

АНАЛІЗ МЕХАНІЗМІВ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У НЕЛЕГОВАНОМУ СЕЛЕНІДІ ЦИНКУ

Методом квазіхімічних реакцій проведено розрахунок концентрацій рівноважних точкових дефектів у селеніді цинку. Встановлено, що у зразках стехіометричного складу, вирощених у температурному діапазоні 600÷1800К, домінують дефекти Шоттки.

Calculation of equilibrium point defects concentrations in ZnSe was realized by the method of quasichemical reactions. It is found out that Shottky defects dominate in the samples of stoichiometry composition grown in the temperature range of 600÷1800K.

Вступ

Вивчення механізмів утворення власних точкових дефектів (ВТД) у напівпровідниках зумовлено низкою причин, серед яких слід виділити такі [1]. По-перше, фізичні властивості ретельно очищених бездомішкових кристалів повністю визначаються складом і природою ВТД. По-друге, зарядовий характер власних дефектів суттєво впливає на розчинність домішкових атомів та їх основні параметри. По-третє, прості ВТД, взаємодіючи між собою та іншими домішковими центрами, можуть утворювати асоціативні дефекти, які енергетично більш вигідні, ніж прості. І нарешті, процеси легування домішковими атомами досить часто супроводжуються генерацією ВТД, що є однією з причин ефектів компенсації і переважаючої монополярної провідності деяких напівпровідників. Звернемо увагу на те, що зазначені ефекти найбільш яскраво проявляються у широкозонних сполуках, до яких, зокрема, відноситься і селенід цинку.

Метою даної статті є розрахунок концентрацій рівноважних дефектів, які формуються у селеніді цинку в процесі його вирощування зі стехіометричного складу. Необхідність розв'язку даної задачі зумовлена, насамперед, неузгодженістю результатів робіт, присвячених дослідженню цієї проблеми [2-4].

Постановка задачі

При вирощуванні напівпровідникових сполук стехіометричного складу мають місце такі основні процеси:

1. Утворення ВТД у результаті теплового розупорядкування кристалічної ґратки;
2. Іонізація та деіонізація дефектів;

3. Утворення асоціативних комплексів внаслідок кулонівської взаємодії протилежно заряджених простих ВТД.

Останній з процесів ми, однак, не будемо враховувати, оскільки це приведе до значного ускладнення розв'язку поставленої задачі. Це зумовлено, насамперед, різким зростанням числа дефектів і їх параметрів, які необхідно враховувати. Разом з тим, дана проблема може стати простішою і успішно вирішитись у подальшому після встановлення домінуючого механізму дефектоутворення у нелегованому ZnSe, чому, власне, і присвячена дана робота.

Концентрації рівноважних ВТД розраховуються методом квазіхімічних реакцій (КХР) [1], а їх аналіз проводиться із залученням відомих експериментальних фактів. До найбільш важливих слід віднести наступні [2-4]:

1. На даний час найбільш поширеним методом отримання масивних об'ємних кристалів селеніду цинку є вирощування з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу. При цьому всім зразкам, незалежно від ступеня очищення вихідних компонент та типу газу, притаманна електронна провідність.
2. У спектрах люмінесценції об'ємних спеціально нелегованих кристалів ZnSe завжди присутня оранжево-червона смуга випромінювання з максимумом в області енергій фотонів $\hbar\omega \approx 1,8 - 2,0$ eV.

Відмітимо, що її інтенсивність залежить, як від ступеня очистки компонент, так і технологічних режимів вирощування. Зазвичай цю смугу пов'язують з рекомбінацією на донорно-акцепторних парах, до складу яких входять від'ємні

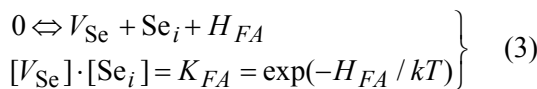
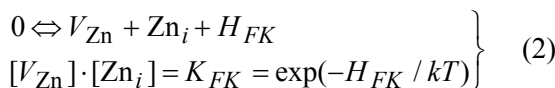
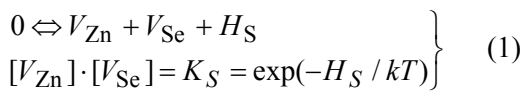
двохзарядні вакансії цинку та додатні однозарядні вакансії селену або неконтрольовані домішкові донорні центри [4]. Не виключені також переходи вільних дірок на глибокі донорні рівні ($E_d \approx 0,6$ eV), які належать міжвузловинному цинку [5]. У даному контексті це не є принциповим, оскільки в обох випадках до розгляду залучені саме ВТД ґратки.

Розрахунок проводився у температурному інтервалі 600–1800К, верхня межа якого відповідає температурі плавлення кристалів ZnSe. Розширення температурного діапазону у сторону менших Т припускає можливість використання інших, відмінних від розплавних, способів отримання моно- або полікристалічних зразків селеніду цинку, наприклад, різних епітаксійних методів [6].

Аналіз проводився з врахуванням двох механізмів генерації ВТД – Шоттки та Френкеля. Утворення антиструктурних дефектів при цьому вважалось малоймовірним внаслідок сильних відмінностей електронегативностей і ковалентних радіусів цинку і селеніду.

Утворення власних дефектів

Процес утворення нейтральних дефектів у рамках прийнятих моделей описуються відповідними квазіхімічними реакціями і рівняннями рівноваги [1]:



Тут H_S , H_{FK} , і H_{FA} – ентальпії утворення дефектів Шоттки (V_{Zn} і V_{Se}), а також пар Френкеля у катіонній (V_{Zn} і Zn_i) та аніонній (V_{Se} і Se_i) підґратках. Символами Zn_i і Se_i позначено міжвузловинні атоми цинку і селеніду, V_{Zn} і V_{Se} – їх вакансії, а $[]$ – концентрації відповідних дефектів. Зрозуміло, що у кристалах стехіометричного складу, коли домінуючим є один з трьох згаданих процесів, для кожного з них має виконуватись певна конкретна рівність

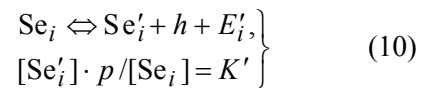
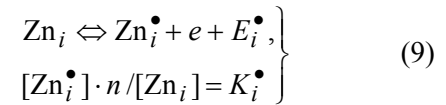
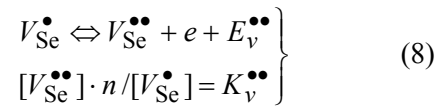
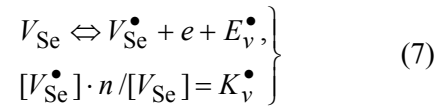
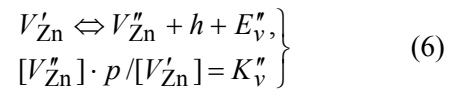
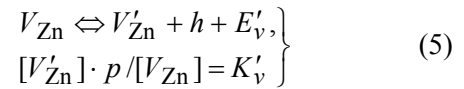
$$[V_{Zn}] = [V_{Se}], [V_{Zn}] = [Zn_i], [V_{Se}] = [Se_i]. (4)$$

Отже, концентрації нейтральних ВТД легко знайти, якщо відома ентальпія відповідної КХР, рівняння (1)-(3). Оскільки експериментальні

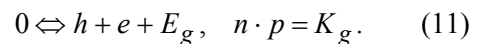
значення ентальпій утворення дефектів Шоттки і Френкеля у селеніді цинку відсутні, то їх можна лише оцінити, використовуючи коефіцієнти самодифузії компонент сполуки та деякі їх термодинамічні параметри. Розрахунки ентальпій за цими схемами для ZnSe проведено у роботі [1], а їх результати представлено у таблиці 1.

Реакції іонізації дефектів

Процеси іонізації-деіонізації ВТД не залежать від механізмів їх генерації і для всіх можливих власних дефектів, які розглядаються у даній роботі, можна описати наступними КХР, рівняннями рівноваги



Термічна іонізація основних атомів кристалічної ґратки описується рівняннями



Тут індекси «'» і «•» означають від'ємний (акцептор) і додатний (донор) заряди, e і h – електрон та дірка, а n і p – їх концентрації у дозволених зонах. Нижні індекси у символах енергій активації відповідних дефектів відповідають вакансіям «v» та міжвузловинним атомам «i». Значення всіх необхідних констант, розрахованих з врахуванням ентальпій утворення відповідних дефектів при температурі плавлення кристалів ZnSe наведено у таблиці 1.

Розв'язок задачі для температури вирощування зразків.

Для кожного з можливих механізмів генерації ВТД можна записати своє конкретне рівняння електронейтральності. У випадку дефектів Шоттки воно має вигляд:

$$p + 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [V_{Se}^{\bullet}] - n - 2[V_{Zn}^{\prime\prime}] - [V_{Zn}^{\prime}] = 0, \quad (12)$$

а Френкеля

$$p + [Zn_i^{\bullet}] - n - 2[V_{Zn}^{\prime\prime}] - [V_{Zn}^{\prime}] = 0 \quad (13)$$

$$p + 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [V_{Se}^{\bullet}] - n - [Se_i^{\bullet}] = 0 \quad (14)$$

для катіонної і аніонної підґраток відповідно. Сумісний розв'язок трьох комбінацій рівнянь, згрупованих згідно механізмів дефектоутворення з виразів (10)-(14) та врахуванням відповідних констант рівноваги, дозволяє знайти концентрації всіх нейтральних та заряджених ВТД при будь-якій температурі із заданого діапазону 600–1800К. Результати цих розрахунків представлені на рис. 1-3.

Таблиця 1. Чисельні значення констант КХР та енергій активації відповідних процесів.

Енергія активації		Константи рівноваги	
Сим-вол	Величина, еВ	Сим-вол	Величина при 1800К мольн. %
H_S	3,1	K_S	$6,57 \cdot 10^{-8}$
H_{FK}	3,9	K_{FK}	$6,54 \cdot 10^{-11}$
H_{FA}	4,2	K_{FA}	$9,43 \cdot 10^{-12}$
E'_v	0,2	K'_v	$1,37 \cdot 10^{-4}$
E''_v	1,2	K''_v	$4,3 \cdot 10^{-7}$
E^{\bullet}_v	0,03	K^{\bullet}_v	$3,7 \cdot 10^{-5}$
$E^{\bullet\bullet}_v$	2,1	$K^{\bullet\bullet}_v$	$1,15 \cdot 10^{-10}$
E'_i	0,03	K'_i	$1,04 \cdot 10^{-5}$
E^{\bullet}_i	0,6	K^{\bullet}_i	$9,3 \cdot 10^{-7}$
E_g	$2,81 - 5,5 \cdot 10^{-4} \cdot T$	K_g	$7 \cdot 10^{-13}$

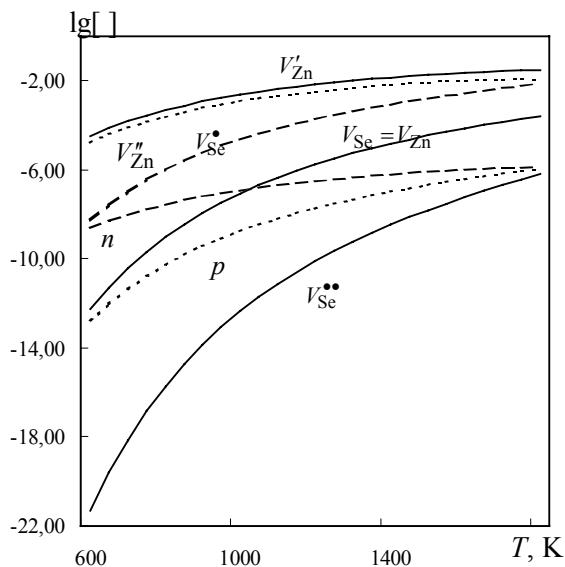


Рис. 1. Температурні залежності концентрацій ВТД за схемою Шотткі.

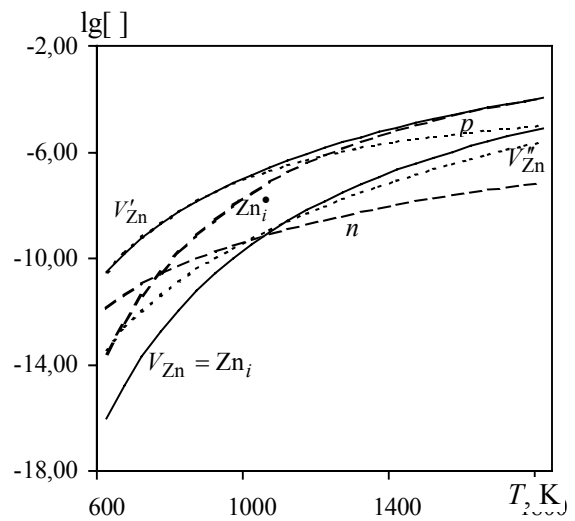


Рис. 2. Температурні залежності концентрацій ВТД за схемою Френкеля у катіонній підґратці.

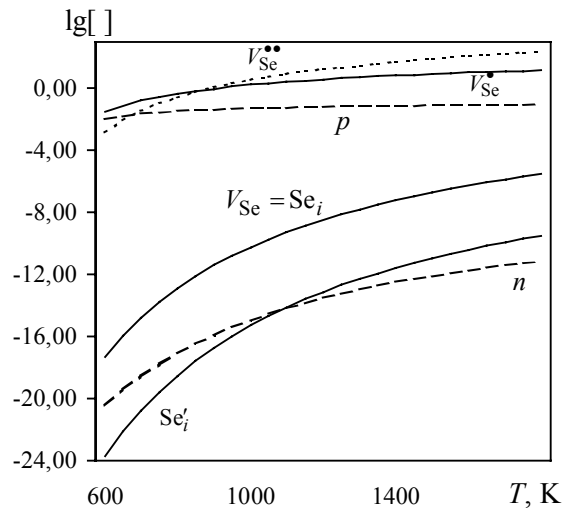


Рис. 3. Температурні залежності концентрацій ВТД за схемою Френкеля у аніонній підґратці.

Порівняння результатів розрахунків з експериментальними даними

Як видно з рисунків очікувана електронна провідність у кристалах селеніду цинку стехіометричного складу спостерігається лише у випадку механізму Шотткі. Крім того, у таких зразках присутня достатньо висока концентрація заряджених центрів типу V''_{Zn} і V^{\bullet}_{Se} , які можуть утворити асоціат, що відповідає за оранжево-червону смугу люмінесценції.

Якщо ж допустити, що домінуючим процесом утворення ВТД у нелегованому ZnSe є механізм Френкеля, то це суперечить відомим експериментальним даним, оскільки розрахунок приводить до діркової провідності, рис. 2,3. Крім того, серед

дефектів аніонної підгратки відсутні центри, глибина залягання яких корелювала би з положенням максимуму оранжево-червоної люмінесценції. Такий рівень, що належить міжвузловинному цинку, входить до складу ВТД катіонної підгратки.

Разом з тим, незважаючи на подібність контурів оранжево-червоних смуг, які зумовлені центрами Zn_i та $(V_{Zn}''V_{Se}^\bullet)$, їх поведінка при варіації температури і рівня збудження суттєво відрізняється. Отже можна вважати, що домінуючим ВТД у нелегованому селеніді цинку є механізм Шотткі. процесом утворення

Висновки

Отже, подібність результатів розрахунків і експериментальних даних електропровідності та люмінесценції нелегованого ZnSe спостерігається при допущенні домінуючого дефектоутворення за схемою Шотткі. Крім того, це свідчить про правомірність використання методу КХР для аналізу механізмів дефектоутворення у селеніді цинку стехіометричного складу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Махній В.П., Раранський М.Д. Фізико-хімічні основи методів створення та аналізу точкових дефектів у напівпровідниках. – Чернівці: Рута, 2003.
2. Фізика соединений A^2B^6 / Под ред. А.Н. Георгобиани и М.К. Шейнкмана. – М: Наука, 1986.
3. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^2B^6 . Получение, свойства, применение. – М: НИИТЭХИМ, 1986.
4. Недолго Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. – Кишинев: Штиинца, 1980.
5. Jakobs I., Arnold H. // Electrical and Technik. – 1975. – **10**, No.7. – P.71-75.
6. Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы / Пер. с англ. под ред. Ю.В. Гуляева. – М: Сов. Радио, 1979.