

Л.Й. Межиловська<sup>1</sup>, Г.Я. Бабушак<sup>1</sup>, Н.Д. Фреїк<sup>2</sup>, Н.В. Сташко<sup>1</sup>, І.Й. Перкатюк<sup>1</sup>

## Кристалохімічні моделі точкових дефектів і фізико-хімічні властивості напівпровідникових кристалів ZnS

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

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

Визначено домінуючі точкові дефекти при двотемпературному відпалі кристалів ZnS у парі цинку. Розглянуто механізми самолегування Сульфуром кристалів n-ZnS та Цинком кристалів p-ZnS. Проведено порівняльний аналіз самолегованих та легованих Оксисеном кристалів ZnS n-типу.

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

Стаття постуила до редакції 12.11.2007; прийнята до друку 15.02.2008.

### Вступ

Напівпровідники на основі сполук  $A^{II}B^{VI}$  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].

Цинк сульфід – доволі складний об'єкт для дослідження завдяки особливостям кристалічної структури, різноманітності структурних дефектів, багатому спектру точкових дефектів, що призводить до суперечливої інтерпретації результатів дослідження [3]. Тому до цього часу немає чіткого пояснення щодо виду переважаючих дефектів і їх зарядового стану у цинк сульфіді в залежності від умов його одержання. Не виявлені і кількісні співвідношення між різними типами дефектів, які дозволили б встановити залежність фізико-хімічних властивостей, зокрема типу провідності, від концентрації і виду точкових дефектів.

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

### I. Точкові дефекти у чистому і легованому киснем цинк сульфіді

З літературних джерел [4, 5] відомо, що 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 [4-7]. Вакансії Цинку  $V_{Zn}^{2-}$  проявляють себе у поцесах фотопровідності, люмінесценції і поглинання. Дослідження поглинання дають оптичну глибину рівня  $V_{Zn}^{2-}$  (1,25 – 1,36) eВ, а дослідження центрів фотопровідності ZnS співставляються з рівнями (1,08 – 1,3) eВ від  $E_V$ . Таким чином, двозарядні вакансії Цинку  $V_{Zn}^{2-}$  дають глибокі рівні, розміщені біля середини забороненої зони. Це дає можливість очікувати смуги випромінювання в інфрачервоній області спектру, що неодноразово підтверджувалося експериментально.

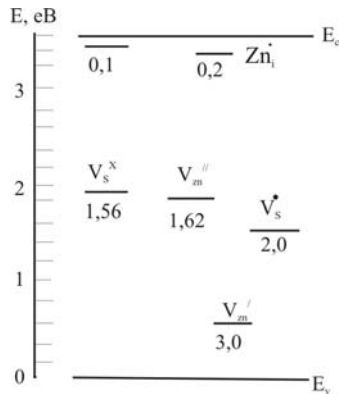
Однозарядна вакансія Цинку  $V_{Zn}^{-}$  має рівень, термічна енергія якого складає  $E_{терм} = (0,35 - 0,4)$  eВ по відношенню до валентної зони  $E_V$ . Акцепторні рівні глибиною  $E_{терм} = 0,58$  eВ (від  $E_V$ ), які пов'язують з дефектами відповідальними за випромінювання (460 – 470) нм і поглинання (364 – 675) нм при 77 К, ототожнюють також з  $V_{Zn}^{-}$ .

Дослідження оптичних властивостей кристалів ZnS [8] показало, що онозарядні вакансії Сульфуру  $V_S^{+}$  відповідальні за полоси додаткового поглинання 430 нм і 540 нм, а також випромінювання у інфрачервоній області спектра (847 – 1170) нм. Згідно експериментальних даних для  $V_S^{+}$ , а також для Сульфуру у вузлах кристалічної ґратки  $V_S^{\times}$  отримано значення  $E_{терм}$  рівне 2,17 та 1,7 eВ (по відношенню до зони провідності  $E_C$ ) відповідно.

Присутність міжвузлового Цинку в ZnS

проявляється при дослідженні його електропровідності, процесів самодифузії в шарах, термовисвічуванні, термостимульованій провідності та ін. Багато експериментальних результатів свідчать про участь  $Zn_i^{2+}$  у голубій самоактивованій люмінесценції. Теоретично розрахована глибина донорного рівня складає  $\sim 0,2$  eВ і може відповідати також двічі іонізованому стану міжвузлового Цинку  $Zn_i^{2+}$  [8].

Присутність у ZnS міжвузлового Сульфуру не було виявлено експериментально. Схема енергетичних рівнів ZnS наведена на рис. 1.



**Рис. 1.** Енергетична діаграма рівнів власних точкових дефектів ZnS: цифрами вказано термічні рівні від зони провідності  $E_c$ ;  $E_v$  – валентна зона [8].

Результати аналізу ряду робіт [8, 9] 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 K, він сягає 1-1,2 мол.%, а при обробці в парах сірки – 0,2-0,1 мол.%. 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.

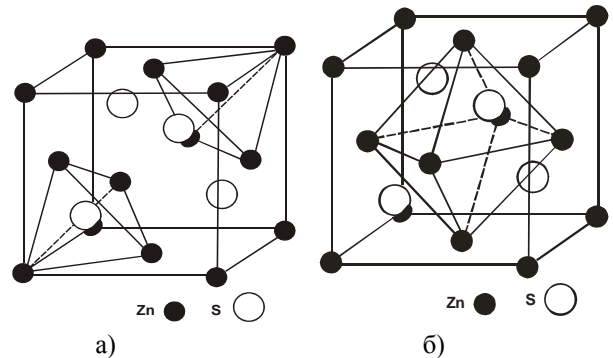
Основними формами присутності кисню в сульфіді цинку (нелегованому ізовалентними домішками) вважаються: твердий розчин  $ZnS \cdot O$  і виділення  $ZnO:S$  [8]. Впливом скупчень кисню поблизу дислокацій на розчинність цієї домішки в ZnS можна знехтувати, оскільки при густині дислокацій  $10^5 \text{ см}^{-2}$  їх внесок у загальний вміст кисню  $\sim 10^{-6}$  мол.%. На дефектах упаковки скупчення кисню фактично є складовою частиною неоднорідної матриці з підвищеним вмістом цієї домішки.

За даними, що є на 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  $O_s - O_s$ . При зміні тиску пари Цинку від 1 до 8 атм при 1423 K 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.

## II. Квазіхімічні рівняння рівноважних точкових дефектів у кристалах ZnS при двотемпературному відпалі

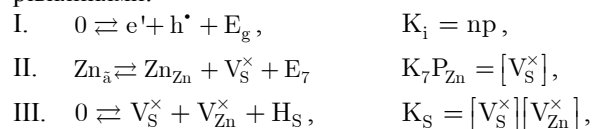
Цинк сульфід кристалізується у кубічній структурі типу сфалериту [10], у якій характерним є тетраедричне і октаедричне оточення атомів як у підґратці металу, так і у підґратці халькогену (рис. 2). Основними видами власних точкових дефектів у такій структурі є вакансії металу ( $V_{Zn}$ ), вакансії халькогену ( $V_S$ ) та міжвузлові атоми Цинку ( $Zn_i$ ) і Сульфуру ( $S_i$ ). При взаємодії з киснем легуючий елемент може як заміщати вакансії халькогену ( $O_s$ ) так і розміщуватися у міжвузлях ( $O_i$ ).



**Рис. 2.** Тетраедричне (ТО) (а) та октаедричне (ОО) (б) оточення атомів у структурі сфалериту.

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

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



- IV.  $Zn_{Zn} \rightleftharpoons Zn_i^{\times} + V_{Zn}^{\times} + H_F$ ,  $K_F = [Zn_i^{\times}][V_{Zn}^{\times}]$ ,
- V.  $V_{Zn}' \rightleftharpoons V_{Zn}^{\times} + e' + E_1$ ,  $K_1 [V_{Zn}'] = n [V_{Zn}^{\times}]$ ,
- VI.  $V_{Zn}'' \rightleftharpoons V_{Zn}' + e' + E_2$ ,  $K_2 [V_{Zn}''] = n [V_{Zn}']$ ,
- VII.  $V_S^{\times} \rightleftharpoons V_S' + e' + E_3$ ,  $K_3 [V_S^{\times}] = n [V_S']$ ,
- VIII.  $V_S^{\circ} \rightleftharpoons V_S'' + e' + E_4$ ,  $K_4 [V_S^{\circ}] = n [V_S'']$ ,
- IX.  $Zn_i^{\times} \rightleftharpoons Zn_i' + e' + E_5$ ,  $K_5 [Zn_i^{\times}] = n [Zn_i']$ ,
- X.  $Zn_i' \rightleftharpoons Zn_i'' + e' + E_6$ ,  $K_6 [Zn_i'] = n [Zn_i'']$ ,
- XI.  $2[V_S^{\circ}] + [V_S'] + 2[Zn_i''] + [Zn_i'] + p = 2[V_{Zn}'] + [V_{Zn}'] + n$ .

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

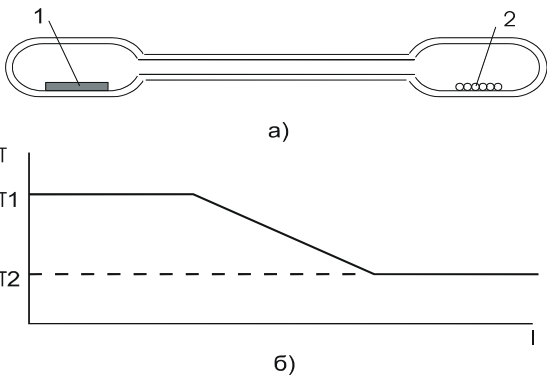


Рис. 3. Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б):

1 – кристали  $ZnS$ ; 2 – компоненти  $S$  ( $Zn$ ).

Система цих рівнянь дає можливість розрахувати залежності концентрації дефектів від тиску пари Цинку при певній температурі відпалу (рис. 4). Видно, що при незначних тисках пари цинку ( $P_{Zn} = 10^{-3}$  Па) переважають однозарядні негативно заряджені вакансії Цинку ( $V_{Zn}'$ ), які є акцепторами і відповідають за р-тип провідності матеріалу. При тисках пари цинку ( $P_{Zn} > 1$  Па) переважають однозарядні позитивно заряджені між вузлові атоми

цинку ( $Zn_i'$ ), які є донорами і обумовлюють n-тип провідності кристалів. Концентрації інших точкових дефектів значно менші за величиною і вони суттєво не впливають на електричні властивості кристалів. Таким чином, квазіхімічні рівняння утворення точкових дефектів дають можливість визначити технологічні умови отримання кристалів із заданими типом провідності (n- чи р-тип) і концентрацією носіїв струму.

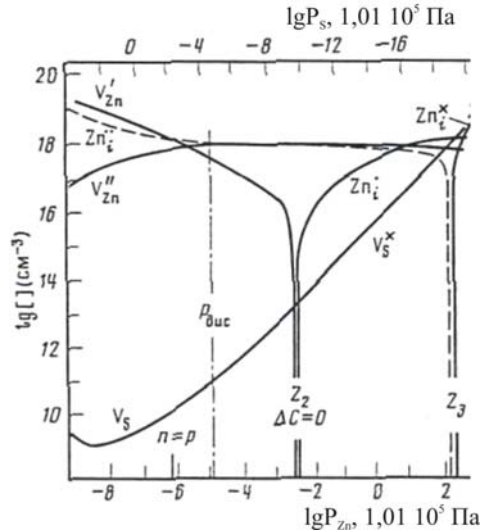


Рис. 4. Залежність концентрації точкових дефектів цинк сульфідів від парціального тиску парів компонентів при температурі відпалу 1173 К [4].

### III. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного $ZnS$

Кристалоквазіхімічні формули, крім того, дають можливість розрахувати залежність концентрації дефектів від величини відхилення від стехіометричного складу при надлишку Цинку чи Сульфуру або при взаємодії з киснем. В основі виведення кристалоквазіхімічних формул лежить накладання легуючого кластера на кристалохімічну формулу цинк сульфідів. Антиструктурою  $ZnS$  є  $V_{Zn}'' V_S^{\circ}$  [11]. При надлишку цинку у сполуці легуючий кластер згідно [12] буде мати вигляд:  $V_{Zn}'' V_S^{\circ} + Zn^0 \rightarrow (Zn_{\gamma} V_{(1-\gamma)}'')_{Zn} V_S^{\circ} (Zn_{(1-\gamma)}^{\times})_i$ , тут частина Цинку ( $\gamma$ ) зайняла вакансії у підгратці металу, а інша частина  $(1-\gamma)$  розмістилася у міжвузлях. Тоді кристалоквазіхімічна формула n- $ZnS$  буде:

$$(1-\alpha)Zn_{Zn}^{\times} S_S^{\times} + \alpha (Zn_{\gamma} V_{(1-\gamma)}'')_{Zn} V_S^{\circ} (Zn_{(1-\gamma)}^{\times})_i \rightarrow (Zn_{(1-\alpha)}^{\times} Zn_{\alpha\gamma} V_{\alpha(1-\gamma)}'')_{Zn} (S_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{\circ})_S (Zn_{(1-\gamma)}^{\times})_i \rightarrow (Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)}'')_{Zn} (S_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{\circ})_S (Zn_{(1-\gamma)}^{\times})_i + 2\alpha\gamma e' \quad (1)$$

Тут атоми Цинку у вузлах нейтралізуються за схемою:  $Zn_{\alpha\gamma}'' \rightarrow Zn_{\alpha\gamma}^{\times} + 2\alpha\gamma e'$ . За умови іонізації і диспропорціювання між вузлового Цинку згідно

$(Zn_{\alpha(1-\gamma)}^{\times})_i \rightarrow (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\times} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\circ})_i + \alpha(1-\gamma)(1+\delta)e'$ , остаточно отримаємо кристалоквазіхімічну формулу n- $ZnS$ :

$$\left( Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime\prime} \right)_{Zn} \left( S_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{\prime\prime} \right)_S \left( Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\cdot} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\ddot{\cdot}} \right)_i + \left( Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\times} V_{(1-\beta)\varepsilon+\beta}^{\prime\prime} \right)_{Zn} S_S^{\times} \left( Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\ddot{\cdot}} \right)_i + 2(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\cdot} + \alpha(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta)e^{\prime} + 2(1-\beta)\varepsilon e^{\prime}. \quad (2)$$

На відміну від звичайної, спрощеної, хімічної формули ZnS отримана кристалоквазіхімічна формула (2) визначає спектр точкових дефектів, які обумовлюють n-тип провідності кристалу цинк сульфід, тобто дає більш повну інформацію про його дефектну підсистему.

Аналогічним чином ми отримали кристалоквазіхімічні формули кристалів ZnS збагачених Сульфуром із р-типом провідності, тобто р-ZnS:

Тут  $\alpha$  – відхилення від стехіометричного складу;  $\gamma$  – частка атомів Цинку у вузлах кристалічної ґратки;  $\delta$  – коефіцієнт диспропорціонування міжвузлових атомів Цинку;  $Zn_{Zn}^{\times}$  – Цинк у вузлах кристалічної ґратки;  $V_S^{\cdot}$  – однозарядні вакансії Сульфуру;  $e^{\prime}$  – електрони, « $\cdot\cdot$ », « $\cdot$ », « $\times$ », « $0$ » – позитивний, негативний, нейтральний та нульовий заряди.

Кристалоквазіхімічна формула самолегованих кристалів n-ZnS Сульфуром буде мати вигляд:

$$\left( Zn_{(1-x)/(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\prime\prime} \right)_{Zn} \left( S_{(1-\alpha)(1-x)+x}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\ddot{\cdot}} \right)_S \left( Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\cdot} Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-x)\delta}^{\ddot{\cdot}} \right)_i + \alpha(1-\gamma + \delta - \gamma\delta)(1-x)e^{\prime} + 2xh^{\cdot}, \quad (4)$$

а р-ZnS Цинком відповідно:

$$\left( Zn_{(1-y)(1-\beta)(1-\varepsilon)+\gamma}^{\times} V_{(1-y)/(1-\beta)\varepsilon+\beta}^{\prime\prime} \right)_{Zn} \left( S_{(1-y)/(1-\beta)\varepsilon+\beta\mu}^{\times} V_{\gamma}^{\ddot{\cdot}} \right)_S \left( Zn_{(1-y)(1-\beta)\varepsilon+\gamma(1-\gamma)}^{\ddot{\cdot}} \right)_i + 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\cdot} + ((1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2\gamma)e^{\prime}. \quad (5)$$

#### IV. Процеси взаємодії ZnS з киснем

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

вигляд  $V_{Zn}^{\prime\prime} V_S^{\cdot} + \frac{1}{2} O_2 = V_{Zn}^{\times} O_S^{\times}$ . Накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnS (2) дає наступний результат:

$$(1-x)/((1-\alpha)+\alpha\gamma) \left( Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime\prime} \right)_{Zn} \left( S_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{\ddot{\cdot}} \right)_S \left( Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\cdot} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\ddot{\cdot}} \right)_i + \alpha(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta)e^{\prime} + x(V_{Zn}^{\times} O_S^{\times}) \rightarrow \left( Zn_{(1-x)/(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\prime\prime} \right)_{Zn} \left( S_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} O_{\alpha}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\ddot{\cdot}} \right)_S \left( Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\cdot} Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-x)\delta}^{\ddot{\cdot}} \right)_i + \alpha(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta)(1-x)e^{\prime} + 2xh^{\cdot}. \quad (6)$$

Тут  $x$  – концентрація кисню.

За умови виділення ZnO як окремої фази кристалоквазіхімічна формула (6) набуде вигляду:

$$\left( Zn_{Zn}^{\times} O_S^{\times} \right)_x \left( Zn_{(1-x)/(1-\alpha)+\alpha\gamma-x}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\prime\prime} \right)_{Zn} \left( S_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\ddot{\cdot}} \right)_S \left( Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\cdot} Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-x)\delta}^{\ddot{\cdot}} \right)_i + \alpha(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta)(1-x)e^{\prime} + 2xh^{\cdot}. \quad (7)$$

#### V. Аналіз результатів дослідження

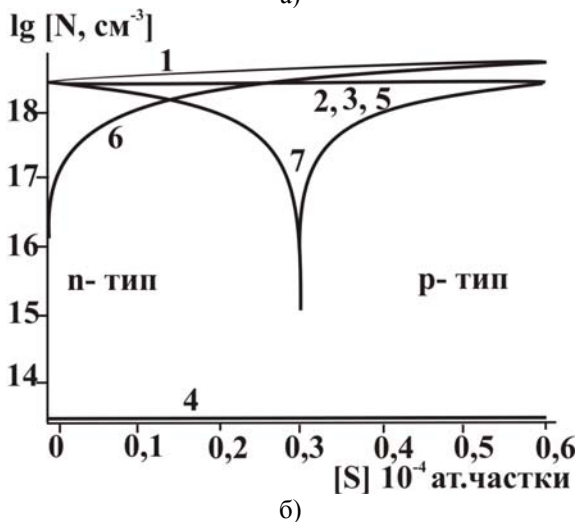
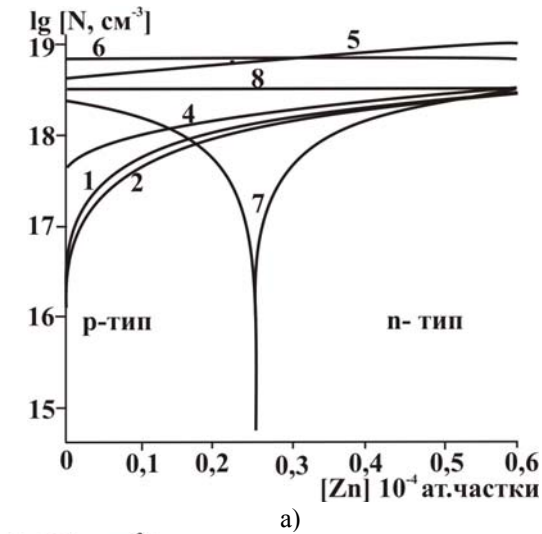
З отриманих кристалоквазіхімічних формул (1)–(7) можна визначити не тільки переважаючі типи точкових дефектів, але і залежності їх концентрацій від хімічного складу – величини відхилення від стехіометрії ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), вмісту легуючих елементів (Zn, S, O) відповідно. Результати проведених розрахунків наведено на рис. 5-6. Так, зокрема, для кристалів р-ZnS самолегованих (рис. 5, а) Цинком при незначній концентрації ( $>0,25 \cdot 10^{-4}$  ат. частки) зберігається р-тип провідності, відповідальними за який є одно- та двозарядні вакансії Цинку. Із збільшенням вмісту Цинку концентрація дірок зменшується, відбувається конверсія провідності матеріалу з р- на n-тип з подальшим зростанням концентрації електронів. Це

обумовлено зменшенням вакансій Цинку.

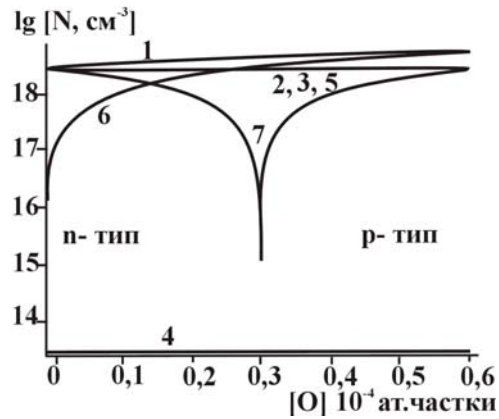
Аналогічно для кристалів n-ZnS самолегованих Сульфуром (рис. 5, б) маємо, що при незначному вмісті Сульфуру (менше  $0,3 \cdot 10^{-4}$  ат. частки) кристали володіють n-типом провідності, за який відповідальними є двозарядні вакансії Сульфуру. Із збільшенням вмісту Сульфуру концентрація електронів зменшується, відбувається конверсія провідності матеріалу з n- на р-тип і подальше зростання дірок. Це обумовлено зменшенням концентрації вакансій Сульфуру.

При взаємодії кисню із кристалами ZnS він проявляє акцепторний вплив, що призводить до зменшення концентрації електронів у матеріалі n-типу і конверсії провідності на р-тип (рис. 6). Це пов'язано із зменшенням 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.



**Рис. 5.** Залежність концентрації переважуючих точкових дефектів у р-ZnS (а) і n-ZnS (б) від концентрації легуючого компонента [S], [Zn]: 1 –  $V_{Zn}''$ , 2 –  $V_S^{**}$ , 3 –  $Zn_i^{\bullet}$ , 4 –  $Zn_i^{**}$ , основних носіїв n – 5 і p – 6 та холлівської концентрації  $n_H$  – 7, 8 –  $V_{Zn}'$  (р-ZnS:  $\beta=0,6 \cdot 10^{-4}$  ат.частки,  $\mu = 10^{-5}$ ,  $\varepsilon = 10^{-5}$ ; n-ZnS:  $\alpha = 0,6 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\gamma = 10^{-5}$ ,  $\delta = 10^{-5}$ )



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

## Висновки

1. На основі квазіхімічних рівнянь утворення точкових дефектів описано процеси двотемпературного відпалу кристалів ZnS та визначено домінуючі дефекти.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n- та p-ZnS за умови реалізації складного спектру точкових дефектів.
3. На основі кристалоквазіхімічних формул зроблено аналіз основних моделей точкових дефектів у кристалах ZnS при процесах самолегування Цинком р-ZnS та Сульфуром –n-ZnS, а також при їх взаємодії з киснем.
4. Отримані двовимірні діаграми “концентрація дефектів (носіїв заряду)” визначають технологічні фактори (хімічний склад, умови відпалу), що забезпечують отримання кристалів із наперед заданими властивостями.

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

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

**Межиловська Л.Й.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Бабушак Г.Я.** – аспірант;  
**Фреїк Н.Д.** – гімназистка;  
**Сташко Н.В.** – студент;  
**Перкатюк І.Й.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] В.С. Вавилов. Особенности физики широкозонных полупроводников и их практических применений // *Успехи физических наук РАН*, **164**(3), сс. 287-295 (1994).  
 [2] *Излучательная рекомбинация в полупроводниках* / Под ред. Я.Е. Покровского. Наука, М. сс. 195-201 (1972).

- [3] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая. // *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука, 219 с. (1975).
- [4] А.Н. Георгобиани, Р.В. Маев, Ю.В. Озеров, Э.В. Струмбан // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **40**, 9, сс. 1973-1983 (1976).
- [5] A.N. Geogobiani, Yu.V. Oserov, E.E. Strumban, V.V. Aniaimov // *Ibid.* Vol. **35**, pp. 251-257.
- [6] А.В. Титов, К.Б. Димидов // *Оптика и спектроскопия*, **50**(2), сс. 400-403 (1981).
- [7] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **43**(6), сс. 1179-1185 (1984).
- [8] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М. 200 с., (1987).
- [9] К.П. Лотт, Ю.А. Варвас // *Проблемы физики соединений  $A^2B^6$* . Вильнюс, **2**, с.264-268 (1972).
- [10] И.А. Семилетов. Тэтраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21**(4), сс. 752-758. (1976).
- [11] С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*. **32**(2), сс. 1913-1917 (1992).
- [12] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак. Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфіді // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(4), сс. 647-654 (2006).

L.Yo. Mezhylovska, H.Ya. Babushchak<sup>1</sup>, N.D. Freik<sup>2</sup>, N.M. Stashko<sup>1</sup>, I.Yo. Perkatyuk<sup>1</sup>

## Crystal Chemical Models of Point Defects and Physical and Chemical Properties of Semi-Conductor Crystals ZnS

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

<sup>2</sup>*Ivano-Frankivsk gymnasium state №1, 1, Kaluske shose Str, Ivano-Frankivsk, 76008, Ukraine*

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