

Г.Я. Гургула

## Кристалохімічний механізм утворення твердих розчинів ZnSe–ZnTe та їх дефектна підсистема

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

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули, визначено домінуючі точкові дефекти твердих розчинів ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> для n- та p-типу провідності вихідних бінарних сполук ZnSe 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 21.02.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

### Вступ

Система ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> перспективна для виготовлення р-n-переходів, в тому числі і для світлодіодів, які випромінюють в зеленій області спектру [1].

Базові бінарні сполуки ZnSe та ZnTe кристалізуються у структурі типу сфалериту, з параметрами ґратки 0,56687 нм та 0,61037 нм відповідно. Точка плавлення ZnSe за даними [2] складає (1788±20) К, а ширина забороненої зони – E<sub>g</sub>=2,7 еВ при T=300 К, що відповідає синьо-блакитній області спектра [3]. Температура плавлення ZnTe складає (1512±20) К [4], а ширина забороненої зони ZnTe – 2,3 еВ при 300 К [4].

Цинк селенід та цинк телурид характеризуються складними спектрами точкових дефектів [5]. Так, у монокристалах ZnSe, вирощеним з розплаву стехіометричного складу, виявлено комплекс із вакансій цинку V<sub>Zn</sub><sup>2-</sup> та селену V<sub>Se</sub><sup>+</sup> (V<sub>Zn</sub><sup>2-</sup>V<sub>Se</sub><sup>+</sup>)<sup>-</sup> та окремо вакансії селену V<sub>Se</sub><sup>+</sup> [6]. Дослідження температурної залежності провідності монокристалів р-типу, вирощених з парової фази з надлишком селену, виявили двократно заряджені вакансії цинку V<sub>Zn</sub><sup>2-</sup> і вакансії селену V<sub>Se</sub><sup>2+</sup> [7, 8]. За даними [9 - 11] міжвузловий цинк присутній в двократно іонізованому стані Zn<sub>i</sub><sup>2+</sup>, а міжвузлового селену Se<sub>i</sub><sup>-</sup> експериментально виявлено не було [12].

Згідно високотемпературних досліджень ефекту Холла і провідності [13], домінуючими акцепторними дефектами є двозарядні вакансії цинку V<sub>Zn</sub><sup>2-</sup> і міжвузловий телур Te<sub>i</sub><sup>2-</sup>. Даних про донорні власні дефекти в цинк телуриді небагато.

Вважається, що донорний рівень з енергією іонізації 0,6 еВ, визначений за результатами люмінесценції і фотопровідності, відповідає двозарядним вакансіям телуру V<sub>Te</sub><sup>2+</sup> [13].

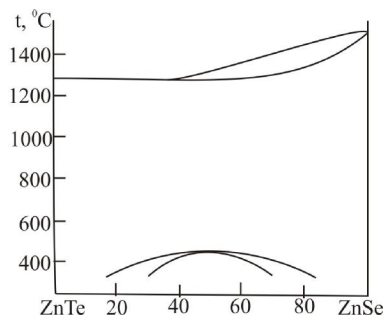
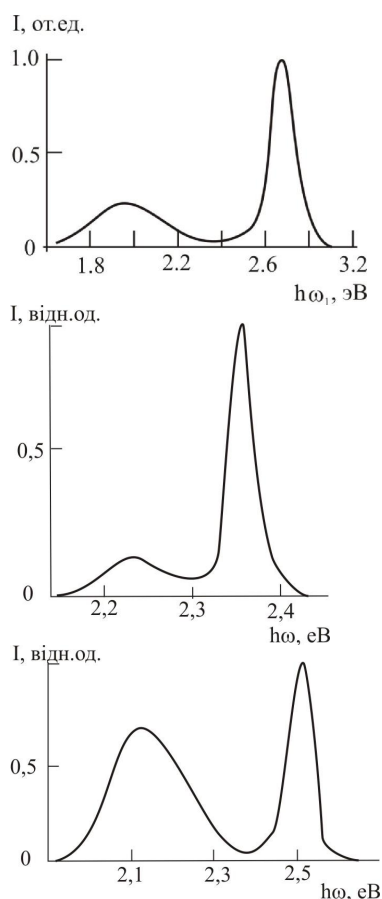


Рис. 1. Діаграма стану системи ZnSe–ZnTe [14].

Фазова діаграма квазібінарної системи ZnSe – ZnTe зображена на рис. 1 [14]. При температурах з 473 до 572°C вона утворює неперервний ряд твердих розчинів [14].

Кристали твердого розчину ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> кристалізуються у структурі сфалериту, параметр ґратки якої змінюється від 0,6055 (при x=0,1) до 0,5668 (при x = 1,0) при 300 К. Ширина забороненої зони змінюється за законом E<sub>g</sub>(x)=2,26-0,82x+1,23x<sup>2</sup> (еВ) [1].

Дефектний стан кристалів системи досліджено у роботах [15-17]. Тверді розчини ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> утворюються за класичним механізмом заміщення з утворенням дефектів типу Te<sub>Se</sub>, тобто телур заміщує селен. При цьому телур повинен стимулювати генерацію вакансій цинку V<sub>Zn</sub> та міжвузловинного селену Se<sub>i</sub> [18].

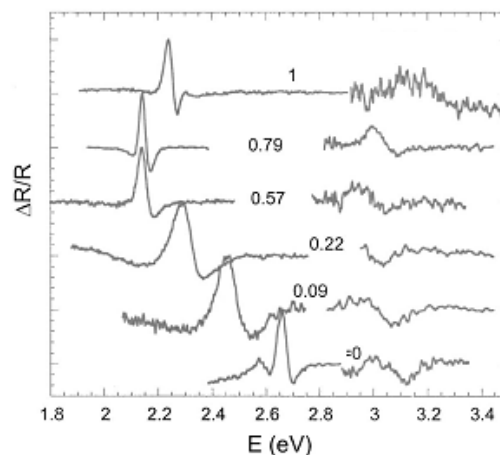


**Рис. 2.** Спектри фотолюмінесценції кристалів ZnSe (а) [6], ZnTe (б) [19] та твердих розчинів ZnSe<sub>0,3</sub>Te<sub>0,7</sub> (в) [17].

Оскільки кристали ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> мають електронну провідність, то рівень Фермі знаходиться у верхній половині забороненої зони матеріалу. В результаті у твердому розчині мають існувати одно- $V_{Zn}^-$  та двократно  $V_{Zn}^{2-}$  негативно заряджені вакансії цинку. Вони мають акцепторну природу, а глибини залягання  $E_d$  їх рівнів складають відповідно 0,15-0,20 та 1,1-1,2 eВ [5]. Міжвузловинний селен не може забезпечити компенсацію негативного заряду, оскільки він утворює мілкі (-0,03 eВ [5, 12]) акцепторні рівні. У цьому процесі не беруть також участі мілкі донорні рівні однозарядних додатних вакансій селену  $V_{Se}^+$  ( $E_d \approx 0,03$  eВ [12]), оскільки вони зайняті телуром. Єдино можливим ВТД донорного типу, який здатний компенсувати від'ємний заряд вакансій цинку, є міжвузловинний цинк  $Zn_i$ . Виходячи з викладеного вище його концентрація повинна зростати зі збільшенням  $V_{Zn}$  кількість яких у свою чергу залежить від концентрації Te.

На рис. 2 приведені спектри фотолюмінесценції сполук ZnSe (а), ZnTe (б) та твердого розчину ZnSe<sub>0,3</sub>Te<sub>0,7</sub> (в) при 300 К. Найбільш характерні піки для даного твердого розчину спостерігаються при енергіях 1,2 і 2,5 eВ. Такі ж піки присутні і

фотолюмінесценції ZnTe. Тобто у матеріалі ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> в області складів  $x < 0,3$  переважають такі ж дефекти, як і у ZnTe.



**Рис. 3.** Типові спектри фотоопору твердих розчинів ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>, отримані при кімнатній температурі для різного складу (1-x) [20].

Для складів твердих розчинів  $x > 0,8$  найбільш характерні піки відповідають енергії 2,6 eВ (рис. 3), як у ZnSe. Отже, для даних складів переважають дефекти, які притаманні ZnSe. Для складів  $0,3 < x < 0,8$  присутні дефекти, які характерні і для ZnSe і для ZnTe, їх вид і концентрація змінюється зі складом.

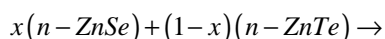
Зауважимо, що питання, пов'язані із визначенням домінуючих точкових дефектів як у бінарних кристалах ZnSe, ZnTe, так і твердих розчинах на їх основі ZnSe–ZnTe далекі від завершення і потребують подальших досліджень.

У роботі вперше, на основі кристалоквазіхімічних уявлень, виконано аналіз домінуючих точкових дефектів твердих розчинів ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> та проаналізовано умови здійснення у них n-p- чи p-n- термодинамічних переходів за умови різної провідності у вихідних бінарних сполуках відповідно.

## I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

Кристалоквазіхімічні формули і дефектна підсистема ZnSe і ZnTe n- та p-типу провідності були представлені у роботах [21, 22]. Оскільки ZnSe та ZnTe можуть бути отримані як n-, так і p-типу провідності, можна виділити можливі чотири варіанти утворення твердих розчинів ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>: n-ZnSe–n-ZnTe (I), n-ZnSe–p-ZnTe (II), p-ZnSe–n-ZnTe (III), p-ZnSe–p-ZnTe (IV).

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



$$\begin{aligned}
 & \rightarrow x \left\{ \left( Zn_{(1-\alpha_1)+\alpha_1\gamma_1}^x \right)_{Zn} \left( Se_{1-\alpha_1}^x V_{\alpha_1\gamma_1}^{\bullet} \right)_{Se} \left( Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)}^{\bullet} Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1}^{\bullet\bullet} \right)_i \left( V_{Zn}^{//} V_{Se}^{\bullet} \right)_{\alpha_1(1-\gamma_1)}' + \right. \\
 & \quad \left. + \alpha_1 (1 + \gamma_1 + \delta_1 - \gamma_1\delta_1) e' + \alpha_1 h^{\bullet} \right\} + \\
 & + (1-x) \left\{ \left( Zn_{(1-\alpha_2)+\alpha_2\gamma_2}^x V_{\alpha_2(1-\gamma_2)}^{//} \right)_{Zn} \left( Te_{1-\alpha_2}^x V_{\alpha_2}^{\bullet\bullet} \right)_{Te} \left( Zn_{\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)}^{\bullet} Zn_{\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2}^{\bullet\bullet} \right)_i + \alpha_2 (1 + \gamma_2 + \delta_2 - \gamma_2\delta_2) e' \right\} \rightarrow \\
 & \rightarrow \left( Zn_{(1-\alpha_1+\alpha_1\gamma_1)x+(1-\alpha_2+\alpha_2\gamma_2)(1-x)}^x V_{\alpha_2(1-\gamma_2)(1-x)}^{//} \right)_{Zn} \left( V_{Zn}^{//} V_{Se}^{\bullet} \right)_{\alpha_1(1-\gamma_1)x}' \\
 & \quad \left( Se_{(1-\alpha_1)x}^x Te_{(1-\alpha_2)(1-x)}^x V_{\alpha_1\gamma_1x}^{\bullet} V_{\alpha_2(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_{XA} \\
 & \quad \left( Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)(1-\delta_1)x+\alpha_2(1-\gamma_2)(1-\delta_2)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha_1(1-\gamma_1)\delta_1x+\alpha_2(1-\gamma_2)\delta_2(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i + \\
 & + (\alpha_1 (1 + \gamma_1 + \delta_1 - \gamma_1\delta_1)x + \alpha_2 (1 + \gamma_2 + \delta_2 - \gamma_2\delta_2)(1-x)) e' + \alpha_1 x h^{\bullet}. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Тут  $\alpha_1 = (0,0 - 0,3 \cdot 10^{-4})$  ат.доля Zn, визначена з області гомогенності сполуки ZnSe при температурі  $T=1420$  K [4],  $\gamma_1$  – частина заміщених цинком вакансій в катіонній підгратці ZnSe ( $Zn_{Zn}^{//}$ ) ( $0 \leq \gamma_1 \leq 1$ ),  $\delta_1$  – частка дво зарядного міжвузлового цинку у ZnSe ( $0 \leq \delta_1 \leq 1$ ), де  $\alpha_2 = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-3})$  – атомна частка цинку, визначена із області гомогенності сполуки ZnTe при температурі  $T = 1380$  K [4];  $x$  – атомна частка надлишкового телуру,  $\gamma$  – доля атомів цинку у катіонних вузлах ( $0 \leq \gamma \leq 1$ ),  $\delta$  – диспропорціонування зарядового стану міжвузлового цинку  $Zn_i^{\bullet}$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ ),  $e'$  – 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  $\alpha$  ( $\beta$ ):

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

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

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- $p$ -ZnTe буде:

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

Тут,  $\beta = (0,0 - 0,25 \cdot 10^{-3})$  атомна частка телуру, визначена із області гомогенності сполуки при температурі  $T = 1380$  K [4];  $\chi$  – частка атомів телуру у власних вузлах ( $0 \leq \chi \leq 1$ ),  $y$  – атомна частка надлишкового цинку.

Вирази для концентрації відповідних дефектів будуть мати вигляд:

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

$$[V_{XA}^+] = A\alpha\gamma x, \quad (13)$$

$$[V_{Zn}^{2-} V_{Se}^+] = A\alpha(1-\gamma)x, \quad (14)$$

$$[V_{XA}^{2+}] = A\beta(1-\chi)(1-x), \quad (15)$$

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

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

$$[Te_i^{2-}] = A\beta(1-\chi)(1-x), \quad (18)$$

$$n = A(\alpha x(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)), \quad (19)$$

$$p = A(2(1-x)\beta + \alpha x), \quad (20)$$

Рівняння електронейтральності для (11) запишемо наступним чином:

$$\begin{aligned} & 2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+] + 2[Te_i^{2-}] + n = \\ & = [V_{XA}^+] + 2[V_{XA}^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p. \quad (21) \end{aligned}$$

Аналогічно для випадку Варіанту III р-ZnSe-n-ZnTe кристалоквазіхімічна формула буде мати вигляд:

$$\begin{aligned} & x(p - ZnSe) + (1-x)(n - ZnTe) \rightarrow \\ & \rightarrow x \left\{ \left( Zn_{(1-\beta)(1-\epsilon)}^x V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)}^{//} V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu}^{'} \right)_{Zn} Se_{Se}^x \left( Zn_{(1-\beta)\epsilon}^{**} \right)_i + \right. \\ & \quad \left. + 2(\beta + \epsilon - \beta\epsilon) h^* + (\epsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) e' \right\} + \\ & + (1-x) \left\{ \left( Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^x V_{\alpha(1-\gamma)}^{//} \right)_{Zn} \left( Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right)_{Te} \left( Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{**} \right)_i + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) e' \right\} \rightarrow \\ & \rightarrow \left( Zn_{(1-\beta)(1-\epsilon)x + ((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^x V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu x}^{//} V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)x + \alpha(1-\gamma)(1-x)}^{'} \right)_{Zn} \\ & \quad \left( Se_x Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)}^{**} \right)_{XA} \left( Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{(1-\beta)\epsilon x + \alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{**} \right)_i + \\ & + 2x(\beta + \epsilon - \beta\epsilon) h^* + ((\epsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta)x + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)) e'. \quad (22) \end{aligned}$$

Концентрації відповідних дефектів визначаються співвідношеннями:

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

$$[V_{Zn}^{2-}] = A(((1-\beta)\epsilon + \beta)(1-\mu)x + \alpha(1-\gamma)(1-x)), \quad (24)$$

$$[V_{XA}^{2+}] = A\alpha(1-x), \quad (25)$$

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

$$[Zn_i^{2+}] = A((1-\beta)\epsilon x + \alpha(1-\gamma)\delta(1-x)), \quad (27)$$

$$n = A((\epsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta)x + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)), \quad (28)$$

$$p = 2Ax(\beta + \epsilon - \beta\epsilon). \quad (29)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + n = 2[V_{XA}^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p. \quad (30)$$

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

$$\begin{aligned} & x(p - ZnSe) + (1-x)(p - ZnTe) \rightarrow \\ & \rightarrow x \left\{ \left( Zn_{(1-\beta_1)(1-\epsilon_1)}^x V_{((1-\beta_1)\epsilon_1+\beta_1)(1-\mu_1)}^{//} V_{((1-\beta_1)\epsilon_1+\beta_1)\mu_1}^{'} \right)_{Zn} Se_{Se}^x \left( Zn_{(1-\beta_1)\epsilon_1}^{**} \right)_i + \right. \\ & \quad \left. + 2(\beta_1 + \epsilon_1 - \beta_1\epsilon_1) h^* + (\epsilon_1(2 - 2\beta_1 + \mu_1 - \mu_1\beta_1) + \mu_1\beta_1) e' \right\} + \\ & + (1-x) \left\{ \left( Zn_{(1-\beta_2)}^x V_{\beta_2}^{//} \right)_{Zn} \left( Te_{1-\beta_2+\beta_2\chi}^x V_{\beta_2(1-\chi)}^{**} \right)_{Te} \left( Te_{\beta_2(1-\chi)}^{//} \right)_i + 2\beta_2 h^* \right\} \rightarrow \\ & \rightarrow \left( Zn_{(1-\beta_1)(1-\epsilon_1)x + (1-\beta_2)(1-x)}^x V_{((1-\beta_1)\epsilon_1+\beta_1)\mu_1 x}^{//} V_{((1-\beta_1)\epsilon_1+\beta_1)(1-\mu_1)x + \beta_2(1-x)}^{'} \right)_{Zn} \\ & \quad \left( Zn_{(1-\beta_1)\epsilon_1 x}^{**} Te_{\beta_2(1-\chi)(1-x)}^{//} \right)_i \left( Se_x Te_{(1-\beta_2+\beta_2\chi)(1-x)}^x V_{\beta_2(1-\chi)(1-x)}^{**} \right)_A + \\ & + (2x(\beta_1 + \epsilon_1 - \beta_1\epsilon_1) + 2(1-x)\beta_2) h^* + x(\epsilon_1(2 - 2\beta_1 + \mu_1 - \mu_1\beta_1) + \mu_1\beta_1) e' \quad (31) \end{aligned}$$

Вирази для концентрації відповідних дефектів будуть такі:

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

$$[V_{Zn}^-] = A(((1-\beta_1)\epsilon_1 + \beta_1)\mu_1 x), \quad (33)$$

$$[Zn_i^{2+}] = A((1-\beta_1)\epsilon_1 x), \quad (34)$$

$$[Te_i^{2-}] = A\beta_2(1-\chi)(1-x), \quad (35)$$

$$[V_{XA}^{2+}] = A\beta_2(1-\chi)(1-x), \quad (36)$$

$$p = A(2x(\beta_1 + \epsilon_1 - \beta_1\epsilon_1) + 2(1-x)\beta_2), \quad (37)$$

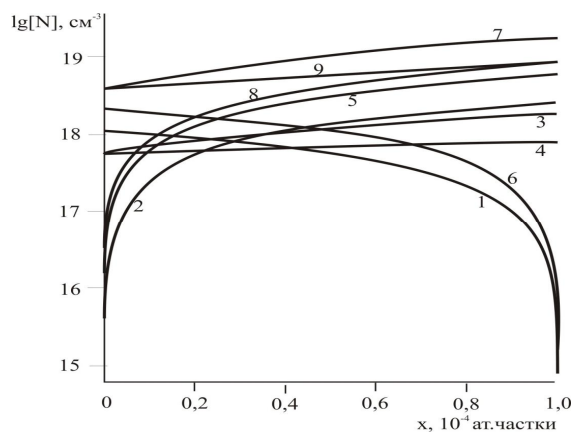
$$n = A(x(\epsilon_1(2 - 2\beta_1 + \mu_1 - \mu_1\beta_1) + \mu_1\beta_1)), \quad (38)$$

Рівняння електронейтральності:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + n = 2[V_{XA}^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}] + p. \quad (39)$$

## II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених розрахунків концентрації точкових дефектів ( $N_D$ ), вільних носіїв ( $n$ ,  $p$ ) та холлівської концентрації ( $n_H$ ) на основі кристалоквазіхімічних формул (1) – (39) наведено на рис. 4 – рис. 7. Переважаючими дефектами у твердому розчині  $n$ -ZnSe– $n$ -ZnTe (рис. 4) є одно- та двозарядні міжвузлові атоми цинку  $[Zn_i^+]$ ,  $[Zn_i^{2+}]$  і одно- та двозарядні вакансії у аніонній підґратці  $[V_A^+]$ ,  $[V_A^{2+}]$ . Як видно з рис. 4, при малих значеннях  $x$  переважають дефекти, притаманні цинк телуриду, 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  $0,3 < x < 0,8$  спостерігаються дефекти, які типові як для ZnSe, так і для ZnTe.



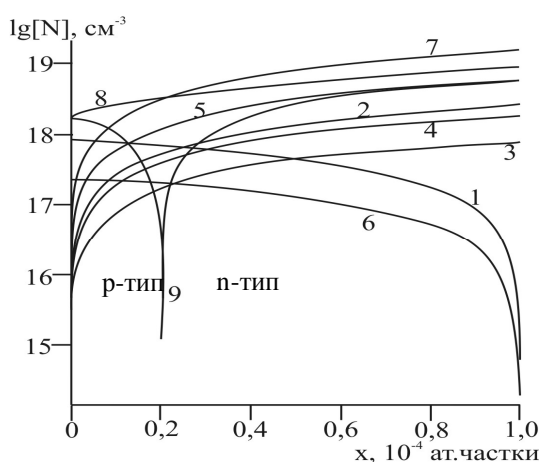
**Рис. 4.** Залежність концентрації точкових дефектів ( $N$ ) та холлівської концентрації ( $n_H$ ) від складу для твердого розчину  $n$ -ZnSe– $n$ -ZnTe: 1- $[V_{Zn}^{2-}]$ , 2- $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]$ , 3- $[Zn_i^{2+}]$ , 4- $[Zn_i^+]$ , 5- $[V_{XA}^+]$ , 6- $[V_{XA}^{2+}]$ , 7- $n$ , 8- $p$ , 9- $n_H$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

У твердих розчинах  $n$ -ZnSe– $p$ -ZnTe переважаючими дефектами, в залежності від складу, є одно- та двозарядні вакансії цинку, двозарядні міжвузлові атоми цинку  $[Zn_i^{2+}]$  і одно та двозарядні вакансії у аніонній підґратці  $[V_A^+]$ ,  $[V_A^{2+}]$ . Для складів  $0 < x < 0,3$  домінують такі ж дефекти як у ZnTe, а для складів  $0,8 < x < 1$  переважають дефекти, притаманні ZnSe. Для кристалів  $ZnSe_xTe_{1-x}$  в області складів  $0,3 < x < 0,8$  спостерігаються дефекти, які типові як для ZnSe, так і для ZnS. Як видно з рис. 5, при малих значеннях  $x$  ( $0 - 0,2$ ) є значною концентрація дірок (рис. 5, 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

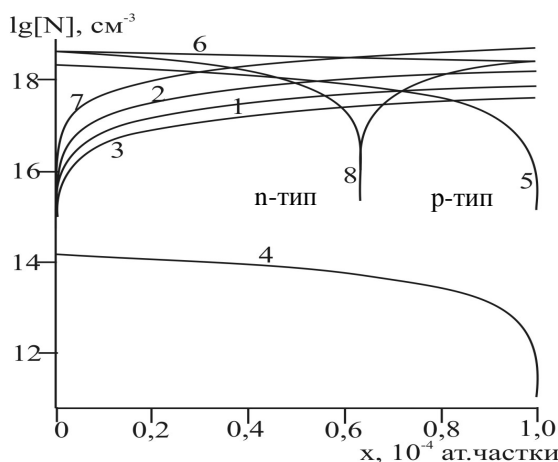
подальше зростання електронів (рис. 5, крива 7), відповідальними за які є однозарядні вакансії халькогену (рис. 5, крива 5).

Твердий розчин  $p$ -ZnSe– $n$ -ZnTe при значеннях  $x < 0,3$  володіє  $n$ -типом провідності (рис. 5, крива 6), відповідальними за який є двозарядні вакансії халькогену  $V_A^{2+}$  (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  $x \leq 0,3$  переважають дефекти властиві ZnTe, для  $x \geq 0,8$  переважаючими є дефекти ZnSe, для значень  $0,3 < x < 0,8$  існують дефекти, які властиві, і ZnSe, і ZnTe.

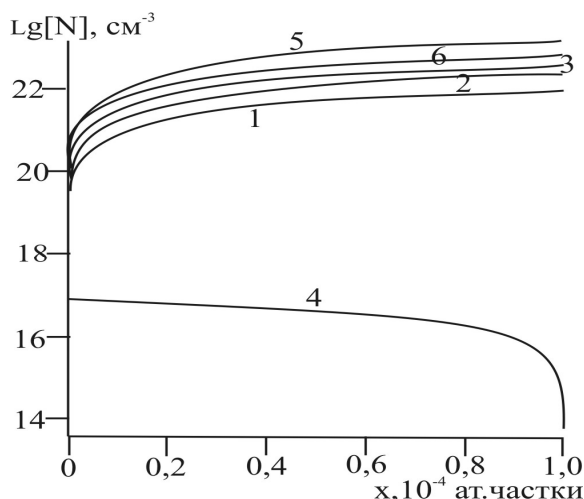


**Рис. 5.** Залежність концентрації точкових дефектів ( $N$ ) та холлівської концентрації ( $n_H$ ) від складу для твердого розчину  $n$ -ZnSe– $p$ -ZnTe: 1- $[V_{Zn}^{2-}]$ , 2- $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]$ , 3- $[Zn_i^{2+}]$ , 4- $[Zn_i^+]$ , 5- $[V_{XA}^+]$ , 6- $[V_{XA}^{2+}]$ , 7- $n$ , 8- $p$ , 9- $n_H$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



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

Для твердого розчину p-ZnSe-n-ZnTe переважаючими є двозарядні  $V_{Zn}^{2-}$  та однозарядні вакансії цинку  $V_{Zn}^-$  та міжвузлові атоми цинку (рис. 7), 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 ZnSe.



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

## Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули утворення твердих розчинів  $ZnSe_xTe_{1-x}$  для n- та p-типу провідності вихідних бінарних сполук ZnSe і ZnTe.
2. На основі кристалоквазіхімічних формул визначено домінуючі моделі точкових дефектів у твердих розчинах  $ZnSe_xTe_{1-x}$ .
3. Отримані залежності концентрацій дефектів ( $N_D$ ) та вільних носіїв струму ( $n_h$ ) від складу твердих розчинів ( $x$ ).
4. Показано, що для складів  $0 < x < 0,3$  у досліджуваних твердих розчинах  $ZnSe_xTe_{1-x}$  домінують такі ж точкові дефекти, як у ZnTe, а для складів  $0,8 < x < 1$  переважають дефекти, притаманні ZnSe. В області складів  $0,3 < x < 0,8$  спостерігаються дефекти, які типові для обох бінарних сполук.

Автор висловлює 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;

- [1] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин *Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы.* Воениздат, М. 208 с. (1982).
- [2] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramarian, L. Kasprzak *Binary allous phase diagrams, 2nd edition, Materials Park, OH, USA: ASM, p.1032.* (1990)
- [3] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков и др. *Селенид цинка. Получение и оптические свойства.* Наука, М., 96 с. (1992).
- [4] *Физика и химия соединений A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>* / Перев. Под ред. С.А. Медведева. Мир, М. (1970).
- [5] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка.* Штиинца. Кишинев, 150 с. (1984).
- [6] 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).
- [7] A.G. Fischer, R.J. Paff. Solubility of ZnSe and ZnTe in CdS // *J. Chem. and Phys. Solids.* **23**(10), pp. 1479-1480 (1962).
- [8] Н.А. Горюнова, Н.Н. Федорова. О твердых растворах в системе ZnSe–GaAs // *ФТТ.* **1**(2). сс. 344. 1959.
- [9] К.В. Шалимова, А.Ф. Андрушко, И.О. Дима. О полиморфизме ZnSe // *Кристаллография.* **10**(4). сс. 497-500 (1965).
- [10] 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).
- [11] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая и др. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе.* Наука. М. 220 с. (1975).
- [12] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревський Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> // *Изв. АН СССР: Сер. Физическая.* **49**(10). сс.1916-1922 (1985).
- [13] J. Smith A high temperature study of native defects in ZnTe. // *J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press.* **V.32**, P.2201 – 2209 (1971).

- [14] 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).
- [15] Н.Г. Старжинский, И.М. Зеня, К.А. Катрунов, В.Д. Рыжиков Разработка сцинтилляторов на основе соединений АПВІ для медицинского и технического радиационного приборостроения // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. **3**, сс. 51-58 (2009).
- [16] В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков Микрофотолюминесценция нелегированного монокристаллического теллурида цинка, полученного неравновесными парофазными методами // *ФТП* **39**(9), сс. 1029-1033 (2005).
- [17] В.П. Махній, М.М. Сльотов, О.В. Стець, І.В. Ткаченко Дослідження природи оранжевої смуги люмінесценції кристалів ZnSe<Te> // *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка*. **112**, сс 75-77 (2001).
- [18] Ю.Н. Дмитриев, В.Д. Рыжиков, Л.П. Гальчинецкий *Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводникових соединений типа A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>*. ВНИИ Монокристаллов, Харьков (1990).
- [19] В.Ф. Акегян, Г.А. Ильчук, Ю.В. Рудь, А.Ю. Степанов Фотолюминесценция монокристаллов ZnTe и CdTe, выращенных с применением транспортирующих газов, содержащих галогены // *ФТТ* **44**(12), сс. 2117-2119 (2002).
- [20] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, I. Miotkowski, A. K. Ramdas, Ching-Hua Su, I. K. Sou, R. C. C. Perera, and J. D. Denlinger Origin of the large band-gap bowing in highly mismatched semiconductor alloys // *Physical Review B* **67**(3), pp. 035207-1–035207-1 (2003).
- [21] 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).
- [22] 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).

G.Ya. Gurgula

## Crystal-Chemical Formation Mechanism of Solid Solutions ZnSe-ZnTe and Their Defects Subsystem

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

The crystal quasi-chemical formulae of the formation of the solid solutions ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> for n-and p-types of conductivity of the basic binary compounds ZnSe and ZnTe are proposed. The dominant models of point defects in solid solutions ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> were determined. Dependence of concentration of defects, free current carriers and the Hall concentration of the composition of solid solutions were also calculated.