

Г.Я. Бабушак¹, Н.В. Сташко¹, А.В. Лисак¹, Н.Д. Фреїк², П.В. Жуковскі³

Самоактивовані кисневі комплекси та дефектна підсистема у чистому і легованому міддю цинк селеніді

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

²Івано-Франківська державна гімназія №1, вул. Калуське шосе, 1, Івано-Франківськ, 76008, Україна

³Люблінський технічний університет, 20-618 Люблін, Польща E-mail: mario@

Запропоновані кристалоквазіхімічні формули чистих і легованих міддю кристалів ZnSe, що містять самоактивованій кисень для випадку утворення комплексів SA(I) – Cu(I), SAL(II) – Cu(II), III – Cu(III). Розраховано залежності концентрації дефектів, холлівської концентрації носіїв струму від вмісту легуючої домішки Cu для різних значень концентрації фонового кисню, як у стехіометричному цинк селеніді, так і n-та p-ZnSe. Визначено роль кисню і міді у формуванні електронної підсистеми кристалів цинк селеніду та реалізації у них термодинамічних p-n – переходів.

Ключові слова: цинк селенід, кисневі комплекси, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 10.06.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Кисень, завдяки його переважанню у складі атмосферних газів та особливій хімічній активності, є найбільш поширеною фоною домішкою у напівпровідникових матеріалах. Його роль на протязі всього проміжку розвитку ростової технології і дослідження особливостей фізико-хімічних процесів у матеріалах електронної техніки була і залишиться актуальною [1].

Кисень може знаходитися у напівпровідникових кристалах як в електрично нейтральному стані, так і утворювати заряджені активні донорні та акцепторні комплекси. У кристалах цинк селеніду кисень є однією із невід'ємних фонової домішок, його гранична концентрація є значною (10^{20} см⁻³) і переважає у ряді випадків як власну, так і домішкову концентрацію [2]. Ця обставина призводить до домінуючого впливу кисню на весь комплекс властивостей матеріалу, особливо на формування самоактивованих центрів люмінесценції у різних діапазонах оптичного спектру [3].

У даній роботі розглянуто кристалохімічний аспект ролі кисню у чистих і легованих Cu кристалах цинк селеніду.

I. Кисневі комплекси у кристалах ZnSe:Cu

Цинк селенід – перспективний матеріал

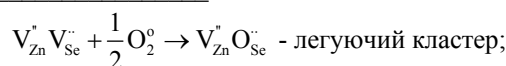
оптоелектроніки, так як його робочий діапазон відповідає синьо-блакитній області оптичного спектру [4]. Встановлено, що спектральний склад смуг випромінювання ZnSe суттєво залежить від легуючих домішок. При наявності фонової домішки кисню характерними є три різні смуги катодолюмінесценції, які ідентифіковані в літературі як SA (I), SAL (II) і III. Додаткове легування міддю пов'язують із центрами Cu (I), Cu (II) і Cu (III) відповідно (таблиця) [5]. Цим смугам відповідають комплекси із ізольованими атомами Оксигену O_S^{\times} , які знаходяться у вузлах кристалічної ґратки і утворюють ізоелектронні центри. Вони обумовлюють зменшення відстаней між взаємодіючими частками кристалічної ґратки до (40 - 50) %, що у першому наближенні можна представити як утворення нових власних точкових дефектів – міжвузлового Цинку Zn_i та вакансії Цинку V_{Zn} [5].

Зарядовий стан відзначених центрів катодолюмінесценції визначається типом, концентрацією і зарядом власних точкових дефектів, які пов'язані із відхиленнями від стехіометричного складу основної матриці. Так, зокрема, смуги SA (I) і Cu (I), за які відповідають комплекси відповідно $(O_S^{\times}Zn_i^{\times}V_{Zn}^{\times})^{\cdot}$ та $(O_S^{\times}Cu_i^{\times}V_{Zn}^{\times})^{\cdot}$ (таблиця) характерні для кристалів, збагачених на Цинк. Смуги SAL (II) і Cu (II), яким відповідають комплекси $(O_S^{\times}Zn_i^{\times}V_{Zn}^{\times})^{\times}$ та $(O_S^{\times}Cu_i^{\times}V_{Zn}^{\times})^{\times}$ (таблиця) формуються за

технологічних факторів, що забезпечують склад, близький до стехіометричного, або ж незначне збагачення на халькоген. Смуги III, Cu (III) виникають у ZnSe за умови значного надлишку Селену, який обумовлює пониження рівня Фермі і збільшення концентрації власних однозарядних акцепторів V_{Zn}' , що відповідають комплексам $(O_S^\times Zn_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}')^\bullet$ або $(O_S^\times Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}')^\bullet$ відповідно для нелегованих і легованих міддю кристалів.

II. Кристалоквазіхімічні формули кристалів ZnSe із кисневими комплексами

Маючи на увазі зарядовий склад кисневих



$$(1-\varepsilon) Zn_{Zn}^{\bullet\bullet} Se_{Se}^{\bullet\bullet} + \varepsilon V_{Zn}^{\bullet\bullet} O_{Se}^{\bullet\bullet} \rightarrow (Zn_{1-\varepsilon}^{\bullet\bullet} V_{\varepsilon}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{1-\varepsilon}^{\bullet\bullet} O_{\varepsilon}^{\bullet\bullet})_{Se} + 2\varepsilon h^\bullet \quad (1.1)$$

Для легованих міддю кристалів ZnSe:O:Cu:

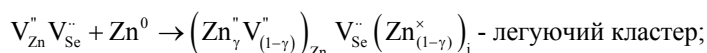


$$(1-\sigma) \{ (Zn_{1-\varepsilon}^{\bullet\bullet} V_{\varepsilon}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{1-\varepsilon}^{\bullet\bullet} O_{\varepsilon}^{\bullet\bullet})_{Se} + 2\varepsilon h^\bullet \} + \sigma Cu_{Zn}^{\bullet\bullet} V_{Se}^{\bullet\bullet} \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{(1-\sigma)(1-\varepsilon)}^{\bullet\bullet} Cu_{\sigma}^{\bullet\bullet} V_{\varepsilon(1-\sigma)}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{(1-\sigma)(1-\varepsilon)}^{\bullet\bullet} V_{\sigma}^{\bullet\bullet} O_{\varepsilon(1-\sigma)}^{\bullet\bullet})_{Se} + 2\varepsilon(1-\sigma)h^\bullet \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{1-2\varepsilon(1-\sigma)}^{\bullet\bullet} V_{\varepsilon(1-\sigma)}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{(1-\sigma)(1-\varepsilon)}^{\bullet\bullet} V_{\sigma}^{\bullet\bullet})_{Se} (O_{Se}^{\bullet\bullet} Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}^{\bullet\bullet})_{\sigma}^{\times} (O_{Se}^{\bullet\bullet} Zn_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}^{\bullet\bullet})_{\varepsilon(1-\sigma)-\sigma}^{\times} + 2\sigma e' + 2\varepsilon(1-\sigma)h^\bullet \quad (1.2)$$

При відхиленні від стехіометричного складу цинк селеніду на бік металу кристалоквазіхімічні

формули для нелегованого n-ZnSe будуть наступними.

Нелегований n-ZnSe:



$$(1-\alpha) Zn_{Zn}^{\bullet\bullet} Se_{Se}^{\bullet\bullet} + \alpha (Zn_{\gamma}^{\bullet\bullet} V_{(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_{Zn} V_{Se}^{\bullet\bullet} (Zn_{(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_i \rightarrow (Zn_{(1-\alpha)}^{\bullet\bullet} Zn_{\alpha\gamma}^{\bullet\bullet} V_{\alpha(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{1-\alpha}^{\bullet\bullet} V_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{Se} (Zn_{\alpha(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_i \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\bullet\bullet} V_{\alpha(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{1-\alpha}^{\bullet\bullet} V_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{Se} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\bullet\bullet})_i + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e' \quad (1.3)$$

Кристали n-ZnSe:O:

$$(1-x) [(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\bullet\bullet} V_{\alpha(1-\gamma)}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{1-\alpha}^{\bullet\bullet} V_{\alpha}^{\bullet\bullet})_{Se} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\bullet\bullet})_i + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e'] + x (V_{Zn}^{\bullet\bullet} O_{Se}^{\bullet\bullet}) \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{[(1-\alpha)+\alpha\gamma](1-x)}^{\bullet\bullet} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\bullet\bullet} V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet} O_x^{\bullet\bullet})_{Se} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-x)\delta}^{\bullet\bullet})_i + \\ + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e' + (\alpha(1-x) + 2x)h^\bullet \quad (1.4)$$

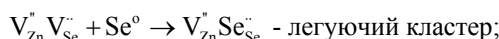
Кристали n-ZnSe:O:Cu:

$$(1-z) \{ (Zn_{(1-x)(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\bullet\bullet} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\bullet\bullet} V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet} O_x^{\bullet\bullet})_{Se} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet\bullet} Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)}^{\bullet\bullet})_i + \\ + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e' + (\alpha(1-x) + 2x)h^\bullet \} + z Cu_{Zn}^{\bullet\bullet} V_{Se}^{\bullet\bullet} \rightarrow \\ \rightarrow (Zn_{(1-z)(1-x)(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\bullet\bullet} V_{(1-z)(\alpha(1-\gamma)(1-x)+x)}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{(1-z)(1-\alpha)(1-x)}^{\bullet\bullet} V_{\alpha(1-z)(1-x)+z}^{\bullet\bullet})_{Se} \\ (Zn_{\alpha(1-z)(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet\bullet} Zn_{\alpha\delta(1-z)(1-\gamma)(1-x)}^{\bullet\bullet})_i (O_{Se}^{\bullet\bullet} Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}^{\bullet\bullet})_z' (O_{Se}^{\bullet\bullet} Zn_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}^{\bullet\bullet})_{x(1-z)-z}' + \\ + (\alpha(1-z)(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + z)e' + [(1-z)(\alpha(1-x) + 3x)]h^\bullet \quad (1.5)$$

Відповідно при відхиленні від стехіометричного

складу цинк селеніду на бік халькогену отримаємо.

Нелегований p-ZnSe:



$$(1-\beta) (Zn_{Zn}^{\bullet\bullet} Se_{Se}^{\bullet\bullet}) + \beta (V_{Zn}^{\bullet\bullet} Se_{Se}^{\bullet\bullet}) \rightarrow (Zn_{1-\beta}^{\bullet\bullet} V_{\beta}^{\bullet\bullet})_{Zn} (Se_{1-\beta}^{\bullet\bullet} Se_{\beta}^{\bullet\bullet})_{Se} \rightarrow (Zn_{1-\beta}^{\bullet\bullet} V_{\beta(1-\mu)}^{\bullet\bullet} V_{\beta\mu}^{\bullet\bullet})_{Zn} Se_{Se}^{\bullet\bullet} + 2\beta h^\bullet + \beta\mu e' \quad (1.6)$$

Кристали *p-ZnSe:O*:

$$(1-y)[(Zn_{1-\beta}^{\times} V_{\beta(1-\mu)}^{\prime} V_{\beta\mu}^{\prime})_{Zn} Se_{Se}^{\times} + 2\beta h^{\cdot} + \beta\mu e^{\cdot}] + y(V_{Zn}^{\prime} O_{Se}^{\cdot}) \rightarrow$$

$$(Zn_{(1-y)(1-\beta)}^{\times} V_{\beta(1-y)(1-\mu)+y}^{\prime} V_{\beta\mu(1-y)}^{\prime})_{Zn} (Se_{1-y}^{\times} O_y^{\times})_{Se} + (2\beta(1-y) + 2y)h^{\cdot} + \beta\mu(1-y)e^{\cdot}. \quad (1.7)$$

Кристали *p-ZnSe:O:Cu*:

$$(1-\lambda)\{(Zn_{(1-y)(1-\beta)}^{\times} V_{\beta(1-y)(1-\mu)+y}^{\prime} V_{\beta\mu(1-y)}^{\prime})_{Zn} (Se_{1-y}^{\times} O_y^{\times})_{Se} + (2\beta(1-y) + 2y)h^{\cdot} + \beta\mu(1-y)e^{\cdot}\} + \lambda Cu_{Zn}^{\prime} V_{Se}^{\cdot} \rightarrow$$

$$\rightarrow (Zn_{(1-\lambda)((1-y)(1-\beta)-y)+\lambda}^{\times} V_{(1-\lambda)(\beta(1-y)(1-\mu)+y)}^{\prime} V_{\beta\mu(1-\lambda)(1-y)}^{\prime})_{Zn} (Se_{(1-\lambda)(1-y)}^{\times} V_{\lambda}^{\cdot})_{Se} (O_{Se}^{\times} Cu_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})_{\lambda}^{\cdot} (O_{Se}^{\times} Zn_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})_{y(1-\lambda)-\lambda}^{\cdot} +$$

$$+ (1-\lambda)(2\beta(1-y) + 2y)h^{\cdot} + ((1-\lambda)(\beta\mu(1-y) + y) + 2\lambda)e^{\cdot}. \quad (1.8)$$

У другому випадку, за умови переважання вмісту міді $[Cu] > [O]$, по аналогії будемо мати наступне. При подвійному легуванні стехіометричних кристалів *ZnSe:O:Cu* у кристалоквазіхімічній

формулі, на відміну від (1.2), буде тільки комплекс із Купрумом $(O_S^{\times} Cu_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})^{\times}$:

$$(1-\sigma)\{(Zn_{1-\varepsilon}^{\times} V_{\varepsilon}^{\cdot})_{Zn} (Se_{1-\varepsilon}^{\times} O_{\varepsilon}^{\times})_{Se} + 2\varepsilon h^{\cdot}\} + \sigma Cu_{Zn}^{\prime} V_{Se}^{\cdot} \rightarrow$$

$$\rightarrow (Zn_{(1-\sigma)(1-\varepsilon)}^{\times} Cu_{\sigma}^{\cdot} V_{\varepsilon(1-\sigma)}^{\cdot})_{Zn} (Se_{(1-\sigma)(1-\varepsilon)}^{\times} V_{\sigma}^{\cdot} O_{\varepsilon(1-\sigma)}^{\times})_{Se} + 2\varepsilon(1-\sigma)h^{\cdot} \rightarrow$$

$$\rightarrow (Zn_{1-2\varepsilon(1-\sigma)}^{\times} V_{\varepsilon(1-\sigma)}^{\cdot} Cu_{\sigma-\varepsilon(1-\sigma)}^{\cdot})_{Zn} (Se_{(1-\sigma)(1-\varepsilon)}^{\times} V_{\sigma}^{\cdot})_{Se} (O_{Se}^{\times} Cu_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})_{\varepsilon(1-\sigma)}^{\times} +$$

$$+(3\sigma - \varepsilon(1-\sigma))e^{\cdot} + 2\varepsilon(1-\sigma)h^{\cdot}. \quad (2.1)$$

Відповідно для *n-ZnSe:O:Cu*:

$$(1-z)\{(Zn_{(1-x)(1-\alpha+\alpha\gamma)}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\cdot})_{Zn} (Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\cdot} O_x^{\times})_{Se} (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\cdot} Zn_{\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)}^{\cdot})_i +$$

$$+ \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e^{\cdot} + (\alpha(1-x) + 2x)h^{\cdot}\} + z Cu_{Zn}^{\prime} V_{Se}^{\cdot} \rightarrow$$

$$\rightarrow (Zn_{(1-z)(1-x)(1-\alpha+\alpha\gamma)}^{\times} Cu_{z-x(1-z)}^{\cdot} V_{(1-z)(\alpha(1-\gamma)(1-x)+x)}^{\cdot})_{Zn} (Se_{(1-z)(1-\alpha)(1-x)}^{\times} V_{\alpha(1-z)(1-x)+z}^{\cdot})_{Se}$$

$$(Zn_{\alpha(1-z)(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\cdot} Zn_{\alpha\delta(1-z)(1-\gamma)(1-x)}^{\cdot})_i (O_{Se}^{\times} Cu_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})_{x(1-z)}^{\cdot} +$$

$$+ (\alpha(1-x)(1-z)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + 2z - x(1-z))e^{\cdot} + [(1-z)(\alpha(1-x) + 2x) + z]h^{\cdot} \quad (2.2)$$

та *p-ZnSe:O:Cu*:

$$(1-\lambda)\{(Zn_{(1-y)(1-\beta)}^{\times} V_{\beta(1-y)(1-\mu)+y}^{\cdot} V_{\beta\mu(1-y)}^{\cdot})_{Zn} (Se_{1-y}^{\times} O_y^{\times})_{Se} + (2\beta(1-y) + 2y)h^{\cdot} + \beta\mu(1-y)e^{\cdot}\} + \lambda Cu_{Zn}^{\prime} V_{Se}^{\cdot} \rightarrow$$

$$\rightarrow (Zn_{(1-\lambda)(1-y)(1-\beta)}^{\times} Cu_{\lambda-y(1-\lambda)}^{\cdot} V_{(1-\lambda)(\beta(1-y)(1-\mu)+y)}^{\cdot} V_{\beta\mu(1-\lambda)(1-y)}^{\cdot})_{Zn} (Se_{(1-\lambda)(1-y)}^{\times} V_{\lambda}^{\cdot})_{Se} (O_{Se}^{\times} Cu_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})_{y(1-\lambda)}^{\cdot} +$$

$$+ (1-\lambda)(2\beta(1-y) + 2y)h^{\cdot} + ((1-\lambda)(\beta\mu(1-y) + y) + 2\lambda)e^{\cdot}. \quad (2.3)$$

Таблиця

Співставлення смуг випромінювання самоактивованих кисневих і мідних центрів в ZnSe

Характеристика центра	Зарядовий стан	Смуги випромінювання: λ , нм; E_A , eВ
SA(I) $(O_S^{\times} Zn_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})$ Надлишок Цинку Cu(I) $(O_S^{\times} Cu_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})$	I'	$\lambda = 628 (605)$ $E_A=0.61 (0.55)$ $\lambda = 640$ $E_A=0.65$
SA(II) $(O_S^{\times} Zn_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})^{\times}$ Стехіометрія Cu(II) $(O_S^{\times} Cu_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})^{\times}$	II^{\times}	$\lambda = 477$ $E_A=0.15$ $\lambda = 508$ $E_A=0.24$
III $(O_S^{\times} Zn_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})^{\cdot}$ Надлишок Селену Cu(III) $(O_S^{\times} Cu_i^{\cdot} V_{Zn}^{\cdot})^{\cdot}$	III^{\cdot}	$\lambda = 735$ $E_A=0.87$ $\lambda = 740$ $E_A=0.87$

III. Результати розрахунків та їх аналіз.

Концентрації переважаючих дефектів та основних носіїв заряду можна розрахувати наступним чином. Для кристалів ZnSe:O:Cu згідно (1.2; 2.1)

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{\bullet}] &= A\varepsilon(1-\sigma), \\ [V_{Se}^{\bullet\bullet}] &= A\sigma, \\ n &= 2A\sigma, \\ p &= 2A\varepsilon(1-\sigma). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$ ($Z = 4$ – число структурних одиниць у елементарній комірці, $a = 5,67 \text{ \AA}$ – параметр елементарної комірки сфалериту).

Рівняння електронейтральності в цьому випадку буде мати вигляд

$$2[V_{Zn}^{\bullet}] + n = 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + p,$$

а холлівська концентрація носіїв n_H :

$$n_H = |n - p| = |A(2\sigma - 2\varepsilon(1-\sigma))|. \quad (3.2)$$

Для кристалів n -ZnSe:O:Cu згідно (1.5; 2.2)

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{\bullet}] &= A(1-z)(\alpha(1-\gamma)(1-x) + x), \\ [V_{Se}^{\bullet}] &= A(\alpha(1-z)(1-x) + z), \\ [Zn_i^{\bullet}] &= A\alpha(1-z)(1-\gamma)(1-\delta)(1-x), \\ [Zn_i^{\bullet\bullet}] &= A\alpha\delta(1-z)(1-\gamma)(1-x). \end{aligned} \quad (3.3)$$

При $[O] > [Cu]$ згідно (1.5)

$$\left[(O_S^{\times} Cu_i^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\prime} \right] = Az,$$

$$\left[(O_S^{\times} Zn_i^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\prime} \right] = A(x(1-z) - z),$$

$$n = A(\alpha(1-z)(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + z),$$

$$p = A[(1-z)(\alpha(1-x) + 3x)]. \quad (3.3.1)$$

При $[Cu] > [O]$ згідно (2.2)

$$\left[(O_S^{\times} Cu_i^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\prime} \right] = Ax(1-z),$$

$$n = A(\alpha(1-z)(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + 2z - x(1-z)),$$

$$p = A[(1-z)(\alpha(1-x) + 2x) + z]. \quad (3.3.2)$$

Рівняння електронейтральності та холлівська концентрація

для $[O] > [Cu]$

$$2[V_{Zn}^{\bullet}] + [(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\prime}] + [(O_{Se}^{\times} Zn_i^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\prime}] + n = [V_{Se}^{\bullet}] + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + p,$$

$$n_H = |n - p| = |[V_{Se}^{\bullet}] + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Zn}^{\bullet}] - [(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\prime}] - [(O_{Se}^{\times} Zn_i^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\prime}]|.$$

$$(3.4.1)$$

Для $[Cu] > [O]$

$$2[V_{Zn}^{\bullet}] + [(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\prime}] + n = [V_{Se}^{\bullet}] + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + p,$$

$$n_H = |n - p| = |[V_{Se}^{\bullet}] + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Zn}^{\bullet}] - [(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet} V_{Zn}^{\bullet})^{\prime}]|.$$

$$(3.4.2)$$

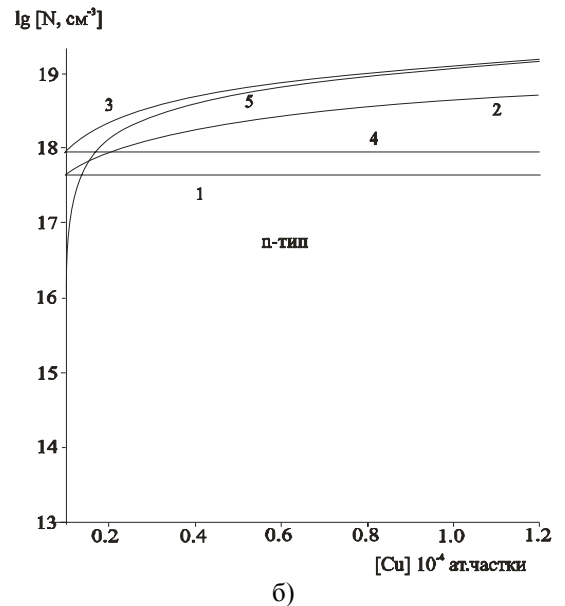
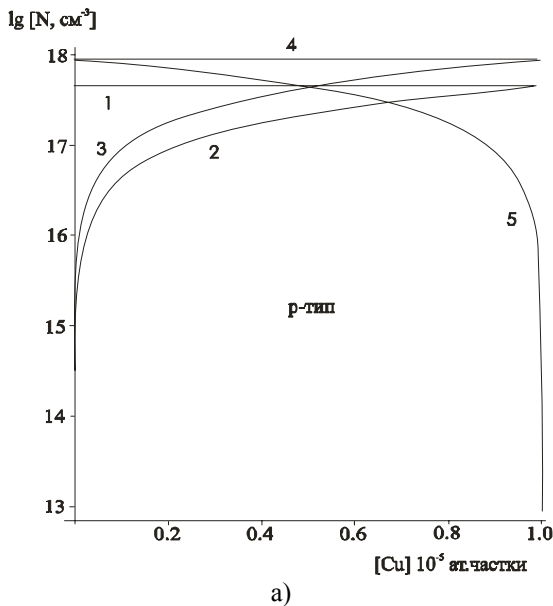


Рис. 1. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів 1 – V_{Zn}^{\bullet} , 2 – V_{Se}^{\bullet} , основних носіїв 3 – n і 4 – p та холлівської концентрації 5 – n_H у ZnSe:O:Cu від вмісту легуючої домішки $[Cu]$ за умови $[O] > [Cu]$ (а) і $[Cu] > [O]$ (б) при вмісті кисню $\varepsilon = 10^{-5}$ ат. частки.

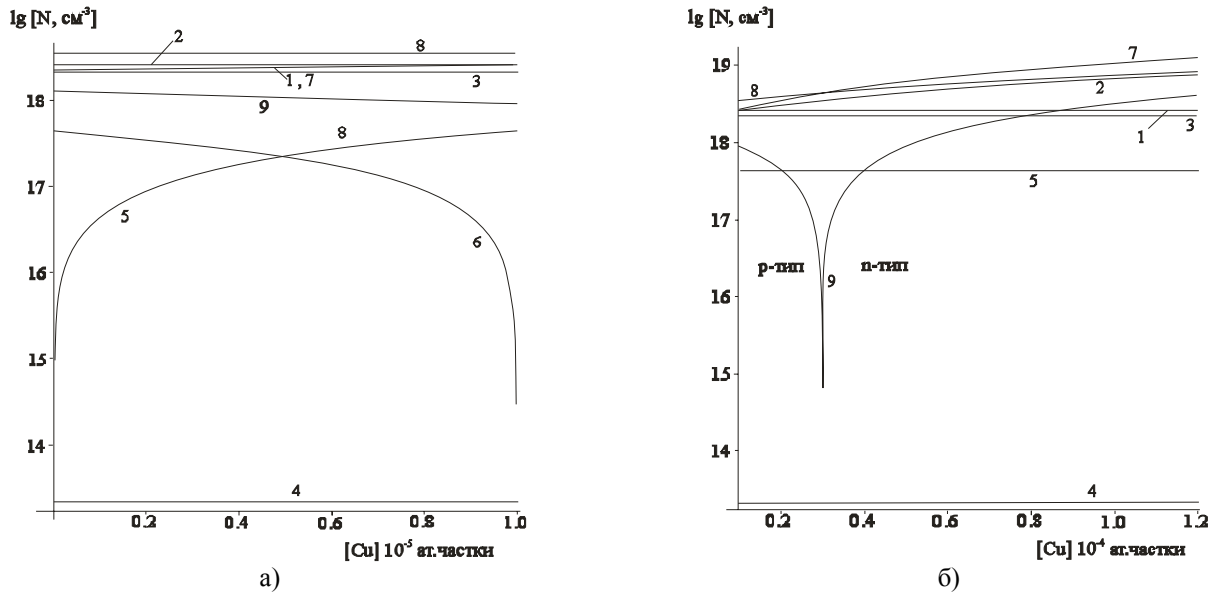


Рис. 2. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів 1 – V_{Se}^- , 2 – V_{Zn}'' , 3 – Zn_i^\bullet , 4 – Zn_i'' , комплексів 5 – $(O_{Se}^\bullet Cu_i V_{Zn}^-)^\bullet$, 6 – $(O_{Se}^\bullet Zn_i V_{Zn}^-)^\bullet$, основних носіїв 7 – n і 8 – p та холлівської концентрації 9 – n_H у n-ZnSe:O:Cu від вмісту легуючої домішки [Cu] при [O] > [Cu] (а) та [Cu] > [O] (б) ($\alpha = 6 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\delta = 10^{-5}$, $x = 10^{-5}$ ат. частки, $\gamma = 10^{-5}$).

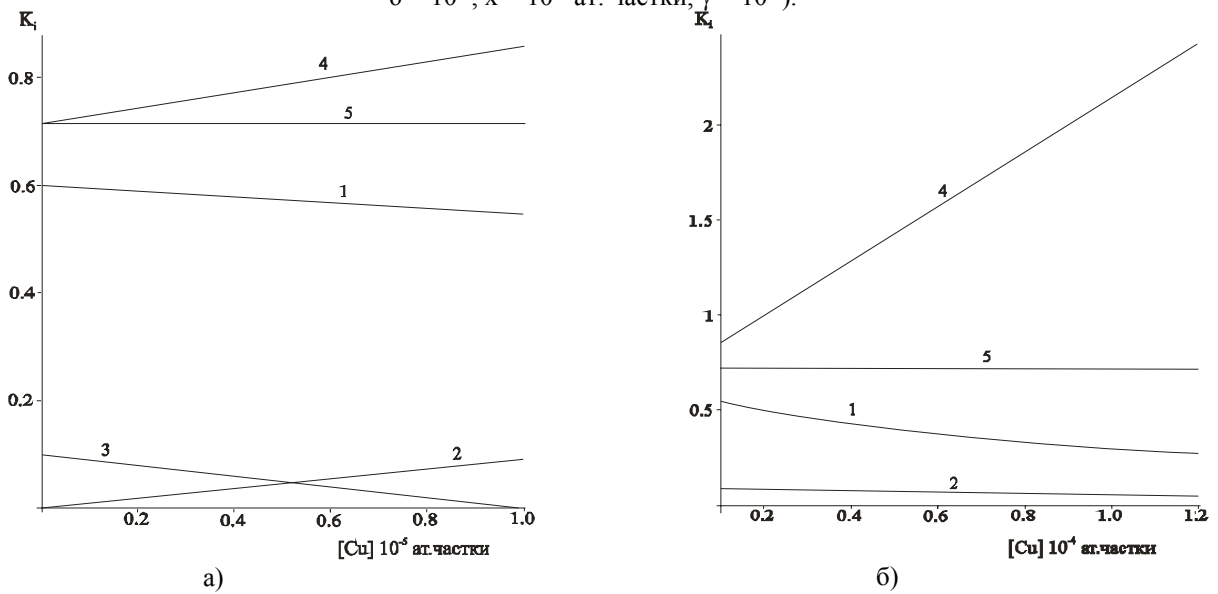


Рис. 3. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних $K_1 = \frac{V_{Zn}''}{\sum D}$, $K_2 = \frac{(O_{Se}^\bullet Cu_i V_{Zn}^-)^\bullet}{\sum D}$,

$K_3 = \frac{(O_{Se}^\bullet Zn_i V_{Zn}^-)^\bullet}{\sum D}$ (криві 1, 2, 3) та донорних $K_4 = \frac{V_{Se}^\bullet}{\sum A}$, $K_5 = \frac{Zn_i^\bullet}{\sum A}$ (криві 4, 5) точкових дефектів у кристалах n-

ZnSe:O:Cu від концентрації легуючого компонента [Cu] за умови [O] > [Cu] (а) і [Cu] > [O] (б).

$$\sum D = [Zn_i^\bullet] + [Zn_i''] + [V_{Se}^\bullet], \quad \sum A = [V_{Zn}'''] + [(O_{Se}^\bullet Cu_i V_{Zn}^-)^\bullet] + [(O_{Se}^\bullet Zn_i V_{Zn}^-)^\bullet] \quad (\alpha = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ ат. частки}, \gamma = 10^{-5}, \delta = 10^{-5}).$$

Концентрація дефектів у випадку p-ZnSe:O:Cu згідно (1.8; 2.3) буде наступна:

$$[V_{Zn}'''] = A(1 - \lambda)(\beta(1 - y)(1 - \mu) + y),$$

$$[V_{Zn}'] = A\beta\mu(1 - \lambda)(1 - y),$$

$$[V_{Se}^\bullet] = A\lambda.$$

При [O] > [Cu] згідно (1.8)

$$[(O_{Se}^\bullet Cu_i V_{Zn}^-)^\bullet] = A\lambda,$$

$$[(O_{Se}^\bullet Zn_i V_{Zn}^-)^\bullet] = A(y(1 - \lambda) - \lambda).$$

При [Cu] > [O] згідно (2.3)

$$\begin{aligned} \left[(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet} \right] &= Ay(1 - \lambda), \\ n &= A((1 - \lambda)(\beta\mu(1 - y) + y) + 2\lambda), \\ p &= A(1 - \lambda)(2\beta(1 - y) + 2y). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Рівняння електронейтральності та холлівська концентрація при цьому
для випадку $[O] > [Cu]$

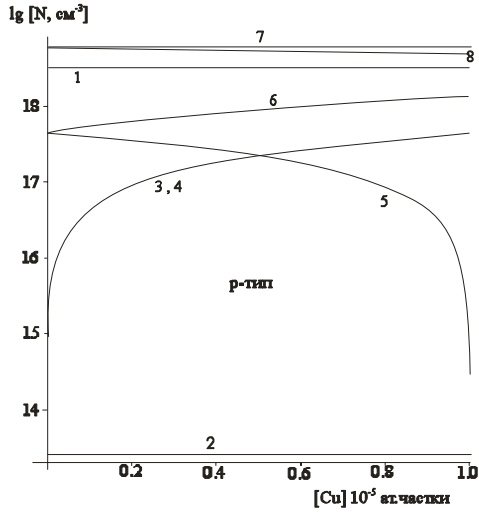
$$2[V_{Zn}''^{\bullet}] + [V_{Zn}'^{\bullet}] + n = 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}] + [(O_{Se}^{\times} Zn_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}] + p,$$

$$n_H = |n - p| = 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}] + [(O_{Se}^{\times} Zn_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}] - 2[V_{Zn}''^{\bullet}] - [V_{Zn}'^{\bullet}]. \quad (3.6.1)$$

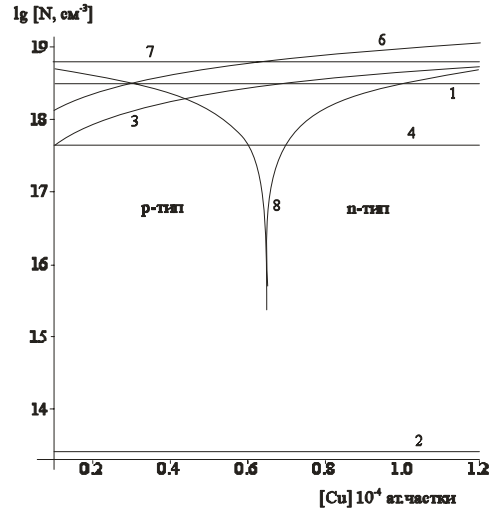
При $[Cu] > [O]$

$$2[V_{Zn}''^{\bullet}] + [V_{Zn}'^{\bullet}] + n = 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}] + p,$$

$$n_H = |n - p| = 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}] - 2[V_{Zn}''^{\bullet}] - [V_{Zn}'^{\bullet}]. \quad (3.6.2)$$

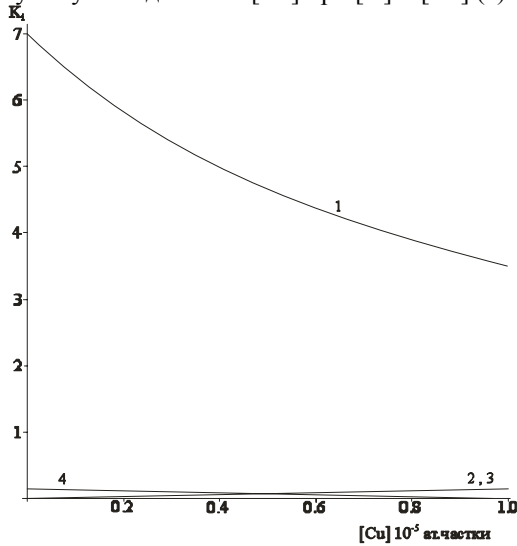


а)

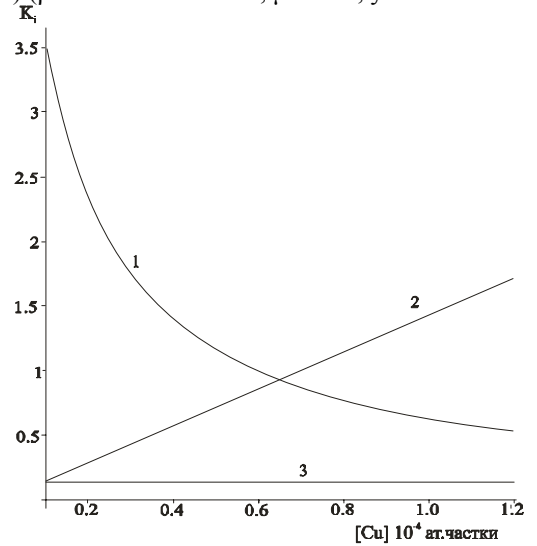


б)

Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів 1 – $V_{Zn}''^{\bullet}$, 2 – $V_{Zn}'^{\bullet}$, 3 – $V_{Se}^{\bullet\bullet}$, комплексів 4 – $(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}$, 5 – $(O_{Se}^{\times} Zn_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}$, основних носіїв 6 – n і 7 – p та холлівської концентрації 8 – n_H у p-ZnSe:O:Cu від вмісту легуючої домішки [Cu] при $[O] > [Cu]$ (а) і $[Cu] > [O]$ (б) ($\beta = 6 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\mu = 10^{-5}$, $y = 10^{-5}$ ат. частки).



а)



б)

Рис. 5. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних $K_1 = \frac{V_{Zn}'^{\bullet}}{\sum D}$ (крива 1) та донорних

$$K_2 = \frac{V_{Se}^{\bullet\bullet}}{V_{Zn}'^{\bullet} + V_{Zn}''^{\bullet}}, K_3 = \frac{(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}}{V_{Zn}'^{\bullet} + V_{Zn}''^{\bullet}}, K_4 = \frac{(O_{Se}^{\times} Zn_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}}{V_{Zn}'^{\bullet} + V_{Zn}''^{\bullet}} \quad (\text{криві 2, 3, 4) точкових дефектів у кристалах p-ZnSe:O:Cu}$$

від концентрації легуючого компонента [Cu] за умови $[O] > [Cu]$ (а) та $[Cu] > [O]$ (б).

$$\sum D = [V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [(O_{Se}^{\times} Cu_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}] + [(O_{Se}^{\times} Zn_i^{\bullet\bullet} V_{Zn}'^{\bullet})^{\bullet}] \quad (\beta = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ ат. частки, } \mu = 10^{-5}).$$

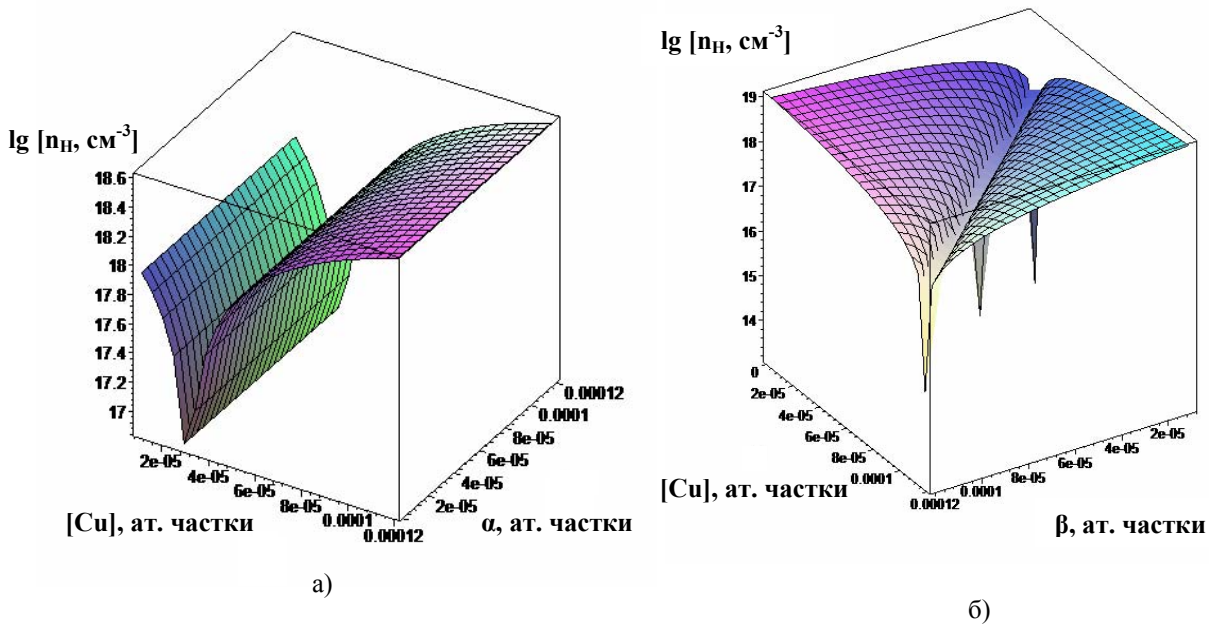


Рис. 6. Просторові залежності холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (β) та вмісту легуючої домішки [Cu] для кристалів n-ZnSe:O:Cu (а) та p-ZnSe:O:Cu (б).

Отримані кристалоквазіхімічні формули (1.1) – (2.3) та проведені розрахунки (рис. 1 - 6) вказують на наступне. У випадку стехіометричного складу ZnSe за умови $[O] > [Cu]$ домінуючими точковими дефектами є негативно заряджені двозарядні вакансії Цинку V_{Zn}'' та позитивні однозарядні вакансії Селену V_{Se}^\bullet . Із збільшенням концентрації міді при незначній зміні концентрації V_{Zn}'' має місце зростання кількості вакансій Селену (рис.1, а - крива 2). Це обумовлює, при значному вмісті міді $[Cu] > 0,8 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, значне зменшення холлівської концентрації (рис. 1, а - крива 5). Кристал має дірковий тип провідності.

При $[Cu] > [O]$ ZnSe має електронний тип провідності. Переважаючими точковими дефектами є V_{Zn}'' та V_{Se}^\bullet (рис. 1, б). Збільшення частки міді призводить вже до зростання холлівської концентрації за рахунок збільшення $[V_{Se}^\bullet]$, які перевищують $[V_{Zn}'']$ (рис. 1, б - крива 2).

Для нестехіометричних кристалів n-ZnSe:O:Cu при $[O] > [Cu]$ переважають наступні точкові дефекти: V_{Se}^\bullet , V_{Zn}'' та Zn_i^\bullet (рис. 2, а - криві 1, 2, 3). Концентрація двозарядних міжвузлових атомів цинку $[Zn_i^{\bullet\bullet}]$ на декілька порядків нижча від попередніх (рис. 2, а - крива 4). Що стосується комплексів, то із збільшенням вмісту міді має місце зростання Cu(I) та зменшення SA(I) (рис.2, а; таблиця). При збереженні електронної провідності холлівська концентрація дещо зменшується із збільшенням вмісту міді за рахунок зростання концентрації $[V_{Se}^\bullet]$ та $[Zn_i^\bullet]$,

парціальний коефіцієнт компенсації яких зростає (рис. 3, а - криві 4, 5). Внесок інших дефектів є менш впливовий, на що, зокрема, вказує значення їх коефіцієнтів компенсації (рис. 3, а)

За умови $[Cu] > [O]$ маємо, що при незначному вмісті міді (менше $0,3 \cdot 10^{-4}$ ат.частки) кристали володіють р-типом провідності, за який відповідальними є двозарядні вакансії Цинку (рис. 2, б - крива 2). Із збільшенням вмісту міді концентрація дірок зменшується, відбувається конверсія провідності матеріалу з р- на n-тип і подальше зростання концентрації електронів. Це обумовлено зростанням концентрації вакансій Селену та Цинку у міжвузлях, парціальний коефіцієнт компенсації яких зростає (рис. 3, б - криві 4, 5).

При відхиленні від стехіометрії на бік Селену у p-ZnSe:O:Cu, коли $[O] > [Cu]$, переважаючими точковими дефектами є V_{Zn}'' та V_{Se}^\bullet (рис. 4,а - криві 1, 3). Концентрація однозарядних вакансій цинку незначна. Аналогічно як і у випадку n-ZnSe:O:Cu ($[O] > [Cu]$), при збільшенні концентрації міді спостерігається зменшення SA(II) та зростання Cu(II) (рис. 4, а; таблиця). Як видно із рис.5, а, із збільшенням ат. частки міді концентрація вакансій Цинку зменшується, а концентрація вакансій Селену зростає. Це обумовлює деяке зменшення холлівської концентрації при збереженні р-типу провідності (рис. 4, а - крива 8).

За умови $[Cu] > [O]$, при незначному вмісті міді (менше $0,6 \cdot 10^{-4}$ ат. частки), зростає концентрація вакансій Селену, однак вакансії Цинку мають домінуючий вплив (рис. 4, б – крива 1). При збільшенні вмісту міді відбувається конверсія

провідності з р- на n-тип, оскільки концентрація V_{Se}^{\bullet} значно зростає, на що вказує її парціальний коефіцієнт компенсації (рис. 5, б - крива 2).

Для n-ZnSe:O:Cu збільшення відхилення від стехіометрії на бік Цинку не впливає на положення р-n-переходу (рис. 6, а). При збільшенні відхилення від стехіометрії на бік Селену у р-ZnSe:O:Cu р-n-перехід реалізується при більшій концентрації міді (рис. 6, б).

Висновки

1. Виконано аналіз літературних джерел, присвячених розгляду дефектної підсистеми у кристалах цинк селеніду за участю міді та фонові домішки кисню.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів ZnSe:O:Cu стехіометричного складу та n- і р-типу провідності.
3. Показано, що за умови $[O] > [Cu]$ для n-типу провідності переважають V_{Zn}'' , V_{Se}^{\bullet} , Zn_i^{\bullet} та комплекси $(O_S^{\times}Zn_i^{\bullet}V_{Zn}'')$, $(O_S^{\times}Cu_i^{\bullet}V_{Zn}'')$. Для р-типу

провідності переважають V_{Zn}'' та комплекси $(O_S^{\times}Zn_i^{\bullet}V_{Zn}'')$, $(O_S^{\times}Cu_i^{\bullet}V_{Zn}'')$.

4. При умові $[Cu] > [O]$ для n-типу провідності переважаючими дефектами є V_{Zn}'' , V_{Se}^{\bullet} , Zn_i^{\bullet} та комплекс $(O_S^{\times}Cu_i^{\bullet}V_{Zn}'')$. Для р-типу провідності – V_{Zn}'' , V_{Se}^{\bullet} та комплекс $(O_S^{\times}Cu_i^{\bullet}V_{Zn}'')$.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку проблеми досліджень, допомогу при її виконанні та цінні зауваження.

Робота виконується в рамках проекту (реєстраційний номер 0107U006768).

Бабушак Г.Я. – аспірант;
Сташко Н.В. – студент;
Лисак А.В. – к.ф.-м.н., доцент;
Фреїк Н.Д. – гімназистка;
Жуковські П.В. – доктор наук, асоційований професор.

- [1] В.М. Бабич, Н.И. Блукан, Е.Ф. Венгер. *Кислород в монокристаллах кремния*. “Интерпресс ЛТД”, Киев, 240с., (1997).
- [2] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Селенид цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М. 96 с., (1992).
- [3] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка*. Кишинёв: Штиинца, 150 с. (1984).
- [4] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений A^2B^6 // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **49**(10), сс. 1916-1922 (1985).
- [5] Н.К. Морозова, И.А. Каретников. Исследование центров люминесценции, обязанных присутствию меди и кислорода в ZnSe // *Физика и техника полупроводников*, **35**(1), сс. 25-33 (2001).
- [6] 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).
- [7] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак, П.В. Жуковські. Кристалоквазіхімічні формули і точкові дефекти нестехіометричного цинк селеніду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(3), сс. 618-623 (2006).

H.Ya. Babushchak¹, N.V. Stashko¹, A.V. Lysak¹, N.D. Freik², P. Zukowski³

Self-Activated Oxygen Complexes and Defective Subsystem in Clean and Alloyed by a Copper the Zinc of Selenide

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

³Lyublin Technical University, 20-618 Lyublin, Poland. E-mail: mario@elektron.pol.lublin.pl

In the article the crystalquasichemical formulae of the clean and alloyed crystals ZnSe by a copper article are offered, which contain the selfactivated oxygen for formation of the SA(I) – Cu(I) complexes, SA(II) – Cu(II), III – Cu(III). Dependences of concentration of defects, Hall concentration of transmitters of current are figured out on maintenance of the alloying admixture Cu for different values of concentration of background oxygen, both in stoichiometric zinc selenide and n- and p-ZnSe. The role of oxygen and copper in forming of electronic subsystem of crystals of zinc selenide and realization at them thermodynamics p-n – transitions is identified.