

В.П. Махній¹, І.В. Ткаченко², О.І. Черних¹, М.Ф. Павлюк³

Моделювання процесів дефектоутворення в кристалах ZnSe з ізовалентною домішкою Mg

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

²Чернівецький торговельно-економічний інститут, Чернівці.

³Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: pavlyuk@pu.if.ua

Методом квазіхімічних реакцій проведено розрахунок концентрацій рівноважних дефектів у кристалах ZnSe, легуваних ізовалентною домішкою Mg. Встановлено, що у кристалах ZnSe:Mg домінують однозарядні вакансії цинку і селену, а також міжвузловинний селен. Провідність при цьому залишається дірковою при зміні температури легування T_a у межах 373-1273 К, а концентрація дірок зростає при зменшенні T_a і збільшенні концентрації введеного Mg.

Ключові слова: квазіхімічні реакції, рівноважні дефекти, ізовалентна домішка, точкові дефекти, схема Шотткі.

Стаття поступила до редакції 11.04.2014; прийнята до друку 12.06.2014.

Вступ

Безперечна перспективність селеніду цинку для короткохвильової оптоелектроніки стимулює дослідження, які спрямовані на створення приладів даного мало освоєного спектрального діапазону. Однією з головних проблем при цьому є отримання кристалів або шарів з достатньо високими електронною та дірковою провідностями і домінуючою крайовою люмінесценцією при 300 К. Причиною цього є характерні для всіх широкозонних II-VI сполук широкий спектр власних і неконтрольованих домішкових дефектів, одностороннє відхилення від стехіометрії та схильність до самокомпенсації [1]. Саме ці фактори призводять до переважаючої монополярної провідності даних сполук (за винятком *CdTe*) і помітних труднощів керування її величиною і типом. Зауважимо, що кристали *p-ZnSe*, зазвичай, є високоомними, а у спектрах люмінесценції зразків *n-ZnSe* завжди присутня червоно-оранжева смуга незалежно від концентрації і типу донорних домішок [1, 2].

I. Основні факти і постановка задачі

Автори роботи [3] зробили висновок про

наявність критичних температур $T_{kp}^{n,p}$, які обмежують використання рівноважних методів легування. Так, зокрема, аномально низькі значення $T_{kp}^{n,p} \leq 700\text{K}$ не можуть забезпечити необхідних коефіцієнтів дифузії та розчинності акцепторних домішок у селеніді цинку, а у кінцевому рахунку і створення *p-n*-переходу. У зв'язку з цим вибір технології отримання кристалів або шарів *p-ZnSe* продовжує залишатись актуальною задачею.

Один із шляхів її розв'язку – легування *ZnSe* ізовалентними домішками, які можуть мати велику розчинність і при низьких температурах, а також стимулювати генерацію власних точкових дефектів (ВТД) акцепторного типу [4]. До останніх відносяться вакансія цинку V_{Zn} і міжвузловинний селен Se_i , причому глибина таких однозарядних центрів складають $\sim 0,1$ і $0,03$ еВ відповідно [5]. Перспективність такого підходу була доведена експериментально в роботах [6, 7] на прикладі рівноважного легування кристалів *ZnSe* ізовалентною домішкою *Mg* з парової фази при 1200 К. Пізніше автори [8] провели розрахунок ансамблю ВТД у зразках *ZnSe:Mg*, однак лише при заданих умовах відпалу, які не обов'язково є оптимальними. У зв'язку з цим метою даної роботи є розрахунок концентрацій рівноважних дефектів у широких

діапазонах зміни температури легування та концентрації введеної домішки магнію.

II. Результати розрахунку

Моделними зразками слугували бездомішкові кристали селеніду цинку, які були вирощені з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу. Їх вибір зумовлений декількома причинами. Перша з них полягає у тому, що зазначена технологія є найбільш поширеною для отримання якісних кристалів великого розміру [9]. По-друге, саме для таких зразків на даний час достеменно встановлено не лише якісний, але й кількісний склад ВТД [5]. Зазначимо, що розупорядкування у розплавних бездомішкових кристалах ZnSe стехіометричного складу відбувається за схемою Шотткі. При цьому концентрації домінуючих ВТД, якими є катіонні V_{Zn} та аніонні V_{Se} вакансії, при 300 К становлять $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Розрахунок концентрацій рівноважних дефектів у кристалах $ZnSe:Mg$ проводився методом квазіхімічних реакцій (КХР) із врахуванням наступних допущень. Перше з них стосується максимальної концентрації магнію C_{Mg} , яка не повинна перевищувати 10^{19} см^{-3} , що виключає утворення твердих розчинів типу $Zn_xMg_{1-x}Se$. По-друге, оскільки у нашому випадку $C_{Mg} \ll [V_{Zn}]$, то слід допустити вакансійний механізм входження атомів магнію у катіонну підгратку. По-третє, згідно сучасних уявлень, ізовалентна домішка викликає генерацію додаткових ВТД гратки, тип яких визначається співвідношенням ефективних зарядів Q^* базового напівпровідника ZnSe і утвореної сполуки з ІВД, тобто $MgSe$ [10]. Оскільки $Q_{MgSe}^* > Q_{ZnSe}^*$, то у кристалі має відбуватись генерація вакансій цинку і міжвузловинного селену. Натомість генерація V_{Zn} є малоімовірною, оскільки Mg сам їх частково «заліковує». Внаслідок зменшення концентрації катіонних вакансій, компенсація додатного заряду мілких донорних центрів (однзарядні вакансії селену V_{Se}^{\bullet}), які «звільнились» з комплексів ($V_{Zn}^{\bullet}V_{Se}^{\bullet}$), відбувається за рахунок інших акцепторів. Останніми, скоріш за все, є негативно заряджені міжвузловинні атоми селену Se'_i , генерація яких стимулюється введенням ІВД магнію, причому їх концентрації мають бути сумірними, тобто $[Se'_i] \approx C_{Mg}$.

Проведемо розрахунок концентрації рівноважних ВТД методом КХР з урахуванням викладених вище міркувань при зміні температури

легування у межах (373-1273°С) і концентрації магнію $C_{Mg} = 10^{15}-10^{19} \text{ см}^{-3}$[3, 4]

Процеси утворення нейтральних дефектів за схемою Шотткі та їх іонізація-деіонізація описується відповідними квазіхімічними реакціями та рівняннями рівноваги [5]

$$\left. \begin{aligned} 0 &\Leftrightarrow V_{Zn} + V_{Se} + K_S \\ [V_{Zn}][V_{Se}] &= K_S = \exp(-H_S / kT) \end{aligned} \right\} (1)$$

$$\left. \begin{aligned} V_{Zn} &\Leftrightarrow V'_{Zn} + h + E'_V \\ [V'_{Zn}] \cdot p / [V_{Se}] &= K'_n \end{aligned} \right\} (2)$$

$$\left. \begin{aligned} V'_{Zn} &\Leftrightarrow V''_{Zn} + h + E''_V \\ [V''_{Zn}] \cdot p / [V'_{Se}] &= K''_n \end{aligned} \right\} (3)$$

$$\left. \begin{aligned} V_{Se} &\Leftrightarrow V^{\bullet}_{Se} + e + E_n \\ [V^{\bullet}_{Se}] \cdot n / [V_{Se}] &= K_n \end{aligned} \right\} (4)$$

$$\left. \begin{aligned} V^{\bullet}_{Se} &\Leftrightarrow V^{\bullet\bullet}_{Se} + e + E_n^{\bullet\bullet} \\ [V^{\bullet\bullet}_{Se}] \cdot n / [V^{\bullet}_{Se}] &= K_n^{\bullet\bullet} \end{aligned} \right\} (5)$$

Термічна іонізація основних атомів кристалічної гратки підпорядковується рівнянням

$$0 \Leftrightarrow h + e + E_g, \quad n \cdot p = K_g. \quad (6)$$

Тут H_S – ентальпія утворення дефектів Шотткі, тобто нейтральних катіонних V_{Zn} і аніонних V_{Se} . Індеси «'» і «•» означають від'ємний (акцептор) і додатний (донор) заряди, e і h - електрон і дірка, а n і p - їх концентрації у дозволених зонах. Нижні індеси « n » у символах енергій іонізацій відповідних дефектів відповідають вакансіям. Значення всіх констант, розрахованих з урахуванням ентальпій утворення відповідних дефектів при температурі плавлення ~ 1800 К кристалів $ZnSe$ наведено у табл. 1.

Рівняння електронейтральності у випадку дефектів Шотткі, а також їх можливих асоціатів, при 1800 К має вигляд

$$p + 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [V_{Se}^{\bullet}] - n - 2[V'_{Zn}] - [V''_{Zn}] - [V''_{Zn}] - [V''_{Zn}V^{\bullet}_{Se}] = 0 \quad (7)$$

Процедура розрахунку простих та асоціативних дефектів у бездомішкових кристалах при низьких температурах детально описана у роботі [5], яка, власне, і була використана у подальшому.

Легування селеніду цинку ІВД домішкою Mg призводить до зміни ансамблю ВТД, що потребує окремого розгляду. При цьому приймається рівність $[V_{Se}^{\bullet}] = [Se'_i] = C_{Mg}$ легування селеніду цинку ІВД

$$\left. \begin{aligned} Se_i &\Leftrightarrow Se'_i + h + E'_i \\ [Se'_i] \cdot p / [Se_i] &= K'_i \end{aligned} \right\} (8)$$

а замість асоціатів ($V''_{Zn}V^{\bullet}_{Se}$) у рівняння (8) ввести інші ($V^{\bullet\bullet}_{Se}Se'_i$).

Таблиця 1

Чисельні значення констант КХР та ентальпій відповідних процесів

Ентальпія		Константи рівноваги при 1800 К	
Символ	Величина, еВ	Символ	Значення у мольн. %
H_S	3,1	K_S	$6,6 \cdot 10^{-8}$
E'_n	0,2	K'_n	$1,4 \cdot 10^{-4}$
E''_n	1,2	K''_n	$4,3 \cdot 10^{-7}$
E^*_n	0,03	K^*_n	$3,7 \cdot 10^{-5}$
E^{**}_n	2,1	K^{**}_n	$1,2 \cdot 10^{-10}$
E'_i	0,03	K'_i	$1,1 \cdot 10^{-5}$
E_g	$2,81-4,1 \cdot 10^{-4}$	K_g	$7,0 \cdot 10^{-13}$

Залежності концентрацій домінуючих дефектів при 300 К від температури легування T_a при максимальній концентрації домішки Mg ($C_{Mg} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$) наведено на рис. 1.

Видно, що у всьому діапазоні зміни T_a , домінуючими є однозарядні вакансії цинку і селену, а також однозарядний міжвузловинний селен. При цьому збільшення температури легування викликає зростання концентрацій акцепторних центрів (V'_{Zn} і Se'_i) і зменшення концентрації донорів V^*_{Se} . Провідність при цьому, однак, залишається дірковою, а концентрація дірок є максимальною при найменшій з вибраного діапазону температури, тобто $T_a = 373$ К. Концентрація асоціатів донорного типу ($V^{**}_{Se} Se'_i$) при цій T_a є аномально низькою ($\sim 10^4 \text{ см}^3$), різко зростаючи до $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при $T_a = 1073$ К., залишаючись всерівно набагато меншою від концентрацій акцепторних центрів V'_{Zn} і Se'_i , рис. 1. У зв'язку з цим, у вибраному діапазоні температур

легування, асоціати повинні слабо впливати на концентрацію вільних дірок, а зразки мають мати достатньо високу діркову провідність.

Зниження ж концентрації введеної домішки Mg призводить до зменшення p при $T_a = \text{const}$, однак, ця зміна є немонотонною. Як видно з рис. 2 найменший вплив C_{Mg} на концентрацію вільних дірок спостерігається в околі $T_a \approx 700$ К, а величина p змінюється в межах 10^{16} см^{-3} . В той же час збільшення T_a викликає падіння концентрації вільних дірок у всьому діапазоні зміни C_{Mg} порівняно з її величиною при $T_a \approx 700$ К. Таким чином, незважаючи на відоме зростання розчинності домішок з ростом температури легування [4], використання $T_a \geq 700$ К, як свідчать результати розрахунків, є не виправданим. З іншого боку, хоча при $T_a < 700$ К і спостерігається тенденція до збільшення концентрації дірок, за цих умов важко отримати високу концентрацію ізовалентної домішки Mg відомими рівноважними методами. У зв'язку з

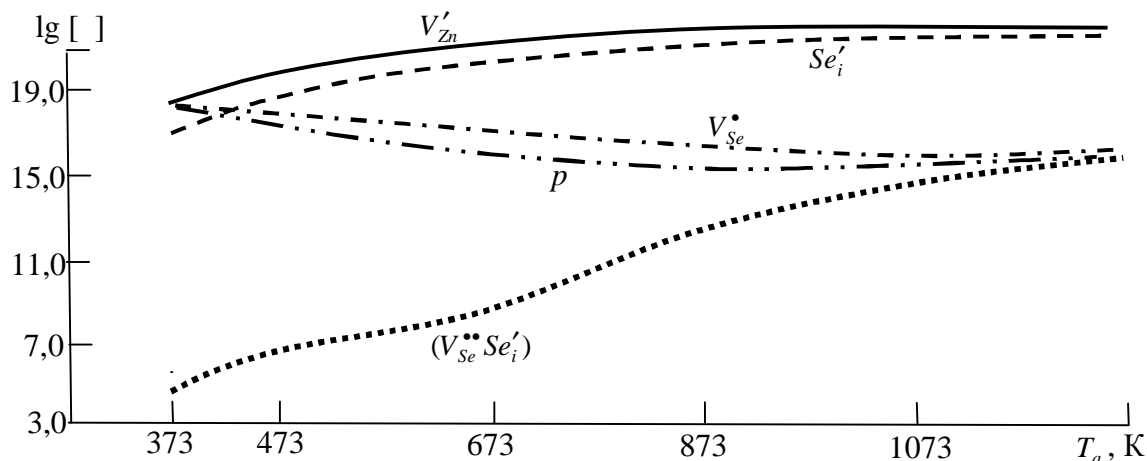


Рис. 1. Залежності рівноважних дефектів від температури відпалу у кристалах $ZnSe:Mg$ при 300 К. $C_{Mg} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

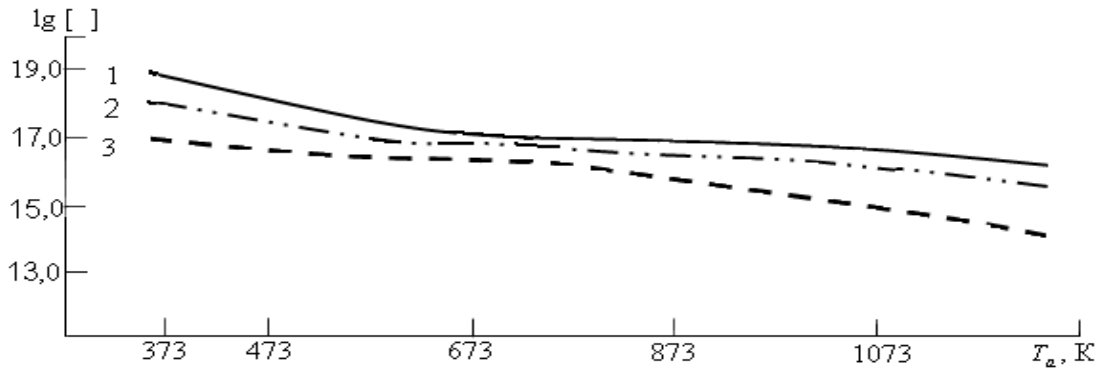


Рис. 2. Залежності концентрацій вільних дірок при 300 К у кристалах $ZnSe:Mg$ від температури відпалу при різних концентраціях Mg : 1 – 10^{19} , 2 – 10^{17} і 3 – 10^{15} $см^{-3}$.

цим, першочерговою задачею для технологів є пошук нових методів легування, які б забезпечували високу розчинність домішок при низьких температурах їх введення.

Висновки

Таким чином, проведені розрахунки показують можливість отримання високої діркової провідності у кристалах $ZnSe$ ізовалентною домішкою Mg . При цьому, варіація концентрації домішки та температури її введення відповідно у діапазонах 10^{15} - 10^{19} $см^{-3}$ та

373-1073 К викликають зміну концентрації вільних дірок у межах $10^{15} \div 10^{19}$ $см^{-3}$.

Махній В.П. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри оптоелектроніки;
Ткаченко І.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри вищої математики та інженерно-технічних наук;
Черних О.І. – аспірант;
Павлюк М.Ф. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки.

- [1] Fizika soedinenij A2V6 / Pod red. A.N.Georgobiani i M.K. Shejnkmana (Nauka, M. 1986).
- [2] D.D. Nedeoglo, A.V. Simashkevich, Jelektricheskie i ljuminescentnye svojstva selenida cinka (Kishinev: Shtiinca. 1984).
- [3] A.N. Georgobiani, M.B. Kotljarevskij, V.N. Mihalenko, Trudy FIAN 138, 70, 1983.
- [4] V.P. Makhnij, M.D. Rarans'kij, Tochkovi defekti valmazopodibnih napivprovodnikah (Ruta, Chernivci, 2002).
- [5] I.V. Tkachenko, Dis.... kand..fiz.-mat. nauk. (Chernivci, 2005).
- [6] M.M. Sletov, Pis'ma v ZhTF. 27(2), 48, (2001).
- [7] V.P. Makhnij, N.D. Raranskij, A.M. Sletov, I.V. Tkachenko, Neorganicheskie materialy 40(9), 1 (2004).
- [8] V.I. Grivul, O.V. Makhnij, I.V. Tkachenko, Functional materials, 14(3), 1, (2007).
- [9] N.K. Morozova, V.A. Kuznecov, V.D. Ryzhikov, i dr. Selenid cinka. Poluchenie i opticheskie svojstva (Nauka, M. 1992).
- [10] Ju.N. Dmitriev, V.D. Ryzhikov, L.P. Gal'chineckij, Termodinamika izovalentnogo legirovanija kristallov poluprovodnikovyh soedinenij tipa AІІВVI (VNII Monokristallov, Har'kov: 1990).

V.P. Makhnij¹, I.V. Tkachenko², A.I. Chernyh¹, M.F. Pavlyuk³

The Defects Modeling in ZnSe Crystals with Isovalent Mg Impurity

¹*Yu.Fedkovych Chernivtsi National University of handicrafts, Chernivtsi, Ukraine*

²*Chernivtsi Trade and Economics Institute, Chernivtsi, Ukraine*

³*Vasyl Stefanyk Precarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: pavlyuk@pu.if.ua*

The calculation of equilibrium defects concentration in ZnSe crystals, doped with Mg isovalent impurity, is performed by quasichemistry reaction method. It is shown, that single charged vacancies of zinc, selenium and interstitial selenium dominate. The holes conductivity remains at doping temperature chandes for 373-1273 K ranges and holes concentration increases at T_a decreasing and inputted Mg concentration increasing.

Keywords: quasi-chemical reaction, equilibrium defects, isovalent impurities, point defects, Schottky scheme.