

УДК 621.315.592

Самоорганизация изоэлектронных примесей Mg и O в ZnSe

© О.В. Елюхина[¶], Г.С. Соколовский, В.И. КучинскийФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 21 марта 2006 г. Принята к печати 26 июня 2006 г.)

Теоретически описано самоупорядочение изоэлектронных примесей магния и кислорода в ZnSe. Предсказано появление тетраэдрических ячеек $104Mg$ в твердом растворе $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$ ($x \geq 4y$), обогащенном ZnSe, в области разбавленных концентраций кислорода ($1 \cdot 10^{-8} \leq y \leq 1 \cdot 10^{-3}$). При выполнении условий, которые представлены для температур роста ($300^\circ C$) и отжига ($500^\circ C$), отдельные примесные атомы кислорода должны быть окружены исключительно атомами Mg. Природой этого является термодинамическое преимущество формирования связей Mg–O и Zn–Se по сравнению со связями Mg–S и Zn–O, а также уменьшение энергии упругих напряжений после самоорганизации изоэлектронных примесей.

PACS: 61.72.Bb, 61.72.Ji, 61.72.Yx

1. Введение

Широкозонный полупроводник ZnSe является одним из активно исследуемых материалов для создания различных приборов оптоэлектроники [1,2]. Его светоизлучательные характеристики могут быть существенно улучшены при изоэлектронном легировании кислородом [3–5]. Это является результатом появления примесных кластеров, образующихся вокруг атомов кислорода. Однако термодинамические условия формирования таких кластеров еще не исследованы. Ранее была предсказана самоорганизация изоэлектронных примесей Al и N или Ga и As в соединениях GaAs и AlN соответственно [6]. GaAs, легированный Al и N, или AlN, легированный Ga и As, могут быть представлены как четверные твердые растворы $Al_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$, обогащенные GaAs или AlN. В таких твердых растворах перестановки катионов и анионов приводят к реакции между связями $nAl-N + nGa-As = nAl-As + nGa-N$ ($1 \leq n \leq 4$). Соответственно концентрации различных химических связей в таких твердых растворах зависят от расположения разных катионов и анионов. Образование связей Al–N и Ga–As термодинамически выгодно, так как сумма энергий атомизации AlN и GaAs существенно больше, чем сумма этих же энергий для AlAs и GaN [6]. Таким образом, образование тетраэдрических ячеек $1As4Ga$ и $1N4Al$ в твердых растворах, обогащенных AlN и GaAs соответственно, является термодинамически выгодным.

Энергии атомизации полупроводниковых соединений II–VI примерно на 50% больше, чем соединений III–V. Поэтому можно ожидать преимущественного формирования связей $A^{II}C^{VI}$ и $B^{II}D^{VI}$ в твердом растворе $A_x^{II}B_{1-x}^{II}C_y^{VI}D_{1-y}^{VI}$, если сумма энергий атомизации этих соединений существенно больше, чем соединений $A^{II}D^{VI}$ и $B^{II}C^{VI}$. Это имеет место в ZnSe, изоэлектронно легированном Mg и O, или, другими словами,

в твердом растворе $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$, обогащенном ZnSe. Входящие в этот раствор соединения существенно различны вследствие большой разницы в электроотрицательностях и атомных размерах Se и O. Более того, разница в электроотрицательностях атомов Zn и Mg тоже велика. Поэтому можно ожидать, что свойства $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$ будут существенно зависеть от расположения атомов. Соотношение энергий атомизации входящих в этот раствор соединений [7] должно приводить к преимущественному формированию связей Zn–Se и Mg–O. Температура эпитаксиального роста ZnSe существенно ниже, чем при росте нитридов и арсенидов [8,9]. Температура роста является важным фактором, так как самоорганизация примесей уменьшает конфигурационную энтропию твердого раствора, и поэтому меньшая температура роста обеспечивает дополнительное преимущество для процесса самоорганизации. В общем случае самоорганизация происходит тогда, когда она приводит к уменьшению свободной энергии твердого раствора. Свободная энергия $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$, так же как и для $Al_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ в [6], может быть представлена как сумма химической, механической и конфигурационной составляющих. Химическая составляющая содержит свободные энергии входящих в раствор соединений. Механическая составляющая — это энергия упругих напряжений, а конфигурационная учитывает энтропию. Все эти составляющие зависят от расположения атомов примесей. Наиболее интересно рассмотреть тот случай, когда один из четырех типов связей отсутствует в растворе вследствие особого расположения атомов. В этом случае отдельные атомы примеси с меньшей концентрацией полностью окружены атомами примеси с большей концентрацией [6]. Другими словами, в результате такой самоорганизации образуются тетраэдрические ячейки из 4 связей Mg–O вокруг атомов Mg или O. Именно этот случай рассмотрен в настоящей статье.

[¶] E-mail: elyukhina@mail.ioffe.ru

2. Модель

Свободная энергия $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$ зависит от структурных, термодинамических и упругих свойств входящих в раствор соединений. Твердые растворы $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$, обогащенные ZnSe, имеют структуру цинковой обманки, являющуюся стабильной для ZnSe. Характеристики объемного соединения ZnSe со структурой цинковой обманки хорошо известны [7,10,11]. Другие входящие в раствор соединения в термодинамически стабильном состоянии имеют иную структуру. ZnO кристаллизуется со структурой вюрцита. Различие в энергиях атомизации одного и того же соединения с различной кристаллической структурой в основном определяется координационным числом, расстоянием между ближайшими атомами и постоянной Маделунга [12]. Расстояния между соседними атомами и постоянная Маделунга для структур цинковой обманки и вюрцита мало различаются [13]. Таким образом, разница в энергиях атомизации соединения со структурой вюрцита и цинковой обманки должна быть невелика. Расстояние между ближайшими атомами и энергия атомизации вюрцитного ZnO, использованные в расчетах, взяты из [13].

Оба соединения магния, MgSe и MgO, в термодинамически стабильном состоянии имеют структуру поваренной соли. Экспериментально определенная постоянная решетки метастабильного MgSe со структурой цинковой обманки взята из [14]. Она существенно меньше, чем постоянная решетки MgSe со структурой поваренной соли. Объем ячейки $Mg_xZn_{1-x}O$ со структурой вюрцита зависит от состава раствора незначительно [15]. Более того, как это отмечено выше, расстояния между ближайшими атомами одного и того же соединения со структурой вюрцита и цинковой обманки почти равны. Поэтому в расчетах расстояния между соседними атомами в MgO и ZnO со структурой вюрцита и цинковой обманки предполагаются одинаковыми. Энергия атомизации MgO со структурой цинковой обманки была оценена способом, предложенным в [12], как $E_{MgO}^{ZB} = 0.951$ МДж/моль, а энергия атомизации MgSe способом, предложенным в [16], как $E_{MgSe}^{ZB} = 0.575$ МДж/моль.

В первую очередь подчеркнем, что мы описываем самоорганизованный твердый раствор. Нами рассматриваются растворы $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$, обогащенные ZnSe и содержащие только связи Mg–O, Mg–Se и Zn–Se ($4y \leq x$) или Mg–O, Zn–O и Zn–Se ($4x \leq y$). В этом случае отдельные атомы примеси, имеющей меньшую концентрацию, полностью окружены атомами другой примеси. При этом образуются кластеры из 4 связей Mg–O вокруг атомов кислорода при $4y \leq x$ или атомов Mg при $4x \leq y$ в окружении ZnSe. Эти кластеры соответствуют квадруплетам тетраэдрических ячеек $1Mg1O3Se$ ($4y \leq x$) и $1O1Mg3Zn$ ($4x \leq y$), показанным на рис. 1. Эти квадруплеты могут быть также представлены как кластеры $1O4Mg12Se$ и $1Mg4O12Zn$ соответственно.

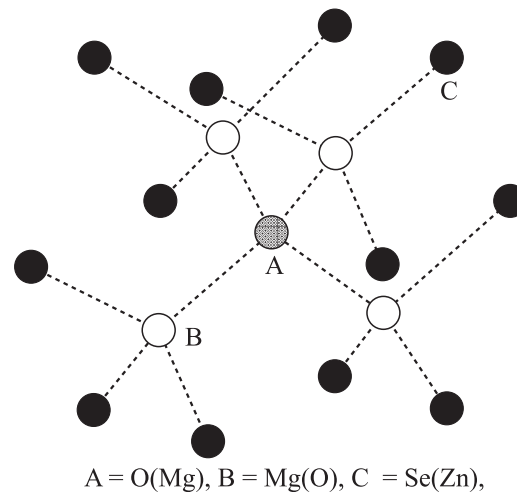


Рис. 1. Квадруплет $1Mg1O3Se$ тетраэдрических ячеек вокруг атомов кислорода в $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$, обогащенном ZnSe.

Химическая составляющая в свободной энергии самоорганизованного (E_{SA}) и случайного (E_R) растворов выражается как

$$E_{SA} = E_{MgO}^{ZB}y + E_{MgSe}^{ZB}(x - y) + E_{ZnSe}^{ZB}(1 - x), \quad x \geq 4y,$$

$$E_{SA} = E_{MgO}^{ZB}x + E_{MgSe}^{ZB}(y - x) + E_{ZnSe}^{ZB}(1 - y), \quad y \leq 4x,$$

$$E_R = E_{MgO}^{ZB}xy + E_{MgSe}^{ZB}x(1 - y) + E_{ZnO}^{ZB}(1 - x)y + E_{ZnSe}^{ZB}(1 - x)(1 - y).$$

Различие в химических составляющих для данных растворов зависит от соотношения между энергиями атомизации MgO, ZnSe, MgSe, ZnO: $E_{MgO}^{ZB} + E_{ZnSe}^{ZB} - E_{MgSe}^{ZB} - E_{ZnO}^{ZB} = -88.8$ кДж/моль.

Механический вклад в свободную энергию самоорганизованного раствора описывается с помощью метода, предложенного в [17]. Энергия упругих напряжений твердого раствора состоит из двух частей. Первая часть — это деформационная энергия квадруплетов $1Mg1O3Se$ ($4y \leq x$) и $1O1Mg3Zn$ ($y \leq 4x$) тетраэдрических ячеек. Она вычислялась в модели поля валентной силы для полупроводников со структурой цинковой обманки, предложенной в [11]. Другая часть — это энергия упругих напряжений твердого раствора вне этих квадруплетов. Эта часть представлена как деформационная энергия упругой среды с радиальным смещением, обратно пропорциональным квадрату расстояния от центрального атома квадруплета [17]. Упругие константы связей и углов между связями, так же как и коэффициенты жесткости ZnSe, были взяты из [10,11]. Упругие константы связей и углов между связями для ZnO и MgSe со структурой цинковой обманки были вычислены в соответствии с моделью из [11] с использованием вычисленных в [13,18] коэффициентов жесткости и составили $\alpha_{ZnO} = 51.32$ Н/м, $\beta_{ZnO} = 11.6$ Н/м и $\alpha_{MgSe} = 27.87$ Н/м, $\beta_{MgSe} = 2.21$ Н/м.

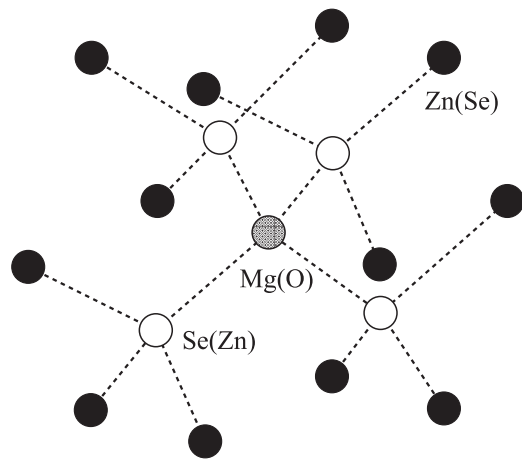


Рис. 2. Квадруплет $1\text{Se}1\text{Mg}3\text{Zn}$ и $1\text{Zn}1\text{O}3\text{Se}$ тетраэдрических ячеек вокруг атомов Mg и O соответственно.

Упругие постоянные MgO со структурой цинковой обманки неизвестны. Предполагалось, что коэффициенты жесткости MgO со структурой цинковой обманки равны значениям коэффициентов жесткости BeS, найденным в [19], на том основании, что коэффициенты жесткости и постоянные решетки материалов, состоящих из элементов II и VI групп, из одинаковых периода и группы Периодической таблицы, обычно близки [10]. Упругие константы связи и углов между связями в BeS были вычислены в соответствии с методом, развитым в [11], и составили $\alpha_{\text{BeS}} = 85.26 \text{ Н/м}$ и $\beta_{\text{BeS}} = 8.65 \text{ Н/м}$ соответственно. Эти значения и были взяты как упругие постоянные MgO со структурой цинковой обманки. Энергия упругих напряжений раствора была вычислена из условия минимума свободной энергии. Механический вклад в свободную энергию случайного раствора также является суммой двух составляющих [6]. Первая составляющая — это деформационная энергия квадруплетов $1\text{S}1\text{Mg}3\text{Zn}$ и $1\text{Zn}1\text{O}3\text{Se}$ тетраэдрических ячеек, образованных вокруг отдельных атомов магния и кислорода соответственно. Эти квадруплеты показаны на рис. 2. Вторая составляющая — это упругая энергия раствора вне этих квадруплетов. Условие минимума свободной энергии также было использовано для вычисления энергии напряжений.

Механическая составляющая свободной энергии самоорганизованного раствора $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_y\text{Se}_{1-y}$ ($4y \leq x$) существенно меньше, чем случайного раствора. Это объясняется формированием тетраэдрических ячеек $1\text{Mg}1\text{O}3\text{Se}$ в твердом растворе, обогащенном ZnSe. Расстояния между ближайшими атомами в MgO и MgSe со структурой поваренной соли меньше, чем в MgO, и больше, чем в MgSe со структурой цинковой обманки. Поэтому напряжения уменьшаются в процессе самоорганизации. Механическая составляющая свободной энергии твердого раствора, содержащего квадруплеты $1\text{O}1\text{Mg}3\text{Zn}$ тетраэдрических ячеек, существенно больше, чем случайного раствора. Расстояния между

соседними атомами в MgO и ZnO меньше, чем в ZnSe. Поэтому эти квадруплеты должны существенно деформировать кристаллическую структуру твердого раствора $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_y\text{Se}_{1-y}$ ($4x \leq y$).

Конфигурационная составляющая свободной энергии самоорганизованного раствора выражается как [6]

$$RT [(\alpha - 4\beta) \ln(\alpha - 4\beta) + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \beta \ln \beta + (1 - \beta) \ln(1 - \beta)],$$

где $\alpha = x$, $\beta = y$ при $4y \leq x$ и $\alpha = y$, $\beta = x$ при $4x \leq y$, T — температура, R — универсальная газовая постоянная. Конфигурационная составляющая была вычислена из предположения случайного расположения атомов примеси, имеющей наименьшую концентрацию. Конфигурационная составляющая свободной энергии случайного твердого раствора выражается известным способом как $RT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) + y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)]$.

3. Результаты и обсуждение

Самоорганизация, приводящая к неслучайному расположению атомов, уменьшает конфигурационную энтропию твердого раствора. Для демонстрации влияния эффекта уменьшения энтропии на условия, при которых самоорганизация термодинамически выгодна, были выбраны температуры роста 300°C и отжига 500°C . Увеличение количества примеси с большей концентрацией существенно снижает эффект изменения энтропии после самоорганизации. Были вычислены минимальные концентрации этой примеси, при которых происходит самоорганизация. Для другой примеси была выбрана область разбавленных концентраций ($1 \cdot 10^{-8} \leq y \leq 1 \cdot 10^{-3}$). Вычисления, проведенные для $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_y\text{Se}_{1-y}$ ($x \geq 4y$), показали, что появление тетраэдрических ячеек $1\text{O}4\text{Mg}$ термодинамически выгодно при указанных температурах. Минимальная концентрация магния, необходимая

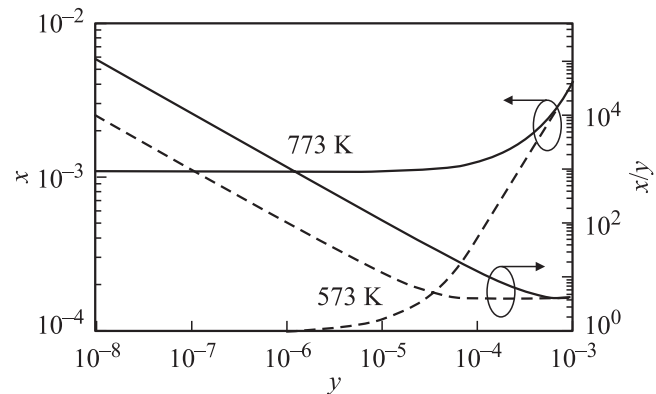


Рис. 3. Условия самоорганизации при температурах роста (573 К, штриховые кривые) и отжига (773 К, сплошные кривые).

для самоорганизации, и отношение между концентрациями обеих примесей показаны на рис. 3. Вычисленная концентрация Mg остается достаточно низкой во всем диапазоне концентраций кислорода при обеих температурах. Более того, во всем диапазоне концентрации кислорода у концентрация магния находится в узких пределах, $1.01 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 4.0 \cdot 10^{-3}$ и $1.07 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 4.0 \cdot 10^{-3}$ при температурах роста и отжига соответственно. Наблюдающееся различие показывает влияние температуры на самоорганизацию в твердых растворах $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$ ($x \geq 4y$).

Формирование тетраэдрических ячеек $1Mg4O$ в твердом растворе $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$ ($4x \leq y$) не является термодинамически выгодным из-за сравнительно большой энергии упругих напряжений самоорганизованного раствора. Упругие напряжения являются результатом существенной деформации кристаллической структуры. Появление тетраэдрических ячеек $1Mg4O$ приводит к появлению кластеров $1Mg4O12Zn$ в твердом растворе, обогащенном ZnSe. Расстояния между ближайшими атомами в Mg и ZnO со структурой цинковой обманки существенно меньше, чем в ZnSe. Поэтому энергия упругих напряжений в растворе с кластерами $1Mg4O12Zn$ слишком велика для самоорганизации.

Самоорганизация происходит в результате миграции атомов на поверхности растущего кристалла или перестановок атомов в объемном кристалле для достижения термодинамического равновесия. Экспериментальные данные по расположению атомов в эпитаксиально выращенных четверных твердых растворах неизвестны. Тем не менее результаты, полученные для $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ и $Al_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$, подтверждают преимущественное формирование термодинамически выгодных связей [20,21]. В соответствии с этими результатами можно предположить, что эпитаксиальный рост $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ и $Al_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ производился в условиях, близких к равновесным. Соответственно можно ожидать, что твердые растворы $A_x^{II}B_{1-x}^{II}C_y^{VI}D_{1-y}^{VI}$ могут быть выращены при похожих условиях. Однако если вырастить случайный твердый раствор $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$, обогащенный ZnSe, то он может быть трансформирован при нагревании в стабильный самоорганизованный раствор при условии, что диффузионные длины атомов Mg достаточны для этого. Как видно из приведенных выше результатов вычислений концентрации Mg, диффузионные длины этой примеси должны быть менее 1 нм. Диффузионная длина определяется как $d \approx 6\sqrt{Dt}$, где D — коэффициент диффузии, t — время. Коэффициент диффузии Mg в ZnSe неизвестен, но согласно приближенной оценке, если взять величину коэффициента диффузии Zn в ZnSe, известную из экспериментальных данных, получаем, что время диффузии, достаточное для перегруппировки атомов, составляет десятки секунд. Это время можно считать достаточным для формирования самоорганизованного раствора.

Самоорганизованные твердые растворы $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$, обогащенные ZnSe, и $Al_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$, обогащенные AlN или GaAs, описанные в [6], структурно весьма похожи. В обоих случаях сформированные тетраэдрические ячейки содержат по 4 катиона. Однако разница в электроотрицательностях между Mg и Zn в 4 раза больше, чем между Al и Ga. Можно ожидать большее влияние самоорганизации на свойства $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$. Отдельные атомы примеси кислорода не взаимодействуют друг с другом. Они должны играть роль изоэлектронных акцепторов, связывающих экситоны [22]. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными [3]. Окружение кислорода атомами Mg должно увеличивать энергию связи экситонов в $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$, обогащенном ZnSe. Тетраэдрические ячейки $1O4Mg$ могут быть представлены как кластеры $1O4Mg12Se30Zn$. Эти кластеры подобны примеси кислорода в $Mg_xZn_{1-x}Se$. В широко исследуемом материале GaS вычисленное значение энергии связи изоэлектронных кислородных акцепторов выше, чем в ZnSe [23]. Этот результат позволяет предположить, что энергия связи экситонов в $Ca_xZn_{1-x}S$ также больше, чем в ZnSe. Электроотрицательности Mg и Ca меньше, чем Zn. Более того, Mg и Ca находятся в той же группе Периодической таблицы. Поэтому можно предположить в силу подобия MgSe и CaS, что энергии связи экситонов в самоорганизованном твердом растворе $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$ будут больше, чем в случайном.

4. Заключение

На основании выполненных расчетов показано, что преимущество в формировании связей Mg—O и Zn—Se над образованием связей Mg—Se и Zn—O приводит к самоорганизации примесей Mg и O в ZnSe в широком диапазоне концентраций. При условии разбавленности кислорода в твердом растворе самоорганизация должна происходить как формирование тетраэдрических ячеек из 4 связей Mg—O вокруг атомов кислорода.

Список литературы

- [1] Thamizhmani, A.K. Azad, Jiaming Dai, W. Zhang. Appl. Phys. Lett., **86**, 131 111 (2005).
- [2] B.Y. Geng, L.D. Zhang, G.Z. Wang, T. Xie, Y.G. Zhang, G.W. Meng. Appl. Phys. Lett., **84**, 2157 (2004).
- [3] N. Riehl. J. Luminecs., **24/25**, 335 (1981).
- [4] K. Okamoto, T. Yoshimi, S. Miura. Appl. Phys. Lett., **53**, 678 (1988).
- [5] J.P. Kim, M.R. Davidson, M. Puga-Lambers, E. Lambers, P.H. Holloway. J. Luminecs., **109**, 75 (2004).
- [6] V.A. Elyukhin, V.M. Sánchez-R., O.V. Elyukhina. Appl. Phys. Lett., **85**, 1704 (2004).
- [7] R.T. Sanderson. In: *Chemical Bonds and Bond Energy* (Academic, N.Y., 1971) p. 136.
- [8] G.B. Stringfellow. In: *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice* (Academic, Boston, 1989) p. 286, 338.

- [9] S.V. Novikov, L.X. Zhao, I. Harrison, C.T. Foxon. Phys. Status Solidi B, **240**, 408 (2003).
- [10] *Landolt-Börnstein. New Series*, ed. by O. Madelung (Springer, Berlin, 1982) v. 17b.
- [11] R.M. Martin. Phys. Rev. B, **1**, 4005 (1970).
- [12] R.T. Sanderson. In: *Chemical Bonds and Bond Energy* (Academic, N.Y., 1971) p. 15.
- [13] R.M. Martin. Phys. Rev. B, **6**, 4546 (1972).
- [14] C. Branford, C.B. O'Donnell, B. Urbaszek, C. Morhain, A. Balocchi, K.A. Pior, B.C. Cavenett. Phys. Rev. B, **64**, 195 309 (2001).
- [15] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa. Appl. Phys. Lett., **72**, 2466 (1998).
- [16] L. Garbato, P. Manca, G. Mula. J. Phys.C: Sol. St. Phys., **6**, L441 (1973).
- [17] A.-B. Chen, A. Sher. Phys. Rev. B, **32**, 3695 (1985).
- [18] F. Drief, A. Tadjer, D. Mesri, H. Aourag. Catalysis Today, **89**, 343 (2004).
- [19] M. González-Díaz, P. Rodrigues-Hernández, A. Muñoz. Phys. Rev. B, **55**, 14 043 (1997).
- [20] M. Ichida, A. Masuda, A. Yamamoto, A. Hashimoto. Phys. Status Solidi C, **0**, 2745 (2003).
- [21] T. Geppert, J. Wagner, K. Köhler, P. Ganser, M. Maier. Appl. Phys. Lett., **80**, 2081 (2002).
- [22] S.H. Sohn, Y. Hamakawa. Phys. Rev. B, **46**, 9452 (1992).
- [23] R.A. Reynolds. Ph. D. thesis (Stanford University, 1965).

Редактор Л.В. Шаронова

Self-ordering of isoelectronic impurities Mg and O in ZnSe

O.V. Elyukhina, G.S. Sokolovskii, V.I. Kuchinskii

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Self-ordering ones of isoelectronic impurities of Mg and oxygen in ZnS are described. The formation of 104Mg tetrahedral cells in ZnSe-enriched $Mg_xZn_{1-x}O_ySe_{1-y}$ ($x \geq 4y$) alloy in the ultra-dilute limit ($1 \cdot 10^{-8} \leq y \leq 1 \cdot 10^{-3}$) is predicted. Under certain conditions which are established for the growth and annealing temperatures, 300° and 500°C, respectively, all of the oxygen impurity atoms are surrounded only by Mg atoms. The origin of this phenomenon is the thermodynamical preference in the Mg–O and Zn–Se bond formation over Mg–Se and Zn–O bonds and lower strain energy of the self-assembled alloy.