

УДК 535.3, 535.5

Галина Гургула, Наталія Фреїк, Тетяна Вінтоняк
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
м. Івано-Франківськ, Україна

КРИСТАЛОХІМІЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ ТА ЇХ КОМПЛЕКСІВ У НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ТЕ ЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛАХ ЦИНК ХАЛЬКОГЕНІДІВ

Інтерес до напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ і, зокрема, цинк халькогенідів, пов'язаний з їх практичним використанням (світлодіоди і лазери ближнього інфрачервоного і видимого діапазону оптичного спектра, сонячні елементи, датчики рентгенівського і гама-випромінювання, бар'єрний матеріал для створення низькорозмірних структур – квантові точки, квантові ями, надгратки тощо) та в якості модельних об'єктів для теоретичних досліджень. Однак широкому практичному застосуванню цинк халькогенідів до сьогодення часу перешкоджають значні технологічні труднощі їх отримання з контрольованими електрофізичними параметрами, які, в свою чергу, визначаються різного роду дефектами кристалічної ґратки.

На основі кристалохімічного формалізму, виконано аналіз дефектних підсистем у чистих ZnX ($X=S, Se, Te$) та легованих $ZnX:Cu(Mg, In, O)$, $ZnX:O:Cu(In)$ цинк халькогенідах. Розроблено кристалоквазіхімічні формули для нестехіометричних $n-ZnX$, $p-ZnX$ і самолегованих $n-ZnX:X$, $p-ZnX:Zn$ кристалів та визначено вид і зарядовий стан домінуючих точкових дефектів, знайдено залежності їх концентрації (N), концентрації вільних носіїв (n , p), холлівської концентрації носіїв струму (n_H) від величини і характеру відхилення від стехіометрії та вмісту самолегуючого елемента, встановлено умови реалізації термодинамічних $n-p$ - або $p-n$ -переходів. Визначено кристалохімічні механізми легування цинк халькогенідів елементами різних підгруп Періодичної таблиці (Cu, Mg, In, O). Показано, що купрум у $ZnSe:Cu$ розміщується у міжвузлях (Cu_i^+ , Cu_i^{2+}), магній і індій заміщають цинк у катіонній підґратці (Mg_{Zn}^x , In_{Zn}^+), кисень у $n-ZnX$ заміщає халькоген (O_X^x), а у p -типі – вкорінюється у міжвузлях (O_i^{2-}). При подвійному легуванні у $ZnS(Se):O:Cu$ формуються комплекси ($O_X Zn_i V_{Zn}$), ($O_X Cu_i V_{Zn}$) різного зарядового стану та нейтральні і однозарядні асоціати ($In_{Zn}^+ V_{Zn}^-$)^x, ($In_{Zn}^+ V_{Zn}^{2-}$)⁻ і ($O_X^x Zn_i^+ V_{Zn}^{2-}$)⁻ у $ZnS(Se):O:In$ відповідно. Визначено область хімічних складів та величини відхилення від стехіометрії у цинк халькогенідах, при яких отримується матеріал з електронною чи дірковою провідністю. З'ясовано вплив домішок купруму, магнію, індію та кисню на електричні властивості кристалів цинк халькогенідів і умови формування термодинамічного $p-n$ -переходу.

Отримані двовимірні та тривимірні діаграми “концентрації дефектів (носіїв заряду) – хімічний склад” визначають технологічні фактори, що забезпечують отримання кристалів із наперед заданими властивостями.