

Л.Й. Межиловська, Н.В. Сташко, Н.Д. Фреїк, Г.Я. Гургула
**Точкові дефекти, їх комплекси у легованих Індієм
та Оксигеном кристалах ZnSe**

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Визначено домінуючі точкові дефекти при легуванні кристалів ZnSe індієм та киснем ZnSe:In, ZnSe:O:In. Розглянуто механізми дефектоутворення з врахуванням того, що донорами є In_{Zn}^+ , а вакансії катіонів утворюють асоціативні комплекси $(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\prime})^{\times}$ та $(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\prime\prime})^{\prime}$. Розраховано залежності концентрації дефектів, холлівської концентрації носіїв струму від вмісту легуючої домішки In як для стехіометричного цинк селеніду, так і для n- та p-ZnSe. Визначено роль кисню, надлишкового Цинку та коефіцієнтів диспропорціонування зарядових станів точкових дефектів Zn_i^+ , Zn_i^{2+} , V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} та їх комплексів у формуванні електронної підсистеми кристалів цинк селеніду та реалізації у них термодинамічних p-n – переходів.

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

Стаття постуила до редакції 12.02.2010 ; прийнята до друку 15.06.2010.

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 [1, 2]. Його ширина забороненої зони охоплює область енергії фотонів включаючи синьо-блакитну, а висока ефективність можливих генераційно-рекомбінаційних процесів визначається прямою структурою. Вказані важливі особливості ZnSe істотно проявляють себе при легуванні матеріалу. В якості сторонніх легуючих домішок використовують елементи I, III, V та VII груп Періодичної таблиці елементів. Так зокрема, в роботі [3] представлені результати досліджень оптичних, люмінесцентних і електрофізичних характеристик монокристалів ZnSe:In. Вони дозволяють зробити висновки, що в процесі вирощування кристалів формуються власні точкові дефекти – вакансії катіонів. Легування кристалів Індієм призводить до утворення окремих донорних центрів In_{Zn}^+ . Присутні в складі також асоціативні центри $(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\prime})^{\times}$, $(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\prime\prime})^{\prime}$, які відповідальні за компенсацію провідності та довгохвильову фотолюмінесценцію.

Однак, ще до цього часу немає чіткого пояснення щодо виду переважаючих дефектів і їх зарядового стану у цинк селеніді в залежності від умов його одержання, не виявлені і кількісні співвідношення між різними типами дефектів, не встановлено їх вплив на фізико-хімічні властивості

Метою роботи є встановлення домінуючих моделей точкових дефектів у кристалах цинк селеніду, пов'язаних із легуванням Індієм та участю фонові домішки кисню та визначення їх впливу на тип провідності матеріалу та концентрацію носіїв струму.

I. Кристалоквазіхімічні формули кристалів ZnSe:In

Маючи на увазі дефектний стан у кристалах [3], а також запропоновані нами у роботах [4,5] підходи кристалоквазіхімічне представлення легуючого кластера як для стехіометричних, так і нестехіометричних кристалів ZnSe матиме вигляд:
$$V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet\bullet} + In^0 \rightarrow In_{Zn}^{\bullet}V_{Se}^{\bullet\bullet} + 3e^- \quad (1)$$
 Тоді кристалоквазіхімічна формула для кристалів стехіометричного складу запишеться так:

$$(1-x)Zn_{Zn}Se_{Se} + x(In_{Zn}^{\bullet}V_{Se}^{\bullet\bullet} + 3e') \rightarrow (Zn_{1-x}In_x^{\bullet})_{Zn}(Se_{1-x}V_x^{\bullet\bullet})_{Se} + 3xe' \rightarrow$$

$$(Zn_{1-2x})_{Zn}(Se_{1-x}V_x^{\bullet\bullet})_{Se}(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\bullet})_{m\kappa}^{\times}(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\bullet})'_{x(1-m)}(Zn_{dx}^{\bullet}Zn_{x(1-d)}^{\bullet\bullet})_i + x(3+m)e' + dxh^{\bullet} \quad (2)$$

Тут x – атомна частка Індію, μ – коефіцієнт диспропорціювання зарядового стану катіонних вакансій.

При відхиленні від стехіометричного складу на бік металу за умови, що кристалоквазіхімічна формула для n -ZnSe має вигляд [5]:

$$(Zn_{(1-a)+ag}^{\times}V_{a(1-g)}^{\bullet})_{Zn}(Se_{1-a}^{\times}V_a^{\bullet\bullet})_{Se}(Zn_{a(1-g)(1-d)}^{\bullet}Zn_{a(1-g)d}^{\bullet\bullet})_i + a(1+g+d-gd)e' \quad (3)$$

Де α – відхилення від стехіометрії на бік Цинку, γ – атомна частка Цинку в катіонних вузлах, δ – коефіцієнт диспропорціювання міжвузлових атомів

Цинку. З врахуванням (1) і (3) для легованого n -ZnSe:In отримаємо:

$$(1-x)\left[(Zn_{(1-a)+ag}^{\times}V_{a(1-g)}^{\bullet})_{Zn}(Se_{1-a}^{\times}V_a^{\bullet\bullet})_{Se}(Zn_{a(1-g)(1-d)}^{\bullet}Zn_{a(1-g)d}^{\bullet\bullet})_i + a(1+g+d-gd)e'\right] + x(In_{Zn}^{\bullet}V_{Se}^{\bullet\bullet} + 3e') \rightarrow$$

$$(Zn_{(1-x)((1-a)+ag)}^{\times}In_x^{\bullet}V_{a(1-g)(1-x)}^{\bullet})_{Zn}(Se_{(1-a)(1-x)}^{\times}V_{a(1-x)+x}^{\bullet\bullet})_{Se}(Zn_{a(1-g)(1-d)(1-x)}^{\bullet}Zn_{ad(1-x)(1-g)}^{\bullet\bullet})_i + (a(1-x)(1+g+d-gd) + 3x)e' \rightarrow$$

для $x=0\dots\alpha$:

$$(Zn_{(1-x)((1-a)+ag)}^{\times}V_{a(1-g)(1-x)-x}^{\bullet})_{Zn}(Se_{(1-a)(1-x)}^{\times}V_{a(1-x)+x}^{\bullet\bullet})_{Se}(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\bullet})_{m\kappa}^{\times}(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\bullet})'_{x(1-m)}$$

$$(Zn_{a(1-g)(1-d)(1-x)}^{\bullet}Zn_{ad(1-x)(1-g)}^{\bullet\bullet})_i + (a(1-x)(1+g+d-gd) + x(3+m))e'$$

для $x=\alpha\dots 0.00012$:

$$(Zn_{(1-x)((1-a)+ag)}^{\times}In_{x-a}^{\bullet}V_{a(1-g)(1-x)}^{\bullet})_{Zn}(Se_{(1-a)(1-x)}^{\times}V_{a(1-x)+x}^{\bullet\bullet})_{Se}(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\bullet})_{m\alpha(1-g)(1-x)}^{\times}(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\bullet})'_{a(1-m)(1-g)(1-x)}$$

$$(Zn_{a(1-g)(1-d)(1-x)}^{\bullet}Zn_{ad(1-x)(1-g)}^{\bullet\bullet})_i + (a(1-x)(1+g+d-gd+m(1-g)) + 3x)e'. \quad (4)$$

Тут x – атомна частка легуючого компонента In.

Отже, згідно (4) для нестехіометричного n -ZnSe:In характерні два механізми дефектоутворення, які реалізуються в залежності від співвідношення вмісту легуючої домішки x і величини відхилення від стехіометрії α . Так, при $x=0\dots\alpha$ весь Індію іде на утворення асоціативних комплексів і залишається деяка частина двозарядних

вакансій Цинку. Для $x=\alpha\dots 0.00012$ всі катіонні вакансії утворюють комплекси з Індієм, а решта Індію заміщує катіонні місця. Подібну ситуацію спостерігаємо для кристалів із надлишком халькогену. У цьому випадку кристалоквазіхімічні формули для p -ZnSe:In можна записати наступним чином:

$$(1-x)\left[(Zn_{1-b}^{\times}V_b^{\bullet})_{Zn}Se_{Se}^{\times} + 2bh^{\bullet} + bme'\right] + x(In_{Zn}^{\bullet}V_{Se}^{\bullet\bullet} + 3e') \rightarrow$$

$$(Zn_{(1-b)(1-x)}^{\times}In_x^{\bullet}V_{b(1-x)}^{\bullet})_{Zn}(Se_{1-x}^{\times}V_x^{\bullet\bullet})_{Se} + 2b(1-x)h^{\bullet} + 3xe' \rightarrow$$

для $x=0\dots\beta$:

$$(Zn_{(1-b)(1-x)}^{\times}V_{b(1-x)-x}^{\bullet})_{Zn}(Se_{1-x}^{\times}V_x^{\bullet\bullet})_{Se}(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\bullet})_{m\kappa}^{\times}(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\bullet})'_{x(1-m)} + 2b(1-x)h^{\bullet} + x(3+m)e'.$$

для $x=\beta\dots 0.00012$:

$$(Zn_{(1-b)(1-x)}^{\times}In_{x-b}^{\bullet}V_{b(1-x)}^{\bullet})_{Zn}(Se_{1-x}^{\times}V_x^{\bullet\bullet})_{Se}(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\bullet})_{bm(1-x)}^{\times}(In_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\bullet})'_{b(1-x)(1-m)} + 2b(1-x)h^{\bullet} + (3x+bm(1-x))e'. \quad (5)$$

Де β – відхилення від стехіометрії на бік Селену.

II. Кристалоквазіхімічні формули кристалів n -ZnSe:O:In

Невід'ємною фоновною домішкою в кристалах цинк селеніду є кисень [6]. І тому вартим уваги є

дослідження впливу кисню на властивості розглядуваних кристалів. Врахувавши можливість утворення кисневих комплексів згідно з роботою [6] для n -ZnSe:O:In будемо мати наступну формулу

$$\begin{aligned}
 & (1-x) \left((Zn_{[(1-a)+ag](1-e)-e}^{\times} V_{a(1-g)(1-e)+e}^{\bullet})_{Zn} (Se_{(1-a)(1-e)}^{\times} V_{a(1-e)}^{\bullet})_{Se} (Zn_{a(1-g)(1-d)(1-e)}^{\bullet} Zn_{a(1-g)(1-e)d}^{\bullet})_i \left(O_{Se}^{\times} Zn_i V_{Zn}^{\bullet} \right)_e' + \right. \\
 & \quad \left. + a(1-e)(1+g+d-gd)e' + (a(1-e)+3e)h + x \left(In_{Zn}^{\bullet} V_{Se}^{\bullet\bullet} + 3e' \right) \rightarrow \right. \\
 & \rightarrow (Zn_{[(1-a)+ag](1-e)-e(1-x)}^{\times} V_{(1-x)a(1-g)(1-e)+e}^{\bullet})_{Zn} (In_{x}^{\bullet})_{Zn} (Se_{(1-x)(1-a)(1-e)}^{\times} V_{a(1-e)(1-x)+x}^{\bullet})_{Se} (Zn_{a(1-g)(1-d)(1-e)(1-x)}^{\bullet} Zn_{ad(1-g)(1-e)(1-x)}^{\bullet})_i \\
 & \quad \left(O_{Se}^{\times} Zn_i V_{Zn}^{\bullet} \right)_e(1-x) + (a(1-e)(1-x)(1+g+d-gd) + 3x)e' + ((1-x)(a(1-e)+3e) + x)h \rightarrow \\
 & \text{для } x=0 \dots (\alpha+\varepsilon): \\
 & \rightarrow (Zn_{[(1-a)+ag](1-e)-e(1-x)}^{\times} V_{(1-x)a(1-g)(1-e)+e-x}^{\bullet})_{Zn} (Se_{(1-x)(1-a)(1-e)}^{\times} V_{a(1-e)(1-x)+x}^{\bullet})_{Se} (Zn_{a(1-g)(1-d)(1-e)(1-x)}^{\bullet} Zn_{ad(1-g)(1-e)(1-x)}^{\bullet})_i \\
 & \quad \left(O_{Se}^{\times} Zn_i V_{Zn}^{\bullet} \right)_e(1-x) (In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})_{mx}^{\times} (In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})'_{x(1-m)} + (a(1-e)(1-x)(1+g+d-gd) + x(3+m))e' + ((1-x)(a(1-e)+3e) + x)h \\
 & \text{при } x=(\alpha+\varepsilon) \dots 0.00012: \\
 & \rightarrow (Zn_{[(1-a)+ag](1-e)-e(1-x)}^{\times} In_{x(1-x)a(1-g)(1-e)+e}^{\bullet})_{Zn} (Se_{(1-x)(1-a)(1-e)}^{\times} V_{a(1-e)(1-x)+x}^{\bullet})_{Se} (Zn_{a(1-g)(1-d)(1-e)(1-x)}^{\bullet} Zn_{ad(1-g)(1-e)(1-x)}^{\bullet})_i \\
 & \quad \left(O_{Se}^{\times} Zn_i V_{Zn}^{\bullet} \right)_e(1-x) (In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})_{m(1-x)a(1-g)(1-e)+e}^{\times} (In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})'_{(1-x)a(1-g)(1-e)+e(1-m)} + \\
 & \quad + (a(1-e)(1-x)(1+g+d-gd+m(1-g)) + 3x + me(1-x))e' + ((1-x)(a(1-e)+3e) + x)h \tag{6}
 \end{aligned}$$

III. Аналіз результатів розрахунків

Виходячи з отриманих кристалоквазіхімічних формул (1)–(6) можна визначити переважаючі типи точкових дефектів і побудувати залежності їх концентрацій від хімічного складу, зокрема від концентрації легуючої домішки In. Результати проведених розрахунків наведено на рис. 1 – рис. 5.

Як видно із рис. 1 для легованих кристалів стехіометричного складу ZnSe:In переважаючими точковими дефектами є комплекс $(In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})'$, вакансія Селену $V_{Se}^{\bullet\bullet}$ та двозарядний міжвузловий Цинк $Zn_i^{\bullet\bullet}$ (рис. 1 - криві 1, 4, 6), концентрація яких із підвищенням вмісту Індію зростає, що призводить до зростання концентрації електронів (рис. 1 - крива 7). Концентрація дірок на порядки нижча (рис. 1 - крива 8).

Для нестехіометричного n-ZnSe:In характерними дефектами є $(In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})'$, V_{Zn}^{\bullet} , $V_{Se}^{\bullet\bullet}$ та Zn_i^{\bullet} (рис. 2, а - криві 1, 2, 4, 5). При збільшенні концентрації Індію збільшується концентрація двозарядних вакансій Селену, парціальний коефіцієнт компенсації яких різко зростає (рис. 3, а - крива 4), що обумовлює зростання концентрації електронів. На значеннях $x=0 \dots \alpha$ (де α – відхилення від стехіометрії на бік Цинку) спостерігаємо зменшення концентрації вакансій Цинку, оскільки вони беруть участь в утворенні асоціативних комплексів, концентрація яких зростає (рис. 2, а - криві 1, 2). Дещо інший механізм спостерігається для $x= \alpha \dots 0.00012$, коли всі вакансії Цинку утворюють комплекси з Індієм і їхня концентрація дещо знижується, а концентрація Індію у вузлах Цинку (In_{Zn}^{\bullet}) збільшується (рис. 3, а - криві 1, 3), що також несе свій вклад в зростання концентрації електронів (рис. 2, а – крива 7).

При відхиленні від стехіометрії на бік Селену для

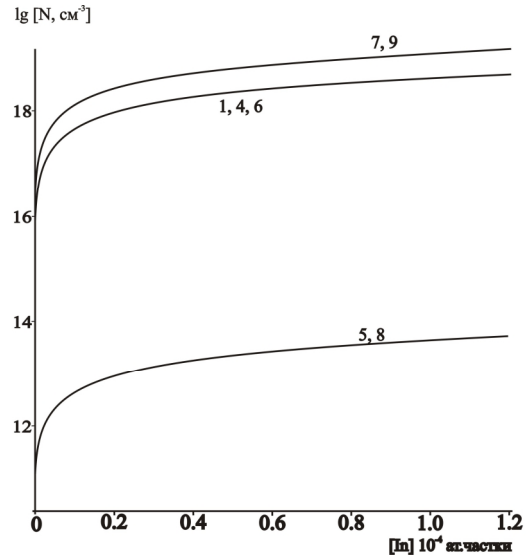


Рис. 1. Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 – $(In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})'$, 4 – $[V_{Se}^{\bullet\bullet}]$, 5 – $[Zn_i^{\bullet}]$, 6 – $[Zn_i^{\bullet\bullet}]$, основних носіїв 7 – n, 8 – p, та холлівської концентрації 9 – n_H в ZnSe:In від концентрації легуючого компонента [In] ($\delta = 10^{-5}$, $\mu = 10^{-5}$).

кристалів p-ZnSe:In переважають наступні точкові дефекти: $(In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})'$, V_{Zn}^{\bullet} , $V_{Se}^{\bullet\bullet}$ (рис. 2, б - криві 1, 2, 4).

Однак, із збільшенням вмісту легуючої домішки (In) концентрація двозарядних вакансій Цинку різко спадає, на що також вказує їх парціальний коефіцієнт компенсації (рис. 3, б - крива 2). При подальшому зростанні концентрації Індію реалізується той же механізм, що і у випадку кристалів n-ZnSe:In, зростає концентрація In_{Zn}^{\bullet} і дещо знижується концентрація комплексів. (рис. 2, б - криві 3, 1 відповідно) При цьому концентрація вакансій Селену на всьому проміжку зростає (рис. 2, б - крива 4). Ця обставина обумовлює деяке зниження концентрації дірок і

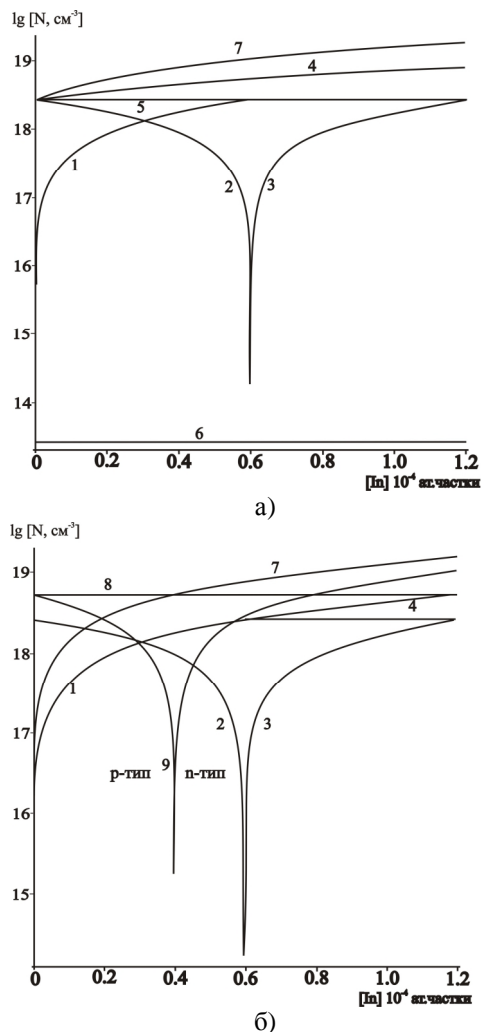


Рис. 2. Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 – $[(In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\vee}]$, 2 – $[V_{Zn}^{\bullet}]$, 3 – $[In_{Zn}^{\bullet}]$, 4 – $[V_{Se}^{\bullet\bullet}]$, 5 – $[Zn_i^{\bullet}]$, 6 – $[Zn_i^{\bullet\bullet}]$, основних носіїв 7 – n, 8 – p, та холлівської концентрації 9 – n_H в n-ZnSe:In (а) та p-ZnSe:In (б) від концентрації легуючого компонента [In] ($\alpha = \beta = 0,6 \cdot 10^{-5}$ ат.частки, $\gamma = 10^{-5}$, $\delta = 10^{-5}$, $\mu = 10^{-5}$).

зростання концентрації електронів (рис. 2 б, криві 7, 8), що призводить до конверсії типу провідності з р- на n-тип.

При врахуванні присутності кисню для кристалів n-ZnSe:O:In спостерігаємо, що для малих концентрацій Індію кристали володіють р-типом провідності внаслідок акцепторної дії кисню, але зростання вмісту домішки In призводить до збільшення концентрації електронів і реалізується р-n-перехід (рис. 4 – крива 9).

Для аналізу впливу відхилення від стехіометрії, вмісту кисню та коефіцієнтів диспропорціонування на провідність кристалів цинк селеніду, легованого Індієм розглянемо залежності холлівської концентрації від вмісту Індію при різних значеннях відповідних величин (рис. 5).

Так, наприклад, як видно з рис. 5, а, зростання концентрації надстехіометричного Цинку (α) призводить до збільшення концентрації електронів,

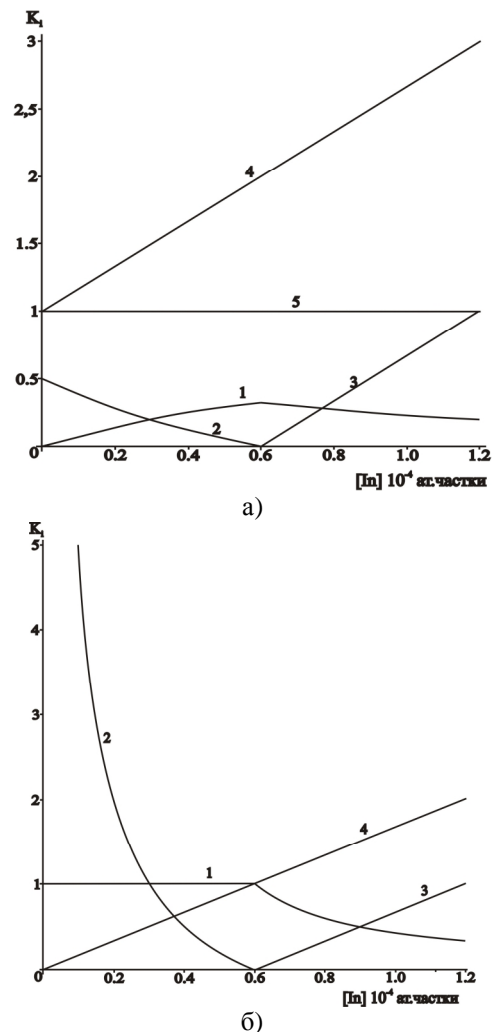


Рис. 3. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних $K_1 = \frac{(In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\vee}}{\sum D}$, $K_2 = \frac{V_{Zn}^{\bullet}}{\sum D}$, (криві 1, 2) та донорних $K_3 = \frac{In_{Zn}^{\bullet}}{\sum A}$, $K_4 = \frac{V_{Se}^{\bullet\bullet}}{\sum A}$, $K_5 = \frac{Zn_i^{\bullet}}{\sum A}$ (криві 3, 4, 5) точкових дефектів у кристалах n-ZnSe:In (а) та p-ZnSe:In (б) від концентрації легуючого компонента [In]. ($\alpha = \beta = 0,6 \cdot 10^{-4}$ ат.частки, $\gamma = 10^{-5}$, $\delta = 10^{-5}$, $\mu = 10^{-5}$).

що зумовлює зміщення кривої залежності холлівської концентрації вліво, тобто конверсія типу провідності відбувається при меншій концентрації Індію (рис. 5, а).

Немаловажну роль в реалізації р-n-переходу відіграє атомна частка Оксигену (ϵ) в кристалах цинк селеніду. Вміст кисню чинить акцепторну дію, тому при його збільшенні зростає концентрація дірок, що призводить до того, що зміна типу провідності відбувається при більшій концентрації Індію, крива зміщується вправо (рис. 5, б).

Розглядувана нами модель передбачає, що деяка частка надстехіометричного Цинку (γ) сідає в катіонні вузли, а решта $(1-\gamma)$ іде в міжвузля. Збільшення частки атомів Цинку в катіонних вузлах призводить до зростання концентрації електронів (рис. 5, в). При цьому цей вплив значний при малих концентраціях легуючого компонента і менш відчутний при великих концентраціях Індію.

Міжвузловий Цинк може приймати два зарядових стани – Zn_i^\bullet та Zn_i^{**} . Диспропорціонування цих зарядових станів також впливає на провідність кристалу. Збільшення частки двозарядного міжвузлового Цинку (δ) також веде до зростання концентрації електронів і зміщення кривої холлівської концентрації вліво, що видно на рис. 5, г.

Вакансії Цинку утворюють комплекси з Індієм, які в залежності від зарядового стану вакансії можуть бути або нейтральні, коли вакансія однозарядна $(In_{Zn}^\bullet V_{Zn}^\bullet)^\times$, або ж однократно заряджені – $(In_{Zn}^\bullet V_{Zn}^\bullet)^\vee$.

Якщо переважатимуть нейтральні комплекси (μ), то конверсія типу провідності настане при меншій концентрації Індію. І навпаки – при зменшенні коефіцієнта диспропорціонування μ , тобто при зростанні частки заряджених комплексів ($1-\mu$) концентрація електронів зменшується і перехід відбувається при більших концентраціях домішки (рис. 5, д).

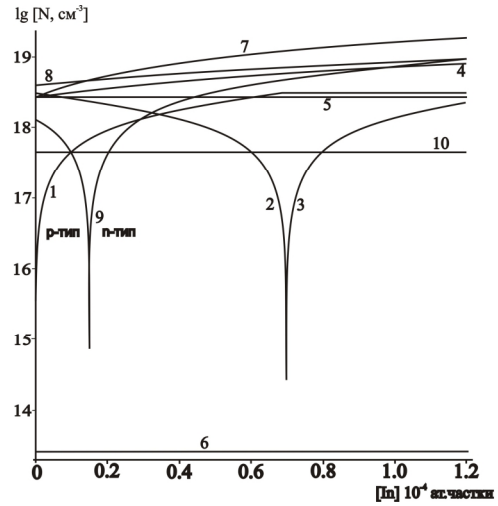
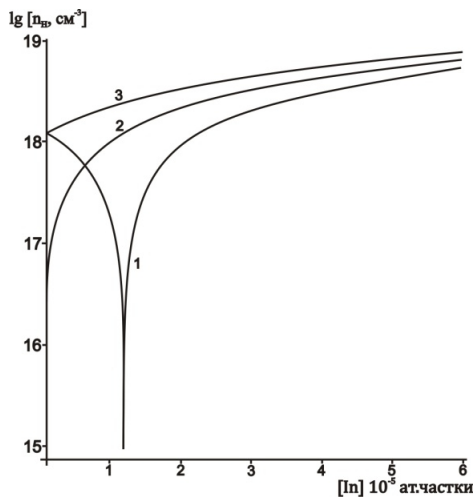
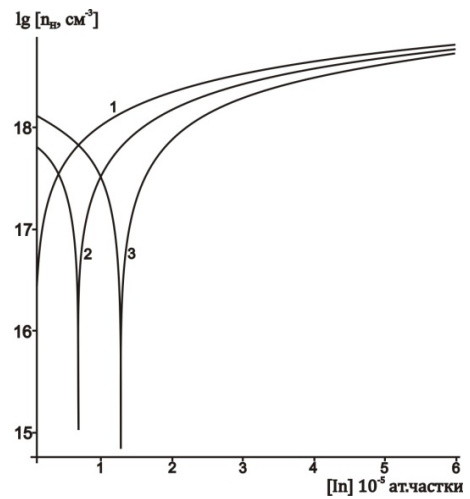


Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 – $[(In_{Zn}^\bullet V_{Zn}^\bullet)^\vee]$, 2 – $[V_{Zn}^\bullet]$, 3 – $[In_{Zn}^\bullet]$, 4 – $[V_{Zn}^{**}]$, 5 – $[Zn_i^\bullet]$, 6 – $[Zn_i^{**}]$, 10 – $[(O_{Se}^\times Zn_i V_{Zn}^\bullet)^\vee]$, основних носіїв 7 – n, 8 – p, та холлівської концентрації 9 – n_H в n-ZnSe:O:In від концентрації легуючого компонента [In] ($\alpha = 0,6 \cdot 10^{-5}$, $\gamma = 10^{-5}$, $\delta = 10^{-5}$, $\mu = 10^{-5}$).



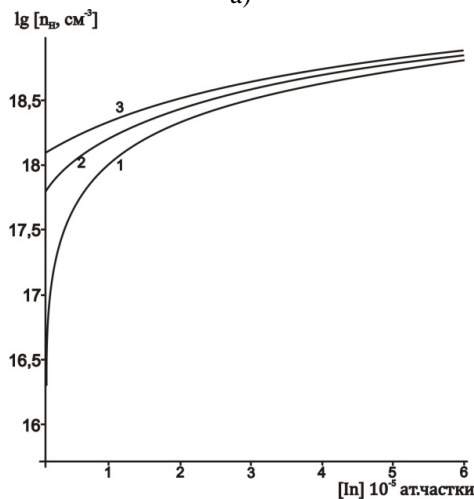
1 – $\alpha=0,00001$; 2 – $\alpha=0,00006$; 3 – $\alpha=0,00012$
($\varepsilon=0,00001$, $\gamma=0,00001$, $\delta=0,5$, $\mu=0,5$)

а)



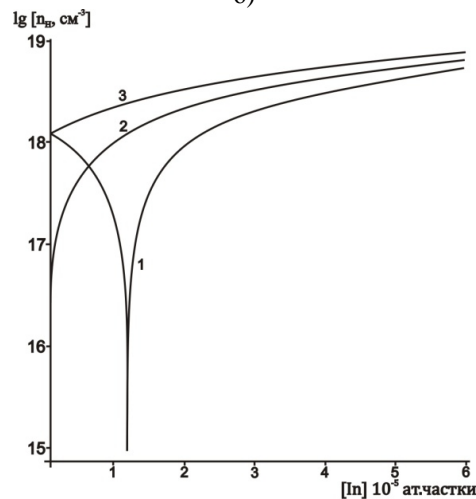
1 – $\varepsilon=0,00001$; 2 – $\varepsilon=0,000015$; 3 – $\varepsilon=0,00002$
($\alpha=0,00006$, $\gamma=0,00001$, $\delta=0,5$, $\mu=0,5$)

б)



1 – $\gamma=0,00001$; 2 – $\gamma=0,5$; 3 – $\gamma=0,99$
($\varepsilon=0,00001$, $\alpha=0,00001$, $\delta=0,5$, $\mu=0,5$)

в)



1 – $\delta=0,00001$; 2 – $\delta=0,5$; 3 – $\delta=0,99$
($\alpha=0,00001$, $\varepsilon=0,00001$, $\gamma=0,00001$, $\mu=0,5$)

г)

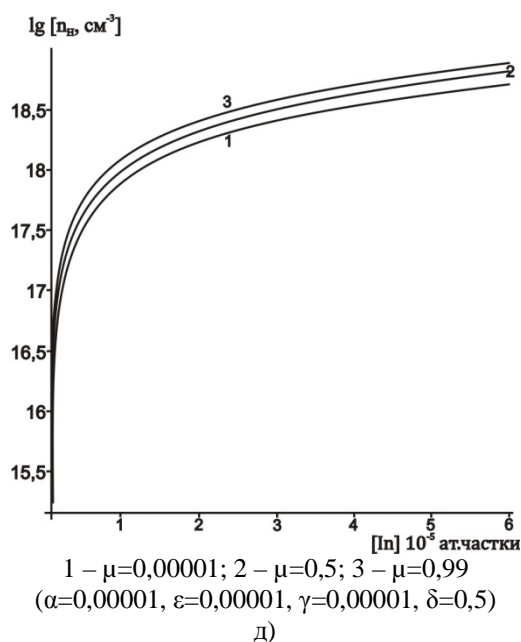


Рис. 5. Вплив відхилення від стехіометрії α (а), вмісту кисню ϵ (б), атомної частки Цинку в катіонних вузлах γ (в), та коефіцієнтів диспропорціонування міжвузлового Цинку δ (г) і комплексів μ (д) на провідність кристалів p-ZnSe:O:In.

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули стехіометричного ZnSe та нестехіометричних n- та p-ZnSe, легованих індієм, а також p-ZnSe:O:In за умови реалізації складного спектру точкових дефектів.
2. На основі кристалоквазіхімічних формул зроблено аналіз основних моделей точкових дефектів у кристалах ZnSe при процесах легування індієм та киснем.
3. Отримані розрахункові криві залежності концентрації переважаючих точкових дефектів, основних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючого компонента In.
4. Встановлено, що переважаючими точковими дефектами в для ZnSe:In є $(In_{Zn}^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})'$, V_{Zn}^{\bullet} , $V_{Se}^{\bullet\bullet}$, а

для p-ZnSe:O:In крім того комплекс $(O_{Se}^{\times} Zn_i^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})'$.

Для кристалів p-ZnSe:In спостерігаємо зміну провідності з p- на n-тип та з n- на p-тип для p-ZnSe:O:In при збільшенні вмісту Індію.

5. Проаналізовано вплив відхилення від стехіометрії, наявності фонові домішки кисню та коефіцієнтів диспропорціонування зарядових станів дефектів на провідність кристалів цинк селеніду.

Робота виконана у рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414).

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Сташко Н.В. – студент;
Фреїк Н.Д. – студент;
Гургула Г.Я. – науковий співробітник.

- [1] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков и др. Седенид цинка. *Получение и оптические свойства*. Наука, М. 96 с. (1992).
- [2] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревський. Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений А2В6 // *Изв. АН СССР: Сер. Физическая*, **49**(10), сс. 1916-1922 (1985).
- [3] М.Д. Раранський, О.М. Сльотов. Оптичні та структурні властивості ZnSe:Mg // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(4), сс. 542-545 (2005).
- [4] Д.М. Фреїк, Г.Я. Бабушак, Ю.І. Семенишин. Дефектна підсистема і властивості кристалів бездомішкового та легованого цинк селеніду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(1), сс. 28-34 (2005).
- [5] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак, П.В. Жуковскі. Кристалоквазіхімічні формули і точкові дефекти нестехіометричного цинк селеніду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(3), сс. 618-623 (2006).
- [6] Г.Я. Бабушак, Н.В. Сташко, А.В. Лисак, Н.Д. Фреїк, П.В. Жуковскі Самоактивовані кисневі комплекси та дефектна підсистема у чистому і легованому міддю цинк селеніді // *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**(4), сс. 828-835 (2008).

L.Yo. Mezhylovska¹, N.V. Stashko¹, N.D. Freik², H.Ya. Hurhula¹

Point Defects and Their Complexes in Doped by Indium and Oxygen ZnSe Crystals

¹Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

²Ivano-Frankivsk gymnasium state №1, 1, Kaluska road Str, Ivano-Frankivsk, 76008, Ukraine.

Dominant point defects in ZnSe crystals at the doping by indium and oxygen ZnSe:In, ZnSe:O: In are determined. Mechanisms of defect creation taking into account that the donors are In_{Zn}^+ , and cation vacancies form associative complexes $(In_{Zn}^+ V_{Zn}^-)^{\times}$ and $(In_{Zn}^+ V_{Zn}^{2-})^{\prime}$ are considered. Dependences of defects' concentration, Hall concentration of current carriers from dopant content In both for stoichiometric zinc selenide, and for n-and p-ZnSe are calculated. The role of oxygen, excess zinc and coefficients of disproportionation of charge states of point defects Zn_i^+ , Zn_i^{2+} , V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} and their complexes in the formation of electronic subsystems of zinc selenide crystals and realization of thermodynamic p-n-junctions in them are determined.