

## ЛОКАЛЬНА ДЕФОРМАЦІЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ II-VI СПОЛУК ІЗОВАЛЕНТНИМИ ДОМІШКАМИ НА ПРИКЛАДІ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ

У наближенні чисто кулонівського зв'язку розглянута деформація кристалічної кубічної ґратки бінарної сполуки ізовалентною домішкою, яка полягає у зміщенні одного з власних атомів із центра статичного тетраедра. Розрахована залежність зміщення від відносного ефективного заряду зв'язку аналізується із залученням дослідних даних для ZnSe, легованого деякими ізовалентними домішками.

In approximation of absolute Coulomb bond the strain of a crystal cubic lattice of binary compound due to isovalent impurity is considered. Such strain consists in displacement of one of own atoms from a static tetrahedron center. The calculated dependence of displacement from relative effective bond charge is analyzed with attraction of experimental data for ZnSe, doped by some isovalent impurities.

Ізоелектронна ситуація у кристалі приводить до підвищення цілої низки параметрів матеріалу – ефективності випромінювальної рекомбінації (у тому числі і екситонної), радіаційної і температурної стійкості тощо [1]. Найбільш простим способом її створення є легування напівпровідника ізовалентними домішками (ІВД), тобто атомами, які належать тій самій групі періодичної системи. При цьому легування є одноатомним і не змінює координаційного числа заміщеної кристаллографічної позиції. На даний час існує поділ ІВД на два види. До першого відносяться ті домішки, які вносять у заборонену зону локальні стани: одиничні рівні або зв'язані з ІВД екситони. ІВД другого виду приймають участь у формуванні дозволених енергетичних зон, тобто утворенні неперервних твердих розчинів. Відзначимо, що проблема ІВД є частиною загальної проблеми глибоких рівнів, для яких до цього часу не існує строгої послідовної теорії. У зв'язку з цим важливу роль відіграють теоретичні і експериментальні вирішення більш вузьких конкретних задач, пов'язаних з ізовалентним легуванням. Дана робота присвячена аналізу впливу ІВД на спотворення кристалічної ґратки селеніду цинку, перспективного матеріалу сучасної електроніки [2,3].

У праці [4] було показано, що легування напівпровідникової сполуки АВ ІВД приводить до зміщення  $\Delta$  одного з основних атомів (катиона А чи аніона В) у напрямку введеної домішки. Таке локальне спотворення кристалічної ґратки ви-

кликає не тільки перебудову ансамблю власних дефектів [5], але й значне підвищення радіаційної стійкості матеріалу [6]. Останнє пов'язане зі зниженням ймовірності фокусування динамічного краудіону, яка досить велика для ідеальних структур. У результаті зростає величина відношення радіусу зони нестійкості  $r_n$  до довжини пробігу вільного краудіону  $L_f$ . Зрозуміло, що величина  $r_n/L_f$  буде тим більшою, чим сильніше спотворення ґратки, тобто більше зміщення  $\Delta$ . Останнє можна оцінити, вважаючи взаємодію атомів ґратки електростатичною або чисто пружною. Оскільки ці наближення приводять майже до однакових результатів, скористуємося більш простою кулонівською взаємодією, використовуючи поняття ефективних зарядів  $e_{AB}^*$  [4].

Будемо вважати, що елементи II групи заміщують катіонні атоми, а VI – аніонні. Оскільки у цьому випадку заміщені атоми та ІВД однакові за формальними валентностями, то легування слабо спотворює відповідний статичний тетраедр у результаті кулонівської взаємодії. Умову рівноваги можна записати наступним чином [2,4]:

$$\left( \frac{e_{AC(CB)}^*}{e_{AB}^*} \right)^2 = 18 \cdot \frac{\left( \frac{\sqrt{2}}{4} + \sqrt{6} \frac{\Delta}{a} \right) \left( \frac{\sqrt{3}}{4} - \frac{\Delta}{a} \right)^2}{\left[ 1 + \left( \frac{\sqrt{2}}{4} + \sqrt{6} \frac{\Delta}{a} \right)^2 \right]^{3/2}}, \quad (1)$$

де  $a$  – постійна ґратки базового кристалу,  $e_{AB}^*$  – його ефективний заряд,  $e_{AC(CB)}^*$  – ефективний заряд сполуки, яка утворюється внаслідок заміщення катіона чи аніона ізовалентною домішкою  $C$ . Рівняння (1) більш зручно представити у вигляді

$$y^* \cong \frac{4,24 \cdot \sqrt{0,35 + 2,45x} \cdot (0,43 - x)}{[1 + (0,35 + 2,45x)^2]^{3/4}}, \quad (2)$$

де  $y^* = e_{AC(CB)}^* / e_{AB}^*$  і  $x = \Delta/a$  – відносні ефективний заряд і зміщення. Розрахункова залежність  $x(y^*)$  зображена на рис.1, аналіз якої проведемо більш детально. Коли ефективний заряд сполуки  $e_{AC(CB)}^*$ , до якої входить ізовалентна домішка, менший, ніж  $e_{AB}^*$  базового кристалу, то атом  $A(B)$  зміщується у напрямку  $C$  на величину  $\Delta$  (рис.2б). Зауважимо, що зміщення мале ( $x \rightarrow 0$ ) тоді, коли ефективний заряд ІВД близький до  $e^*$  атома, який вона зміщує. Максимальне значення  $x = \sqrt{3}/4$  досягається при нульовому ефективному заряді  $e_{AC(CB)}^*$ . Це можливо при рівності електронегативностей елементів бінарної сполуки, і, як побачимо у подальшому, може мати місце. Якщо ж  $e_{AC(CB)}^* > e_{AB}^*$ , то атом  $A(B)$  віддаляється від ІВД (рис.2в). У цьому випадку параметр  $y^*$  необхідно замінити на інший  $z^* = 1 - y^*$ , який враховує рух атома  $A(B)$  з центра відповідного тетраедра у протилежну від атома  $C$  сторону. Це очевидно, оскільки у кристалі без ІВД деформація ґратки відсутня ( $x=0$ ), а відносний ефективний заряд  $y^*=1$ .

Розглянемо тепер вплив ІВД на спотворення кристалічної ґратки селеніду цинку. Основні електрохімічні параметри II-VI сполук, які утворюються внаслідок ізовалентного легування, а також величини спотворення кристалічної ґратки селеніду цинку наведено у таблиці 1. Постійна ґратки ZnSe приймалась рівною  $a=5,67 \text{ \AA}$  [3].

Чисельні значення  $e_{AB}^*$  розраховувались за допомогою виразів [4,5]

$$e_{AB}^* = 4I_{AB} = 4 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta X_{AB}}{2}\right)^2 \right], \quad (3)$$

де  $I_{AB}$  – ступінь іонності сполуки, яка визначається різницею електронегативностей  $\Delta X_{AB}$  елементів бінарної сполуки  $AB$ . Необхідні параметри запозичені з роботи [7] і наведені у таблиці 2.

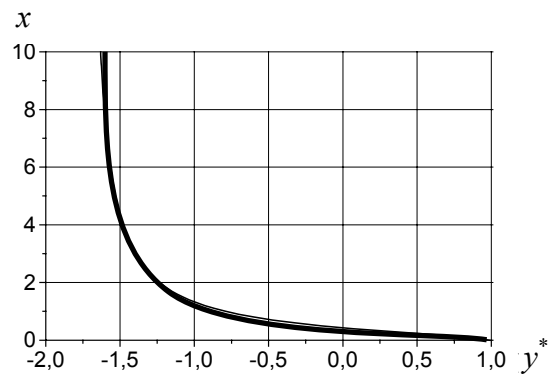


Рис.1. Залежність функції  $x(y^*)$ .

Проведемо аналіз отриманих даних (табл.1) у їх порівнянні з результатами інших близьких за тематикою теоретичних і експериментальних робіт. У першу чергу звернемо увагу на те, що найменшу деформацію ґратки ZnSe викликають атоми Cd (II група) і Te (VI група). Більша величина  $\Delta$  для кристалів ZnSe<Te> порівняно з ZnSe<Cd> може бути обумовлена рядом причин. По-перше, більшою різницею електронегативностей  $|X_{Te} - X_{Se}| = 0,3 > |X_{Cd} - X_{Zn}| = 0,1$ . По-друге, відмінністю відносних ковалентних радіусів ІВД і заміщуваних атомів  $-r_{Te}/r_{Se} = 1,17 > r_{Cd}/r_{Zn} = 1,13$ , (табл.2). По-третє, різниця в атомних вагах ІВД і атома ґратки як і другий фактор впливають на величину  $\Delta$ , проте не враховуються кулонівським наближенням. Вияснення цих питань потребують подальших окремих досліджень, враховуючи той факт, що кристали ZnSe<Te> і ZnSe<Cd> уже знаходять використання як ефективні радіаційно стійкі радіолюмінофори з випромінюванням в оранжевій і зелено-блакитній областях спектра відповідно [2,8].

У випадку  $e_{AC(CB)}^* / e_{AB}^* > 1$ , як видно з даних таблиці 1, зміщення може бути суттєвим, а у ряді випадків навіть значно перевищувати постійну ґратки. Разом з тим, як показують результати досліджень, дані прогнози не завжди виконуються на практиці. Це стосується, зокрема, кристалів ZnSe<Mg>. У них при 300 К спостерігається інтенсивна крайова смуга випромінювання [9], яка характерна для високочистих кристалів селеніду цинку [10]. Разом з тим, дослідження оптичного відбивання вказує на незмінність ширини забороненої зони базового кристалу при його легуванні Mg аж до 0,5 мол.%. Отже, деформація ґратки ZnSe<Mg> значно менша, ніж очікувана, що може бути наслідком причин, які розглянуті вище.

Таблиця 1. Електрохімічні і кристалічні параметри II-VI сполук.

	BeSe	MgSe	CaSe	ZnSe	CdSe	HgSe	ZnO	ZnS	ZnTe	ZnCr	ZnMo	ZnW
$\Delta X_{AB}$	0,9	1,2	1,4	0,8	0,7	0,5	1,9	0,9	0,5	0	0,2	0,1
$I_{AB}$	0,18	0,3	0,4	0,15	0,12	0,06	0,6	0,18	0,06	0	0,01	0,0025
$e^*_{AB}$	0,72	1,2	1,6	0,6	0,48	0,24	2,4	0,72	0,24	0	0,04	0,01
$y^*, z^*$	-0,2	-1	-1,66	1	0,8	0,4	-3	-0,2	0,4	0	0,066	0,016
$x$	0,55	1,4	10	0	0,13	0,28		0,55	0,28	0,43	0,32	0,4
$\Delta, \text{Å}$	3,1	7,5	56,7	0	0,74	1,6		3,1	1,6	2,5	1,8	2,3

Таблиця 2. Електронегативності і ковалентні радіуси елементів II та VI груп.

	Be	Mg	Ca	Zn	Cd	Hg	O	S	Se	Te	Cr	Mo	W
$X$	1,5	1,2	1,0	1,6	1,7	1,9	3,5	2,5	2,4	2,1	1,6	1,8	1,7
$r, \text{Å}$	0,96	1,38	1,74	1,27	1,43	1,45	0,74	1,04	1,17	1,37	1,19	1,24	1,30

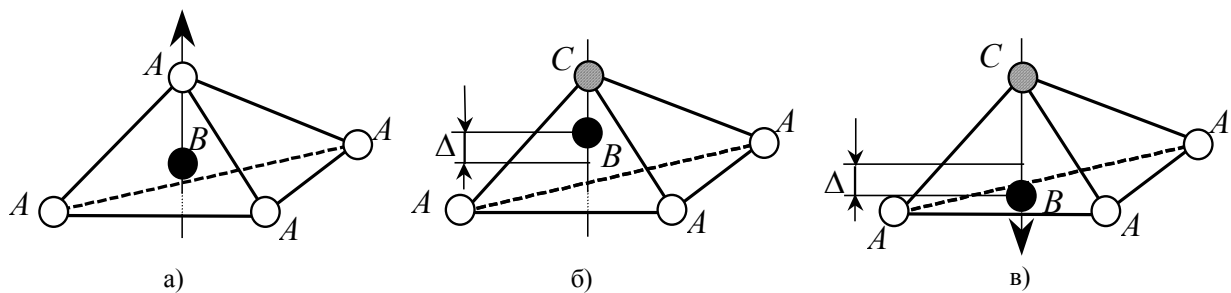


Рис.2. Тетраедрична координація у структурі АВ без (а) та з ізовалентною домішкою, коли  $y^* < 1$  (б) і  $y^* > 1$  (в).

На завершення відзначимо, що подібні властивості демонструють також кристали GaP<N>, для яких відношення  $e^*_{GaN}/e^*_{GaP} \cong 6,6$  ще більше, ніж  $e^*_{MgSe}/e^*_{ZnSe} \cong 2$ . Разом з тим, епітаксійні шари фосфіду галію зберігають досконалу кристалічну структуру і ефективну екситонну люмінесценцію при 300 К навіть при досить значних ( $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) концентраціях азоту [11]. Отже, подальше розуміння поведінки таких ІВД у напівпровідникових кристалах потребує більш глибоких досліджень. В першу чергу це стосується розробки теоретичних моделей, які б могли адекватно пояснити обширний експериментальний матеріал, а також стимулювати нові ідеї у даній області.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Баженов В.К., Фистуль В.И. Изозлектронные примеси в полупроводниках. Состояние проблемы // ФТП. - 1984. - 18, вып.8. - С.1345-1362.
2. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Получение, свойства, применения. - М.: НИИТЭХИМ, 1989.
3. Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$  / Под ред. А.Н.Георгобиани, М.К.Шейнкмана. - М.: Наука, 1986.
4. Дмитриев Ю.Н., Рыжиков В.Д., Гальшинецкий Л.П. Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа  $A^2B^6$ . - Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1990.
5. Махний В.П., Махний О.В., Сльотов М.М., Фодчук І.М. Власні точкові дефекти у шарах селеніду кадмію, отриманих методом реакцій твердофазного заміщення // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 66: Фізика. Електроніка. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С.5-8.
6. Кошкин В.М., Дмитриев Ю.Н., Забродский Ю.Р. Радиационная стойкость рыхлых кристаллических структур // ФТП. - 1984. - 18, вып 8. - С.1373-1378.
7. Гороховский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. - Киев, Наукова думка, 1987.
8. Патент України №9417479 Спосіб легування селеніду цинку / Махний В.П., Березовський М.М. - пр. від 09.11.1994.
9. Махний В.П., Сльотов М.М., Собіщанський Б.М., Чабан Ю.І., Халус Я.І. Вплив ізовалентної домішки Mg на фотолюмінесценцію кристалів ZnSe // Науковий вісник ЧДУ. Вип.50: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С.53-54.
10. Korosteliu Yu.V., Kozlovsky V.T., Nasibov A.S., Shapkiu P.V. Vapour growth and characterization of bulk ZnSe single crystals // J.Crystal.Growth. - 1996. - 161. - P.51-59.
11. Берг А., Дин П. Светодиоды / Пер. с англ. под ред. А.Э.Юновича. - М.: Мир, 1979.