

Г.Я. Бабушак

Точкові дефекти і фізико-хімічні властивості чистих і легованих киснем кристалів 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 двотемпературному відпалі кристалів ZnSe у парі цинку. Розглянуто механізми самолегкування Селеном кристалів n-ZnSe та Цинком кристалів p-ZnSe. Проведено порівняльний аналіз самолегованих та легованих Оксисеном кристалів ZnSe.

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

Стаття поступила до редакції 11.03.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Цинк селенід є перспективним напівпровідниковим матеріалом оптоелектроніки, оскільки його робочий спектральний діапазон відповідає видимій області [1]. Він використовується для створення лазерних екранів, інжекційних світлодіодів, лазерів у синій області спектра, сцинтиляційних датчиків, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1, 2]. Ширина забороненої зони ZnSe складає $E_g = 2,7$ eV при $T = 300$ K, що відповідає синьо-блакитній області спектра [3].

Цинк селенід – доволі складний об'єкт для дослідження завдяки особливостям кристалічної структури, різноманітності структурних дефектів, багатому спектру точкових дефектів, що призводить до суперечливої інтерпретації результатів досліджень [3]. Тому 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, які дозволили б встановити залежність фізико-хімічних властивостей, зокрема типу провідності, від концентрації і виду точкових дефектів.

Метою роботи є визначення домінуючих моделей точкових дефектів у кристалах цинк селеніду, пов'язаних із відхиленнями від стехіометричного складу, а також при взаємодії з киснем та їх вплив на фізико-хімічні властивості.

I. Точкові дефекти

При кімнатних температурах монокристалом цинк селеніду, вирощених з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу, притаманна слабка електронна провідність і фотолюмінесценція, яка представлена двома смугами у блакитній та оранжевій областях видимого діапазону оптичного спектра (рис.1) [4]. Оранжева смуга викликана рекомбінацією донорно-акцепторних пар (ДАП) комплексу $[V_{Zn}^{-2}V_{Se}^{+}]^{-}$, до складу яких входять двозарядні негативні вакансії Цинку V_{Zn}^{-2} і однозарядні позитивні вакансії Селену V_{Se}^{+} (рис.1 – R-полоса). Блакитне ж випромінювання обумовлене рекомбінацією вільних дірок з електронами, які зв'язані на мілких донорних рівнях, утворених вакансіями Селену V_{Se}^{+} [4]. Велика напівширина голубої полоси свідчить про її складну структуру, яку можна виявити в диференціальних спектрах фотолюмінесценції (рис.1). Точка перетину кривої N_{ω}^{ν} з віссю абсцис відповідає максимуму полоси B_1 . Енергетичне положення максимуму $\hbar\omega_1 \approx 2,68$ eV, а також його незалежність від рівня збудження свідчить про рекомбінацію через мілкі центри, які в n-ZnSe зазвичай зв'язують з вакансіями Селену [3]. Перегин при $\hbar\omega_1 \approx 2,7$ eV на кривій N_1 відповідає максимуму полоси B_2 , яка обумовлена міжзонними переходами.

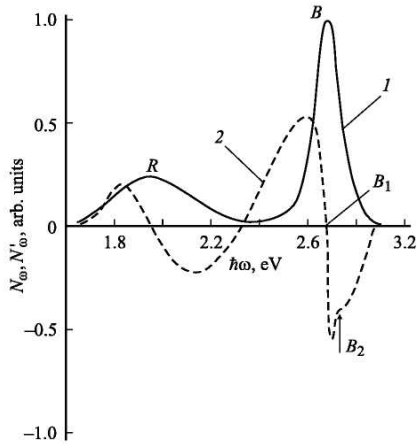


Рис. 1. Звичайний (1) і диференціальний (2) спектри фотолюмінесценції вихідних кристалів ZnSe при 300 К.

Дослідження температурної залежності провідності монокристалів цинк селеніду р-типу, вирощених із газової фази з надлишком Селену, виявили акцептори, глибина залягання рівнів яких відповідає 0,23, 0,6, 1,2 еВ. Найбільш глибокий рівень автори [5] пов'язують із V_{Zn}^{-2} . Відомості про вакансії Цинку у ZnSe є і в інших роботах. Так, автори [6] припускають, що смуги фотолюмінесценції в областях 850 і 533 нм при 77 К обумовлені існуванням у кристали ZnSe вакансій Цинку. Рівень 0,6 еВ від E_v належить двозарядній вакансії Цинку V_{Zn}^{-2} , а 0,95 еВ приписують вакансії Селену V_{Se}^{+2} . Інформація про присутність в ZnSe міжвузлового Цинку є в багатьох роботах [7-9]. За даними [9] міжвузловий Цинк присутній у ZnSe у двічііонізованому стані. Присутність міжвузлового Селену експериментально виявлено не було [2].

Теоретичні розрахунки [2] вказують на переважання в ZnSe вакансій Цинку – для n-ZnSe це V_{Zn}^{-2} , а для p-ZnSe – V_{Zn}^{-} . Велика концентрація Zn_i^{+2} в усьому інтервалі тисків пари компонент добре узгоджується з експериментальними даними [9], згідно яких ці дефекти виявляються за спектрами ЕПР. Поява Zn_i^{+} при великому надлишку Цинку в ZnSe також підтверджується експериментально [8].

Вимірювання спектра самоактивованої люмінесценції при введенні в кристали ZnSe домішки кисню показало, що в ZnSe:O широка полоса самоактивованого свічення має провал в області 590 нм. Це можна пояснити тим, що кисень, заміщуючи вакансії селену, сприяє зменшенню концентрації центрів самоактивованого випромінювання $(V_{Zn}^{-2}V_{Se}^{+})^-$, відповідальних за випромінювання з $\lambda_m=585$ нм (рис.2 – крива 1).

Утворення кисневих центрів у вузлах ґратки ZnSe можливе в основному в матриці n-типу. У такій ґратці присутні дефекти Zn_i , які компенсують деформації, викликані кисневими центрами. Присутність вакансій Селену V_{Se} у концентраціях $>10^{16} \text{см}^{-3}$ в ZnSe також сприяє утворенню O_{Se}

центрів. Можливість утворення кисневих центрів у вузлах ґратки високоомного селеніду цинку, близького до стехіометричного складу, значно менша. Останнє визначається відсутністю Zn_i і зменшенням $[V_{Se}]$. Крім того із збільшенням надлишку Селену характерне зростання сумарної кількості вакансій цинку.

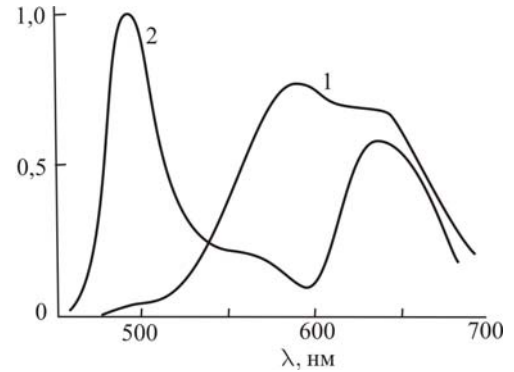


Рис. 2. Спектри випромінювання кристалів цинк селеніду, відпалених в вакуумі (1) та в атмосфері іонів кисню (2).

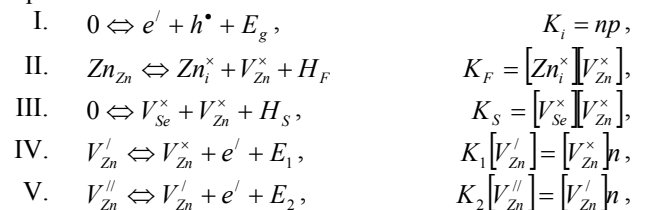
З переходом ZnSe до р-типу концентрація вакансій Цинку перевищує загальну концентрацію всіх типів ВТД у ZnSe. У матриці р-типу ZnSe сумарна концентрація вакансій Цинку на порядок перевищує концентрацію вакансій у матеріалі n-типу. Кисень у міжвузлях може стабілізувати цей тип ВТД, компенсуючи деформації стиснення.

Смуга люмінесценції з $\lambda=495$ нм обумовлена ізолюваними (O_{Se}) центрами кисню. Зміну спектру люмінесценції при введенні в кристали кисню можна пояснити тим, що кисень, заміщуючи вакансії селену, сприяє зменшенню концентрації центрів випромінювання $(V_{Zn}^{-2}V_{Se}^{+})^-$, відповідальних за випромінювання в області $\lambda=585$ нм.

II. Квазіхімічні рівняння рівноважних точкових дефектів

Типом точкових дефектів можна керувати двотемпературним відпалом у парах компонентів: сірки чи цинку (рис. 3). При цьому кристали при певній температурі насичуються металом чи халькогеном відповідно, що призводить до відхилення від стехіометричного складу і формування певних точкових дефектів.

Утворення точкових дефектів при такому двотемпературному відпалі кристалів ZnSe у парі цинку можна описати наступними квазіхімічними рівняннями:



- VI. $V_{Se}^{\times} \Leftrightarrow V_{Se}^{\bullet} + e' + E_3$, $K_3[V_{Se}^{\times}] = [V_{Se}^{\bullet}]n$,
- VII. $V_{Se}^{\bullet} \Leftrightarrow V_{Se}^{\bullet\bullet} + e' + E_4$, $K_4[V_{Se}^{\bullet}] = [V_{Se}^{\bullet\bullet}]n$,
- VIII. $Zn_i^{\times} \Leftrightarrow Zn_i^{\bullet} + e' + E_5$, $K_5[Zn_i^{\times}] = [Zn_i^{\bullet}]n$,
- IX. $Zn_i^{\bullet} \Leftrightarrow Zn_i^{\bullet\bullet} + e' + E_6$, $K_6[Zn_i^{\bullet}] = [Zn_i^{\bullet\bullet}]n$,
- X. $Zn_{vac} \Leftrightarrow Zn_{Zn} + V_{Se}^{\times} + E_7$, $K_7 P_{Zn} = [V_{Se}^{\times}]$,
- XI. $2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [V_{Se}^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + [Zn_i^{\bullet}] + p = 2[V_{Zn}^{\prime\prime}] + [V_{Zn}^{\prime}] + n$.

Тут рівняння (I) описує прояв власної провідності; (II) – перехід Цинку із пари у катіонні вузли Zn_{Zn} кристалічної решітки з утворенням вакансій Селену V_{Se}^{\times} ; (III) – утворення дефектів Шоткі; (IV) – утворення дефектів Френкеля у катіонній підгратці; (V), (VI) – іонізацію вакансій Цинку, а (VII) і (VIII) – вакансій Селену; (IX), (X) – іонізацію міжвузлового Цинку. Рівняння (XI) визначає умову повної електронейтральності. В цих рівняннях E і H – енергія і ентальпія утворення відповідних точкових дефектів, а K – константа рівноваги квазіхімічних реакцій.

Розраховані залежності концентрації дефектів від тиску пари Цинку (Селену) при певній температурі відпалу представлені на рис. 3. Видно, що при незначних тисках пари цинку ($P_{Se_2} > 10^{-2}$ атм) переважають однозарядні негативно заряджені вакансії Цинку V_{Zn}^{-} , які є акцепторами і відповідають за р-тип провідності матеріалу. При тисках пари цинку ($P_{Zn} > 0,8$ атм) переважають однозарядні позитивно заряджені міжвузлові атоми цинку Zn_i^{+} , які є донорами і обумовлюють n-тип провідності кристалів. Концентрації інших точкових дефектів значно менші за величиною і вони суттєво не впливають на електричні властивості кристалів. Таким чином, квазіхімічні рівняння утворення точкових дефектів дають можливість визначити технологічні умови отримання кристалів із заданими типом провідності (n- чи р-тип) і концентрацією носіїв струму.

III. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного ZnSe

Кристалоквазіхімічні формули, крім того, дають можливість розрахувати залежність концентрації

$$\begin{aligned} (1-\alpha)Zn_{Zn}^{\times}Se_{Se}^{\times} + \alpha(Zn_{\gamma}^{\prime\prime}V_{(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{Zn}V_{Se}^{\bullet\bullet}(Zn_{(1-\gamma)}^{\times})_i &\rightarrow (Zn_{(1-\alpha)}^{\times}Zn_{\alpha\gamma}^{\prime\prime}V_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{Zn}(Se_{1-\alpha}^{\times}V_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{Se}(Zn_{\alpha(1-\gamma)}^{\times})_i \rightarrow \\ &\rightarrow (Zn_{(1-\alpha+\alpha\gamma)}^{\times})_{Zn}(Se_{1-\alpha}^{\times}V_{\alpha\gamma}^{\bullet\bullet})_{Se}(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\times}Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\bullet\bullet})_i(V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet})_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime} + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e'+\alpha h^{\bullet} \end{aligned} \quad (1)$$

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^{\bullet} – концентрація дірок, γ – доля атомів Цинку у катіонних вузлах. Зауважимо, що тут враховано

дефектів від величини відхилення від стехіометричного складу при надлишку Цинку чи Селену або при взаємодії з киснем. В основі виведення кристалоквазіхімічних формул лежить накладання легуючого кластера на кристалохімічну формулу цинк селеніду.

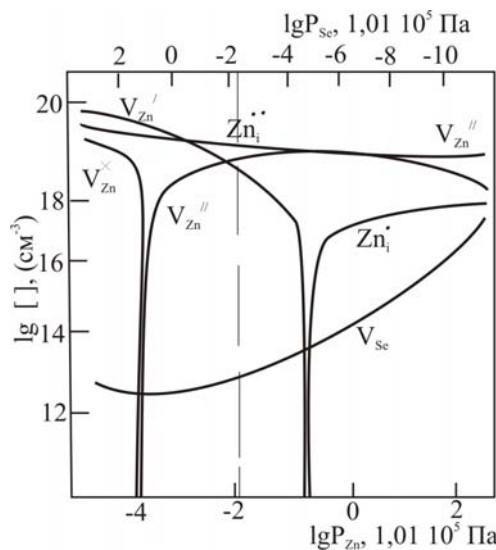


Рис. 3. Залежність концентрації точкових дефектів цинк сульфідів від парціального тиску парів компонентів при температурі відпалу 1420 К [4].

Антиструктурою цинк селеніду є сфалерит $V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet\bullet}$, де $V_{Zn}^{\prime\prime}$ і $V_{Se}^{\bullet\bullet}$ – двократно заряджені негативна вакансія Цинку та позитивна вакансія Селену, « $^{\prime\prime}$ » і « $^{\bullet\bullet}$ » – 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 ($Zn_{\gamma}^{\prime\prime}$) і утворення міжвузлового Цинку (Zn_{α}^{\times}) описується як кристалоквазіхімічна формула відповідно:

диспропорціонування (δ) зарядового стану міжвузлового Цинку Zn_i^{\times} .

Аналогічно, кристалоквазіхімічний кластер р-ZnSe (надлишок Селену у межах області гомогенності): $V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}Se_2 = V_{Zn}^{\prime\prime}Se_{Se}^{\bullet}$.

Кристалоквазіхімічна формула в цьому випадку,

при врахуванні диспропорціювання вакансій Цинку (μ) буде:

$$(1-\beta)(Zn_{Zn}^{\times}Se_{Se}^{\times}) + \beta(V_{Zn}^{\prime\prime}Se_{Se}^{\bullet\bullet}) \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\times}V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)}^{\prime\prime}V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}^{\prime})_{Zn} Se_{Se}^{\times} (Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\bullet\bullet})_i + 2(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\bullet} + (\varepsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta)e^{\prime} \quad (2)$$

Тут β – відхилення від стехіометричного складу у сторону Селену, ε – частка Цинку у міжвузлях.

Кристалоквазіхімічна формула самолегованих кристалів n-ZnSe Селеном буде мати вигляд:

$$(1-x)[(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times})_{Zn} (Se_{1-\alpha}^{\times}V_{\alpha\gamma}^{\bullet})_{Se} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet}Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\bullet\bullet})_i (V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet\bullet})_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime} + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e^{\prime} + \alpha h^{\bullet}] + x(V_{Zn}^{\prime\prime}Se_{Se}^{\bullet\bullet}) \rightarrow \\ (Zn_{(1-\alpha+\alpha\gamma)(1-x)}^{\times}V_x^{\prime\prime})_{Zn} (Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times}V_{\alpha\gamma(1-x)}^{\bullet})_{Se} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet}Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{\bullet\bullet})_i (V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet\bullet})_{\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{\prime} + (3) \\ + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)e^{\prime} + (\alpha(1-x) + 2x)h^{\bullet}$$

а p-ZnSe Цинком відповідно:

$$(1-y)[(Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\times}V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)}^{\prime\prime}V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}^{\prime})_{Zn} Se_{Se}^{\times} (Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\bullet\bullet})_i + \\ + 2(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\bullet} + (\varepsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta)e^{\prime}] + y[(Zn_y^{\prime\prime}V_{(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{Zn} V_{Se}^{\bullet\bullet} (Zn_{(1-\gamma)}^{\times})_i] \rightarrow (4) \\ (Zn_{(1-y)(1-\beta)(1-\varepsilon)+y}^{\times}V_{(1-y)((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)+y(1-\gamma)}^{\prime\prime}V_{(1-y)((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}^{\prime})_{Zn} (Se_{(1-y)}^{\times}V_y^{\bullet\bullet})_{Se} (Zn_{(1-y)(1-\beta)\varepsilon+y(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_i + \\ + 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\bullet} + (1-y)(\varepsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y)e^{\prime}$$

IV. Кристалохімічні формули ZnSe:O

У випадку легування киснем n-ZnSe має місце механізм заміщення, а відповідний кластер буде мати

вигляд $V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\prime\prime} + \frac{1}{2}O_2^o \rightarrow V_{Zn}^{\prime\prime}O_{Se}^{\prime}$. Накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnSe (1) дає наступний результат:

$$(1-x)\{(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times})_{Zn} (Se_{1-\alpha}^{\times}V_{\alpha\gamma}^{\bullet})_{Se} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet}Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\bullet\bullet})_i (V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet\bullet})_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime} + \\ + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e^{\prime} + \alpha h^{\bullet}\} + xV_{Zn}^{\prime\prime}O_{Se}^{\prime} \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{(1-x)(1-\alpha+\alpha\gamma)}^{\times}V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\bullet})_{Zn} (Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times}V_{\alpha(1-x)}^{\bullet}O_x^{\prime})_{Se} \times \\ \times (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet}Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)}^{\bullet\bullet})_i + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e^{\prime} + (\alpha(1-x) + 2x)h^{\bullet} \quad (5)$$

Тут x – концентрація кисню.

При легуванні киснем p-ZnSe (2) дефектоутворення відбувається за механізмом вкорінення атомів кисню у міжвузля, а відповідний

кластер має вигляд: $V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\prime\prime} + \frac{1}{2}O_2^o \rightarrow V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\prime\prime}O_i^{\times}$.

Накладаючи кластер на кристалоквазіхімічну формулу p-ZnSe (2) будемо мати:

$$(1-y)[(Zn_{1-\beta}^{\times}V_{\beta(1-\mu)}^{\prime\prime}V_{\beta\mu}^{\prime})_{Zn} Se_{Se}^{\times} + 2\beta h^{\bullet} + \beta\mu e^{\prime}] + y(V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\prime\prime}O_i^{\times}) \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{(1-y)(1-\beta)}^{\times}V_{\beta(1-y)(1-\mu)+y}^{\prime\prime}V_{\beta\mu(1-y)}^{\prime})_{Zn} (Se_{1-y}^{\times}V_y^{\bullet})_{Se} (O_y^{\times})_i + 2\beta(1-y)h^{\bullet} + \beta\mu(1-y)e^{\prime} \rightarrow (6) \\ \rightarrow (Zn_{(1-y)(1-\beta)}^{\times}V_{\beta(1-y)(1-\mu)+y}^{\prime\prime}V_{\beta\mu(1-y)}^{\prime})_{Zn} (Se_{1-y}^{\times}V_y^{\bullet})_{Se} (O_y^{\times})_i + 2(\beta(1-y) + y)h^{\bullet} + \beta\mu(1-y)e^{\prime}$$

Тут y – концентрація кисню.

розрахунків наведено на рис. 4-5.

V. Аналіз результатів дослідження

З отриманих кристалоквазіхімічних формул (1)–(7) можна визначити не тільки переважаючі типи точкових дефектів, але і залежності їх концентрацій від хімічного складу – величини відхилення від стехіометрії (α , β), вмісту легуючих елементів (Zn, Se, O) відповідно. Результати проведених

Як видно з формули (3) та рис. 4, а, для кристалів n-ZnSe із збільшенням концентрації Селену відбувається зменшення концентрації вакансій Селену $[V_{Se}^{\bullet\bullet}]$ за рахунок їх “заліковування”. При цьому зростає концентрація вакансій Цинку (рис. 4, а – крива 1) і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим. При незначній концентрації Селену n-ZnSe:Se володіє електронним типом провідності, відповідальними за який є однозарядні вакансії

Селену (рис. 5, а). Із збільшенням концентрації Селену концентрація електронів зменшується, відбувається конверсія провідності з n- на р-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 5, а – крива 7). Процеси переходу кристалів від n- до р-типу обумовлені зменшенням концентрації вакансій Селену, парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням концентрації Селену.

З формули (4) та рис. 4, б видно, що для кристалів р-ZnSe із збільшенням концентрації Цинку відбувається зменшення концентрації однозарядних $[V_{Zn}']$ та двозарядних $[V_{Zn}^{//}]$ вакансій Цинку за рахунок їх “заліковування”. При цьому зростає концентрація вакансій Селену $[V_{Se}^{**}]$ (рис. 4, б – крива 3), чий внесок у провідність матеріалу є домінуючим. При незначній концентрації Селену (рис. 4, б – крива 7) матеріал володіє дірковим типом провідності,

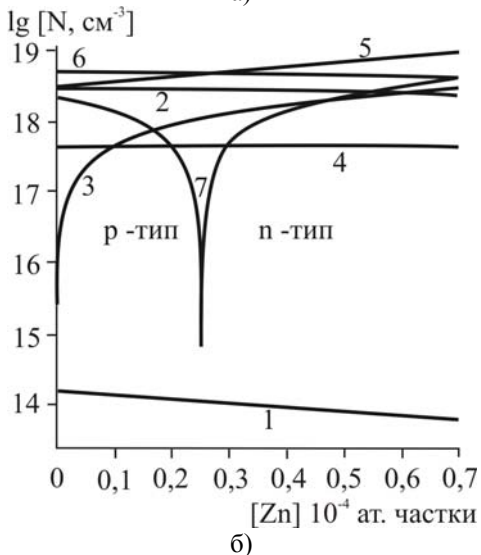
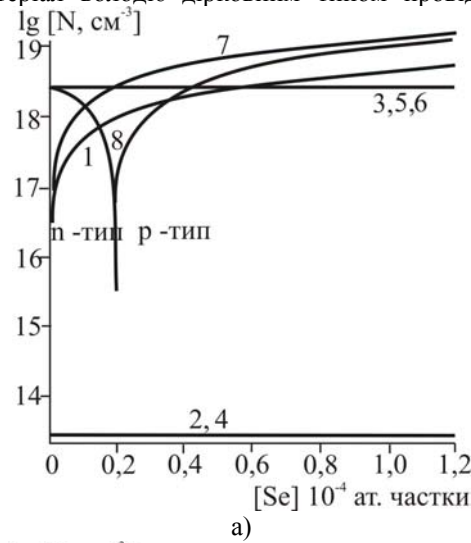


Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 – $[V_{Zn}^{\prime}]$, 2 – $[V_{Zn}^{\prime\prime}]$, 3 – $[V_{Se}^{**}]$, 4 – $[Zn_i^{**}]$, 8 – $[Zn_i^{\bullet}]$, 9 – $[V_{Zn}^{\prime}V_{Se}^{\prime}]$, основних носіїв 5 – n, 6 – p, та холлівської концентрації 7 – n_H в n-ZnSe:Se при $\alpha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

відповідальними за який є двозарядні та однозарядні вакансії Цинку (рис. 4, б – криві 1 і 2). Із збільшенням концентрації Цинку концентрація дірок зменшується, відбувається конверсія матеріалу з р-типом провідності на n-тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 4, б – крива 7). Ці процеси обумовлені зменшенням концентрації вакансій Цинку.

При взаємодії кисню із кристалами n-ZnSe він проявляє акцепторний вплив, що призводить до зменшення концентрації електронів у матеріалі n-типу і конверсії провідності на р-тип (рис. 6, а). Це пов'язано із зменшенням концентрації двозарядних вакансій Селену за рахунок заліковування їх атомами Оксигену. При цьому концентрація вакансій Цинку збільшується і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим.

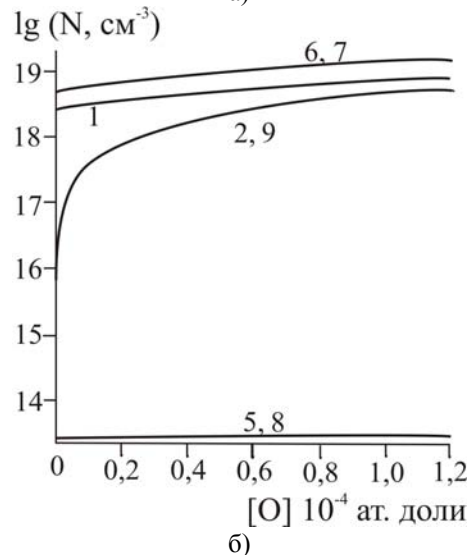
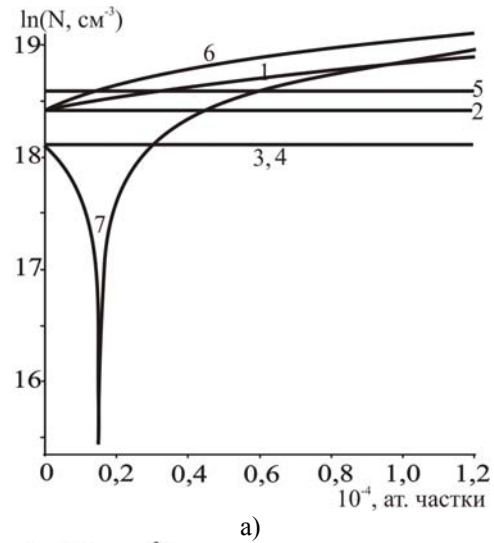


Рис. 5. Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 – $[V_{Zn}^{\prime}]$, 2 – $[V_{Se}^{**}]$, 3 – $[Zn_i^{**}]$, 4 – $[Zn_i^{\bullet}]$, 8 – $[V_{Zn}^{\prime}]$, 9 – $[O_i^{\prime}]$, основних носіїв n – 5 і p – 6 та холлівської концентрації n_H – 7 у n-ZnS:O при $\alpha = 0,6 \cdot 10^{-4}$ мол. частки, $\gamma = 10^{-5}$, $\delta = 10^{-5}$ (а) та р-ZnS:O при $\beta = 0,6 \cdot 10^{-5}$, $\mu = 10^{-5}$, $\varepsilon = 10^{-5}$ (б) від концентрації легуючої домішки [O].

Взаємодія кисню з кристалами p-ZnSe за механізмом вкорінення веде до росту концентрації вакансій Селену [V_{Se}^{**}] (рис. 5, б – крива 2). При цьому концентрація електронів є незначною в порівнянні з концентрацією дірок (рис. 6, б – криві 5, 6). Таким чином вкорінені в міжвузля іони кисню збільшують діркову провідність матеріалу.

Висновки

1. На основі квазіхімічних рівнянь утворення точкових дефектів описано процеси двотемпературного відпалу кристалів ZnSe та визначено домінуючі дефекти.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n- та p-ZnSe за умови реалізації складного спектру точкових дефектів.

3. На основі кристалоквазіхімічних формул зроблено аналіз основних моделей точкових дефектів у кристалах ZnSe при процесах самолегуювання Цинком p-ZnSe та Селеном – n-ZnSe, а також при їх взаємодії з киснем.
4. Отримані двовимірні діаграми “концентрація дефектів (носіїв заряду) – хімічний склад” визначають технологічні фактори (умови відпалу), що забезпечують отримання кристалів із наперед заданими властивостями.

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

Бабущак Г.Я. – аспірантка кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Морозова Н.К., Кузнецов В.А., Рыжиков В.Д. и др. Седенид цинка. Получение и оптические свойства. М. Наука. 1992. 96 с.
- [2] Георгобиани А.Н., Котляревський М.Б. Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений A_2B_6 // Изв. АН СССР: Сер. Физическая. 1985. Т. 49. № 10. С.1916-1922.
- [3] Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка. Кишинев: Штиинца. 1984. 150 с.
- [4] Махний В.П., Раранський Н.Д., Сльотов О.М., Ткаченко І.В. Вплив типу домішкових дефектів на структурні властивості дифузійних шарів селеніду цинку // Фізика і хімія твердого тіла. 2003. Т. 4. № 3, С. 426-429.
- [5] Махний В.П., Слетов О.М., Ткаченко І.В. Влияние вакуумного отжига на краевую люминесценцию нелегированного селенида цинка // ФТП, 2004, Т. 38, № 9, С. 1034-1035.
- [6] Fischer A.G., Paff R.J. Solubility of ZnSe and ZnTe in CdS // J. Chem. and Phys. Solids. 1962. Т. 23. № 10, P. 1479-1480.
- [7] Горюнова Н.А., Федорова Н.Н. О твердых растворах в системе ZnSe–GaAs // ФТТ. 1959. Т. 1. № 2. С. 344.
- [8] Шалимова К.В., Андрушко А.Ф., Дима И.О. О полиморфизме ZnSe // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 4. С. 497-500.
- [9] Пашинкин А.С., Тищенко Г.Н., Корнеева И.В. и др. О полиморфизме некоторых халькогенидов цинка и кадмия. // Кристаллография. 1960. Т. 5. № 2 С. 261-267.
- [10] Лисняк С.С. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Неорган. материалы*. 32(2), сс. 1913-1917 (1992).
- [11] Фреїк Д.М., Бабущак Г.Я., Жуковські П.В., Левченко В.І. Кристалохімія дефектів та механізми самолегуювання у кристалах цинк селеніду // Фізика і хімія твердого тіла, 2008, Т. 9, № 2, С. 274-279.

H.Ya. Babushchak

Point Defects and Physical and Chemical Properties of Crystals ZnSe and ZnSe:O

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

It is certain dominating point defects at two-temperature annealing crystals ZnSe at zinc fume. It is examined mechanisms of self-doping by selen of crystals n-ZnSe and zinc of crystals p-ZnSe. It is carried out the comparative analysis of crystals ZnSe self-alloyed and alloyed by oxygen.