УДК 546.49

© 1999р. В.П Махній, О.В. Махній, М.М. Сльотов, І.М. Фодчук

Чернівецький державний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці

ВЛАСНІ ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ У ШАРАХ СЕЛЕНІДУ КАДМІЮ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ РЕАКЦІЙ ТВЕРДОФАЗНОГО ЗАМІЩЕННЯ

Розглянуто механізми дефектоутворення у гетерошарах CdSe кубічної і гексагональної модифікацій. Проведено аналіз впливу ізовалентних домішок на процеси генерації власних точкових дефектів, електричні властивості та радіаційну стійкість досліджуваних шарів.

Mechanisms of defect-formation in heterolayers CdSe cubic and hexagonal modification had considered. Influence of isovalence impurity on generated process own point defect, electric properties and radiation stabilling of investigated layers has discussed.

Вступ

Використання гетеропереходів на основі широкозонних II-VI сполук відкриває великі можливості для створення на їх основі оптоелектронних приладів з підвищеними температурною та радіаційною стійкостями. У більшості випадків активними областями таких структур є відносно тонкі гетерошари (ГШ), які можуть створюватись на базових підкладинках різними технологічними методами [1]. До найбільш перспективних відноситься, зокрема, метод реакцій твердофазного заміщення (РТЗ), який дозволяє отримувати гетеропереходи високої якості навіть між матеріалами з різко неузгодженими параметрами кристалічної гратки [2,3]. Фізичні властивості ГШ у значній мірі визначаються ансамблем власних точкових дефектів (ВТД), концентрація і енергетична структура яких у свою чергу залежать від параметрів підкладинки та технологічних умов виготовлення шару. У даній роботі розглядаються механізми генерації ВТД та їх роль у формуванні деяких властивостей шарів селеніду кадмію.

Технологія отримання шарів

Вихідними підкладинками служили спеціально не леговані монокристали CdS та ZnSe, вирощені з розплаву під тиском інертного газу. В області кімнатних температур вони мали низьку електронну провідність($10^{-8}\div10^{-10}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$), яка зумовлена ВТД гратки. Шари CdSe створювались методом реакцій твердофазного заміщення, які у нашому випадку такі:

$$\mathrm{CdS}_{(\text{Тв})} + \frac{1}{2}\mathrm{Se}_{2(\text{Газ})} \Leftrightarrow \mathrm{CdSe}_{(\text{Тв})} + \frac{1}{2}\mathrm{S}_{(\text{Газ})}, \quad (1)$$

$$\mathrm{ZnSe}_{(\text{Тв})} + \mathrm{Cd}_{(\text{Газ})} \Leftrightarrow \mathrm{CdSe}_{(\text{Тв})} + \mathrm{Zn}_{(\text{Газ})}. \quad (2)$$

У результаті відпалу поверхня вихідних кристалів змінює свій колір з жовтого на чорний у випадку CdS, і з жовто-зеленого на червоний у випадку ZnSe. Це свідчить про різну ширину забороненої зони E_g шарів, виготовлених на підкладках гексагональної α-CdS та кубічної β-ZnSe модифікацій.

Визначені зі спектрів оптичного пропускання значення E_g при 300 К складають 1,75 і 2,01 еВ для α- і β-CdSe і узгоджуються з результатами інших робіт [4]. Характерною особливістю досліджуваних шарів є інтенсивна крайова люмінесценція [5], яка може бути зумовлена наявністю ізовалентної домішки (ІВД). У ролі останньої виступають залишкові атоми S та Zn у гетерошарах α- та β-CdSe, відповідно. ІВД приводить не тільки до перерозподілу концентрацій ВТД, порівняно з нелегованими матеріалами, але й до низки специфічних властивостей, які будуть обговорюватись нижче. У першу чергу розглянемо вплив ІВД на процеси дефектоутворення у шарах CdSe.

Аналіз механізмів генерації ВТД

Для пояснення результатів по ізовалентному легуванню найбільш часто використовують модельні уявлення, які враховують відмінність у кристалохімічних параметрах (іонні радіуси, електронегативність) домішки і атома, який вона заміщує [6].

Аналіз та розрахунки при цьому проводяться із залученням концепції ефективного заряду e^*. Для бінарних сполук AB він зв'язаний зі ступенем іонності I_{AB} простим співвідношенням [7]:

$$e^*_{AB} = cI_{AB}, \quad (3)$$

де c – число пар зв'язків на атом і для кубічного кристалу c=4. Для визначення ступеня іонності, як правило, використовують формулу, запропоновану Полінгом [8]:

$$I_{AB} = 1 - \exp - \left(\frac{X_A - X_B}{2} \right)^2, \qquad (4)$$

де X_A, X_B – електронегативності хімічних елементів A і B. Зрозуміло, що ізовалентна домішка C з іншим значенням X_C приводить до зміни ефективного заряду зв'язку, причому його величина визначається тим, у якій підгратці проходить заміщення – катіонній A (e^*_{CB}) чи аніонній B (e^*_{AC}). Крім того, тип генерованих ВТД суттєво залежить від співвідношення між ефективним зарядом зв'язку атомів основної гратки і e^*_{CB} та e^*_{AC}. Цю відмінність прийнято характеризувати параметром β^*, який визначається співвідношенням:

$$\beta_{A(B)} = 1 - \frac{e^*_{CB(AC)}}{e^*_{AB}} \qquad (5)$$

в залежності від того, у якій з підграток відбувається заміщення. Теоретичний аналіз [9] показує, що при $\beta^*>0$ легування ІВД (незалежно від її типу – катіонна чи аніонна) приводить до збільшення вакансій у катіонній підгратці V_a і міжвузловинних аніонів B_i. При $\beta^*<0$ ситуація протилежна, тобто відбувається додаткова генерація міжвузловинних катіонів A_i і аніонних вакансій V_B. Відзначимо також, що одна і та ж ІВД у різних кристалах, у залежності від співвідношення ефективних зарядів викликає зміщення рівноважної концентрації ВТД у бік надлишку V_A і B_i або A_i і V_B.

Виходячи з викладеного вище, визначимо домінуючі типи ВТД у шарах CdSe з ізовалентними домішками Zn і S. Розраховані за виразами (3-5) параметри наведені у таблиці 1, а значення електронегативностей елементів запозичені з роботи [10]. Параметри β^*_A і β^*_B відповідають шарам β- і α-CdSe.

Оскільки $\beta^*_{A,B} < 0$, то в обох випадках (незалежно від типу ІВД – сірка чи цинк) генеруються однакові ВТД: міжвузловинний кадмій Cd_i і вакансії селену V_{Se}. Глибина залягання останньої у CdSe становить ~15 меВ [11]. Енергетичне положення Cd_i, на жаль, невідоме, проте можна вважати, що він глибший донор, ніж V_{Se}. Це твердження базується на порівнянні з відомими значеннями енергії активації аналогічних дефектів у

Таблиця 1. Основні електрохімічні параметри досліджуваних сполук.

Сполука	$X_B - X_A$	I_{AB}	e^*_{AB}	β^*_A	β^*_B
ZnSe	0,8	0,16	0,6		
CdS	0,8	0,16	0,6		
CdSe	0,7	0,123	0,48	–0,25	–0,25

ZnSe: V_{Se} (E_d≈170 меВ), Zn_i (E_d≈600 меВ) [11,12]. У зв'язку з цим можна допустити, що у CdSe глибина залягання рівнів Cd_i також більша за V_{Se}.

Виготовленим шарам притаманна електронна провідність, але її значення σ_n для β- і α-CdSe суттєво відрізняються. Більш низькоомними виявились шари кубічної модифікації, а енергія активізації (визначена із залежності $\sigma(T)$ в інтервалі 300÷400 К) становить ~150 меВ. Вказані рівні, імовірніше всього, зумовлені міжвузловинними атомами Cd_i і визначають провідність β-CdSe в області кімнатних температур. Більш мілкі центри V_{Se} з $E_d^{\text{експ}}$≈20 меВ проявляються при низьких температурах, а їх концентрація набагато менша, ніж Cd_i. Це уявляється цілком закономірним, оскільки шари β-CdSe створені відпалом ZnSe у насиченій парі Cd, надлишкові атоми якого можуть знаходитись у міжвузловинах.

Шари α-CdSe, маючи електронну провідність, є досить високоомними. Це суперечить зробленому вище висновку про те, що ІВД Se повинна приводити до генерації відносно неглибоких донорних рівнів. Протиріччя легко знімається, якщо допустити наявність компенсуючих акцепторних центрів. Останні зумовлені міжвузловинними атомами Se_i, які є мілкими акцепторами з E_a≈20 меВ [11]. Концентрація Se_i може бути достатньо високою, оскільки шари α-CdSe створені при надлишковому тиску пари Se. Разом з тим, провідність залишається електронною, оскільки для досягнення власно дефектної провідності необхідні температури відпалу, які вищі за температуру плавлення селеніду кадмію [13].

Отже, проведений аналіз механізмів дефектоутворення у гетерошарах CdSe з ІВД Zn і S дає змогу установити домінуючі типи ВТД і якісно пояснити електричні властивості шарів. Разом з тим, розглянута модель не дозволяє провести кількісний розрахунок концентрації ВТД. Це, в першу чергу, пов'язано з тим, що ефективний заряд, який лежить в основі моделі, не є чітко визначеною фізичною величиною. Тому дані таблиці 1 мають оціночний характер і годяться тільки для відносних співставлень.

Обговорення питань радіаційної стійкості

Важливим наслідком генерації додаткових дефектів при ізольованому легуванні є підвищення радіаційної стійкості (РС) матеріалу з ІВД порівняно з нелегованим. У роботі [14] було показано, що для забезпечення високої РС неметалічних кристалів довжина вільного пробігу L_f повинна бути меншою за радіус зони нестійкості $r_н$ у довільному кристалографічному напрямку. Розглянемо це питання більш детальніше для β-CdSe, оскільки модель РС розвинена тільки для матеріалів з кубічною структурою. Довжина пробігу вільного краудіона у напрямку [111] дорівнює:

$$L_f^{111} = 0{,}045(a/\rho)^2 \cdot a, \qquad (6)$$

де a – постійна гратки. Параметр ρ (показник відштовхування у потенціалі Борна-Майєра) зв'язаний з першими потенціалами іонізації катіона $I_к$ і аніона $I_а$ співвідношенням [45]:

$$\rho^{-1} = 0{,}54\left(\sqrt{I_к} + \sqrt{I_а}\right), \qquad (7)$$

Радіус зони нестійкості у випадку кулонівської взаємодії дефектів визначається співвідношенням [16]:

$$r_н = e \cdot Z\sqrt{\frac{r_0}{\pi\varepsilon_\infty U_м}}, \qquad (8)$$

де $r_0 = a\sqrt{3}/4$ – мінімальна міжатомна віддаль у кристалів, ε_∞ – високочастотна діелектрична проникливість; $U_м$ – енергія міграції міжвузловинного атома, яка звичайно приймається 0,05 еВ [9]. Результати розрахунків L_f та $r_н$, а також необхідні для цього параметри, взяті з робіт [4,10, 13], наведені у таблиці 2.

Оскільки $L_f^{111} < r_н$, то вибитий атом виходить за межі зони нестійкості з утворенням стійкого дефекту. Зазначимо, проте, що значення довжини пробігу дещо завищені, оскільки у виразі (6) не врахована відмінність мас атомів металу M_A і халькогену M_B. Дослідження [17] показують, що РС зростає по мірі збільшення відношення атомних мас компонентів гратки. Так, зокрема, M_{Se}/M_{Zn}=1,21>M_{As}/M_{Ga}=1,08, що приводить до більшої радіаційної стійкості кристалів ZnSe порівняно з GaAs. Слід очікувати меншої радіаційної стійкості для елементарних напівпровідників порівняно з бінарними, оскільки для перших відношення M_A/M_B=1. Розглянута закономірність спостерігається експериментально [17].

Таблиця 2.Кристалографічні, хімічні та радіаційні параметри шарів β-CdSe

a, Å	r_0, Å	ε_∞	$I_к$, еВ	$I_а$, еВ	L_f^{111}, Å	$r_н$, Å	M_{Cd}/M_{Se}
6,05	2,62	7,0	8,99	9,75	109	18	1,45

Отже, збільшення відношення M_A/M_B приводить до зменшення енергії, яка передається при зіткненні вибитих атомів, а у кінцевому результаті до зменшення величини L_f^{111}. Оскільки M_{Cd}/M_{Se}= =1,45 більше за M_{Se}/M_{Zn}=1,21, то згідно з розглянутим критерієм слід очікувати більшої РС для CdSe порівняно з ZnSe.

Значне підвищення РС матеріалу обумовлює також "спотворення" структури гратки завдяки зменшенню ймовірності фокусування, характерного для ідеальних "неспотворених" структур. Аналіз показує, що у кубічних кристалах навколо напрямку [111] існують симетричні трикутні лінзи [9]. Вони приводять до додаткового фокусування вибитого з вузла атома вздовж цього напрямку і виведення його за межі $r_н$ з утворенням стійкого радіаційного дефекту. Зменшення фокусування можна досягти введенням додаткових вакансій, які руйнують лінзи у напрямку [111] і зменшують величину L_f^{111} [14]. Як було показано раніше, залишкові атоми Zn, відіграючи роль ІВД у шарах β-CdSe, приводять до генерації вакансій в аніонній підгратці. Вони здійснюють дефокусуючу дію на відбитий атом у даному напрямку, тобто проходить розсіяння динамічного краудіону на цих дефектах.

Інша причина деформації гратки полягає у зміщенні атома з центра тетраедра у результаті ізовалентного легування. У нашому випадку заміщення відбувається у катіонній підгратці, тому розглянемо першу координаційну сферу атома халькогену Se. Він знаходиться у центрі правильного тетраедру, який складається з атомів металу Cd (рис.1а). Всі зв'язки Cd-Se еквівалентні, тобто довжини зв'язку і кути між ними однакові. При заміщенні атома кадмія цинком, атом Se зміститься у напрямку [111] (рис.1б). Величину цього зміщення Δ^{111} можна розрахувати, вважаючи взаємодію атомів гратки чисто кулонівською або пружною. Оцінки показують, що абсолютні значення Δ^{111} слабо залежать від вибраного виду потенціалу взаємодії і становить (0,2÷0,3)a. Це "спотворення" структури гратки є досить значним і приводить до руйнації фокусуючих лінз і в кінцевому результаті – до підвищення РС кристалів з ІВД.

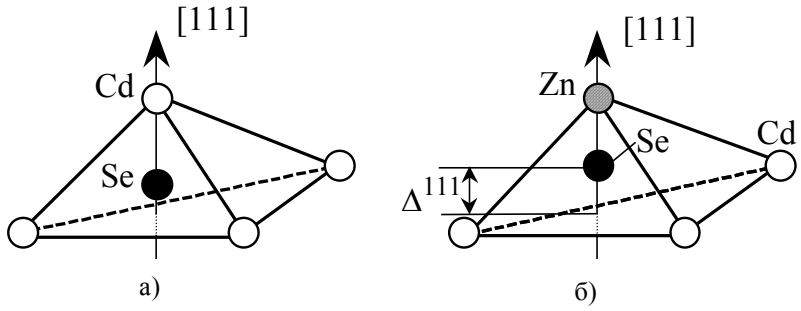

Рис.1. Тетраедрична конфігурація у кубічній структурі β-CdSe – нелегованого (а), з ІВД цинку (б).

На користь викладеного свідчить, насамперед, дослідження кристалів ZnSe і CdS, з ізовалентною домішкою Te. У роботі [18] експериментально показано, що оптичні характеристики цих матеріалів після їх опромінення γ-квантами аж до $5\cdot10^7$ Рн залишаються практично незмінними.

Висновки

Залишкові атоми Cd і S у гетерошарах β- і α-CdSe виступають у ролі ізовалентних домішок і приводять до додаткової генерації міжвузловинних катіонів і аніонних вакансій. Розглянуті механізми дефектоутворення якісно пояснюють спостережувані електричні властивості шарів. "Спотворення" кристалічної структури матриці та генерація вакансій, обумовлені ІВД, викликають ефекти дефокусування на зміщений при радіаційному опромінені атом. Оскільки ефект фокусування є основним механізмом радіаційного пошкодження у напівпровідникових кристалах, то зазначені фактори повинні приводити до високої РС об'єктів досліджень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Шарма Б.Л., Пурохит Р.К.* Полупроводниковые гетеропереходы / Пер. с англ. под ред. Ю.В. Гуляева. - М.: Сов.радио, 1979.
2. *Баранюк В.Е., Махний В.П.* Механизмы прохождения тока в гетеропереходах телурий-селенид цинка // ФТП. - 1997. - **31**, №9. - С.1074-1076.
3. *Makhniy V.P., Berezovskiy M.M.* Photoelectric properties of anisotypes heterojunction of base band-gap II-VI compounds // Phys.Stat.Sol. - 1996. - **156**. - P.387-395.
4. Электролюминесцирующие пленки /Под ред. М.В. Фока - Тарту: Из. университета, 1972.
5. *Махній О.В.* Екситонні стани в селеніді кадмію кубічної та гексагональної модифікацій // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 63: Фізика.Електроніка. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С.85-86.
6. *Левин А.А., Сиркин Я.К., Дяткина М.Е.* Проблема одноатомных многозарядных ионов и характер химической связи в неорганических кристаллах // Успехи химии. - 1969. - **38**, Вып.2. - С.193-221.
7. *Файрад М., Сюше Ж.П.* Межатомные связи в молекулах и кристаллах / В кн. Химия твердого тела. - М.: Металлургия. - 1972. - С.7-23.
8. *Паулинг Л.* Природа химической связи. - М.-Л.: Госхимиздат, 1974.
9. *Дмитриев Ю.Н., Рыжиков В.Д., Гальшнецкий Л.П.* Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа A^2B^6. - Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1990.
10. *Гороховский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. - Киев, Наукова думка, 1987.
11. *Bhargava R.N.* The role of impurities in refined ZnSe and other II-VI semiconducters // J.Cryst.Growt. - 1982. - **59**.- P.15-26.
12. *Jacobs J., Arnold H.* Electrical Leitfähigveit and Termbagen in ZnSe // Kristall and Technik.- 1975.- **10**, №7. - P.71-75.
13. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. А.Н. Георгобиани и М.К.Шейнкмана. - М.: Наука, 1986.
14. *Кошкин В.М., Дмитриев Ю.Н., Забродский Ю.Р.* Радиационная стойкость рыхлых кристаллических структур // ФТП. - 1984. - **18**, №8. - С.1373-1378.
15. *Урусов В.С.* Эффективные параметры электронных оболочек атомов и ионов // Журнал структурной химии. - 1962. - **3**, №4. - С.437-447.
16. *Кошкин В.М., Забродский Ю.Р.* Зона неустойчивости вакансия-атом в междоузлии // ФТТ. - 1974. - **16**, №11. - С.3480-3483.
17. *Спицын В.И., Рябов А.И., Стельмах Н.С., Пирогова Г.Н.* Влияние радиации на оптические свойства высокоомных монокристаллов Ge, GaAs и ZnSe // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1977. - **13**, №1. - С.27-31.
18. *Рыжиков В.Д.* Сцинтиляционные кристаллы полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$. Получение, свойства, примечания. - М.: НИИТЭХИМ, 1989.