

В.П. Махній<sup>1</sup>, М.Ф. Павлюк<sup>1</sup>, О.М. Сльотов<sup>2</sup>

## Аналіз механізмів дефектоутворення у кристалах ZnSe:Mg

<sup>1)</sup> Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Галицька 201, 58012, Івано-Франківськ, Україна, e-mail: [pavlyuk@pu.if.ua](mailto:pavlyuk@pu.if.ua)  
<sup>2)</sup> Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, 58012, Чернівці, Україна, e-mail: [oe-dpt@chnu.edu.ua](mailto:oe-dpt@chnu.edu.ua)

Методом квазіхімічних реакцій проведено розрахунок концентрацій рівноважних дефектів у кристалах ZnSe, легованих ізовалентною домішкою Mg з парової фази. Встановлено, що у зразках відпалених при 1200 К домінують вакансії селену та міжвузловинний селен, які відповідальні за формування інтенсивної блакитної смуги люмінесценції.

**Ключові слова:** селенід цинку, ізовалентна домішка, фотолюмінесценція, точкові дефекти, асоціативні дефекти

Стаття постуила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 12.04.2004.

### I. Вступ

Інтерес до селеніду цинку, насамперед, викликаний його перспективністю для створення інжекційних світлодіодів з блакитно-синім світінням [1,2]. Однією з головних проблем при цьому є отримання кристалів або шарів з достатньо високими електронною та дірковою провідностями і домінуючим крайовим випромінюванням. Зауважимо, що кристали р-типу, зазвичай, є високоомними, а у спектрах люмінесценції зразків п-типу завжди присутня червоно-оранжева смуга, незалежно від концентрації і типу донорних домішок [1,2]. Нещодавно з'явилося повідомлення [3] про спостереження ефективної (~20% при 300 К) фотолюмінесценції (ФЛ) у кристалах ZnSe, легованих ізовалентною домішкою Mg з парової фази. Подальше покращення електрофізичних та випромінювальних параметрів зразків ZnSe:Mg пов'язано, насамперед, із встановленням ансамблю точкових дефектів, які визначають згадані властивості. Метою даної роботи є розрахунок концентрацій рівноважних дефектів та аналіз їх ансамблю у кристалах стехіометричного складу, відпалених у насиченій парі Mg.

### II. Основні факти і постановка задачі

При вищевказанні напівпровідникових бінарних сполук стехіометричного складу мають місце такі основні процеси [4,5]:

1. Утворення власних точкових дефектів (ВТД)

у результаті теплового розпорядкування кристалічної ґратки;

2. Іонізація та деіонізація дефектів;
3. Утворення асоціатів внаслідок кулонівської взаємодії протилежно заряджених простих ВТД.

Звернемо увагу на те, що останній процес вимагає врахування далеко не для всіх типів ВТД. Найбільш часто це робиться у випадках, коли один з центрів є мілким, а інший глибокий або обидва є відносно мілкими. Враховуючи зазначені процеси автори [5] доказали, що основним механізмом дефектоутворення у бездомішкових розплавних кристалах ZnSe стехіометричного складу є розупорядкування за схемою Шотткі. Розрахунок концентрацій рівноважних дефектів методом квазіхімічних реакцій (КХР) свідчить про те, що у них домінують додатні однозарядні вакансії селену  $V_{Se}^{\bullet}$ , від'ємні двозарядні вакансії цинку  $V_{Zn}^{''}$ , а також їх асоціати  $V_{Zn}^{''} V_{Se}^{\bullet}$  [6]. Перші з них відповідають за формування блакитної смуги з максимумом при  $\hbar\omega_m \approx 2,68$  еВ, а останні – червоно-оранжевої – з  $\hbar\omega_m = 1,8 - 2,0$  еВ. Зауважимо, що розрахункова концентрація вільних електронів  $n \approx 10^4 \div 10^7$  см<sup>-3</sup> узгоджується з експериментальним значенням  $n$ , яка знайдена з вимірювань електропровідності [6].

Відомо, що ізовалентна домішка (ІВД) приводить до додаткової генерації ВТД ґратки, тип яких визначається співвідношенням ефективних зарядів базового напівпровідника і утвореної сполуки з ІВД. У випадку ZnSe:Mg у кристалі має відбуватись генерація вакансій цинку  $V_{Zn}$  та міжвузловинного селену  $Se_i$  [7]. Натомість, генерація катіонних

вакансій магнієм неможлива, оскільки останній сам “заліковує”  $V_{Zn}$ , яких у базових кристалах є у достатній кількості. Внаслідок зменшення концентрації катіонних вакансій, концентрація додатного заряду мілких донорних центрів  $V_{Se}^{\bullet}$ , які “звільнились” з комплексів ( $V_{Zn}'' V_{Se}^{\bullet}$ ) відбувається за рахунок інших акцепторів. Останніми, найбільш ймовірно, є міжвузловинні атоми селену. Отже, у даному конкретному випадку введення ІВД магнію супроводжується не лише зменшенням  $V_{Zn}$ , але й генерацією атомів  $Se_i$ . Відзначимо, що всі центри  $Se_i$  знаходяться в іонізованому стані, оскільки зразкам  $ZnSe:Mg$  притаманна електронна провідність, тобто рівень Фермі лежить у верхній половині забороненої зони.

Проведемо розрахунок концентрації рівноважних ВТД методом КХР з урахуванням викладених вище міркувань при температурі відпалу  $T_b=1200$  К. Вибір останньої зумовлено тим, що саме при такій  $T_b$  спостерігається найбільша інтенсивність блакитної смуги випромінювання [8].

### III. Аналіз результатів

Процеси утворення нейтральних дефектів за схемою Шоттки та їх іонізація-деіонізація описується відповідними квазіхімічними реакціями та рівняннями рівноваги [4].

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

$$\left. \begin{aligned} V_{Zn} &\Leftrightarrow V_{Zn}' + h + E_v' \\ [V_{Zn}'] \cdot p / [V_{Zn}] &= K_v' \end{aligned} \right\} (2)$$

$$\left. \begin{aligned} V_{Zn} &\Leftrightarrow V_{Zn}'' + h + E_v'' \\ [V_{Zn}''] \cdot p / [V_{Zn}] &= K_v'' \end{aligned} \right\} (3)$$

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

$$\left. \begin{aligned} V_{Se} &\Leftrightarrow V_{Se}^{\bullet\bullet} + e + E_v^{\bullet\bullet} \\ [V_{Se}^{\bullet\bullet}] \cdot n / [V_{Se}] &= K_v^{\bullet\bullet} \end{aligned} \right\} (5)$$

Термічна іонізація основних атомів кристалічної ґратки підпорядковується рівнянням

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

тут  $H_s$  - ентальпія утворення дефектів Шоттки, тобто нейтральних катіонних  $V_{Zn}$  та аніонних  $V_{Se}$  вакансій. Індекси “'” 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 індекси “v” у символах енергій іонізації відповідних дефектів відповідають вакансіям. Значення всіх відповідних констант, розрахованих з урахуванням ентальпій утворення відповідних дефектів при температурі плавлення кристалів  $ZnSe$  наведено у табл. 1.

Рівняння електронейтральності у випадку дефектів Шоттки при  $T=1800$  К має вигляд

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

Сумісний розв’язок рівнянь (1)-(7) з урахуванням даних табл. 1 дозволяє знайти концентрації всіх нейтральних та заряджених дефектів при 1800 К, табл. 2. Оскільки, легування  $Mg$  відбувається за умовами задачі при 1200 К, то необхідно мати також склад ансамблю ВТД базових кристалів саме при цій температурі. Процедура розрахунку простих та асоціативних дефектів при низьких температурах наведена у роботі [4], а значення їх концентрацій у табл. 2.

З наведених даних видно, що бездомішковим кристалам  $ZnSe$  притаманна високотемпературна діркова провідність, яка при 300 К переходить у електронну [5,6].

Табл. 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	$K_s$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
$E_v'$	0,2	$K_v'$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$E_v''$	1,2	$K_v''$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
$E_v^{\bullet}$	0,03	$K_v^{\bullet}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
$E_v^{\bullet\bullet}$	2,1	$K_v^{\bullet\bullet}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$E_i'$	0,03	$K_i'$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$E_g$	$2,81-4,1 \cdot 10^{-4}$	$K_g$	$7 \cdot 10^{-13}$

Табл. 2

Концентрації рівноважних ВТД у кристалах ZnSe та ZnSe:Mg при різних температурах

Тип ВТД	Концентрація, см <sup>-3</sup>			
	ZnSe		ZnSe:Mg	
	1800 К	1200 К	1200 К	300 К
n	2,6·10 <sup>15</sup>	1,2·10 <sup>13</sup>	2,4·10 <sup>13</sup>	1,5·10 <sup>18</sup>
p	1,9·10 <sup>4</sup>	4,7·10 <sup>14</sup>	2,4·10 <sup>14</sup>	1,3·10 <sup>-26</sup>
V <sub>Zn</sub>	2,6·10 <sup>19</sup>	4,7·10 <sup>14</sup>	-	-
V <sub>Se</sub>	2,6·10 <sup>19</sup>	1,3·10 <sup>18</sup>	4,9·10 <sup>13</sup>	1,2·10 <sup>18</sup>
V <sub>Zn</sub> '	3,8·10 <sup>21</sup>	4,1·10 <sup>21</sup>	-	-
V <sub>Zn</sub> "	1,7·10 <sup>21</sup>	1,5·10 <sup>21</sup>	-	-
V <sub>Se</sub> *	7,2·10 <sup>21</sup>	7,2·10 <sup>21</sup>	1,5·10 <sup>18</sup>	2,2·10 <sup>17</sup>
V <sub>Se</sub> **	6,3·10 <sup>18</sup>	1,6·10 <sup>18</sup>	1,6·10 <sup>14</sup>	1,2·10 <sup>-18</sup>
Se <sub>i</sub>	-	-	4,2·10 <sup>13</sup>	5,2·10 <sup>-27</sup>
Se <sub>i</sub> '	-	-	1,5·10 <sup>18</sup>	1,3·10 <sup>18</sup>
(V <sub>Zn</sub> " V <sub>Se</sub> *	8·10 <sup>12</sup>	1,5·10 <sup>13</sup>	-	-
(V <sub>Zn</sub> ' V <sub>Se</sub> *	1,4·10 <sup>17</sup>	2·10 <sup>15</sup>	-	-

Як уже відзначалось раніше магній "заліковує" вакансії цинку як прості, так і ті, що входять до складу асоціативних дефектів. Для компенсації додаткового додатного заряду V<sub>Se</sub>\* необхідно допустити генерацію від'ємно заряджених центрів, а саме Se<sub>i</sub>', причому приймається рівність [V<sub>Se</sub>\*]=[Se<sub>i</sub>']. При цьому змінюється також рівняння електронейтральності, яке у даному випадку має вигляд

$$p + 2[V_{Se}^{**}] + [V_{Se}^*] - n - Se_i' = 0 \quad (8)$$

Крім того систему рівнянь (2) і (3) слід замінити наступною

$$\left. \begin{aligned} Se_i &\leftrightarrow Se_i' + h + E_i' \\ [Se_i'] \cdot p / [Se_i] &= K_i' \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Сумісний розв'язок рівнянь (4)-(6), (8) і (9) з урахуванням даних для ZnSe при 1200 К (табл. 2) дозволяє отримати концентрацію ВТД у кристалах ZnSe:Mg при цій же температурі. Як видно з табл. 2, зразкам з домішкою Mg також притаманна діркова провідність. Разом з тим, при 300 К ситуація є діаметрально протилежною, причому розрахункова концентрація вільних електронів досягає ~10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Реальне ж значення n у зразках ZnSe:Mg майже на два порядки менше. Однак, вияснення причин цих розходжень виходить за рамки даної роботи і

потребують окремих досліджень.

Натомість, запропонована модель дефектоутворення передбачає не тільки різке підвищення електронної провідності кристалів ZnSe:Mg порівняно з базовими, але й пояснює зміну люмінесцентних характеристик. У першу чергу звернемо увагу на відсутність у зразках з домішкою Mg асоціативних центрів (V<sub>Zn</sub>" V<sub>Se</sub>\*), які відповідають за червоно-оранжеву смугу випромінювання [1,5,6]. По-друге, відмітимо значну концентрацію атомів міжвузлинного селену Se<sub>i</sub>', які сумісно з вакансіями селену беруть участь у формуванні блакитної смуги. Отже результати розрахунку ансамблю ВТД для кристалів ZnSe:Mg вказують на значне зростання інтенсивності крайового випромінювання при одночасному повному гасінні червоно-оранжевої смуги, що повністю погоджується з експериментальними даними [8].

#### IV. Висновки

Таким чином, відпал бездомішкових відпалених кристалів ZnSe у насиченій парі Mg при 1200 К приводить до перебудови ансамблю ВТД, у якому домінують нейтральні та однозарядні вакансії селену, а також міжвузлинний селен. Всі зазначені центри

сприяють значному підвищенню інтенсивності блакитної смуги люмінесценції, а вакансії селену – електронної провідності.

**Махній В.П.** – д.ф.-м.н., професор, завідувач кафедрою радіофізики і електроніки;  
**Павлюк М.Ф.** – к.ф.-м.н., доцент кафедри радіофізики і електроніки;  
**Сльотов О.М.** – аспірант кафедри ФТТ.

- [1] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкеви. *Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка*. Кишинев: Штиинца, 150 с. (1984).
- [2] *Физика соединений  $A^2B^6$*  / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. Наука, М. 320 с. (1986).
- [3] М.М. Слетов. Краевая люминесценция селенида цинка, легированого изовалентной примесью магния // *Письма в ЖТФ*, **27**(2), сс. 48-50 (2001).
- [4] В.П. Махній, М.Д. Раранський. Точкові дефекти в алмазоподібних напівпровідниках. Чернівці: Рута, 112 с. (2002).
- [5] В.П. Махній, І.В. Малімон, І.В. Ткаченко. Аналіз механізмів дефектоутворення у нелегованому селеніді цинку // *Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Фізика. Електроніка*, В.201, сс. 53-56 (2004).
- [6] В.П. Махній, І.В. Ткаченко. Електрично та оптично активні центри у бездомішковому селеніді цинку // *Тези доп. II Української наук. конф. з фізики напівпровідників*. Чернівці-Вижниця, Україна. 20-24 вересня 2004 р. **2**, сс. 276-277 (2004).
- [7] В.П. Махній, О.В. Стець, І.В. Ткаченко. Аналіз поведінки ізовалентних домішок у селеніді цинку // *Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Фізика. Електроніка*, В.113, сс. 75-77 (2001).
- [8] В.П. Махній, М.Д. Раранський, М.М. Слетов, І.В. Ткаченко. Влияние примеси магния на структуру, спектры люминесценции и отражения кристаллов ZnSe // *Неорганические материалы*, **40**(9), сс. 1039-1042 (2004).

V.P. Makhniy<sup>1</sup>, M.F. Pavlyuk<sup>1</sup>, O.M. Slyotov<sup>2</sup>

## Analysis of Defect Formation Mechanisms in ZnSe:Mg Crystals

<sup>1</sup>*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: [pavlyuk@pu.if.ua](mailto:pavlyuk@pu.if.ua)*

<sup>2</sup>*Yuriy Fedkovych' Chernivtsi National University,  
2, Kotsyubynskiy Str., Chernivtsy, 58012, Ukraine, e-mail: [oe-dpt@chmu.edu.ua](mailto:oe-dpt@chmu.edu.ua)*

By method of quasi-chemical reactions the calculation of equilibrium concentration defects in ZnSe crystals doped by isovalence impurity of Mg from vapour phases is lead. It is shown, in the samples of annealing at 1200 K the vacancies of selenium prevail that interlattice selenium, that luminescences accountable for forming of intensive blue bar.