

М.П. Вадюк, Г.Я. Гургула, Л.Й. Межиловська

Особливості дефектної підсистеми ізовалентно легованих кристалів цинк селеніду ZnSe:Te

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 легованих кристалів n-ZnSe:Te та p-ZnSe:Te. Визначено залежність концентрації домінуючих точкових дефектів, концентрації вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу (α , β), цинку у вузлах кристалічної ґратки (γ) та у міжвузлях (ϵ), а також коефіцієнтів диспропорціонування міжвузлових атомів цинку (δ) та вакансій цинку (μ).

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

Вступ

Цинк селенід є одним з перспективних матеріалів твердотільної електроніки. Він використовується для створення лазерних екранів, інжекційних світлодіодів, лазерів у синій області спектра, сцинтиляційних датчиків, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [7]. Ширина його забороненої зони охоплює область енергії фотонів, включаючи синьо-блакитну, а висока ефективність можливих генераційно-рекомбінаційних процесів визначається прямозонною структурою. Легування сторонніми домішками істотно впливає на фізико-хімічні властивості матеріалу. В якості сторонніх легуючих домішок використовують елементи I, III, V та VII груп Періодичної таблиці елементів. Так, легування кристалів Te призводить до утворення комплексу $V_{Zn}^{2-}Te_{Se}^x(Zn_i^+)_n$.

В інтервалі температур $T = 80-500$ К досліджено спектрально-кінетичні характеристики рентгенолюмінесценції кристалів ZnSe, легованих Te в процесі росту і відпалених (або не відпалених) в парі Zn. Для кристалів ZnSe, вирощених з шихти стехіометричного складу або з домішкою халькогенів, властиві мінімальний рівень післясвітіння, а також різке зростання інтенсивності РЛ і зміщення її максимуму з інфрачервоної області в червону після їх відпалу в цинку (рис. 1). Кристали ZnSe, вирощені з шихти, що містить надлишок Zn, мають відносно низький вихід РЛ при значному рівні післясвітіння. Передбачається, що при вирощуванні кристалів, активованих Te, в них генеруються термодинамічно стійкі комплекси $V_{Zn}Te_{Se}$, які є центрами випроміненої рекомбінації [9].

Оптичні та електричні властивості кристалів селеніду цинку багато в чому можуть визначатися,

навіть при наявності сторонніх домішок, типом і концентрацією власних точкових дефектів ґратки (ВТДГ) [1,2]. В роботах [3-5] теоретично обґрунтовані і реалізовані принципи цілеспрямованого управління люмінесцентними властивостями селеніду цинку шляхом введення ізовалентної домішки Te, що дозволило отримати матеріал, який багато в чому перевершує традиційні сцинтилятори [6,9].

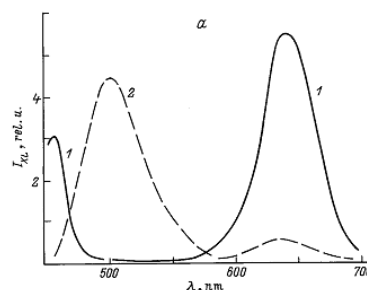


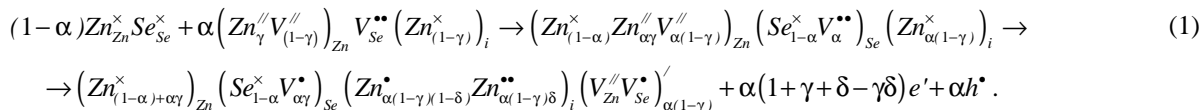
Рис. 1. Спектри РЛ кристалів ZnSe:Te при $T = 80$ К [9].

I. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного ZnSe

Кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми, в основу якого покладена суперпозиція кристалохімічної формули досліджуваної сполуки $Zn_{Zn}^x Se_{Se}^x$ із кристалоквазіхімічним кластером, який формується на основі антиструктури основної матриці [8], дає можливість проаналізувати вплив відхилення від стехіометричного складу на концентрацію дефектів і носіїв струму. Антиструктурою цинк селеніду є сфалерит $V_{Zn}^{//} V_{Se}^{**}$, де $V_{Zn}^{//}$ і V_{Se}^{**} – двократно заряджені негативна вакансія

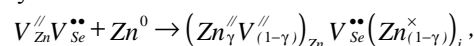
цинку та позитивна вакансія селену, “//” і “*” – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічне представлення легуючого кластера для n-ZnSe (надлишок цинку у границях області гомогенності) за умови часткового (γ) заміщення цинком вакансій у катіонній підгратці



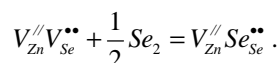
Де Zn_{Zn}^{\times} , Se_{Se}^{\times} – цинк і селен у вузлах кристалічної ґратки, “ \times ” – нейтральний заряд, “0” – нульовий заряд, α – мольна доля легуючого компонента, e' – концентрація електронів, h^* – концентрація дірок, γ – доля атомів цинку у катіонних вузлах. Зауважимо, що тут враховано диспропорціонування (δ) зарядового стану міжвузлового цинку Zn_i^{\times} .

($Zn_{Zn}^{//}$) і утворення міжвузлового цинку (Zn_i^{\times}) описується як

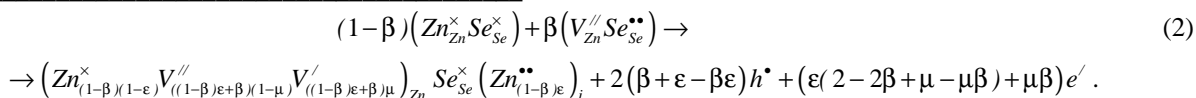


а кристалоквазіхімічна формула відповідно:

Аналогічно, кристалоквазіхімічний кластер p-ZnSe (надлишок селену у межах області гомогенності):



Кристалоквазіхімічна формула в цьому випадку, при врахуванні диспропорціонування вакансій цинку (μ) буде:

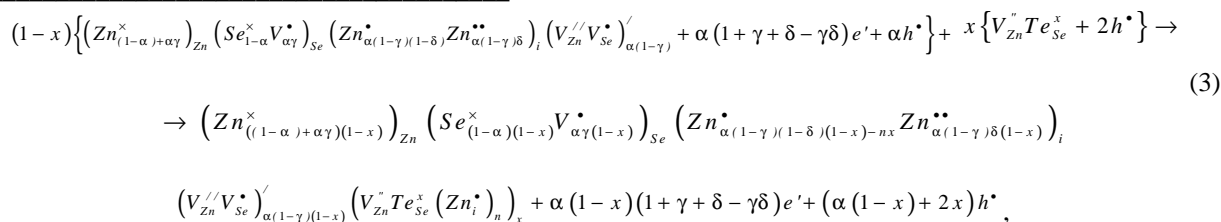


Тут β – відхилення від стехіометричного складу у сторону селену, ϵ – частка цинку у міжвузлях.

З приведених кристалоквазіхімічних формул (1 і 2) видно, що при надлишку цинку у межах області гомогенності утворюється матеріал n-типу провідності. Надлишок ж селену призводить до утворення матеріалу p-типу провідності.

II. Легування телуром n-ZnSe:Te

При легуванні n-ZnSe телуром легуючий кластер матиме вигляд:



x – атомна частка надлишкового телуру.

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$[V_{Se}^{\bullet}] = A\alpha\gamma(1-x) \quad (4)$$

$$[Zn_i^{\bullet}] = A(\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)-nx) \quad (5)$$

$$[Zn_i^{2+}] = A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x) \quad (6)$$

$$[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{\bullet}] = A(\alpha(1-\gamma)(1-x)) \quad (7)$$

$$[V_{Zn}^{2-}Te_{Se}^{\times}(Zn_i^{\bullet})_n] = Ax \quad (8)$$

$$n = A\alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) \quad (9)$$

$$p = A(\alpha(1-x)+2x) . \quad (10)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{\bullet}] + n = [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{2+}] + [V_S^{\bullet}] + p , \quad (11)$$

а холлівська концентрація носіїв nH:

$$n_H = |n-p| . \quad (12)$$

Результати розрахунку приведені на рис.2,3.

III. Легування телуrom р-ZnSe:Te

У випадку легування ZnSe р-типу провідності телуrom (р-ZnSe:Te) відповідний кластер матиме вигляд $V_{Zn}''V_{Se}'' + \frac{1}{2}Te_2 \rightarrow V_{Zn}''Te_{Se}'' \rightarrow V_{Zn}''Te_{Se}^x + 2h^{\bullet}$. За умови,

$$(1-y)\left\{ \left[Zn_{(1-\beta)(1-\epsilon)}^x V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)}^{//} V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu}^{/} \right]_{Zn} Se_{Se}^x \left(Zn_{(1-\beta)\epsilon}^{\bullet\bullet} \right)_i + 2(\beta+\epsilon-\beta\epsilon)h^{\bullet} + (\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)e' \right\} + y \left\{ V_{Zn}''Te_{Se}^x + 2h^{\bullet} \right\} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(Zn_{(1-\beta)(1-\epsilon)(1-y)}^x V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)}^{//} V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu(1-y)}^{/} \right)_{Zn} \left(Se_{1-y}^x \right)_{Se} \left(Zn_{(1-\beta)\epsilon(1-y)-ny}^{\bullet} \right)_i$$

$$\left(V_{Zn}''Te_{Se}^x \left(Zn_i^{\bullet} \right)_n \right)_y + ((1-y)(3\epsilon(1-\beta)+2\beta)+2y)h^{\bullet} + (1-y)(\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)e'$$

Тут у – атомна доля надлишкового телуру.

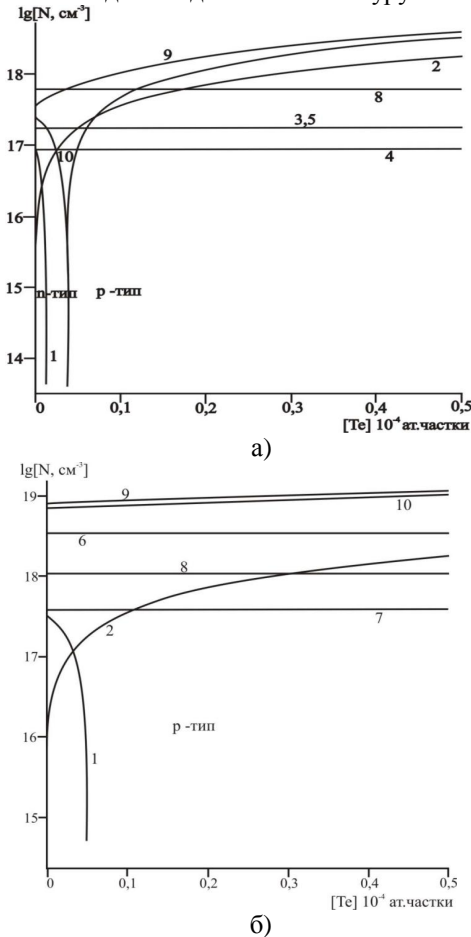


Рис.2. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1- $[Zn_i^+]$, 2- $[V_{Zn}^{2-}Te_{Se}^x(Zn_i^+)_n]$, 3- $[V_{Se}^+]$, 4- $[Zn_i^{2+}]$, 5- $[V_{Zn}''V_{Se}^+]$, 6- $[V_{Zn}^{2-}]$, 7- $[V_{Zn}^-]$, основних носіїв 8-п, 9-р та холлівської концентрації 10- n_H , у n-ZnSe:Te (а) та р-ZnSe:Te (б) від концентрації легуючого компонента [Te] ($\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$ мол. частки, $\gamma = 0,5$, $\delta = 0,5$; $\beta = 0,1 \cdot 10^{-3}$ мол. частки, $\mu = 0,1$, $\epsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$), де n=2 це кількість міжвузлових атомів цинку.

що спектр точкових дефектів містить двозарядні $V_{Zn}^{//}$ та однозарядні $V_{Zn}^/$ вакансії цинку, двозарядні міжвузлові атоми цинку $Zn_i^{\bullet\bullet}$ та двозарядні вакансії селену V_{Se}'' .

Кристалоквазіхімічна формула р-ZnSe:Te буде наступною:

Концентрації дефектів при цьому будуть:

$$[V_{Zn}^{2-}] = A((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)(1-y) \quad (14)$$

$$[V_{Zn}^-] = A((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu(1-y) \quad (15)$$

$$[Zn_i^+] = A((1-\beta)\epsilon(1-y)-ny) \quad (16)$$

$$[V_{Zn}^{2-}Te_{Se}^x(Zn_i^+)_n] = Ay \quad (17)$$

$$n = A(1-y)(\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta) \quad (18)$$

$$p = A((1-y)(3\epsilon(1-\beta)+2\beta)+2y) \quad (19)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + n = [Zn_i^+] + p, \quad (20)$$

а холлівська концентрація носіїв:

$$n_H = |n - p| \quad (21)$$

Результати розрахунку приведені на рис.2,3.

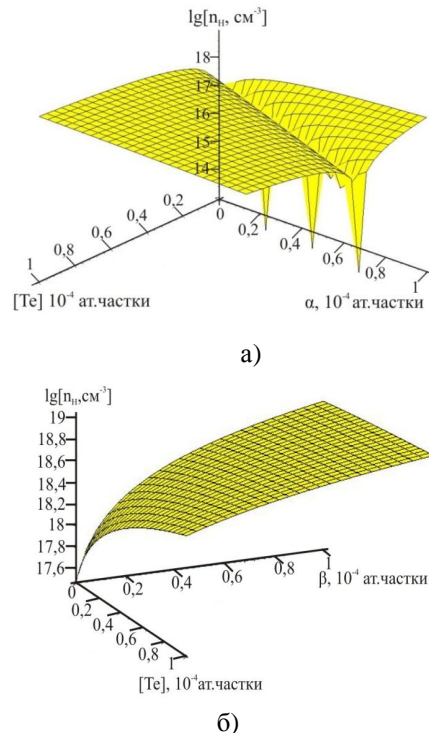


Рис.3. Просторова залежність холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn)

– а, β (Se) – б та вмісту легуючої домішки [Te] для кристалів n-ZnSe:Te (а) та p-ZnSe:Te (б).

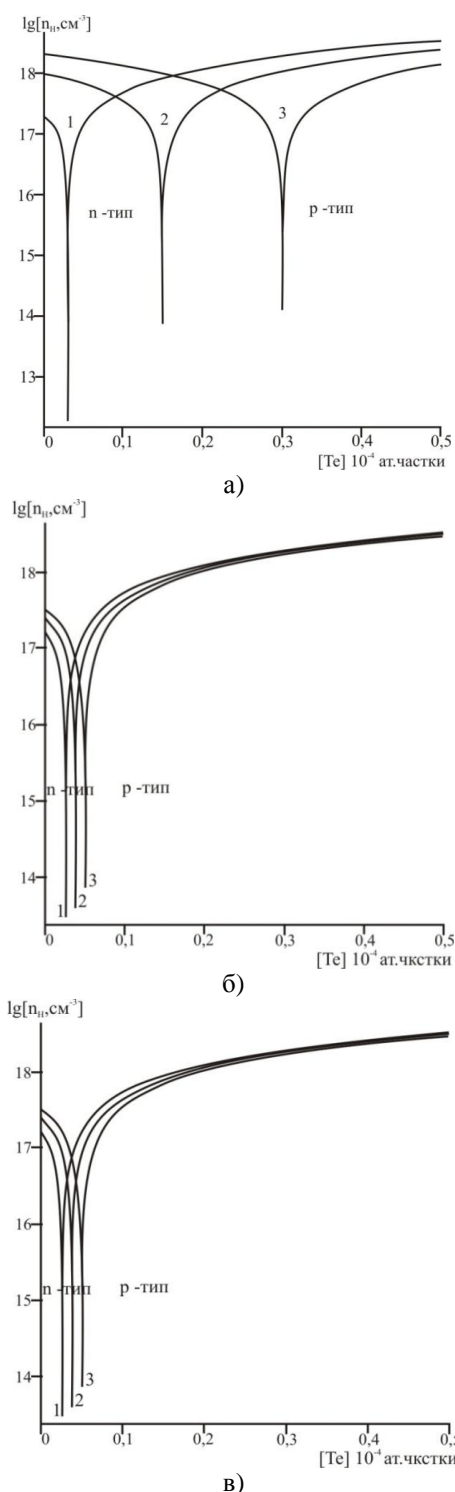


Рис. 4. Залежність конверсії переходу з n- до p-типу в n-ZnSe:Te від вмісту надстехіометричного телуру для різних значень:

а) відхилення від стехіометрії α , ат.частки: $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), $0,5 \cdot 10^{-4}$ (2), $0,1 \cdot 10^{-3}$ (3);

б) частки цинку у власних вузлах γ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), $0,5$ (2), $0,99$ (3);

в) величини диспропорціонування міжвузлового цинку δ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), $0,5$ (2), $0,99$ (3).

IV. Результати розрахунків та їх аналіз

Результати проведених розрахунків згідно кристалоквазіхімічних формул (1)- (21) приведені на рис. 1 - 5.

На рис. 2, а представлені результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації, проведені на основі використання кристалоквазіхімічних формул. Переважаючими дефектами у n-ZnSe:Te в залежності від складу є однозарядні вакансії селену $[V_{Se}^+]$, одно-

та двозарядні міжвузлові атоми цинку $[Zn_i^+]$,

$[Zn_i^{2+}]$. При легуванні n-ZnSe:Te утворюється

комплекс $[V_{Zn}^{2-}Te_{Se}^x(Zn_i^+)_n]$. Атом Te, який заміщає атом Se, відіграє в даному комплексі роль

стабілізатора вакансій V_{Zn} , не даючи атомам Zn зайняти порожні вузли. Отже, ми маємо комплекс

$[V_{Zn}^{2-}Te_{Se}^x(Zn_i^+)_n]$, оточений двома або більшою

кількістю міжвузлових атомів цинку. Такий центр буде мати відштовхуючий бар'єр для дірки і малу

ймовірність її захоплення при низьких температурах. З ростом температури ймовірність захоплення дірки

різко зростає [9]. Як видно з рис. 2, а, при малих значеннях x ($0 - 0,4 \cdot 10^{-4}$) є значною концентрація

електронів, тобто кристали володіють n-типом провідності. Із збільшенням x відбувається

зменшення концентрації електронів, конверсія провідності з n- на p- тип ($[Te] = 0,4 \cdot 10^{-4}$) і подальше

зростання дірок (рис.2, а - крива 9). Концентрація міжвузлових атомів Zn різко спадає (рис.2, а -

крива 1), тому що всі міжвузлові атоми Zn об'єднуються і утворюють комплекс

$[V_{Zn}^{2-}Te_{Se}^x(Zn_i^+)_n]$ і він починає різко зростати (рис.2, а - крива 2).

Як видно з рис. 2, б, переважаючими дефектами у p-ZnSe:Te є одно- та двозарядні вакансії цинку

$[V_{Zn}^{2-}]$, $[V_{Zn}^-]$ і однозарядні міжвузлові атоми цинку

$[Zn_i^+]$. При збільшенні $[Te]$ концентрація міжвузлових атомів цинку $[Zn_i^+]$ різко спадає

(рис.2, б - крива 1), але зростає концентрація комплексу $[V_{Zn}^{2-}Te_{Se}^x(Zn_i^+)_n]$, бо всі міжвузлові

атоми цинку входять у цей комплекс.

На реалізацію переходу кристалів від n- до p-типу впливає ряд факторів. Так, із збільшенням

відхилення від стехіометрії на бік цинку концентрація телуру, при якій відбувається n-p-

перехід зростає (рис. 4, а). Так само, із збільшенням кількості цинку у власних вузлах (γ), та величини

диспропорціонування міжвузлового цинку (δ), зростає концентрація телуру, при якій настає цей перехід

(рис. 4, б і в).

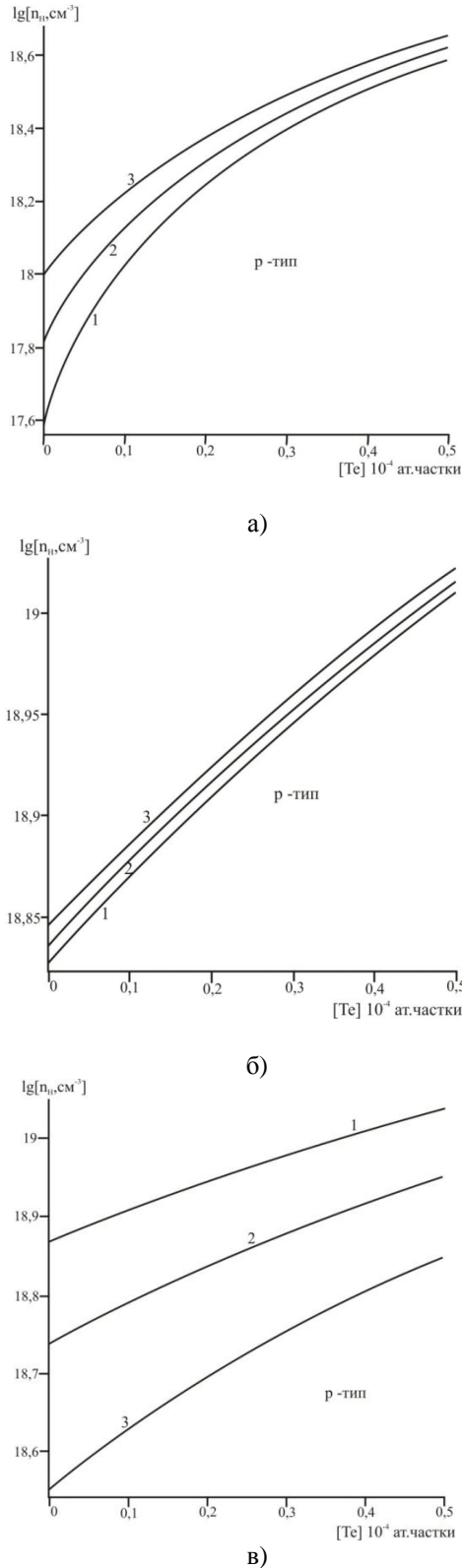


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації n_h у кристалах p-ZnSe:Te від вмісту надлишкового телуру для:

а) відхилення від стехіометрії β , ат.частки: $0,1 \cdot 10^{-5}$ (1), $0,5 \cdot 10^{-5}$ (2), $0,1 \cdot 10^{-4}$ (3);

б) кількість цинку у міжвузлях ϵ : $0,1 \cdot 10^{-5}$ (1), $0,5 \cdot 10^{-5}$ (2), $0,1 \cdot 10^{-4}$ (3);

в) коефіцієнт диспропорціювання вакансій цинку μ : $0,1 \cdot 10^{-3}$ (3), 0,5 (2), 0,99 (1).

При однаковій концентрації домішки концентрація основних носіїв (дірок) вища у випадку більшої величини відхилення від стехіометрії на бік селену (рис. 5, а). Це саме стосується кількості цинку у міжвузлях (ϵ) (рис. 5, б). При більшій величині диспропорціювання вакансій цинку (μ) навпаки концентрація основних носіїв менша (рис. 5, в).

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для легованого телуром кристалів n-ZnSe:Te та p-ZnSe:Te і на їх основі розраховано залежності концентрації переважаючих точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючої домішки.
2. Показано, що із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік цинку концентрація телуру зростає, так само, із збільшенням кількості цинку у власних вузлах та величини диспропорціювання міжвузлового цинку зростає концентрація телуру, при якій настає конверсія типу провідності із n- на p- тип.
3. Виявлено, що при легуванні кристалів ZnSe:Te утворюється комплекс $V_{\text{Zn}}^{2-} \text{Te}_{\text{Se}}^x (\text{Zn}_i^+)_n$, де $n = 2 -$ це кількість міжвузлових атомів цинку. Тому, при збільшенні концентрації телуру, міжвузлові атоми цинку $[\text{Zn}_i^+]$ різко спадають, проте, зростає концентрація комплексу $[V_{\text{Zn}}^{2-} \text{Te}_{\text{Se}}^x (\text{Zn}_i^+)_n]$, бо всі міжвузлові атоми цинку входять у цей комплекс.

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

Робота виконана у рамках наукових проектів МОН України (№ реєстрації 0107U006768; ДФФД МОН України (№ реєстрації 0111U005500).

Вадюк М.П. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Гургула Г.Я. – кандидат хімічних наук;
Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук; доцент.

- [1] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ М., Наука, с. 72 (1986).
- [2] В.Д. Рыжиков. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$. Получение, свойства, применение М, НИИТЭХИМ, (1989).
- [3] В.Д. Рыжиков, З.Ф. Чайковский. Изв. АН СССР. Сер. физ., 43, 1150 (1979).
- [4] В.Д. Рыжиков. Высоко эффективные полупроводниковые сцинтилляционные детекторы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ М., НИИТЭХИМ, (1984).
- [5] В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжиаский. УФЖ, 33, 818 (1988).
- [6] В.Д. Рыжиков. Разработка автоматических систем контроля радиационной безопасности АЗС на базе детекторов нового поколения "сцинтиллятор-фотодиод" Харьков, ВНИИМ, с. 3 (1990).
- [7] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. Селенидцинка. Получение и оптические свойства. М.:Наука. – С.96 (1992).
- [8] А.С. Пашинкин, Г.Н. Тищенко, И.В. Корнеева и др. О полиморфизме некоторых халькогенидов цинка и кадмия. *Кристаллография* 5 (2) сс. 261-267 (1960).
- [9] О.В. Вакуленко, В.Н. Кравченко, В.Д. Рыжиков, и др. Влияние сверхстехиометрических компонентов на спектрально-кинетические характеристики люминесценции изовалентно легированных кристаллов ZnSe // *ФТП* 31 (10) сс. 1211-1215 (1997).

M.P. Vadyuk, G.Ya. Gurgula, L.Yo. Mezhylovska

Features of the Defect Subsystem Isovalent Doped Zinc Selenide Crystals ZnSe: Te

*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 formulae of doping at the Crystals n-ZnSe:Te and p-ZnSe:Te are suggested. The dependence on point defects concentration, on free charge carrier concentration and Hall concentration of the degree of nonstoichiometry (α , β), zinc in knots of a crystalline lattice (γ) and in interstices (ϵ), and also coefficients of disproportionation of interstitial atoms of zinc (δ) and vacancies of zinc (μ) are calculated.