

Г.Я. Гургула, Л.Й. Межиловська, Н.Д. Фреїк

Кристалохімія точкових дефектів і механізми утворення твердих розчинів у системі ZnS–ZnTe

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 ZnS_xTe_{1-x} для n- та p-типу провідності вихідних бінарних сполук ZnS і ZnTe. Розраховано залежність концентрації дефектів, вільних носіїв струму та холлівської концентрації від складу твердих розчинів.

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

Стаття постуила до редакції 18.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Базові бінарні сполуки ZnS та ZnTe кристалізуються у структурі типу сфалериту, з параметрами ґратки 0,54093 нм та 0,61037 нм відповідно. Температура плавлення ZnS слабо залежить від тиску і при $(9,8 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^7)$ Па складає (2070-2170) К [2], при $1,5 \cdot 10^6$ Па – (2100±20) К. Ширина забороненої зони ZnS – 3,7 еВ при 300 К [5]. Температура плавлення ZnTe складає (1512±20) К [3], а ширина забороненої зони ZnTe – 2,3 еВ при 300 К [3].

Цинк сульфід та цинк телурид характеризуються складними спектрами точкових дефектів [4]. Так, у цинк сульфіді одним із переважаючих видів дефектів є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} , про що свідчать смуги випромінювання (1,5 – 1,7) мкм [2, 5, 6, 7]. Однозарядна вакансія цинку V_{Zn}^- має рівень, термічна енергія якого складає $E_{\text{терм}} = (0,35 - 0,4)$ еВ по відношенню до валентної зони E_v . Дослідження оптичних властивостей кристалів ZnS [2] показало, що онозарядні вакансії сульфурі 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 ~0,2 еВ і може відповідати також двічі йонізованому стану міжвузлового цинку Zn_i^{2+} [5]. Присутність у ZnS міжвузлового сульфурі не було виявлено експериментально.

Згідно високотемпературних досліджень ефекту Холла і провідності [8], домінуючими акцепторними дефектами у ZnTe є двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} і

міжвузловий телур Te_i^{2-} . Вважається, що донорний рівень з енергією йонізації 0,6 еВ, визначений за результатами люмінесценції і фотопровідності, відповідає двозарядним вакансіям телуру V_{Te}^{2+} [8].

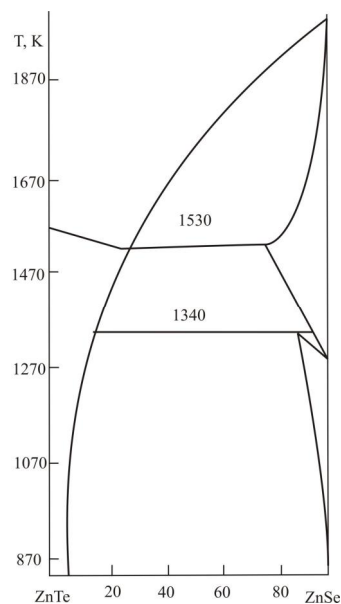


Рис. 1. Діаграма стану системи ZnS–ZnTe [9].

Фазова діаграма стану системи ZnS–ZnTe належить до евтектичного типу (рис. 1) [10]. Евтектичний склад і температура складають 26 % молярної маси ZnS і 1530 К відповідно. Тверді розчини, утворені на основі ZnS при 1270 К – у структуру сфалериту, а при 1370 К – у структуру в'юрциту. Перехід «сфалерит–в'юрцит» у двофазній області має місце при (1340 ± 10) К. Згідно з даними аналізу рентгенівського

випромінювання, розчинність ZnTe в ZnS і ZnS в ZnTe при 1170 К складає відповідно (8-10) % і 5 % молекулярної маси [11]. Вважають [6], що однією з причин обмеженої розчинності компонентів у системі твердих розчинів ZnS–ZnTe є несумісність сульфуру і телуру в кристалічних ґратках.

Фізико-хімічні властивості системи вивчено недостатньо. Деякі із результатів наведено на рис. 2.

Основне прогинання забороненої зони виникає через зсув вниз краю зони провідності, зі сторони збагаченої Te, і зсув вгору валентної зони, зі сторони збагаченої S. Щоб це підтвердити, необхідно визначити зміщення зон провідності і валентності як функцію складу. У цьому випадку, використано м'яке X-випромінювання (SXE) в $ZnS_{1-x}Te_x$ [10]. Значне переміщення валентної зони пов'язане із тим, що локалізований рівень Te є зміщений на цілих 1,2 eВ від краю валентної зони в ZnS [11].

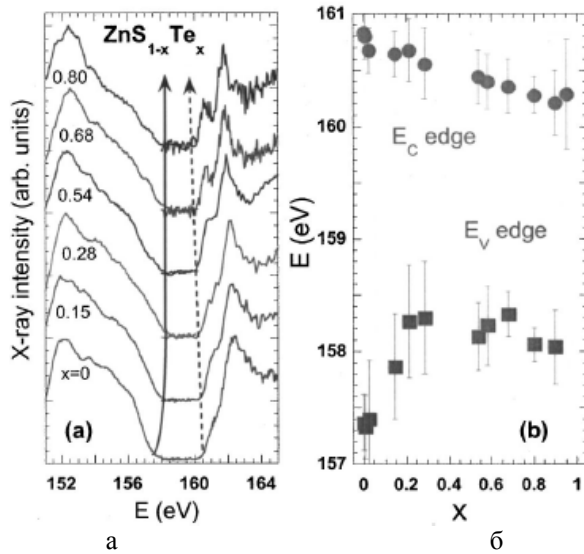


Рис. 2. Типові спектри s2p м'якого X-випромінювання (а) і поглинання (б) мінімуму зони провідності E_c та валентної зони E_v твердого розчину $ZnS_{1-x}Te_x$ [10].

На рис. 2 – а представлені типові спектри SXE для декількох $ZnS_{1-x}Te_x$ зразків, збуджені на рівні s. Порогова енергія збудження (випромінювання) визначає енергію мінімуму зони провідності по відношенню до основного рівня. На рис. 2 – а вони

показані у правій стороні кривих SXE. Розщеплення дублетної структури відповідно до s (~ 1,6 eВ) є чітко виявлене особливо зі сторони збагаченої ZnTe. Спектр випромінювання показано на рис. 2 – а у лівій стороні SXE кривих. Таким чином, були безпосередньо вимірні відносні зміни мінімуму зони провідності (схематично показано пунктирною стрілкою на рис. 2 – а) і максимум валентної зони (суцільна стрілка на рис. 2 – а), як функції складу. Отримані результати вказують, що вершина валентної зони має нелінійну залежність від складу зі сторони збагаченої на ZnS (рис. 2 – б). Ця зміна викликана переходом найвищого краю валентної зони чистого ZnS до локалізованих Te-подібних станів гібридизованих з розширеною валентною зоною матриці ZnS.

Розрахунки та їх порівняння з експериментальними результатами вказують на різний механізм зміни ширини забороненої зони у сплавах збагачених S і збагачених Te у $ZnS_{1-x}Te_x$. Ці результати також важливі для розуміння поведінки легування у цих сполуках. З точки зору цих результатів у сполуках II-VI повинен бути спадний зсув краю зони провідності у твердих розчинах, збагачених Te і зсув вгору у твердих розчинах збагачених S. Це має призвести до покращення ефективності активації донорів для перших і акцепторів для других.

I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

Кристалоквазіхімічні формули і дефектна підсистема ZnS і ZnTe n- та p-типу провідності були представлені у роботах [12, 13]. Оскільки ZnS та ZnTe можуть бути отримані як n-, так і p-типу провідності, можна виділити можливі чотири варіанти утворення твердих розчинів ZnS_xTe_{1-x} : n-ZnS–n-ZnTe (I), n-ZnS–p-ZnTe (II), p-ZnS–n-ZnTe (III), p-ZnS–p-ZnTe (IV).

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

$$\left(Zn_{(1-\alpha_1+\alpha_1\gamma_1)x+(1-\alpha_2+\alpha_2\gamma_2)(1-x)}^x V_{\alpha_1(1-\gamma_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_{Zn} \left(S_{(1-\alpha_1)x}^x Te_{(1-\alpha_2)(1-x)}^x V_{\alpha_1x+\alpha_2(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_X \\ \left(Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1x+\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i + \\ + (\alpha_1(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1)x + \alpha_2(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2)(1-x))e' \quad (1)$$

Тут $\alpha_1 = (0,0 - 0,6 \cdot 10^{-4})$ ат. частка Zn, визначена з області гомогенності сполуки ZnS при температурі $T=1720$ К [4], γ_1 – частина заміщених цинком вакансій в катіонній підґратці ZnS ($Zn_{Zn}^{\prime\prime}$) ($0 \leq \gamma_1 \leq 1$),

δ_1 – частка двохзарядного міжвузлового цинку у ZnS ($0 \leq \delta_1 \leq 1$), $\alpha_2 = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-4})$ ат.доля Zn, визначена з області гомогенності сполуки ZnTe при температурі

$T=1380$ К [4], γ_2 – частина заміщених цинком вакансій в катіонній підґратці ZnS ($Zn_{Zn}^{\prime\prime}$) ($0 \leq \gamma_2 \leq 1$), δ_2 – частка двохзарядного міжвузлового цинку у ZnTe ($0 \leq \delta_2 \leq 1$), e' – електрони, h^{\bullet} – дірки.

Концентрації відповідних дефектів будуть:

$$[V_{Zn}^{2-}] = A(\alpha_1(1-\gamma_1)x + \alpha_2(1-\gamma_2)(1-x)) \quad (2)$$

$$[V_X^{2+}] = A(\alpha_1 x + \alpha_2 (1-x)) \quad (3)$$

$$[Zn_i^+] = A(\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x + \alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)) \quad (4)$$

$$[Zn_i^{2+}] = A(\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1 x + \alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)) \quad (5)$$

$$n = A(\alpha_1(1+\gamma_1+\delta_1-\gamma_1\delta_1)x + \alpha_2(1+\gamma_2+\delta_2-\gamma_2\delta_2)(1-x)) \quad (6)$$

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

У нашому випадку згідно (1) рівняння

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\beta)(1-x)+((1-\alpha)+\alpha\gamma)x}^x V_{\beta(1-x)+\alpha(1-\gamma)x}^+ \right)_{Zn} \\ & \left(S_{(1-\alpha)x}^x Te_{(1-\beta+\beta\chi)(1-x)}^x V_{\alpha x+\beta(1-\chi)(1-x)}^{**} \right)_X \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)x}^+ Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta x}^{**} Te_{\beta(1-\chi)(1-x)}^+ \right)_i + \\ & + 2\beta(1-x)h^+ + (\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)x)e^+ \end{aligned} \quad (8)$$

Тут, $\beta_1 = (0,0 - 0,6 \cdot 10^{-4})$ ат. частка Zn, визначена з області гомогенності сполуки ZnS при температурі $T=1720$ К [4], ε – частка між вузлового двозарядного цинку у міжвузлях ZnS ($0 \leq \varepsilon \leq 1$), μ – частка однозарядних вакансій цинку у ZnS ($0 \leq \mu \leq 1$).

Вирази для концентрації відповідних дефектів будуть мати вигляд:

$$[V_{Zn}^{2-}] = A(\beta(1-x) + \alpha(1-\gamma)x) \quad (9)$$

$$[V_X^{2+}] = A(\beta(1-x)(1-\chi) + \alpha x) \quad (10)$$

$$[Zn_i^+] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)x \quad (11)$$

електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + n = 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] \quad (7)$$

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

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

$$[Zn_i^{2+}] = A(\alpha(1-\gamma)\delta x) \quad (12)$$

$$[Te_i^{2-}] = A\beta(1-\chi)(1-x) \quad (13)$$

$$n = A(\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)x) \quad (14)$$

$$p = 2A\beta(1-x) \quad (15)$$

Рівняння електронейтральності для (11) запишемо наступним чином:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [Te_i^{2-}] + n = 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p \quad (16)$$

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

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)x+((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^x V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu x}^+ V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)x+\alpha(1-\gamma)(1-x)}^+ \right)_{Zn} \\ & \left(S_x^x Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right)_X \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^+ Zn_{(1-\beta)\varepsilon x+\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{**} \right)_i + \\ & + 2x(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^+ + ((\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta) + \mu\beta)x + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x))e^+ \end{aligned} \quad (17).$$

Концентрації відповідних дефектів визначаються співвідношеннями:

$$[V_{Zn}^-] = A((1-\beta)\varepsilon + \beta)\mu x \quad (18)$$

$$[V_{Zn}^{2-}] = A(((1-\beta)\varepsilon + \beta)(1-\mu)x + \alpha(1-\gamma)(1-x)) \quad (19)$$

$$[V_X^{2+}] = A\alpha(1-x) \quad (20)$$

$$[Zn_i^+] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x) \quad (21)$$

$$[Zn_i^{2+}] = A((1-\beta)\varepsilon x + \alpha(1-\gamma)\delta(1-x)) \quad (22)$$

$$n = A((\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta) + \mu\beta)x + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)) \quad (23)$$

$$p = 2Ax(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon) \quad (24)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + n = 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p \quad (25)$$

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

$$\begin{aligned} & \left(Zn_{(1-\beta_1)(1-\varepsilon_1)x+(1-\beta_2)(1-x)}^x V_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)\mu_1 x}^+ V_{((1-\beta_1)\varepsilon_1+\beta_1)(1-\mu_1)x+\beta_2(1-x)}^+ \right)_{Zn} \\ & \left(S_x^x Te_{(1-\beta_2+\beta_2\chi)(1-x)}^x V_{\beta_2(1-\chi)(1-x)}^{**} \right)_X \left(Zn_{(1-\beta_1)\varepsilon_1 x}^{**} Te_{\beta_2(1-\chi)(1-x)}^+ \right)_i + \\ & + (x(\varepsilon_1(2-2\beta_1+\mu_1-\mu_1\beta_1) + \mu_1\beta_1))e^+ + (2x(\beta_1 + \varepsilon_1 - \beta_1\varepsilon_1) + 2(1-x)\beta_2)h^+ \end{aligned} \quad (26)$$

Вирази для концентрації відповідних дефектів будуть такі:

$$[V_{Zn}^{2-}] = A(((1-\beta_1)\varepsilon_1 + \beta_1)(1-\mu_1)x + \beta_2(1-x)) \quad (27)$$

$$[V_{Zn}^-] = A(((1-\beta_1)\varepsilon_1 + \beta_1)\mu_1 x) \quad (28)$$

$$[V_X^{2+}] = A\beta_2(1-\chi)(1-x) \quad (29)$$

$$[Zn_i^{2+}] = A((1-\beta_1)\epsilon_1 x) \quad (30)$$

$$[Te_i^{2-}] = A\beta_2(1-\chi)(1-x) \quad (31)$$

$$p = A(2x(\epsilon_1 + \beta_1 - \epsilon_1\beta_1) + 2\beta_2(1-x)) \quad (32)$$

$$n = A(x(\epsilon_1(2-2\beta_1 + \mu_1 - \mu_1\beta_1) + \mu_1\beta_1)) \quad (33)$$

Рівняння електронейтральності:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + [Te_i^{2-}] + n = 2[V_X^{2+}] + [Zn_i^+] + p \quad (34)$$

II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів (N), вільних носіїв (n, p) та холлівської концентрації (n_H) на основі

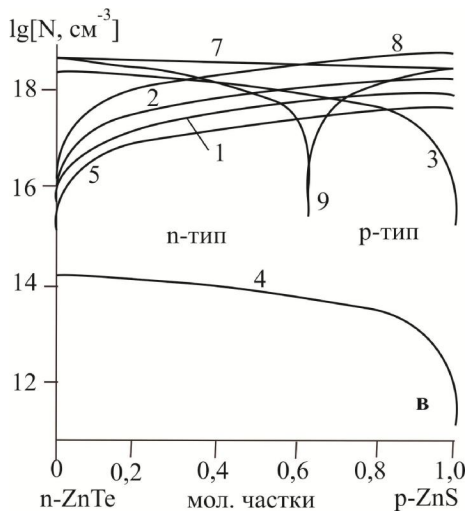
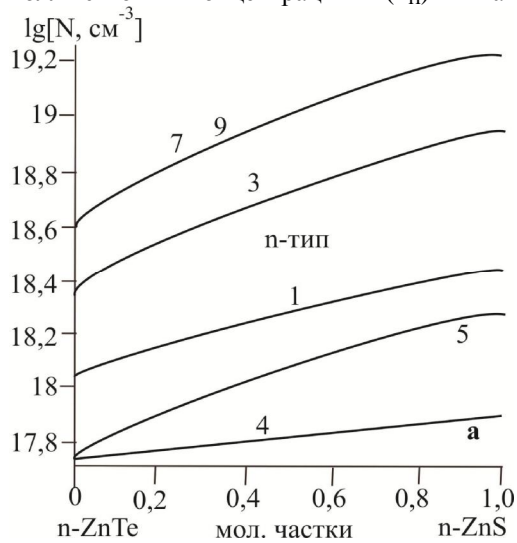
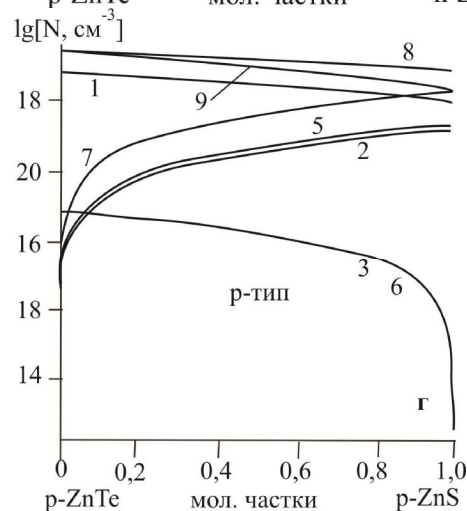
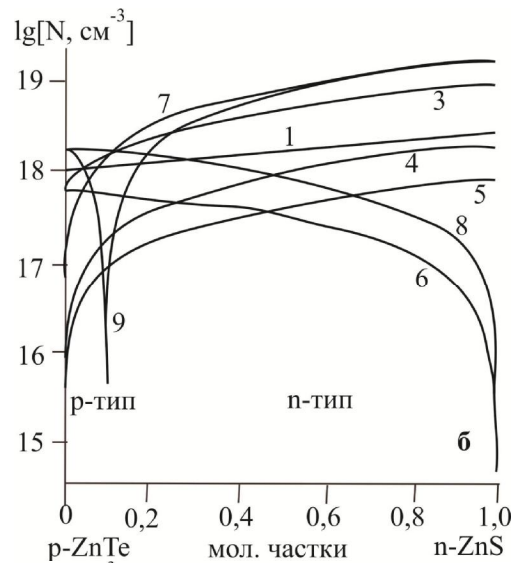


Рис. 3. Залежність концентрації точкових дефектів (N) та холлівської концентрації (n_H) від складу для твердих розчинів ZnS_xTe_{1-x}: 1-[V_{Zn}²⁻], 2-[V_{Zn}⁻], 3-[Zn_i²⁺], 4-[Zn_i⁺], 5-[V_X²⁺], 6-[Te_i²⁻], 7-n, 8-p, 9-n_H.

Для твердого розчину p-ZnS–p-ZnTe із збільшенням кількості ZnS (x) концентрації більшості дефектів, вільних носіїв заряду та холлівської концентрації зростають, а концентрація двозарядних вакансій в аніонній підгратці спадає

кристалоквазіхімічних формул (1) – (34) наведено на рис. 3. Для твердого розчину n-ZnS–n-ZnTe концентрації дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації зростають із збільшенням кількості цинк сульфуру (x) (рис. 3 – а).

Тверді розчини p-ZnS–n-ZnTe і n-ZnS–p-ZnTe характеризуються перерозподілом дефектів та носіїв заряду, а отже наявністю в них p-n- та n-p-переходів. Отримані залежності концентрацій дефектів (N) та носіїв струму (n_H) від складу твердого розчину (x), підтверджують, що для складів 0 < x < 0,5 домінують такі ж дефекти як у ZnTe, а для складів 0,7 < x < 1 переважають дефекти, притаманні ZnS. Для кристалів ZnS_xTe_{1-x} в області складів 0,5 < x < 0,7 спостерігаються дефекти, які типові як для ZnTe, так і для ZnS. (рис. 3 – б, в).



(рис. 3 – г, крива 4).

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули

утворення твердих розчинів ZnS_xTe_{1-x} для n- та р- типу провідності вихідних бінарних сполук ZnS і ZnTe.

2. На основі кристалоквазіхімічних формул визначено домінуючі моделі точкових дефектів у твердих розчинах ZnS_xTe_{1-x} .
3. Отримані залежності концентрацій дефектів (N) та вільних носіїв струму (nH) від складу твердих розчинів (x).
4. Показано, тверді розчини ZnS_xTe_{1-x} на основі n-ZnS–p-ZnTe при $x > 0,1$ мають n-тип провідності, відповідальними за який є вакансії халькогену V_X^{2+} , р-тип ($x < 0,1$) визначають двозарядні вакансії цинку V_{Zn}^{2-} та міжвузлові атоми телуру Te_i^{2-} . У твердих розчинах p-ZnS–n-ZnTe з боку ZnTe домінують Zn_i^{2+} і V_X^{2+} , а з боку ZnS – V_{Zn}^{2-} , V_{Zn}^- ; у p-ZnS–p-ZnTe – переважаючими є V_{Zn}^{2-} ,

V_{Zn}^- та Te_i^{2-} , концентрація яких спадає із збільшенням x; для n-ZnS–n-ZnTe характерними є V_X^{2+} , Zn_i^+ , Zn_i^{2+} .

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;
Межиловська Л.Й. – к.ф.-н., доцент;
Фреїк Н.Д. – студентка.

- [1] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин *Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы.* Воениздат, М. 208 с. (1982).
- [2] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства.* Наука, М., 200 с. (1987).
- [3] *Физика и химия соединений A^2B^6* / Перев. Под ред. С.А. Медведева. Мир, М. (1970).
- [4] Махний В.П., Слетов О.М., Ткаченко І.В. Влияние вакуумного отжига на краевую люминесценцию нелегированного селенида цинка // *ФТП.* **38**(9), сс. 1034-1035 (2004).
- [5] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая и др. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе.* Наука. М. 220 с. (1975).
- [6] К.П. Лотт, Ю.А. Варвас. *Проблемы физики соединений A_2B_6 .* Вильнюс, сс. 264-268 (1972).
- [7] Семилетов И.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография.* **21**(4). сс. 752-758. (1976).
- [8] W. Masako, S. Ken-ichi, A. Masaharu. Solution growth of ZnS, ZnSe, CdS and their mixed compounds using tellurium as a solvent // *Jap. J. Appl. Phys.* **18**(5). P. 869–872. (1979).
- [9] S. Larach, R. E. Schrader, C. F. Stacker. Anomalous variation of band gap with composition in zinc sulfo- and seleno-tellurides // *Phys. Rev.* **108**(3). P. 587–589. (1957).
- [10] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukara. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors // *Phys. Rev. B* **63**:195205. (2001).
- [11] C. Heske, D. Eich, R. Fink and an. Observation of intermixing at the buried CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell heterojunction Appl // *Phys. Lett.* **74**. P. 1451 (1999)
- [12] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфїду // *Фізика і хімія твердого тіла.* **8**(1). сс. 128-134 (2007).
- [13] Гургула Г. Я. Дефектна підсистема і механізми самолегуювання у кристалах цинк телуриду // *Фізика і хімія твердого тіла.* **12**(1). сс. 153-158 (2011).

G.Ya. Gurgula, N.D. Freik

Crystal Chemistry of Points Defects and Formation of the $ZnSe_xS_{1-x}$ Solid Solutions

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 ZnS_xTe_{1-x} for n-and p-types of conductivity of the basic binary compounds ZnS and ZnTe are proposed. The dominant models of point defects in solid solutions ZnS_xTe_{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.