

РАСЧЕТ РАВНОВЕСИИ ДЕФЕКТОВ В  $ZnS$ , НАХОДЯЩЕМСЯ В КОНТАКТЕ С ПЛЕНКОЙ ЗОЛОТА

А. Н. Георгобани, М. Б. Котляревский, В. Н. Михаленко

УДК 621.315.592

Для управления составом бинарных соединений предлагается проводить отжиг кристалла под пленкой, затрудняющей выход из него атомов одного из компонентов. Проведен термодинамический расчет для  $ZnS$ , покрытого пленкой золота. Показана возможность получения проводимости р-типа.

Известно, что изменением состава можно управлять величиной и типом проводимости соединений. Однако, соединения  $A_2B_6$ , за исключением  $ZnTe$  и  $CdTe$ , обладают проводимостью электронного типа /1/. Одна из причин этого в том, что количество атомов металлоида меньше стехиометрического. Из-за того, что металлоид присутствует в паровой фазе в основном в молекулярном виде, точка стехиометрии этих соединений сдвинута в сторону больших давлений пара металлоида. Чаще всего при выращивании кристаллов реализуются условия, когда давление пара металлоида меньше давления, необходимого для получения стехиометрического состава. Поэтому кристаллы получаются со сверхстехиометрическим избытком металла.

Для получения избыточного над стехиометрическим содержания металлоида необходимо проводить высокотемпературную обработку кристаллов в таких условиях, когда выход атомов металлоида из кристалла и их дальнейшая ассоциация в молекулы были бы затруднены, и в то же время эти условия способствовали бы выходу из кристалла атомов металла.

Для создания таких условий может служить пленка, нанесенная на кристалл. Вещество пленки не должно взаимодействовать с металлоидом и растворять его в себе, в то же время в нем должны хорошо растворяться атомы металла.

Для кристаллов сульфида цинка таким требованиям удовлетворяет пленка золота. Золото не взаимодействует с серой /2/ и сера пло-

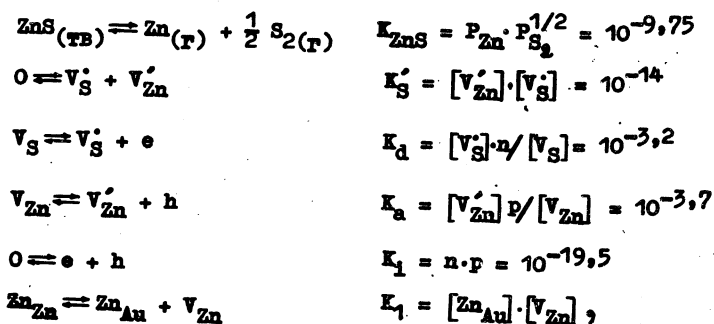
хо растворяется в золоте /3/, в то же время цинк очень хорошо растворяется в золоте с выделением значительного количества энергии /4/.

Если проводить высокотемпературную прокатку кристалла сульфида цинка с нанесенной на нем пленкой золота, то можно ожидать, что в золоте растворится некоторое количество атомов цинка, достаточное для создания в кристалле сверхстехиометрического избытка серы.

Ниже приведен расчет концентраций дефектов в кристалле сульфида цинка, покрытом пленкой золота и находящемся в состоянии теплового равновесия при температуре прокатки.

Расчет проведен для 1000°K по оценочным значениям констант равновесия /5,6/. Превалирующим считалось разупорядочение по Шоттки и учитывались только однократно заряженные вакансии. Уровень двухзарядных вакансий серы, по-видимому, расположен ниже уровня двухзарядных вакансий цинка, считая от дна зоны проводимости /7,8/, поэтому двухзарядные вакансии можно не учитывать в процессах компенсации, хотя при неравновесных процессах возбуждения они, вероятно, имеют большое значение. Не учитывались также ассоциаты дефектов, так как их энергии связи невелика и при высокой температуре они, очевидно, распадаются. Кроме того, считалось, что сера совсем не растворяется в золоте, что справедливо при этой температуре, и что начальная концентрация дефектов в кристалле соответствует той, которая создается при отжиге в нейтральной атмосфере при той же температуре.

Для расчета использованы следующие реакции и соответствующие им оценочные значения констант равновесия:



где  $V_S, V_S^{\cdot}, V_{Zn}, V_{Zn}^{\cdot}$  - нейтральные и ионизированные вакансии серы и цинка,  $e$  - электроны,  $h$  - дырки,  $Zn_{Zn}$  - атом цинка, находящийся в соответствующем ему узле,  $Zn_{Au}$  - атом цинка, растворенный в золоте.

Символ дефекта, заключенный в скобки [ ], означает концентрацию этого дефекта. Концентрация считалась в молях на доли.

Для нахождения константы  $K_T$  использовались следующие реакции:



Складывая эти реакции, получаем:



Константа  $K_{раств}$  была найдена по зависимости изменения свободной энергии при растворении  $\Delta G$  от состава сплава /4/. Состав сплава был взят в соотношении 3 ат.% Zn и 97 ат.% Au. Заданный состав всегда можно получить подбором толщины пленки.

Кроме этих уравнений необходимо учесть условие электронейтральности  $n + [V_{Zn}^{\cdot}] = p + [V_S^{\cdot}]$ . Можно считать, что общая концентрация вакансий цинка, образующихся при отжиге под пленкой, равна общей концентрации вакансий цинка, полученных при отжиге в нейтральной атмосфере  $\{V_{Zn}\}$ , плюс концентрация дополнительных вакансий, полученных в результате растворения цинка в золоте:  $\{V_{Zn}\}_{общ} = \{V_{Zn}\}_0 + [Zn_{Au}]$ . Так как при температуре прокатки  $[V_{Zn}^{\cdot}] \gg [V_{Zn}]$ , то  $\{V_{Zn}\}_{общ} = [V_{Zn}^{\cdot}]$ , т.е.  $[V_{Zn}^{\cdot}] = \{V_{Zn}\}_0 + [Zn_{Au}]$ .  $\{V_{Zn}\}_0$  была найдена из условия, что при отжиге в нейтральной атмосфере  $P_{Zn} = 2P_{S_2}$ , тогда  $\frac{1}{\sqrt{2}} P_{Zn}^{3/2} = K_{ZnS}$ . Рассчитанная исходя из этого условия концентрация  $\{V_{Zn}\}_0 = 10^{-7}$ .

Таким образом, для расчета имеется система из двух уравнений:

$$\begin{aligned} n + [V_{Zn}^{\cdot}] &= p + [V_S^{\cdot}] \\ [V_{Zn}^{\cdot}] &= \{V_{Zn}\}_0 + [Zn_{Au}] \end{aligned}$$

Производя соответствующие преобразования с использованием выражений для констант равновесия, получаем следующее уравнение:

$$x^4 = Ax^3 - Bx^2 - Cx - D = 0,$$

$$\text{где } x = [V_{Zn}], \quad A = \frac{K'_S - \{V_{Zn}\}_0^2}{K_a}, \quad B = \frac{K_1 \{V_{Zn}\}_0^2}{K_a^2} - \frac{2K_1 \{V_{Zn}\}_0}{K_a},$$

$$C = \frac{K_1^2}{K_a} - \frac{2K_1 K_1 \{V_{Zn}\}_0}{K_a^2}, \quad D = \frac{K_1 K_1^2}{K_a^2}.$$

Подставляя численные значения констант и решая это уравнение методом подбора, получаем концентрации вакансий цинка  $[V_{Zn}] = 10^{-9,27}$ . Концентрации остальных дефектов имеют следующие значения:

$$[V'_{Zn}] = 10^{-6,46}, \quad [V'_S] = 10^{-7,54}, \quad p = 10^{-6,51},$$

$$n = 10^{-12,99}, \quad [V_S] = 10^{-17,33}.$$

Такое соотношение концентраций можно было бы получить при обычном отжиге в парах серы при давлении

$$P_{S_2} = \left( \frac{K_{ZnS}}{F_{Zn}} \right)^2 = \left( \frac{K_{ZnS}}{K_{Zn}} \cdot [V_{Zn}] \right)^2 = 10^4 \text{ атм.}$$

Т.е., защитная пленка оказывает действие, эквивалентное давлению пара серы, недостижимому при данной температуре.

На основании расчета можно сделать вывод, что при отжиге кристаллов сульфида цинка под пленкой золота возможно получение кристаллов со сверхстехиометрическим избытком атомов серы и с собственной дефектной проводимостью р-типа.

Ранее А. Н. Георгобини и В. И. Стеблным /9/ был получен р-п-переход в ZnS при отжиге кристаллов ZnS n-типа под пленкой серебра. Вероятно, что в этом случае, кроме диффузии серебра (акцепторная примесь), пленка способствовала и более интенсивному выходу атомов цинка из кристалла, так как цинк хорошо растворяется в серебре в любых соотношениях.

Поступила в редакцию  
29 декабря 1976 г.

## Л и т е р а т у р а

1. М. Авен, Физика и химия соединений  $A_2B_6$ , "Мир", М., 1970 г.
2. А. И. Бусев, Л. Н. Симонова, Аналитическая химия серы, "Наука", М., 1975 г.
3. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, "Металлургиздат", 1962 г.
4. Термодинамические свойства неорганических веществ, под редакцией А. П. Зефирова, "Атомиздат", 1965 г.
5. А. М. Гурвич, Введение в физическую химию кристаллофосфоров, "Высшая школа", 1971 г.
6. Ф. Крегер, Химия несовершенных кристаллов, "Мир", М., 1969 г.
7. J. Schneider, A. Rauber, Solid State Commun., 5, 779 (1967).
8. K. Leutwein, A. R auber, J. Schneider, Solid State Commun., 5, 783 (1967).
9. А. Н. Георгобiani, В. И. Стеблин, ФТП, 1, 931 (1967).