень a : **а**– 0,01; **б**– 0,99.



б)

Рис.5. Залежність концентрації переважаючих дефектів $1-[V_{Se}^+]$, $2-[V_{Zn}^{2-}]$, $3-[Zn_i^+]$, $7-Se_i'$, основних носіїв $4-n$, $5-p$, та холлівської концентрації $6-n_H$ для $n-ZnSe$ (без комплексу) від відхилення від стехіометрії для різних значень a : **а**– 0,01; **б**– 0,99.

У цьому випадку концентрація дефектів та основних носіїв буде мати вигляд:

$$[V_{Zn}^{2-}] = A\alpha(1-a)(1-x); \quad (22)$$

$$[V_{Se}^+] = A(\alpha(1-x)+x); \quad (23)$$

$$[Se_i^-] = A\gamma; \quad (24)$$

$$[Zn_i^+] = A\alpha(1-a)(1-x); \quad (25)$$

$$n = A(\alpha(1+a)(1-x)+x); \quad (26)$$

$$p = A(\alpha(1-x)+\gamma). \quad (27)$$

Рівняння електронейтральності запишемо так:

$$[Se_i^-] + 2[V_{Zn}^{2-}] + n = [V_{Se}^+] + [Zn_i^+] + p. \quad (28)$$

Холлівська концентрація:

$$n_H = [V_{Se}^+] + [Zn_i^+] - [Se_i^-] - 2[V_{Zn}^{2-}]. \quad (29)$$

Таблиця 1

Концентрації переважаючих дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації n-ZnSe без комплексу при різному відхиленні від стехіометрії (α) та Zn (a).

$\lg[N, \text{см}^{-3}]$ $\alpha \times 10^{-4}$, ат.долі	$[V_{\text{Se}}^+]$	$[V_{\text{Zn}}^{2-}]$	$[Zn_i^+]$	$[n]$	$[p]$	$[n_{\text{H}}]$
a=0,01						
0,0	-	-	-	-	-	-
0,2	17,94	17,94	17,94	17,95	17,94	15,94
0,4	18,24	18,24	18,24	18,25	18,24	16,24
0,6	18,42	18,42	18,42	18,43	18,42	16,42
0,8	18,54	18,54	18,54	18,55	18,56	16,55
1,0	18,64	18,64	18,64	18,65	18,64	16,64
1,2	18,72	18,72	18,72	18,73	18,72	16,72
a=0,99						
0,0	-	-	-	-	-	-
0,2	17,94	15,94	15,94	18,24	17,94	17,94
0,4	18,24	16,24	16,24	18,54	18,24	18,24
0,6	18,42	16,42	16,42	18,72	18,42	18,42
0,8	18,55	16,55	16,55	18,84	18,55	18,54
1,0	18,64	16,64	16,64	18,94	18,64	18,64
1,2	18,72	16,72	16,72	19,02	18,72	18,72

Таблиця 2

Концентрації переважаючих дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації n-ZnSe (із комплексом) при різному відхиленні від стехіометрії (α) та Zn (a).

$\lg[N, \text{см}^{-3}]$ $\alpha \times 10^{-4}$, ат.долі	$[V_{\text{Se}}^+]$	$[V_{\text{Zn}}^{2-}]$	$[Zn_i^+]$	$[V_{\text{Zn}}^{2-}V_{\text{Se}}^+]^-$	$[n]$	$[p]$	$[n_{\text{H}}]$
a=0,01							
0,0	16,64	16,64	-	16,64	-	-	-
0,2	17,92	17,92	17,94	16,64	17,95	17,94	15,94
0,4	18,23	18,23	18,24	16,64	18,25	18,24	16,24
0,6	18,41	18,41	18,42	16,64	18,43	18,42	16,42
0,8	18,54	18,54	18,54	16,64	18,55	18,55	16,55
1,0	18,64	18,63	18,64	16,64	18,65	18,64	16,64
1,2	18,72	18,71	18,72	16,64	18,73	18,72	16,72
a=0,99							
0,0	16,64	16,64	-	16,64	-	-	-
0,2	17,92	16,55	15,94	16,64	18,24	17,94	17,94
0,4	18,23	16,42	16,24	16,64	18,54	18,24	18,24
0,6	18,41	16,24	16,42	16,64	18,72	18,42	18,42
0,8	18,54	15,94	16,55	16,64	18,84	18,54	18,54
1,0	18,64	15,64	16,64	16,64	18,94	18,64	18,64
1,2	18,72	15,94	16,72	16,64	19,02	18,72	18,72

III. Аналіз результатів

Результати розрахунків концентрацій дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації, проведені згідно рівнянь (3) – (7) для бездомішкового цинк селеніду електронної провідності без врахування утворення комплексу, кристалоквазіхімічна формула, якого виражена формулою (2) наведено на рис.2 і табл.1. Видно, що концентрація дефектів, як і вільних

носіїв та холлівська концентрація зростають із збільшенням відхилення від стехіометрії при зростанні вмісту надлишкового цинку. При цьому, із збільшенням частки цинку, який знаходиться у своїх вузлах, холлівська концентрація різко зростає (рис.2,а,б – криві 6; табл.1). Останнє пов'язано із зменшенням двозарядних негативних вакансій у катіонній підгратці V_{Zn}^{2-} , які є акцепторами (рис.2 – крива 2; табл.1). Зауважимо, що при цьому має місце також і аналогічне зменшення однозарядних

Дефектна підсистема і властивості кристалів бездомішкового та легованого цинк селеніду

донорних центрів, пов'язаних із міжвузловими атомами цинку Zn_i^+ (рис.2 – крива 3; табл.1), які частково компенсують вакансії в катіонній підґратці V_{Zn}^{2-} .

Результати розрахунків концентрацій дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації проведені згідно рівнянь (12) – (17) для бездомішкового цинк селеніду з електронною провідністю без врахування утворення комплексу, кристалоквазіхімічна формула, якого виражена (11), наведено на рис.3 і табл.2. Так як і в попередньому випадку концентрація дефектів,

вільних носіїв та холлівська концентрація зростають із збільшенням відхилення від стехіометрії при збільшенні вмісту надлишкового цинку. При цьому також із збільшенням частки цинку, який знаходиться у своїх вузлах, має місце суттєве зростання холлівської концентрації, за рахунок зменшення акцепторних центрів V_{Zn}^{2-} (рис. 3 – криві 2, 6; табл.2). Зауважимо, що значне зростання цих центрів має місце при великому відхиленні від стехіометрії на боці цинку у випадку значної частки цинку у власних вузлах (рис.3,б – крива 2).

Таблиця 3

Концентрації переважаючих дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації n-ZnSe:Mg при різних значеннях Mg (x) та Zn (a).

$\lg[N, \text{см}^{-3}]$ $x \times 10^{-4}$, ат.долі	$[V_{Se}^+]$	$[V_{Zn}^{2-}]$	$[Zn_i^+]$	$[Se_i^-]$	[n]	[p]	[n _n]
a=0,01							
0,0	17,72	17,42	17,42	16,64	17,72	17,49	17,68
0,2	17,72	17,42	17,42	16,64	17,72	17,49	17,68
0,4	17,72	17,42	17,42	16,64	17,72	17,49	17,68
0,6	17,72	17,42	17,42	16,64	17,72	17,49	17,68
0,8	17,72	17,42	17,42	16,64	17,72	17,49	17,68
1,0	17,72	17,42	17,42	16,64	17,72	17,49	17,68
1,2	17,72	17,42	17,42	16,64	17,72	17,49	17,68
a=0,99							
0,0	17,72	15,42	15,42	16,64	17,89	17,49	17,68
0,2	17,72	15,42	15,42	16,64	17,89	17,49	17,68
0,4	17,72	15,42	15,42	16,64	17,89	17,49	17,68
0,6	17,72	15,42	15,42	16,64	17,89	17,49	17,68
0,8	17,72	15,42	15,42	16,64	17,89	17,49	17,68
1,0	17,72	15,42	15,42	16,64	17,89	17,49	17,68
1,2	17,72	15,42	15,42	16,64	17,89	17,49	17,68

Таблиця 4

Концентрації переважаючих дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації n-ZnSe:Mg при різному відхиленні від стехіометрії (α) та Zn (a).

$\lg[N, \text{см}^{-3}]$ $\alpha \times 10^{-4}$, ат.долі	$[V_{Se}^+]$	$[V_{Zn}^{2-}]$	$[Zn_i^+]$	$[Se_i^-]$	[n]	[p]	[n _n]
a=0,01							
0,0	17,42	-	-	16,64	17,42	16,64	17,34
0,2	18,06	17,94	17,93	16,64	18,06	17,96	18,04
0,4	18,31	18,24	18,24	16,64	18,31	18,25	18,29
0,6	18,46	18,42	18,42	16,64	18,47	18,43	18,45
0,8	18,58	18,54	18,54	16,64	18,58	18,55	18,57
1,0	18,67	18,64	18,64	16,64	18,67	18,65	18,66
1,2	18,74	18,72	18,72	16,64	18,75	18,73	18,74
a=0,99							
0,0	17,42	-	-	16,64	17,42	16,64	17,34
0,2	18,06	15,94	15,94	16,64	18,30	17,96	18,04
0,4	18,30	16,24	16,24	16,64	18,57	18,25	18,29
0,6	18,46	16,42	16,42	16,64	18,74	18,43	18,45
0,8	18,58	16,54	16,55	16,64	18,86	18,55	18,57
1,0	18,67	16,64	16,64	16,64	18,95	18,65	18,66
1,2	18,74	16,72	16,72	16,64	19,03	18,73	18,74

Результати розрахунків концентрацій дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації проведені згідно рівнянь (22) – (27) для випадку n-ZnSe:Mg наведено на рис. 4, 5 і табл.3, 4. Як видно із представлених результатів, тут має місце значне зростання холлівської концентрації порівняно з нелегованим n-ZnSe, що пов'язано із різким зменшенням вакансій цинку, внаслідок їх заліковування атомами Mg (рис. 5,а,б – криві 2,3; табл.3). Збільшення відхилення від стехіометрії, як і у випадках (рис. 2, 3; табл. 1, 2), призводить до зростання концентрації дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації (рис. 5, табл.4).

цинку, однозарядні вакансії селену та їх асоціати (у першому випадку), концентрація яких зростає із збільшенням відхилення від стехіометрії.

3. Для n-ZnSe:Mg дефектну підсистему формують однозарядні вакансії селену та міжвузловий селен, концентрація яких збільшується із збільшенням вмісту легуючої домішки. Натомість зменшується концентрація двозарядних вакансій цинку внаслідок їх “заліковування” атомами магнію.

Висновки

1. Запропоновано кристаллоквазіхімічні формули для нестехіометричного n-ZnSe з утворенням комплексу та n-ZnSe:Mg.
2. Показано, що для n-ZnSe, як з комплексом, так і без нього, домінуючими власними точковими дефектами є двозарядні вакансії

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Бабушчак Г.Я. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.
Семенішин Ю.І. – студент фізико-технічного факультету

- [1] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений A^2B^6 // *Изв. АН СССР: Сер. Физическая*, **49**(10), сс.1916-1922. (1985).
- [2] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка*. Кишинев: Штиинца, 150 с. (1984).
- [3] В.П. Махній, Н.Д. Раранський, О.М. Сльотов, І.В. Ткаченко Вплив типу домішкових дефектів на структурні властивості дифузійних шарів селеніду цинку // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(3), сс.426-429.(2003).
- [4] В.П. Махній, Н.Д. Раранський, А.М. Слетов, І.В. Ткаченко Влияние примеси магния на структуру, спектры люминесценции и отражения кристаллов ZnSe // *Неорганические материалы*, **40**(9), сс.1039-1042. (2004).
- [5] В.П. Махній, М.Ф. Павлюк, О.М. Сльотов Аналіз механізмів дефектоутворення у кристалах ZnSe:Mg // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(2), сс.261-264.(2005).
- [6] В.П. Махній, О.В. Стець., І.В.Ткаченко. Аналіз поведінки ізовалентних домішок у селеніді цинку // *Науковий вісник Чернівецького національного університету. Фізика. Електроніка*, В.113, сс.75-77 (2001).
- [7] В.П. Махній, І.В. Малімон, І.В. Ткаченко. Аналіз механізмів дефектоутворення у нелегованому селеніді цинку // *Науковий вісник Чернівецького національного університету. Фізика. Електроніка*, В.2001, сс.53-56 (2004).
- [8] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*. **32**(2), сс. 1913-1917 (1992).

D.M. Freik, H.Ya. Babushchak, Yu.I. Semenyshyn

The subsystem of defects and properties of the crystals without impurities selenid of zinc and with these

*Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

The crystal-quasichemical formulas are proposed for n-ZnSe: alloyed by an isovalent impurities Mg, with the complex of defects and without him. The dependences of defects concentration, of free charge carrier concentration and Hall concentration from the degree of nonstoichiometry and impurities contents are calculated.