

Г.Я. Бабушак¹, Н.В. Сташко¹, Н.Д. Фреїк²

Кристалохімія точкових дефектів у n-ZnS і механізми взаємодії з киснем

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

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули як для n-ZnS із власними точковими дефектами, так і легованого ізовалентною домішкою – киснем. Розраховано залежність концентрації дефектів, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації від ступеня нестехіометрії та вмісту легуючої домішки. Досліджено вплив відхилення від стехіометрії, частки Цинку у власних вузлах, величини диспропорціювання міжвузлового Цинку на умови реалізації n-p-переходів.

Ключові слова: цинку сульфід, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, ізовалентна домішка, кисень.

Стаття поступила до редакції 12.11.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Напівпровідники на основі сполук $A^{IV}B^{VI}$ знайшли широке використання як детектори іонізуючого випромінювання, світлові індикатори [1]. На їх основі виготовляється значна кількість люмінофорів з різним світінням у видимій області спектру [2]. Результати аналізу ряду робіт [3-6] свідчать про те, що кисень завжди присутній у цих матеріалах і відіграє суттєву роль у фізичних процесах. Так, зокрема, в монокристалах ZnS, вирощених з розплаву, концентрація кисню складає звичайно 0,1-0,5 мол.%, в гідротермальних сфалеритах 0,2-0,3 мол.%. При цьому вміст кисню залежить від умов отримання ZnS. У порошках, оброблених в парах цинку при 1373 К, він сягає 1-1,2 мол.%, а при обробці в парах сірки – 0,2-0,1 мол.% [3]. При малому вмісті кисню його загальний вміст звичайно співпадає з концентрацією розчиненого кисню. Проте в більшості випадків кількість кисню у вузлах ґратки менша його загального вмісту.

Основними формами присутності кисню в сульфіді цинку (не легованому ізовалентними домішками) вважаються: твердий розчин $ZnS \cdot O$ і виділення $ZnO \cdot S$ [2]. Впливом скупчень кисню поблизу дислокацій на розчинність цієї домішки в ZnS можна знехтувати, оскільки при густині дислокацій 10^5 см^{-2} їх внесок у загальний вміст кисню $\sim 10^{-6}$ мол.% [4]. На дефектах упаковки скупчення кисню фактично є складовою частиною неоднорідної матриці з підвищеним вмістом цієї

домішки.

За даними, що є в даний час, тверді розчини заміщення $ZnS \cdot O$ утворюються тільки при надлишку цинку. Цьому сприяє максимальна концентрація в таких кристалах вакансій Сульфуру V_S і присутність міжвузлового Цинку Zn_i , який компенсує локальні спотворення ґратки поблизу ізоелектронних центрів O_S . Збільшення ступеня відхилення від стехіометрії ZnS у бік надлишку Цинку повинно приводити до збільшення розчинності кисню. Ізоелектронні центри при цьому можуть утворювати асоціати типу $O_S - O_S$ [5]. За даними рентгеноструктурних досліджень [2], при зміні тиску пари Цинку від 1 до 8 атм при 1423 К збільшення розчинності кисню в ZnS може бути порядку $(1-2) \cdot 10^{-2}$ мол.%. Певна кількість рівноважного з точковими дефектами кисню у вузлах ґратки повинна бути властивою і стехіометричному сульфіді цинку. Відхилення складу ZnS у бік надлишку Сульфуру супроводжується збільшенням в кристалах концентрації вакансій цинку $[V_{Zn}]$. Це порушує твердий розчин заміщення, але стабілізує кисень у міжвузлях через утворення комплексів його з вакансіями Цинку. За даними [6], концентрація кисню в ZnS може досягати 0,3 мол.% при 1223 К.

Для практичних цілей потрібно мати можливість отримувати матеріал як електронного так і діркового типу провідності. Змінювати тип провідності можна відпадом кристалів у парах компонентів, а також легуванням. При легуванні можливі два механізми входження домішки в ґратку основної речовини: механізм вкорінення і механізм заміщення.

У нашій роботі вперше на основі

кристалоквазіхімічних уявлень виконано аналіз можливих механізмів взаємодії кисню із основною матрицею електронних кристалів n-ZnS.

I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів у нелегованому цинку сульфіді

За умови, що переважаючими дефектами у n-ZnS (надлишок Цинку) є двозарядні вакансії Цинку (V_{Zn}'') та міжвузлові атоми Цинку ($Zn_i^{\cdot\cdot}$, Zn_i^{\cdot})

$$(1-\alpha)Zn_{Zn}^{\cdot\cdot}S_S^{\cdot\cdot} + \alpha(Zn_{\gamma}^{\cdot\cdot}V_{(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_{Zn} V_S^{\cdot\cdot} (Zn_{(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_i \rightarrow (Zn_{(1-\alpha)}^{\cdot\cdot}Zn_{\alpha\gamma}^{\cdot\cdot}V_{\alpha(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_{Zn} (S_{1-\alpha}^{\cdot\cdot}V_{\alpha}^{\cdot\cdot})_S (Zn_{\alpha(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_i \rightarrow$$

$$\rightarrow (Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\cdot\cdot}V_{\alpha(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_{Zn} (S_{1-\alpha}^{\cdot\cdot}V_{\alpha}^{\cdot\cdot})_S (Zn_{(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_i + 2\alpha\gamma e' \rightarrow$$

$$\rightarrow (Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\cdot\cdot}V_{\alpha(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_{Zn} (S_{1-\alpha}^{\cdot\cdot}V_{\alpha}^{\cdot\cdot})_S (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\cdot\cdot}Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\cdot})_i + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e'$$
(2)

за умови іонізації і диспропорціювання міжвузлового Цинку за схемою

$$(Zn_{\alpha(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_i \rightarrow (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\cdot\cdot}Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\cdot})_i + \alpha(1-\gamma)(1+\delta)e'$$

Тут α – відхилення від стехіометричного складу; γ – частка атомів Цинку у вузлах кристалічної ґратки; δ – коефіцієнт диспропорціювання міжвузлових атомів Цинку; $Zn_{Zn}^{\cdot\cdot}$ – Цинк у вузлах кристалічної ґратки; $V_S^{\cdot\cdot}$ – двозарядні вакансії Сульфуру; e' – електрони, “ \cdot ”, “ $\cdot\cdot$ ”, “ $\cdot\cdot\cdot$ ”, “ $\cdot\cdot\cdot\cdot$ ” – позитивний, негативний, нейтральний та нульовий заряди відповідно.

Концентрації переважаючих дефектів та основних носіїв заряду можна розрахувати наступним чином:

$$[V_{Zn}^{\cdot\cdot}] = A\alpha(1-\gamma); \tag{3}$$

$$[Zn_i^{\cdot\cdot}] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta); \tag{4}$$

$$[Zn_i^{\cdot}] = A\alpha(1-\gamma)\delta; \tag{5}$$

$$[V_S^{\cdot\cdot}] = A\alpha; \tag{6}$$

$$n = A\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta). \tag{7}$$

Тут $A = \frac{2Z}{a_{av}^3}$ ($Z = 4$ – число структурних одиниць у

елементарній комірці, $a_{gp}^3 = 158,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ – об’єм елементарної комірки сфалериту).

Рівняння електронейтральності в цьому випадку буде мати вигляд

$$2[V_{Zn}^{\cdot\cdot}] + n = [Zn_i^{\cdot\cdot}] + 2[Zn_i^{\cdot}] + 2[V_S^{\cdot\cdot}], \tag{8}$$

а холлівська концентрація носіїв n_H :

$$n_H = n - p = [Zn_i^{\cdot\cdot}] + 2[Zn_i^{\cdot}] + 2[V_S^{\cdot\cdot}] - 2[V_{Zn}^{\cdot\cdot}]. \tag{9}$$

Результати розрахунку концентрації точкових дефектів, електронів n , дірок p та холлівської концентрації носіїв n_H подано на рис. 1.

$$(1-x)[(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\cdot\cdot}V_{\alpha(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_{Zn} (S_{1-\alpha}^{\cdot\cdot}V_{\alpha}^{\cdot\cdot})_S (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\cdot\cdot}Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\cdot})_i + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e'] + x(V_{Zn}^{\cdot\cdot}O_S^{\cdot\cdot}) \rightarrow$$

$$\rightarrow (Zn_{(1-x)[(1-\alpha)+\alpha\gamma]}^{\cdot\cdot}V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\cdot\cdot})_{Zn} (S_{(1-\alpha)(1-x)}^{\cdot\cdot}O_x^{\cdot\cdot}V_{\alpha(1-x)}^{\cdot\cdot})_S (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\cdot\cdot}Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-x)\delta}^{\cdot})_i + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)e' + 2xh' \tag{11}$$

Тут x – концентрація кисню.

За умови виділення ZnO як окремої фази

кристалоквазіхімічна формула легуючого кластера згідно [7] буде мати вигляд:

$$V_{Zn}^{\cdot\cdot}V_S^{\cdot\cdot} + Zn^0 \rightarrow (Zn_{\gamma}^{\cdot\cdot}V_{(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_{Zn} V_S^{\cdot\cdot} (Zn_{(1-\gamma)}^{\cdot\cdot})_i, \tag{1}$$

де $V_{Zn}^{\cdot\cdot}V_S^{\cdot\cdot}$ – антиструктура ZnS [8].

При накладанні кластера (1) на кристалохімічну формулу ZnS отримаємо:

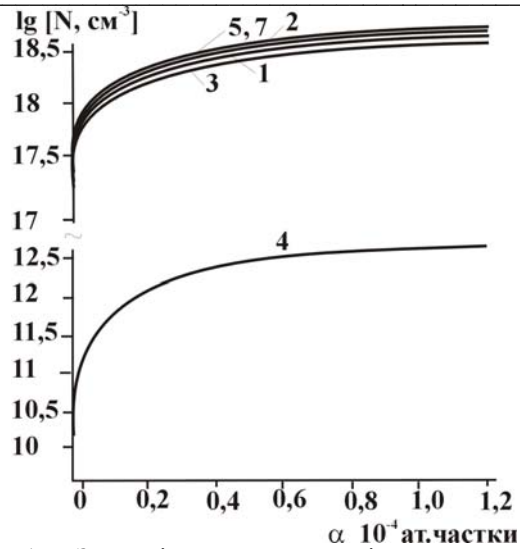


Рис. 1. Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 – V_{Zn}'' , 2 – V_S'' , 3 – Zn_i'' , 4 – Zn_i' , 5 – n та холлівської концентрації 7 – n_H у n-ZnS від відхилення від стехіометричного складу на бік Цинку.

II. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів у легуваному киснем n-ZnS:O

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

$$V_{Zn}^{\cdot\cdot}V_S^{\cdot\cdot} + \frac{1}{2}O_2 = V_{Zn}^{\cdot\cdot}O_S^{\cdot\cdot}. \tag{10}$$

Накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу дає наступний результат:

кристалоквазіхімічна формула буде мати вигляд:

$$\left(Zn_{Zn}^{\times} O_S^{\times} \right)_x \left(Zn_{(1-x)/(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\prime\prime} \right)_{Zn} \left(S_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\prime\prime} \right)_S \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\prime} Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-x)\delta}^{\prime\prime} \right)_i + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)e' + 2xh_i \quad (12)$$

Концентрація дефектів у цьому випадку буде:

$$[V_{Zn}^{\prime\prime}] = A\alpha(1-\gamma)(1-x) + x; \quad (13)$$

$$[V_S^{\prime\prime}] = A\alpha(1-x); \quad (14)$$

$$[Zn_i^{\prime}] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x); \quad (15)$$

$$[Zn_i^{\prime\prime}] = A\alpha(1-\gamma)(1-x)\delta; \quad (16)$$

$$p = 2Ax; \quad (17)$$

$$n = A\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x). \quad (18)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{\prime\prime}] + n = [Zn_i^{\prime}] + 2[Zn_i^{\prime\prime}] + 2[V_S^{\prime\prime}] + p, \quad (19)$$

а холлівська концентрація носіїв n_H :

$$n_H = |n - p| = |A(\alpha(1-x)(1-\gamma+\delta-\gamma\delta) - 2x)|. \quad (20)$$

Результати розрахунків приведені на рис. 2 - 4.

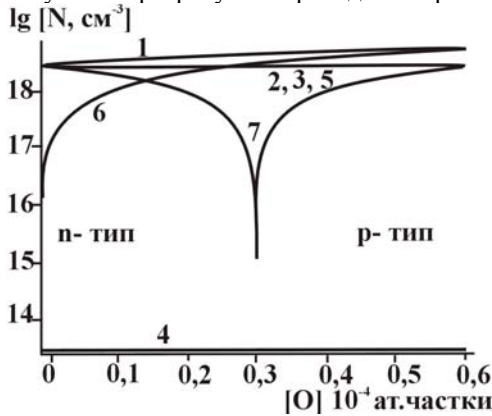


Рис. 2. Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 - $V_{Zn}^{\prime\prime}$, 2 - $V_S^{\prime\prime}$, 3 - Zn_i^{\prime} , 4 - $Zn_i^{\prime\prime}$, основних носіїв п - 5 і р - 6 та холлівської концентрації n_H - 7 у n-ZnS:O від концентрації легуючої домішки [O] ($\alpha = 0,6 \cdot 10^{-4}$ мол. частки, $\gamma = 10^{-5}$, $\delta = 10^{-5}$).

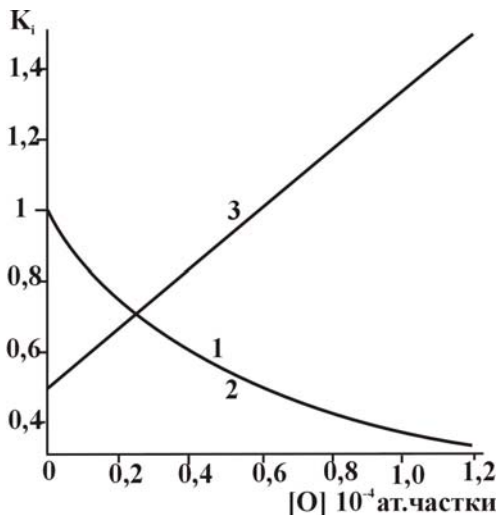
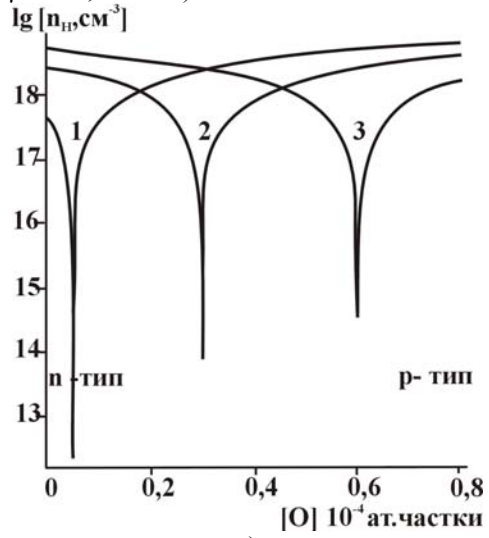
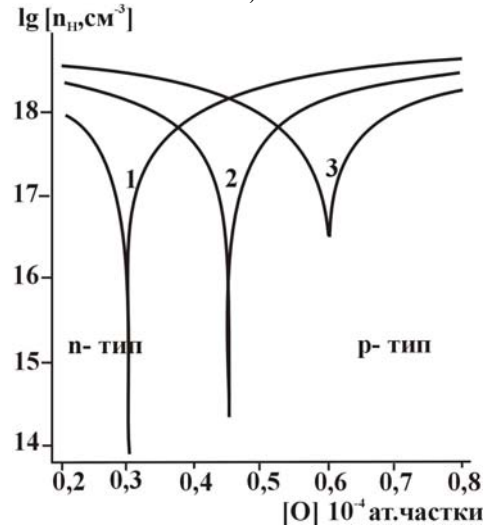


Рис. 3. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{V_S^{\prime\prime}}{V_{Zn}^{\prime\prime}}$, $K_2 = \frac{Zn_i^{\prime}}{V_{Zn}^{\prime\prime}}$ (криві 1, 2) та акцепторних $K_3 = \frac{V_{Zn}^{\prime\prime}}{\sum_i D_i^{\prime}}$ (крива 3) дефектів у кристалах ZnS:O від концентрації легуючої домішки

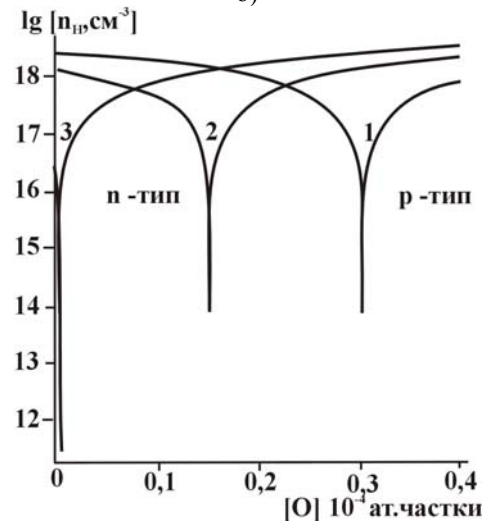
$$[O]. \sum_i D_i^{\prime} = [V_S^{\prime\prime}] + [Zn_i^{\prime}] + [Zn_i^{\prime\prime}] \quad (\alpha = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ мол. частки, } \gamma = 10^{-5}, \delta = 10^{-5}).$$



а)



б)



в)

Рис. 4. Вплив концентрації Оксигену на n-p-перехід для різних значень: а) відхилення від стехіометрії α , ат.частки: $0,1 \cdot 10^{-4}$

- (1), $0,6 \cdot 10^{-4}$ (2), $1,2 \cdot 10^{-4}$ (3);
 б) кількості Цинку у власних вузлах γ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), $0,5$ (2), $0,99$ (3);
 в) величини диспропорціювання міжвузлового Цинку δ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), $0,5$ (2), $0,99$ (3).

III. Аналіз результатів

На переважання механізму заміщення Оксигеном Сульфуру у сфалеритній структурі n-ZnS вказує зменшення параметра ґратки із ростом вмісту легуючої домішки (рис. 5) [2]. Експериментальні дані (рис. 5) апроксимуються лінійною залежністю $a(\text{Å}) = 5,4119 - 0,75 \cdot 10^{-2} [\text{ZnO}]$.

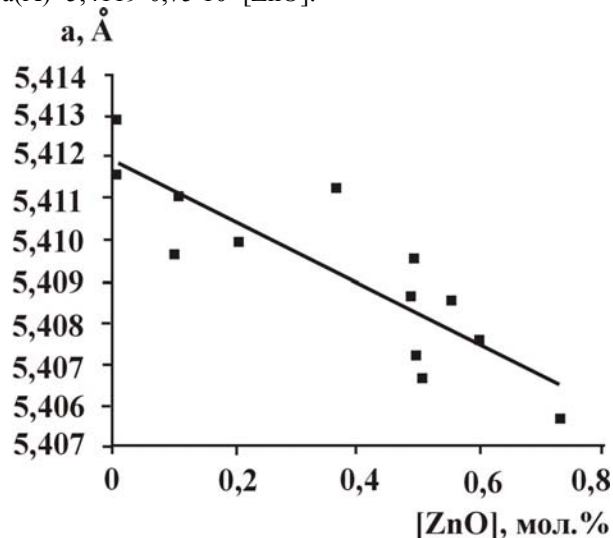


Рис. 5. Залежність параметра ґратки сфалериту ZnS від концентрації розчиненого кисню [2].

Це обумовлено тим, що радіуси атомів (іонів) Оксигену є меншими за відповідні величини атомів Сульфуру (Таблиця).

З аналізу кристалоквазіхімічних формул (2) і (11), а також рис. 1 для чистого ZnS видно, що із збільшенням відхилення від стехіометрії в сторону

Цинку має місце зростання усіх типів точкових дефектів, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації. Для легованого ж киснем n-ZnS маємо зовсім іншу картину. Як видно з формули (11) та рис. 2, із збільшенням концентрації домішкового Оксигену відбувається зменшення концентрації двозарядних вакансій Сульфуру за рахунок “заліковування” їх атомами Оксигену. При цьому концентрація вакансій Цинку залишається незмінною і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим. Як видно з рис. 3, при незначній концентрації Оксигену ZnS:O володіє електронним типом провідності, відповідальними за який є двозарядні вакансії Сульфуру. Із збільшенням концентрації Оксигену концентрація електронів зменшується, відбувається інверсія провідності з n- на p-тип (так званий n-p-перехід) і подальше зростання концентрації дірок (рис. 2). Процеси n-p-переходу обумовлені зменшенням концентрації вакансій Сульфуру, парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням концентрації Оксигену (рис. 3). Це відбувається за рахунок заміщення вакансій Сульфуру атомами Оксигену, при цьому концентрація вакансій Цинку не змінюється (в порівнянні з нелегованим ZnS).

Як видно з рис. 4 на положення n-p-переходу впливає ряд факторів. Так, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік Цинку концентрація Оксигену, яка відповідає n-p-переходу буде зростати (рис. 5, а). Так само, із збільшенням кількості Цинку у власних вузлах, зростає концентрація Оксигену, при якій настає n-p-перехід (рис. 5, б). Зростання ж величини диспропорціювання міжвузлового цинку (δ), навпаки, обумовлює реалізацію n-p-переходу при нижчих концентраціях Оксигену (рис. 5, в).

Зауважимо, що згідно (12) виділення ZnO у окрему фазу не призводить до суттєвої зміни концентрації власних дефектів і носіїв заряду.

Таблиця

Конфігурація валентних електронів атомів, радіуси атомів та порожнин сфалеритної структури ZnS

| Елемент | Електронна конфігурація | Іонні радіуси, $r_{\text{к, нм}}$ | Ковалентні радіуси, $r_{\text{к, нм}}$ | Радіуси порожнин | |
|---------|-------------------------|-----------------------------------|--|--|--|
| | | | | Радіуси тетрапорожнин | Радіуси октапорожнин |
| | | | | $r_{\text{к}(\text{min})}^{\text{T}} - r_{\text{к}(\text{max})}^{\text{T}}, \text{нм}$ $r_{\text{i}(\text{min})}^{\text{T}} - r_{\text{i}(\text{max})}^{\text{T}}, \text{нм}$ | $r_{\text{к}(\text{min})}^{\text{O}} - r_{\text{к}(\text{max})}^{\text{O}}, \text{нм}$ $r_{\text{i}(\text{min})}^{\text{O}} - r_{\text{i}(\text{max})}^{\text{O}}, \text{нм}$ |
| Zn | $3d^{10}4s^2$ | 0,715(2+) | 0,125 | 0,0281 – 0,0625 0,1609 – 0,3575 | 0,0512 – 0,0915 0,2960 – 0,5234 |
| O | $2s^22p^4$ | 1,358(2-) | 0,073 | 0,0164 – 0,0365 0,3055 – 0,679 | 0,0302 – 0,0534 0,5622 – 0,9941 |
| S | $3s^23p^4$ | 1,781(2-) | 0,102 | 0,0229 – 0,0510 0,4007 – 0,8905 | 0,0422 – 0,0747 0,7373 – 1,3037 |

* $r_{\text{min}}^{\text{T}} = 0,225R$; $r_{\text{max}}^{\text{T}} = 0,5R$; $r_{\text{min}}^{\text{O}} = 0,414R$; $r_{\text{max}}^{\text{O}} = 0,732R$; $R(r_{\text{к}}, r_{\text{i}})$

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n-ZnS, на основі яких розраховано залежність концентрації дефектів у n-ZnS (V_{Zn}^{2-} , Zn_i^+ , Zn_i^{2+}), вільних носіїв та холлівської концентрації від відхилень від стехіометрії.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для легованого Оксигеном n-ZnS:O і розраховано залежність концентрації дефектів у n-ZnS:O (V_{Zn}^{2-} , V_S^{2+} , Zn_i^+ , Zn_i^{2+}), вільних носіїв та холлівської концентрації від концентрації домішки.
3. Проаналізовано вплив концентрації Оксигену на положення n-p-переходу у n-ZnS:O. Показано, що із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік Цинку, а також кількості Цинку у власних вузлах

концентрація Оксигену, яка відповідає n-p-переходу зростає, а із збільшенням величини диспропорціонування міжвузлового Цинку (δ), реалізація n-p-переходу відбувається при нижчих концентраціях Оксигену.

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

Бабушак Г.Я. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Сташко Н.В. – студент фізико-технічного факультету;
Фреїк Н.Д. – гімназистка.

- [1] В.С. Вавилов. Особенности физики широкозонных полупроводников и их практических применений // *Успехи физических наук РАН*, **164**(3), сс. 287-295 (1994).
- [2] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М. 200 с. (1987).
- [3] К. Морозова, М.М. Веселкова, К.В., А.Ф. Ботнев // *Кристаллография*, **14**(1), сс.95-100 (1969).
- [4] Н.К. Морозова, М.М. Веселкова, К.В. Шалимова // *ЖПС*, **6**, сс. 1074-1081 (1975).
- [5] Н.К. Морозова, А.А. Малышев // *Изв. вузов. Физика*, **3**, сс. 83-88 (1985).
- [6] Э.Д. Польских, С.С. Галактионов, А.А. Бундель // *ЖПС*, **19**(5), сс. 877-881 (1973).
- [7] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак. Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфідну // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(4), сс. 647-654 (2006).
- [8] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **32**(2), сс. 1913-1917 (1992).
- [9] *Физика и химия соединений A^2B^6* / Перев. Под ред. С.А. Медведева. Мир, М. (1970).

H.Ya. Babushchak¹, N.V. Stashko¹, N.D. Freik²

Crystal Chemistry of Points Defects in n-ZnS and Mechanism of Cooperation with Oxygen

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, Kaluske shose Str, Ivano-Frankivsk, 76008, Ukraine

The crystal quasi chemistry formulas as for n-ZnS with own of point defects, and doping isovalent impurity – oxygen are offered. Dependence of concentration of defects, free carriers of a charge and Holl concentration from a degree non-stehiometry and contents of the doping impurity is calculated. Influence of a deviation from stehiometry, shares of Zinc in own units, sizes disproportion internodal Zinc on conditions of realization of n-p-transitions is investigated.