

АНАЛІЗ ПОВЕДІНКИ ІЗОВАЛЕНТНИХ ДОМІШОК У СЕЛЕНІДІ ЦИНКУ

Проведено аналіз можливостей створення ізовалентної ситуації домішковими атомами II і VI-ї груп таблиці Менделєєва у кристалах селеніду цинку. Розглянуто вплив ізовалентних домішок на формування ансамблю власних точкових дефектів та типу провідності базового матеріалу.

The analysis of behaviour the izovalent situation by impurity atoms of II and VI group of Mendeleev in crystals zinc selenide is carried. The influence of izovalent impurities on formation of the ensemble intrinsic dot defects and on formation of conductivity type of the base crystal is researched.

Розвиток сучасної твердотільної електроніки вимагає постійного пошуку шляхів розширення функціональних можливостей використовуваних матеріалів та приладів на їх основі. У першу чергу це стосується підвищення температурної та радіаційної стійкості, ефективності випромінювальної рекомбінації та fotocутливості. Один із можливих шляхів розв'язання цих задач – легування напівпровідникових кристалів ізовалентними домішками (ІВД) [1]. Незважаючи на певні успіхи у створенні низки конкретних приладів на базі матеріалів з ІВД (інженекційні світлодіоди з зеленим світінням [2], ефективні сцинтилятори [3], бар'єрні детектори іонізуючих випромінювань [4], сонячні елементи [5], тощо), їх можливості ще далеко не вичерпані і не завжди прогнозовані. Це зумовлено, насамперед, відсутністю послідовної теорії ІВД, яка у свою чергу тісно пов'язана з іншою, також не вирішеною дотепер проблемою глибоких рівнів. У зв'язку з цим, на перший план виступають експериментальні методи вивчення властивостей ізовалентних домішок у базових матеріалах електронної техніки. Перед проведенням цих досліджень доцільним є попередній якісний аналіз основних рис поведінки ІВД у конкретному матеріалі з метою коректного вибору домішки для досягнення бажаного ефекту. У даній роботі це зроблено для селеніду цинку – перспективного матеріалу для створення різноманітних оптоелектронних приладів мало освоєного короткохвильового діапазону оптичного спектра [6].

Зробимо кілька попередніх зауважень, щодо створення ізоелектронної ситуації у кристалі

ZnSe. Для цього, насамперед, необхідно, щоб домішка II-ї або VI-ї групи займала місце відповідного атома сполуки AB , а саме, катіонної або аніонної підґраток. Зауважимо, що для селеніду цинку характерне тетраедричне розташування атомів, між якими переважає ковалентний зв'язок [7]. Тому для оцінки можливої схеми утворення твердих розчинів слід користуватись тетраедричними ковалентними радіусами, величина яких наведена у таблиці 1. Тверді розчини заміщення підпорядковуються відомому правилу Хагга тобто

$$0,85 < r_d / r_m < 1,15, \quad (1)$$

де r_d і r_m – радіуси атомів домішки і матриці відповідно. Як видно з таблиці 1, нерівність (1) виконується тільки для елементів Mg, Cd, Hg, S і Sr. Однак це зовсім не виключає можливості входження решти атомів у матрицю за схемою заміщення. Найбільш показовими в цьому відношенні є кристали $ZnSe\langle Te \rangle$, які уже давно використовуються як ефективні сцинтилятори [3]. Незначне відхилення від правила Хагга приводить до того, що такі ІВД спричиняють локальну деформацію ґратки кристала, наслідком якої є значне підвищення радіаційної стійкості матеріалу і зміна ансамблю власних точкових дефектів (ВТД) [7]. Отже, можна вважати, що всі наведені у таблиці 1 елементи в принципі можуть відігравати роль ІВД у кристалах селеніду цинку. Найбільше відхилення (більше 40%) від нерівності (1) характерне тільки для кисню, у зв'язку з чим аналіз його поведінки у кристалах ZnSe потребує окремих досліджень.

Таблиця 1. Основні параметри ізовалентних домішок у селеніди цинку.

параметр	елемент												
	II група						VI група						
	Be	Mg	Ca	Zn	Cd	Hg	O	S	Cr	Se	Mo	Te	W
$r, \text{Å}$	1,07	1,4	1,8	1,31	1,48	1,48	0,66	1,04	1,25	1,1	1,4	1,3	1,3
r_D/r_M	0,815	1,07	1,37	1	1,13	1,13	0,6	0,95	1,14	1	1,27	1,18	1,18
X	1,5	1,2	1,0	1,6	1,7	1,9	3,5	2,5	1,6	2,4	1,8	2,1	1,7
$ X_C - X_{A(B)} $	0,9	1,2	1,4	0,8	0,7	0,5	1,9	0,9	0	0,8	0,2	0,5	0,1
Знак β^*	+	+	+	0	-	-	+	+	-	0	-	-	-
Можливий ансамбль ВТД	V_{Zn_i}	V_{Zn_i}	V_{Zn_i}		Zn_i	Zn_i	V_{Zn_i}	V_{Zn_i}	Zn_i		Zn_i	Zn_i	Zn_i
	Se_i	Se_i	Se_i		V_{Se}	V_{Se}	Se_i	Se_i	V_{Se}		V_{Se}	V_{Se}	V_{Se}
Реальний ансамбль ВТД	Se_i	Se_i	Se_i		Zn_i	Zn_i	V_{Zn_i}	V_{Zn_i}	Zn_i		Zn_i	Zn_i	Zn_i
					V_{Se}	V_{Se}	Se_i	Se_i					
Очікуваний тип провідності	p	p	p		n	n	p	p	n		n	n	n
Тип центра	D	D	D		A	A	A	A	D		D	D	D

Як уже зазначалось вище, ІВД приводить до додаткової генерації ВТД, склад ансамблю яких визначається співвідношенням ефективних зарядів базового матеріалу Q_{AB}^* та утвореної сполуки $Q_{CB(AC)}^*$. Величину заряду будь-якої бінарної сполуки легко знайти з виразу [7]

$$Q_{AB}^* = 4I_{AB} = 4[1 - \exp(X_A - X_B / 2)^2], \quad (2)$$

де ступінь іонності I_{AB} матеріалу визначається різницею електронегативностей $X_A - X_B$ його елементів, значення якої наведено у таблиці 1. Склад ансамблю ВТД зручно характеризувати коефіцієнтом β^*

$$\beta^* = 1 - Q_{CB(AC)}^* / Q_{AB}^*, \quad (3)$$

знак якого визначає тип генерованих дефектів. Якщо $\beta^* < 0$, то утворюються вакансії в катіонній підгрупі та міжвузловинні атоми металоїду, тобто у випадку селеніди цинку – V_{Zn} і Se_i . При зворотній нерівності $\beta^* > 0$ відбувається генерація V_{Se} і Zn_i . Реальна ситуація повинна також враховувати заповнення відповідних вакансій атомом ізовалентної домішки, що відображено у таблиці 1. Тут також наведено дані про очікуваний тип провідності матеріалу, якщо врахувати, що V_{Zn} і Se_i – акцептори, а V_{Se} і Zn_i – донори [6]. Зазначимо, що самі ІВД не можуть безпосередньо постачати електрони або дірки у відповідні дозволені зони, оскільки є надзвичайно глибокими рівнями, енергія активації яких близька до E_g [1]. Тип цих центрів визначається співвідношенням між електронегативностями ізовалентної домішки X_C і атома $X_{A(B)}$, який вона заміщує. Згідно з критерієм Хопфілда [1] для виявлення донорних властивостей необхідно, щоб $X_C < X_{A(B)}$, а акцепторних – навпаки, $X_C > X_{A(B)}$.

Отже, проведений аналіз показує, що для $ZnSe$ існує низка ізовалентних домішок, які дозволяють змінювати склад ансамблю ВТД кристала, а значить, і його фізичні властивості. На завершення зауважимо, що хоча рівні ІВД не беруть безпосередньої участі у створенні електропровідності, вони відіграють надзвичайно велику роль у формуванні люмінесцентного випромінювання, зокрема екситонного [1,2]. Останнє має досить високі ефективність та температурну стабільність, особливо для напівпровідників з ІВД, коли r_D і r_M мало відрізняються [8].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Баженов В.К., Фистуль В.И. Изоелектронные примеси в полупроводниках. Состояние проблемы // ФТП. - 1984. - 18, №8. - С.1345-1362.
2. Излучательная рекомбинация в полупроводниках / Под ред. Я.Е. Покровского. - М.: Наука, 1972.
3. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^2B^2 . Получение, свойства, применение. - М.: НИИТЭХИМ, 1989.
4. Баранюк В.С., Барасюк Я.М., Демич М.В. та ін. Бар'єрні детектори електромагнітного випромінювання на основі широкозонних II-VI сполук // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 63: Фізика. Електроніка. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С.24-27.
5. Горлей П.М., Демич М.В., Махній В.П. Фотоелектричні властивості контактів метал-телурид кадмію змодифікованою поверхнею // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 63: Фізика. Електроніка. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С.82-84.
6. Фізика соединений A^2B^6 / Под ред. А.Н. Георгобиани и М.К. Шейнкмана. - М.: Наука, 1986.
7. Дмитриев Ю.Н., Рыжиков В.Д., Гальчинецкий Л.П. Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа A^2B^6 . - Харьков, ВНИИ Монокристаллов, 1990.
8. Стець О.В. Фізичні властивості шарів селеніди кадмію, отриманих методом твердо-фазного заміщення: Дис...канд.фіз.-мат. наук. - Чернівці, 2000.