

Г.Я. Гургула, В.М. Бойчук, М.П. Вадюк, Н.Д. Фреїк

Кристалохімія точкових дефектів твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, визначено домінуючі точкові дефекти твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$ для n- та p-типу провідності вихідних бінарних сполук ZnSe і ZnS. Розраховано залежність концентрації дефектів, вільних носіїв струму та холлівської концентрації від складу твердих розчинів.

Ключові слова: тверді розчини, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули.

Стаття поступила до редакції 21.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Напівпровідникові матеріали системи $ZnSe_xS_{1-x}$ – перспективні для створення діодів із електролюмінесценцією в жовто-зеленій області оптичного спектру і фотопровідних шарів видиконів [1]. Окрім того, тверді розчини розширюють коло матеріалів, для яких можлива інверсія типу провідності, необхідна для гомо-n-p-переходів [2].

Базові бінарні сполуки ZnSe та ZnS кристалізуються у структурі типу сфалериту, з параметрами ґратки 0,56687 нм та 0,54093 нм відповідно. Точка плавлення ZnSe за даними [3] складає (1788 ± 20) К, а ширина забороненої зони – $E_g = 2,7$ еВ при $T = 300$ К, що відповідає синьо-блакитній області спектра [4]. Температура плавлення ZnS слабо залежить від тиску і при $(9,8 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^7)$ Па складає $(2070 - 2170)$ К [5], при $1,5 \cdot 10^6$ Па – (2100 ± 20) К. Ширина забороненої зони ZnS – 3,7 еВ при 300 К [5].

Цинк селенід та цинк сульфід характеризуються складними спектрами точкових дефектів [6]. Так, у монокристалах ZnSe, вирощеним з розплаву стехіометричного складу, виявлено комплекс із вакансій цинку V_{Zn}^{2-} та селену V_{Se}^+ $(V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+)^-$ та окремо вакансії селену V_{Se}^+ [7]. Дослідження температурної залежності провідності монокристалів p-типу, вирощених з парової фази з надлишком селену, виявили двократно заряджені вакансії цинку V_{Zn}^{2-} і вакансії селену V_{Se}^{2+} [8, 9]. За даними [10 - 12] міжвузловий цинк присутній в двократно іонізованому стані Zn_i^{2+} , а міжвузлового селену Se_i^- експериментально виявлено не було [13].

У цинк сульфіді одним із переважаючих видів

дефектів є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} , які завжди присутні у ZnS, про що свідчать смуги випромінювання (1,5 – 1,7) мкм [5, 12, 14, 15]. Однозарядна вакансія цинку V_{Zn}^- має рівень, термічна енергія якого складає $E_{терм} = (0,35 - 0,4)$ еВ по відношенню до валентної зони E_V . Дослідження оптичних властивостей кристалів ZnS [5] показало, що овозарядні вакансії сульфору V_S^+ відповідальні за полоси додаткового поглинання 430 нм і 540 нм. Багато експериментальних результатів свідчать про участь Zn_i^+ у голубій самоактивованій люмінесценції. Теоретично розрахована глибина донорного рівня складає $\sim 0,2$ еВ і може відповідати також двічі іонізованому стану міжвузлового цинку Zn_i^{2+} [5]. Присутність у ZnS міжвузлового сульфору не було виявлено експериментально.

Фазова діаграма квазібінарної системи ZnSe – ZnS зображена на рис. 1 [16]. Вона утворює неперервний ряд твердих розчинів із незначним відхиленням від закону Рауля, тому її можна вважати майже ідеальною [17].

Кристали твердого розчину $ZnSe_xS_{1-x}$ кристалізуються у структурі сфалериту, параметр ґратки якої змінюється від 0,554 (при $x = 0,08$) до 0,559 (при $x = 0,7$) при 300 К. Ширина забороненої зони змінюється за законом $E_g(x) = 3,703 - 1,612x + 0,63x^2$ (еВ) [1].

Дефектний стан кристалів системи досліджено у роботах [2, 18]. Як видно із результатів досліджень катодолімінесценції (КЛ) (рис. 2) зміни самоактивованого січення для складів, близьких до ZnSe і ZnS, різні. У разі складів, близьких до ZnSe, виникає SAL-свічення, а SA повністю загасає (рис. 2, а) [18]. Для складів з боку ZnS ($x > 0,7$) у спектрах КЛ SAL-свічення не виникає, а залишається смуга

SA (рис. 2, с), перебудова якої подібна до тієї, що спостерігається для ZnS [9].

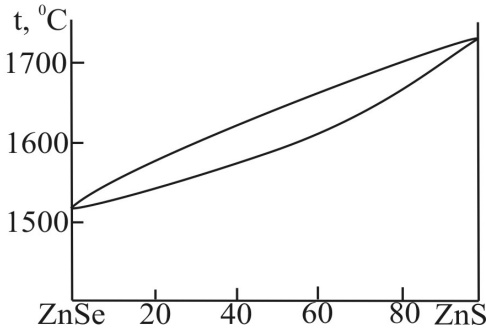


Рис. 1. Діаграма стану системи ZnS-ZnSe [16].

Отримані у роботі [18] зміни самоактивованого свічення підтверджуються розрахунками рівноваги власних точкових дефектів (ВТД) в ZnS і ZnSe [5, 19 – 21]. Так, виявлений перехід від SA-свічення початкових зразків до SAL-свічення відповідає переходу від кристала з надлишком цинку до стехіометричного [20]. При цьому рівень Фермі опускається від його положення поблизу рівнів власних донорів при надлишку міжвузлового цинку $Zn_i^{(2+)}$ до акцепторних рівнів $V_{Zn}^{2(-)}$ у ZnSe, згідно розрахунків рівноваги ВТД, область з надлишком цинку вужча і зразки, вирощені при тому ж тиску P_{Zn} , мають менший надлишок цинку $[Zn^+]$, ніж ZnS [20].

Для кристалів ZnS_xSe_{1-x} в області складів $0,5 < x < 0,7$ можна спостерігати зміни, які типові і для ZnS, і для ZnSe. Це представлено на рис. 2, б, де присутні обидві смуги: SA, зміщена в короткохвильову сторону (приблизно на 260 мєВ), і слабка SAL.

Зауважимо, що питання, пов'язані із визначенням домінуючих точкових дефектів як у бінарних кристалах ZnSe, ZnS, так і твердих розчинах на їх основі ZnSe-ZnS далекі від завершення і потребують подальших досліджень.

У нашій роботі вперше на основі кристалоквазіхімічних уявлень виконано аналіз домінуючих точкових дефектів твердих розчинів ZnS_xSe_{1-x} та проаналізовано умови здійснення у них n-p- чи p-n- термодинамічних переходів за умови різної провідності у вихідних бінарних сполуках відповідно.

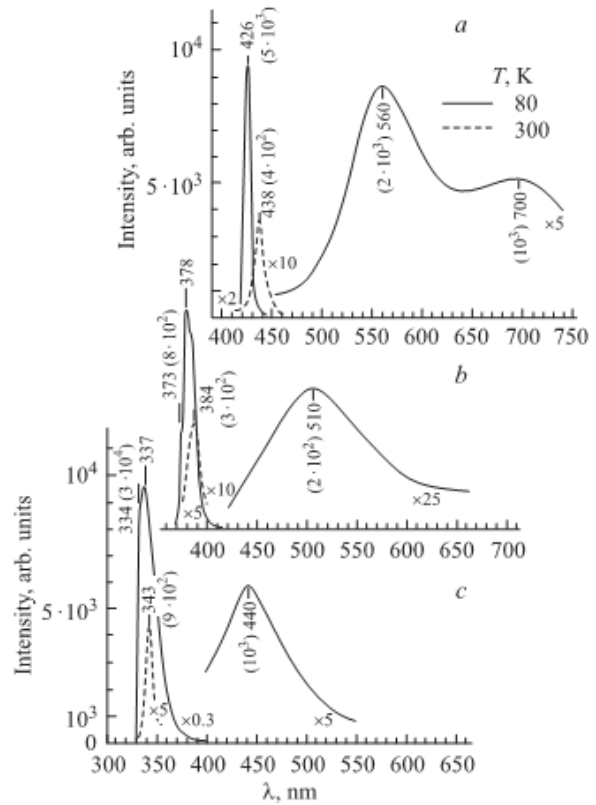


Рис. 2. Спектри катодолюмінісценції кристалів твердих розчинів ZnS_xS_{1-x} при значеннях x: а – 0,23, б – 0,65, с – 0,94 [18].

I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

Кристалоквазіхімічні формули і дефектна підсистема ZnSe і ZnS n- та p-типу провідності були представлені у роботах [22, 23]. Оскільки ZnSe та ZnS можуть бути отримані як n-, так і p-типу провідності, можна виділити можливі чотири варіанти утворення твердих розчинів ZnS_xS_{1-x} : n-ZnSe-n-ZnS (I), n-ZnSe-p-ZnS (II), p-ZnSe-n-ZnS (III), p-ZnSe-p-ZnS (IV).

Кристалоквазіхімічна формула твердого розчину n-ZnSe-n-ZnS (Варіант I):

$$\begin{aligned}
 & x(n - ZnSe) + (1 - x)(n - ZnS) \rightarrow \\
 & \rightarrow x \left\{ \left(Zn_{(1-\alpha_1)+\alpha_1\gamma_1}^x \right)_{Zn} \left(Se_{1-\alpha_1}^x V_{\alpha_1\gamma_1}^\bullet \right)_{Se} \left(Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)}^\bullet Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1}^{\bullet\bullet} \right)_i \left(V_{Zn}'' V_{Se}^\bullet \right)_{\alpha_1(1-\gamma_1)}' \right. \\
 & \quad \left. + \alpha_1 (1 + \gamma_1 + \delta_1 - \gamma_1\delta_1) e' + \alpha_1 h^\bullet \right\} + \\
 & + (1 - x) \left\{ \left(Zn_{(1-\alpha_2)+\alpha_2\gamma_2}^x V_{\alpha_2(1-\gamma_2)}'' \right)_{Zn} \left(S_{1-\alpha_2}^x V_{\alpha_2}^{\bullet\bullet} \right)_S \left(Zn_{\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)}^\bullet Zn_{\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2}^{\bullet\bullet} \right)_i + \alpha_2 (1 + \gamma_2 + \delta_2 - \gamma_2\delta_2) e' \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left(Zn_{(1-\alpha_1+\alpha_1\gamma_1)x+(1-\alpha_2+\alpha_2\gamma_2)(1-x)}^x V_{\alpha_2(1-\gamma_2)(1-x)}'' \right)_{Zn} \left(V_{Zn}'' V_{Se}^\bullet \right)_{\alpha_1(1-\gamma_1)x} \left(Se_{(1-\alpha_1)x}^x S_{(1-\alpha_2)(1-x)}^x V_{\alpha_1\gamma_1 x}^\bullet V_{\alpha_2(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_{XA}
 \end{aligned}$$

$$\left(Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1x+\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i^+ + (\alpha_1(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1)x+\alpha_2(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2)(1-x))e' + \alpha_1 x h^{\bullet} \quad (1)$$

Тут $\alpha_1 = (0,0 - 0,3 \cdot 10^{-4})$ ат.доля Zn, визначена з області гомогенності сполуки ZnSe при температурі $T=1420$ К [4], γ_1 – частина заміщених цинком

вакансій в катионній підгратці ZnSe (Zn_{Zn}'') ($0 \leq \gamma_1 \leq 1$), δ_1 – частка двоохзарядного міжвузлового цинку у ZnSe ($0 \leq \delta_1 \leq 1$), $\alpha_2 = (0,0 - 0,6 \cdot 10^{-4})$ ат.доля Zn, визначена з області гомогенності сполуки ZnS при температурі $T=1720$ К [4], γ_2 – частина заміщених

цинком вакансій в катионній підгратці ZnS (Zn_{Zn}'') ($0 \leq \gamma_2 \leq 1$), δ_2 – частка двоохзарядного міжвузлового цинку у ZnS ($0 \leq \delta_2 \leq 1$), e' – електрони, h^{\bullet} – дірки.

У хімії вигідно використовувати кількість дефектів, які припадають на один моль речовини, а у зонній моделі концентрацію природно виражати числом частинок в одиниці об'єму. Враховуючи цю обставину, виразимо концентрацію дефектів (N_D) через їхні мольні долі α (β):

$$[V_{Zn}^{2-}] = A\alpha_2(1-\gamma_2)(1-x), \quad (2)$$

$$[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+] = A\alpha_1(1-\gamma_1)x, \quad (3)$$

$$[V_{XA}^+] = A\alpha_1\gamma_1x, \quad (4)$$

$$[V_{XA}^{2+}] = A\alpha_2(1-x), \quad (5)$$

$$[Zn_i^+] = A(\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)), \quad (6)$$

$$[Zn_i^{2+}] = A(\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1x+\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)), \quad (7)$$

$$n = A(\alpha_1(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1)x+\alpha_2(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2)(1-x)), \quad (8)$$

$$p = A\alpha_1x. \quad (9)$$

Тут $A = \frac{2Z}{a^3}$, Z – число структурних одиниць (молекул) в елементарній комірниці ($Z=4$).

У нашому випадку згідно (1) рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+] + n = [V_{XA}^+] + 2[V_{XA}^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p \quad (10)$$

Холлівську концентрацію носіїв струму знаходили із рівняння електронейтральності за умови $n_H = n - p$.

У випадку Варіанту II кристалоквазіхімічна формула утворення твердого розчину n -ZnSe- p -ZnS буде:

$$\begin{aligned} & x(n - ZnSe) + (1-x)(p - ZnS) \rightarrow \\ & \rightarrow x \left\{ \left(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^x \right)_{Zn} \left(Se_{1-\alpha}^x V_{\alpha\gamma}^{\bullet} \right)_{Se} \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\bullet\bullet} \right)_i \left(V_{Zn}'' V_{Se}^{\bullet} \right)_{\alpha(1-\gamma)}' + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e' + \alpha x h^{\bullet} \right\} + \\ & + (1-x) \left\{ \left(Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^x V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)}'' \right)_{Zn} S_S^x \left(Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\bullet\bullet} \right)_i + \right. \\ & \left. + 2(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon)h^{\bullet} + (\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)e' \right\} \rightarrow \\ & \rightarrow \left(Zn_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)x+(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-x)}^x V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-x)}'' \right)_{Zn} \left(V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-x)}' \right)_{Zn} \\ & \left(Se_{x(1-\alpha)}^x S_{1-x}^x V_{\alpha\gamma x}^{\bullet} \right)_{XA} \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)x}^{\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta x+(1-\beta)\varepsilon(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i \left(V_{Zn}'' V_{Se}^{\bullet} \right)_{\alpha(1-\gamma)x}' + \\ & + (\alpha x(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + (\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)(1-x))e' + \\ & + (2(1-x)(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon) + \alpha x)h^{\bullet} \end{aligned} \quad (11)$$

Тут, $\beta = (0,0 - 0,6 \cdot 10^{-4})$ ат.доля Zn, визначена з області гомогенності сполуки ZnS при температурі $T=1720$ К [4], ε – частка між вузлового двоохзарядного цинку у міжвузлях ZnS ($0 \leq \varepsilon \leq 1$), μ – частка одноохзарядних вакансій цинку у ZnS ($0 \leq \mu \leq 1$).

Вирази для концентрації відповідних дефектів будуть мати вигляд:

$$[V_{Zn}^{2-}] = A((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-x), \quad (12)$$

$$[V_{Zn}^-] = A((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-x), \quad (13)$$

$$[V_{XA}^+] = A\alpha\gamma x, \quad (14)$$

$$[Zn_i^+] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)x, \quad (15)$$

$$[Zn_i^{2+}] = A(\alpha(1-\gamma)\delta x + (1-\beta)\varepsilon(1-x)), \quad (16)$$

$$[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+] = A\alpha(1-\gamma)x, \quad (17)$$

$$n = A(\alpha x(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + (\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)(1-x)), \quad (18)$$

$$p = A(2(1-x)(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon) + \alpha x) \quad (19)$$

Рівняння електронейтральності для (11) запишемо наступним чином:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + 2[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+] + n = [V_{XA}^+] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p \quad (20)$$

Аналогічно для випадку Варіанту III p -ZnSe- n -ZnS кристалоквазіхімічна формула буде мати вигляд:

$$\begin{aligned}
 & x(p - ZnSe) + (1-x)(n - ZnS) \rightarrow \\
 & \rightarrow x \left\{ \left(Zn_{(1-\beta)(1-\epsilon)}^x V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)}'' V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu}' \right)_{Zn} Se_{Se}^x \left(Zn_{(1-\beta)\epsilon}^{\bullet\bullet} \right)_i + \right. \\
 & \quad \left. + 2(\beta + \epsilon - \beta\epsilon) h^* + (\epsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) e' \right\} + \\
 & + (1-x) \left\{ \left(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^x V_{\alpha(1-\gamma)}'' \right)_{Zn} \left(S_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{\bullet\bullet} \right)_S \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\bullet\bullet} \right)_i + \alpha(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta) e' \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left(Zn_{(1-\beta)(1-\epsilon)x + ((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^x V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu x}'' V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)x + \alpha(1-\gamma)(1-x)}' \right)_{Zn} \\
 & \left(Se_x^x S_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_{XA} \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{(1-\beta)\epsilon x + \alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i + \\
 & + 2x(\beta + \epsilon - \beta\epsilon) h^* + ((\epsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta)x + \alpha(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta)(1-x)) e' \quad (21)
 \end{aligned}$$

Концентрації відповідних дефективі визначаються співвідношеннями:

$$[V_{Zn}^-] = A((1-\beta)\epsilon + \beta)\mu x, \quad (22)$$

$$[V_{Zn}^{2-}] = A(((1-\beta)\epsilon + \beta)(1-\mu)x + \alpha(1-\gamma)(1-x)), \quad (23)$$

$$[V_{XA}^{2+}] = A\alpha(1-x), \quad (24)$$

$$[Zn_i^+] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x), \quad (25)$$

$$[Zn_i^{2+}] = A((1-\beta)\epsilon x + \alpha(1-\gamma)\delta(1-x)), \quad (26)$$

$$n = A((\epsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta)x + \alpha(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta)(1-x)), \quad (27)$$

$$p = 2Ax(\beta + \epsilon - \beta\epsilon). \quad (28)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + n = 2[V_{XA}^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p. \quad (29)$$

Кристалоквазіхімічна формула для Варіанту IV p-ZnSe-p-ZnS буде мати вигляд:

$$x(p - ZnSe) + (1-x)(p - ZnS) \rightarrow$$

$$\begin{aligned}
 & \rightarrow x \left\{ \left(Zn_{(1-\beta_1)(1-\epsilon_1)}^x V_{((1-\beta_1)\epsilon_1+\beta_1)(1-\mu_1)}'' V_{((1-\beta_1)\epsilon_1+\beta_1)\mu_1}' \right)_{Zn} Se_{Se}^x \left(Zn_{(1-\beta_1)\epsilon_1}^{\bullet\bullet} \right)_i + \right. \\
 & \quad \left. + 2(\beta_1 + \epsilon_1 - \beta_1\epsilon_1) h^* + (\epsilon_1(2 - 2\beta_1 + \mu_1 - \mu_1\beta_1) + \mu_1\beta_1) e' \right\} + \\
 & + (1-x) \left\{ \left(Zn_{(1-\beta_2)(1-\epsilon_2)}^x V_{((1-\beta_2)\epsilon_2+\beta_2)(1-\mu_2)}'' V_{((1-\beta_2)\epsilon_2+\beta_2)\mu_2}' \right)_{Zn} S_S^x \left(Zn_{(1-\beta_2)\epsilon_2}^{\bullet\bullet} \right)_i + \right. \\
 & \quad \left. + 2(\beta_2 + \epsilon_2 - \beta_2\epsilon_2) h^* + (\epsilon_2(2 - 2\beta_2 + \mu_2 - \mu_2\beta_2) + \mu_2\beta_2) e' \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left(Zn_{(1-\beta_1)(1-\epsilon_1)x + (1-\beta_2)(1-\epsilon_2)(1-x)}^x V_{((1-\beta_1)\epsilon_1+\beta_1)\mu_1 x + ((1-\beta_2)\epsilon_2+\beta_2)\mu_2(1-x)}' \right)_{Zn} \\
 & \left(V_{((1-\beta_1)\epsilon_1+\beta_1)(1-\mu_1)x + ((1-\beta_2)\epsilon_2+\beta_2)(1-\mu_2)(1-x)}'' \right)_{Zn} \left(Zn_{(1-\beta_1)\epsilon_1 x + (1-\beta_2)\epsilon_2(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i \\
 & \left(Se_x^x S_{(1-x)}^x \right)_{XA} + (2x(\beta_1 + \epsilon_1 - \beta_1\epsilon_1) + 2(1-x)(\beta_2 + \epsilon_2 - \beta_2\epsilon_2)) h^* + \\
 & + (x(\epsilon_1(2 - 2\beta_1 + \mu_1 - \mu_1\beta_1) + \mu_1\beta_1) + (1-x)(\epsilon_2(2 - 2\beta_2 + \mu_2 - \mu_2\beta_2) + \mu_2\beta_2)) e' \quad (30)
 \end{aligned}$$

Вирази для концентрації відповідних дефективі будуть такі:

$$[V_{Zn}^-] = A(((1-\beta_1)\epsilon_1 + \beta_1)\mu_1 x + ((1-\beta_2)\epsilon_2 + \beta_2)\mu_2(1-x)), \quad (31)$$

$$[V_{Zn}^{2-}] = A(((1-\beta_1)\epsilon_1 + \beta_1)(1-\mu_1)x + ((1-\beta_2)\epsilon_2 + \beta_2)(1-\mu_2)(1-x)), \quad (32)$$

$$[Zn_i^{2+}] = A((1-\beta_1)\epsilon_1 x + (1-\beta_2)\epsilon_2(1-x)), \quad (33)$$

$$p = A(2x(\beta_1 + \epsilon_1 - \beta_1\epsilon_1) + 2(1-x)(\beta_2 + \epsilon_2 - \beta_2\epsilon_2)), \quad (34)$$

$$n = A(x(\epsilon_1(2 - 2\beta_1 + \mu_1 - \mu_1\beta_1) + \mu_1\beta_1) +),$$

$$+ (1-x)(\epsilon_2(2 - 2\beta_2 + \mu_2 - \mu_2\beta_2) + \mu_2\beta_2). \quad (35)$$

Рівняння електронейтральності:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + n = 2[Zn_i^{2+}] + p. \quad (36)$$

II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених розрахунків концентрації точкових дефективі (N_D), вільних носіїв (n , p) та холлівської концентрації (n_H) на основі кристалоквазіхімічних формул (1) – (36) наведено на рис. 3 – рис. 6. Переважаючими дефектами у твердому розчині n-ZnSe-n-ZnS (рис. 3) є одно- та двозарядні міжвузлові атоми цинку $[Zn_i^+]$, $[Zn_i^{2+}]$ і одно- та двозарядні вакансії у аніонній підгратці $[V_A^+]$, $[V_A^{2+}]$. Як видно з рис. 3, при малих

значеннях x переважають дефекти, притаманні цинк сульфіді, концентрація яких спадає із збільшенням x . Концентрація ж інших дефектів при цьому збільшується і при значеннях x близьких до 1, переважаючими є дефекти, властиві $ZnSe$. Для кристалів $ZnSe_xS_{1-x}$ в області складів $0,5 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові як для $ZnSe$, так і для ZnS .

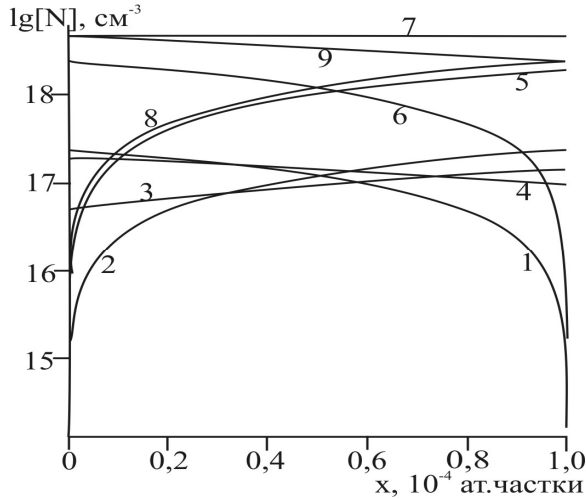


Рис. 3. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_h) від складу для твердого розчину $n\text{-ZnSe-p-ZnS}$: 1- $[V_{Zn}^{2-}]$, 2- $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]$, 3- $[Zn_i^{2+}]$, 4- $[Zn_i^+]$, 5- $[V_A^+]$, 6- $[V_A^{2+}]$, 7- n , 8- p , 9- n_h .

У твердих розчинах $n\text{-ZnSe-p-ZnS}$ переважаючими дефектами, в залежності від складу, є одно- та двозарядні вакансії цинку, двозарядні міжвузлові атоми цинку $[Zn_i^{2+}]$ і однозарядні вакансії у аніонній підґратці $[V_A^+]$. Для складів $0 < x < 0,5$ домінують такі ж дефекти як у ZnS , а для складів $0,7 < x < 1$ переважають дефекти, притаманні $ZnSe$. Для кристалів $ZnSe_xS_{1-x}$ в області складів $0,5 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові як для $ZnSe$, так і для ZnS . Як видно з рис. 4, при малих значеннях x ($0 - 0,2$) є значною концентрація дірок (рис. 4, крива 8), тобто кристали володіють p -типом провідності. Із збільшенням (x) відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з p - на n - тип ($x=0,2$) і подальше зростання електронів (рис. 4, крива 7), відповідальними за які є однозарядні вакансії халькогену (рис. 4, крива 5).

Твердий розчин $p\text{-ZnSe-n-ZnTe}$ при значеннях $x < 0,5$ володіє n -типом провідності (рис. 5, крива 6), відповідальними за який є двозарядні вакансії халькогену V_{XA}^{2+} (рис. 5, крива 5). При $x = 0,5$ відбувається перерозподіл дефектів, конверсія типу провідності з n - на p -тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 5, крива 7), відповідальними за які є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} (рис. 5, крива 1).

При значеннях $x \leq 0,5$ переважають дефекти властиві ZnS , для $x \geq 0,7$ переважаючими є дефекти $ZnSe$, для значень $0,5 < x < 0,7$ існують дефекти, які властиві, і $ZnSe$, і ZnS .

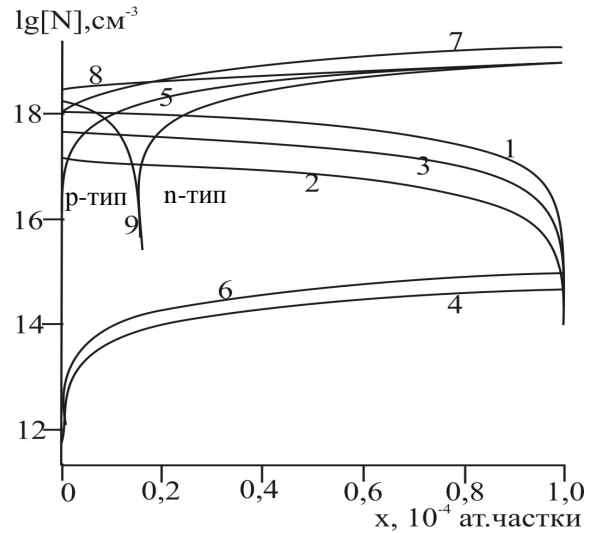


Рис. 4. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_h) від складу для твердого розчину $n\text{-ZnSe-p-ZnS}$: 1- $[V_{Zn}^{2-}]$, 2- $[V_{Zn}^-]$, 3- $[Zn_i^{2+}]$, 4- $[Zn_i^+]$, 5- $[V_{XA}^+]$, 6- $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]$, 7- n , 8- p , 9- n_h .

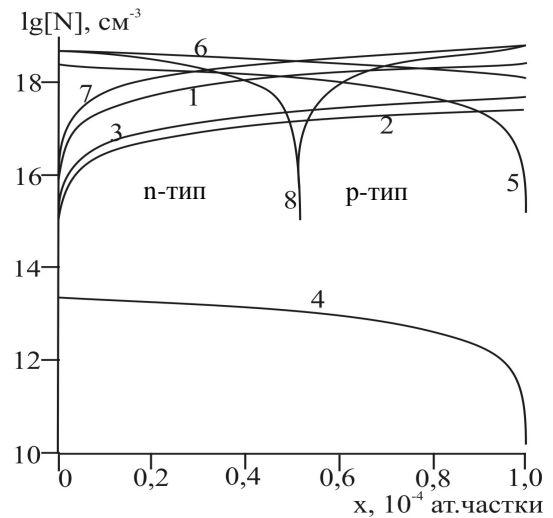


Рис. 5. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_h) від складу для твердого розчину $p\text{-ZnSe-n-ZnS}$: 1- $[V_{Zn}^{2-}]$, 2- $[V_{Zn}^-]$, 3- $[Zn_i^{2+}]$, 4- $[Zn_i^+]$, 5- $[V_A^{2+}]$, 6- n , 7- p , 8- n_h .

Для твердого розчину $ZnSe_xS_{1-x}$ переважаючими є двозарядні V_{Zn}^{2-} та однозарядні вакансії цинку V_{Zn}^- та міжвузлові атоми цинку (рис. 6), концентрація яких спадає із збільшенням x . При значеннях $x \leq 0,5$ концентрація основних дефектів відповідає їх концентрації у ZnS , при значеннях $x > 0,5$ концентрація дефектів прямує до їх концентрації у

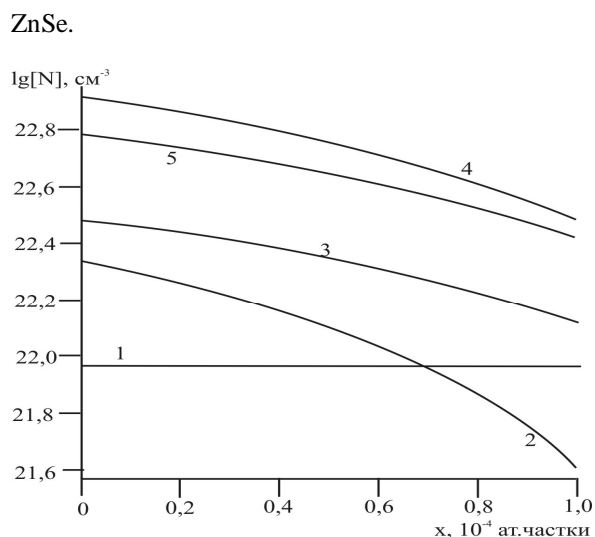


Рис. 6. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_h) від складу для твердого розчину p-ZnSe-p-ZnS: 1- $[V_{Zn}^{2-}]$, 2-

$[V_{Zn}^-]$, 3- $[Zn_i^{2+}]$, 4-n, 5-p.

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули утворення твердих розчинів $ZnSe_xS_{1-x}$ для n- та p-типу провідності вихідних бінарних сполук ZnSe і ZnS.
2. На основі кристалоквазіхімічних формул

визначено домінуючі моделі точкових дефектів у твердих розчинах $ZnSe_xS_{1-x}$.

3. Отримані залежності концентрацій дефектів (N_D) та вільних носіїв струму (n_h) від складу твердих розчинів (x).
4. Показано, що для складів $0 < x < 0,5$ у досліджуваних твердих розчинах $ZnSe_xS_{1-x}$ домінують такі ж точкові дефекти, як у ZnS, а для складів $0,7 < x < 1$ переважають дефекти, притаманні ZnSe. В області складів $0,5 < x < 0,7$ спостерігаються дефекти, які типові для обох бінарних сполук.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження, надані консультації при обговоренні їх результатів, допомогу при підготовці статті.

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

Гургула Г.Я. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Бойчук В.М. – к.х.н., доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики;

Вадюк М.П. – студентка фізико-технічного факультету;

Фреїк Н.Д. – студентка Інституту природничих наук

- [1] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин *Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы.* Воениздат, М. 208 с. (1982).
- [2] Е.Л. Барсукова, Л.И. Постнова, В.И. Левченко *Получение новых кристаллических матриц ZnS_xSe_{1-x} для лазерных сред среднего ИК-диапазона // Материаловедение и технология. Диэлектрики.* **1**, сс. 31-33 (2007).
- [3] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramarian, L. Kacprzak *Binary allous phase diagrams, 2nd edition, Materials Park, OH, USA: ASM, p.1032.* (1990)
- [4] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рьжиков и др. *Селенид цинка. Получение и оптические свойства.* Наука, М., 96 с. (1992).
- [5] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства.* Наука, М., 200 с. (1987).
- [6] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка.* Штиинца. Кишинев, 150 с. (1984).
- [7] В.П. Махній, Н.Д. Раранський, О.М. Сльотов, І.В. Ткаченко. Вплив типу домішкових дефектів на структурні властивості дифузійних шарів селеніду цинку // *Фізика і хімія твердого тіла.* **4**(3), сс. 426-429 (2003).
- [8] A.G. Fischer, R.J. Paff. *Solubility of ZnSe and ZnTe in CdS // J. Chem. and Phys. Solids.* **23**(10), pp. 1479-1480 (1962).
- [9] Н.А. Горюнова, Н.Н. Федорова. *О твердых растворах в системе ZnSe-GaAs // ФТТ.* **1**(2), сс. 344. 1959.
- [10] К.В. Шалимова, А.Ф. Андрушко, И.О. Дима. *О полиморфизме ZnSe // Кристаллография.* **10**(4), сс. 497-500 (1965).
- [11] А.С. Пашинкин, Г.Н. Тищенко, Корнеева И.В. и др. *О полиморфизме некоторых халькогенидов цинка и кадмия. // Кристаллография.* **5**(2) сс. 261-267 (1960).
- [12] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая и др. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе.* Наука. М. 220 с. (1975).

- [13] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревський Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений A_2B_6 // *Изв. АН СССР: Сер. Физическая*. **49**(10). сс.1916-1922 (1985).
- [14] К.П. Лотт, Ю.А. Варвас. *Проблемы физики соединений A_2B_6* . Вильнюс, сс. 264-268 (1972).
- [15] Семилетов И.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*. **21**(4). сс. 752-758. (1976).
- [16] V.N. Tomashik The physico-chemical interaction in the Cd, Zn || S, Se ternary reciprocal system // *Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy*, **17**(6), pp. 1116-1117 (1981).
- [17] Yu.M. Koreniev, N.M. Karasev, I.A. Timoshin, T.A. Volkova, L.N. Sidorov, A.V. Novoselova. Mass-spectrum thermodynamic investigation of binary system, forming by chalcogenides of second group. I. ZnS-ZnSe syste // *Zhurn.phys. khimii*, **46**(7), pp. 1714-1717 (1972).
- [18] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук, В.Б. Иконников. Исследование влияния кислорода на спектры катодoluminesценции и ширину запрещенной зоны ZnS_xSe_{1-x} // *Физика и техника полупроводников*, **40**(10) сс. 1185-1191 (2006).
- [19] Ю.А. Пашенко. Автореф. канд. дис. М.,МЭИ, (1986).
- [20] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос Материалы доклада 36 Международного научно-технического семинара Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах. МЭИ. М. с. 125 (2006).
- [21] Н.К. Morozova, E.M. Gavrishchuk, D.A. Mideros. Proc. 2nd Int. Congress on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, Russia p. 713 (2006).
- [22] 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. 527-532 (2006).
- [23] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфідіду // *Фізика і хімія твердого тіла*. **8**(1). сс. 128-134 (2007).

G.Ya. Gurgula, V.M. Bojchuk, M.P. Vadyuk, N.D. Freik

Crystal Chemistry of Points Defects of the solid solutions $ZnSe_xS_{1-x}$

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

The crystal quasi-chemical formulae of the formation of the solid solutions $ZnSe_xS_{1-x}$ for n- and p-types of conductivity of the basic binary compounds ZnSe and ZnS are proposed. The dominant models of point defects in solid solutions $ZnSe_xS_{1-x}$ were determined. Dependence of concentration of defects, free current carriers and the Hall concentration of the composition of solid solutions were also calculated.