

В.М. Бойчук, М.П. Вадюк, Г.Я. Гургула, Н.Д. Фреїк

## Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у легованих ферумом кристалах цинк селеніду ZnSe:Fe

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)

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів n-ZnSe:Fe та p-ZnSe:Fe. Визначено залежність концентрації домінуючих точкових дефектів, концентрації вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), цинку у вузлах кристалічної ґратки ( $\gamma$ ) та у міжвузлях ( $\epsilon$ ), а також коефіцієнтів диспропорціонування міжвузлових атомів цинку ( $\delta$ ) та вакансій цинку ( $\mu$ ).

**Ключові слова:** цинк селенід, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, самолегуювання.

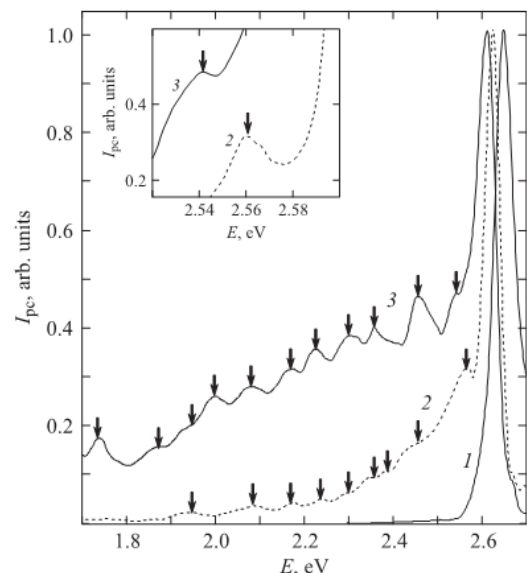
### Вступ

Завдяки унікальному поєднанню фізико-хімічних і технічних параметрів цинк селенід продовжує залишатись одним з перспективних матеріалів функціональної електроніки [1]. Зокрема, монокристали цинк селеніду, леговані залізом знайшли використання для лазерних середовищ при генерації випромінювання в середньому ІЧ-діапазоні. Вже створені лазери на кристалах ZnSe:Fe з можливістю перебудови довжини хвилі в діапазоні (3,77-5,05) мкм [2, 3], пасивних затворів лазерів [3, 4]. Крім того в області (1,7 – 2,6) еВ виявлено присутність смуг поглинання, обумовлених внутрішніми переходами в іонах заліза Fe<sup>2+</sup> [6].

На рис. 1 представлені спектри фотопровідності кристалів ZnSe:Fe з різною концентрацією заліза. Нелеговані кристали володіють єдиною смугою фотопровідності з максимумом на 2,65 еВ при 300 К, зумовленою міжзонними оптичними переходами (рис. 1, крива 1).

Легування залізом призводить до появи додаткових смуг фотопровідності в області енергій (1,7 - 2,6) еВ (рис. 1, криві 2, 3). Інтенсивність цих смуг зростає із збільшенням концентрації заліза [7]. Домішка Fe (метал з незаповненою 3d-оболонкою) може знаходитися в двох різних зарядових станах 2+ і 3+, маючи різні розміри іонних радіусів по відношенню до Zn (Zn<sup>2+</sup> – 0,74 Å, Fe<sup>2+</sup> – 0,74 Å, Fe<sup>3+</sup> – 0,64 Å °), величини електронегативності: – Zn<sup>2+</sup> – 1,65, Fe<sup>2+</sup> – 1,83. Якщо Fe<sup>2+</sup> стає на місце Zn у кристалічній решітці, то внаслідок різниці у

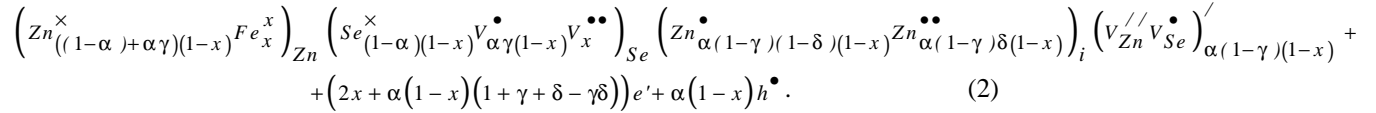
величинах електронегативності в кристалах з n-типом провідності Fe<sup>2+</sup> може виступати як безвипромінювальний центр, в ролі глибокого акцептора. У разі зарядового стану домішки Fe<sup>3+</sup>, і величини іонного радіусу у Fe<sup>3+</sup> – 0,64 Å, тобто меншою, ніж у Zn, можлива поява напруг, компенсуючих напруги в решітці ZnSe – міжвузлові іони феруму (Fe<sub>i</sub><sup>3+</sup>).



**Рис. 1.** Спектри фотопровідності кристалів ZnSe (1) і ZnSe:Fe (2, 3). Концентрації [Fe] = 2·10<sup>17</sup> (2) і 2·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> (3) [6].

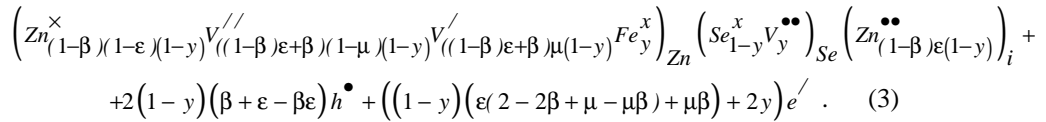
## I. Кристалоквазіхімічні формули

Враховуючи те, що ферум при взаємодії з кристалами цинк селеніду може перебувати у двозарядному або трикратно зарядженому стані, можна виділити три варіанти утворення точкових дефектів у  $ZnSe:Fe$ , а саме,  $Fe_{Zn}^{2+}$  ( $3d^6$ ) (A),  $Fe_{Zn}^{3+}$  ( $3d^5$ ) (B),  $(Fe_{Zn}^{2+}Fe_{Zn}^{3+})$  (C). За умови утворення  $Fe_{Zn}^{2+}$  легуючий кластер матиме вигляд:



Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

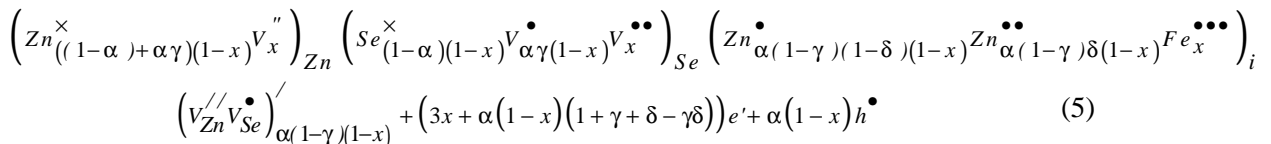
$$\begin{aligned} [V_{Se}^{2+}] &= Ax, & [Fe_{Zn}^x] &= Ax, \\ [Zn_i^{2+}] &= A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x), \\ [V_{Zn}^{2-} V_{Se}^+] &= A(\alpha(1-\gamma)(1-x)), & [V_{Se}^+] &= A\alpha\gamma(1-x), \\ [Zn_i^+] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x), \\ n &= A(\alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + 2x), \\ p &= A\alpha(1-x), & n_H &= |n-p|. \end{aligned}$$



У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

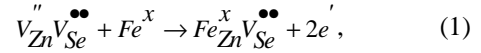
$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{2-}] &= A((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)(1-y), \\ [V_{Zn}^-] &= A((1-\beta)\epsilon+\beta)\mu(1-y), \\ [Zn_i^{2+}] &= A(1-\beta)\epsilon(1-y), \\ [V_{Se}^{2+}] &= Ay, \\ [Fe_{Zn}^x] &= Ay, \end{aligned}$$

$$n = A((1-y)(\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)+2y),$$



Концентрації дефектів:

$$\begin{aligned} [V_{Se}^{2+}] &= Ax, & [V_{Se}^+] &= A\alpha\gamma(1-x), \\ [Zn_i^+] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x), \end{aligned}$$



Маючи на увазі, що у цьому випадку переважаючими точковими дефектами є двозарядні  $Zn_i^{\bullet\bullet}$  та однозарядні  $Zn_i^{\bullet}$  міжвузлові атоми цинку, однозарядні і двозарядні вакансії селену  $V_{Se}^{\bullet}$ ,  $V_{Se}^{\bullet\bullet}$  та комплекси  $[V_{Zn}^{\prime\prime} V_{Se}^{\bullet}]^{\prime}$ , накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу  $n-ZnSe$  згідно [10] для  $n-ZnSe:Fe$  дає наступний результат:

Рівняння повної електронейтральності у нашому випадку матиме вигляд:

$$[V_{Zn}^{2-} V_{Se}^+] + n = [V_{Se}^+] + 2[V_{Se}^{2+}] + 2[Zn_i^{2+}] + [Zn_i^+] + p$$

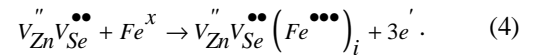
За умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні  $V_{Zn}^{\prime\prime}$  та однозарядні  $V_{Zn}^{\prime}$  вакансії цинку, двозарядні міжвузлові атоми цинку  $Zn_i^{\bullet\bullet}$  та двозарядні вакансії селену  $V_{Se}^{\bullet\bullet}$  кристалоквазіхімічна формула  $p-ZnSe:Fe$  буде наступною:

$$p = A2(1-y)(\beta+\epsilon-\beta\epsilon).$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + n = 2[Zn_i^{2+}] + 2[V_{Se}^{2+}] + p.$$

У випадку вкорінення трикратно зарядженого заліза у порожнини щільної упаковки атомів цинку ( $Fe_{Zn}^{3+}$ ) (B) легуючий кластер запишемо наступним чином:



Кристалоквазіхімічна формула  $n-ZnSe:Fe$  в даному випадку буде:

$$\begin{aligned} [Zn_i^{2+}] &= A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x), \\ [V_{Zn}^{2-} V_{Se}^+] &= A(\alpha(1-\gamma)(1-x)), \end{aligned}$$

$$\left[ \text{Fe}_i^{3+} \right] = A x, \quad \left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] = A x,$$

$$n = A \left( \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + 3x \right),$$

$$p = A \alpha(1-x),$$

$$\left( \text{Zn}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-y)}^{\times} \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)+y((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-y)}^{\prime\prime} \right)_{\text{Zn}} \left( \text{Se}_{1-y}^x \text{V}_y^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left( \text{Zn}_{(1-\beta)\varepsilon(1-y)}^{\bullet\bullet} \text{Fe}_y^{\bullet\bullet\bullet} \right)_i + 2(1-y)(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon)h^{\bullet} + \left( (1-y)(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta) + 3y \right) e^{\prime} \quad (6)$$

Концентрації дефектів:

$$\left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] = A \left( ((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y) + y \right),$$

$$\left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{-} \right] = A((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-y),$$

$$\left[ \text{Zn}_i^{2+} \right] = A(1-\beta)\varepsilon(1-y),$$

$$\left[ \text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] = A y,$$

$$\left[ \text{Fe}_i^{3+} \right] = A y,$$

$$n = A \left( (1-y)(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta) + 3y \right),$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2\left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] + \left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \text{V}_{\text{Se}}^{+} \right] + n = 3\left[ \text{Fe}_i^{3+} \right] + 2\left[ \text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] + \left[ \text{V}_{\text{Se}}^{+} \right] + \left[ \text{Zn}_i^{+} \right] + 2\left[ \text{Zn}_i^{2+} \right] + p$$

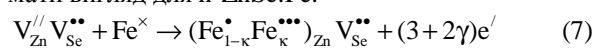
Кристалоквазіхімічна формула p-ZnSe:Fe:

$$p = A 2(1-y)(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon).$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2\left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] + \left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{-} \right] + n = 2\left[ \text{Zn}_i^{2+} \right] + 2\left[ \text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] + 3\left[ \text{Fe}_i^{3+} \right] + p$$

При умові існування одночасно однозарядних та тризарядних йонів феруму у підгратці цинку ( $\text{Fe}_{\text{Zn}}^{+}, \text{Fe}_{\text{Zn}}^{3+}$ ) легуючий кластер буде мати вигляд для n-ZnSe:Fe:



Кристалоквазіхімічна формула відповідно буде:

$$\left( \text{Zn}_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^{\times} \text{Fe}_{(1-t)x}^{\times} \right)_{\text{Zn}} \left( \text{Se}_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} \text{V}_{\alpha\gamma(1-x)}^{\bullet} \text{V}_x^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left( \text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} \text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{\bullet\bullet} \text{Fe}_{tx}^{\bullet\bullet\bullet} \right)_i \left( \text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet} \right)_{\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{\prime} + \left( (2+t)x + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) \right) e^{\prime} + \alpha(1-x)h^{\bullet}. \quad (8)$$

Концентрації дефектів:

$$\left[ \text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] = A x, \quad \left[ \text{V}_{\text{Se}}^{+} \right] = A \alpha \gamma (1-x),$$

$$\left[ \text{Zn}_i^{+} \right] = A \alpha (1-\gamma)(1-\delta)(1-x),$$

$$\left[ \text{Zn}_i^{2+} \right] = A \alpha \delta (1-\gamma)(1-x),$$

$$\left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \text{V}_{\text{Se}}^{+} \right] = A \left( \alpha(1-\gamma)(1-x) \right),$$

$$\left[ \text{Fe}_i^{3+} \right] = A t x, \quad \left[ \text{Fe}_{\text{Zn}}^{\times} \right] = A(1-t)x,$$

$$n = A \left( \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + (2+t)x \right)$$

$$p = A \alpha (1-x).$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$\left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \text{V}_{\text{Se}}^{+} \right] + n = \left[ \text{V}_{\text{Se}}^{+} \right] + 3\left[ \text{Fe}_i^{3+} \right] + 2\left[ \text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] + \left[ \text{Zn}_i^{+} \right] + 2\left[ \text{Zn}_i^{2+} \right] + p.$$

Аналогічно для p-ZnTe:In:

$$\left( \text{Zn}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-y)}^{\times} \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)+y((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-y)}^{\prime\prime} \right)_{\text{Zn}} \left( \text{Se}_{1-y}^x \text{V}_y^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left( \text{Zn}_{(1-\beta)\varepsilon(1-y)}^{\bullet\bullet} \text{Fe}_{ty}^{\bullet\bullet\bullet} \right)_i + 2(1-y)(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon)h^{\bullet} + \left( (1-y)(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta) + (2+t)y \right) e^{\prime}. \quad (9)$$

У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

$$\left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] = A \left( ((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y) + y \right),$$

$$\left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{-} \right] = A((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-y),$$

$$\left[ \text{Zn}_i^{2+} \right] = A(1-\beta)\varepsilon(1-y), \quad \left[ \text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] = A y,$$

$$\left[ \text{Fe}_i^{3+} \right] = A y t, \quad \left[ \text{Fe}_{\text{Zn}}^{\times} \right] = A y (1-t),$$

$$n = A \left( (1-y)(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta) + (2+t)y \right),$$

$$p = A 2(1-y)(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon).$$

Рівняння повної електронейтральності:

$$2\left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] + \left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{-} \right] + n = 2\left[ \text{Zn}_i^{2+} \right] + 3\left[ \text{Fe}_i^{3+} \right] + 2\left[ \text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] + p.$$

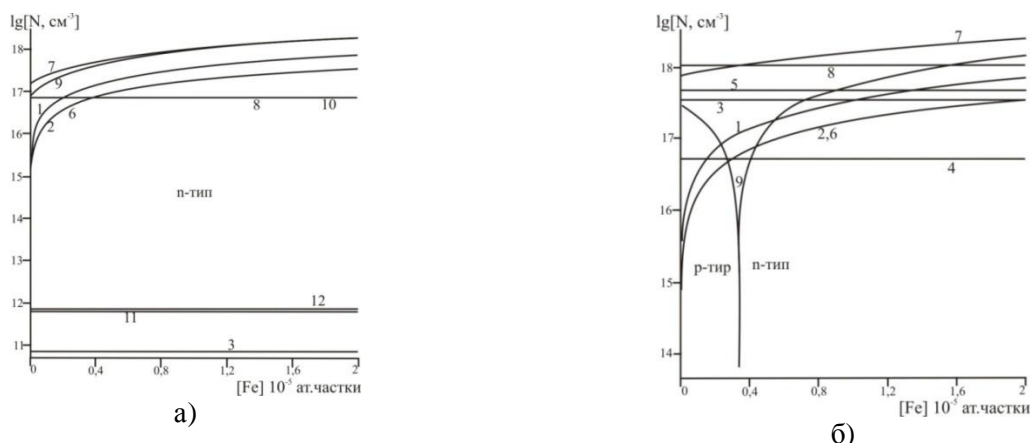
## II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених розрахунків згідно кристалоквазіхімічних формул (1)- (9) приведені на рис. 2 - 6.

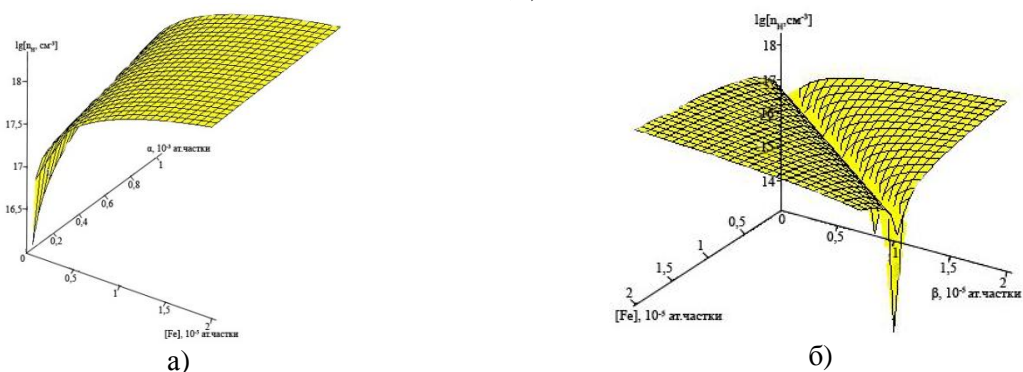
У матеріалі n-ZnSe:Fe із збільшенням вмісту феруму для всіх випадків утворення домішкових дефектів концентрації двозарядних вакансій селену  $V_{Se}^{2+}$  (рис. 2, а – крива 1) та міжвузлових атомів заліза  $Fe_i^{3+}$  (рис. 2, а – крива 2), як і концентрації домішкових дефектів ( $Fe_{Zn}^x$ ) зростають. Коефіцієнти самокомпенсації вказаних дефектів зростають (рис. 4, а) Натомість концентрація комплексу  $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{2+}]'$  (рис. 2, а – крива 12) не змінюється. Таким чином, легування залізом n-ZnSe призводить до збільшення електронного типу

провідності матеріалу (рис. 2, а – крива 7).

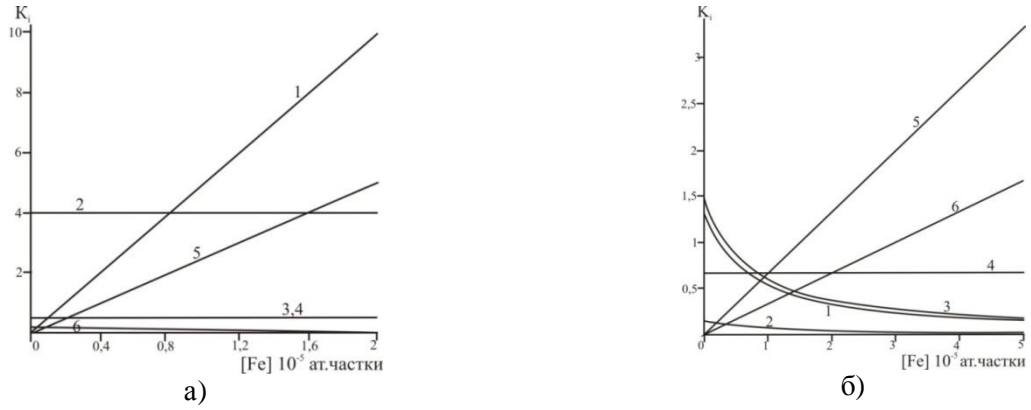
Як видно з рис. 2, б, переважаючими дефектами у p-ZnSe:Te є одно- та двозарядні вакансії цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$ ,  $[V_{Zn}^-]$  (коефіцієнти самокомпенсації вказаних дефектів спадають рис. 4, б), двозарядні міжвузлові атоми цинку  $[Zn_i^{2+}]$ , двозарядні вакансії селену  $V_{Se}^{2+}$  і трьохзарядні міжвузлові атоми заліза  $Fe_i^{3+}$ . Як видно з рис. 2, б, при малих значеннях концентрації легуючої домішки Fe ( $0 - 0,4 \cdot 10^{-5}$ ) є значною концентрація дірок, тобто кристали володіють р-типом провідності. Із збільшенням (Fe) відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з р- на n- тип ( $[Fe] = 0,37 \cdot 10^{-5}$ ) і подальше зростання електронів (рис.2, б - крива 9).



**Рис. 2.** Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 -  $[V_{Se}^{2+}]$ , 2 -  $[Fe_i^{3+}]$ , 3 -  $[Zn_i^{2+}]$ , 4 -  $[V_{Zn}^-]$ , 5 -  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 6 -  $[Fe_{Zn}^x]$ , 10 -  $[V_{Se}^+]$ , 11 -  $[Zn_i^+]$ , 12 -  $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{2+}]'$ , основних носіїв 8 - p, 7 - n та холлівської концентрації 9 -  $n_H$  від концентрації легуючої домішки Fe, для n-ZnSe:Fe (а) та p-ZnSe:Fe (б) ( $\alpha = 0,2 \cdot 10^{-5}$  мол. частки,  $\gamma = 0,99999$ ,  $\delta = 0,1$ ;  $\beta = 0,5 \cdot 10^{-5}$  мол. частки,  $\mu = 0,1$ ,  $\varepsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ,  $t = 0,5$ ).



**Рис. 3.** Просторова залежність холлівської концентрації  $n_H$  від відхилення від стехіометрії  $\alpha$  (Zn) – а,  $\beta$  (Se) – б та вмісту легуючої домішки  $[Fe]$  для кристалів n-ZnSe:Fe (а) та p-ZnSe:Fe (б).



**Рис. 4.** Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних  $K_1 = \frac{V_{Se}^{2+}}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]^{\gamma}}$ ,  $K_2 = \frac{V_{Se}^+}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]^{\gamma}}$ ,

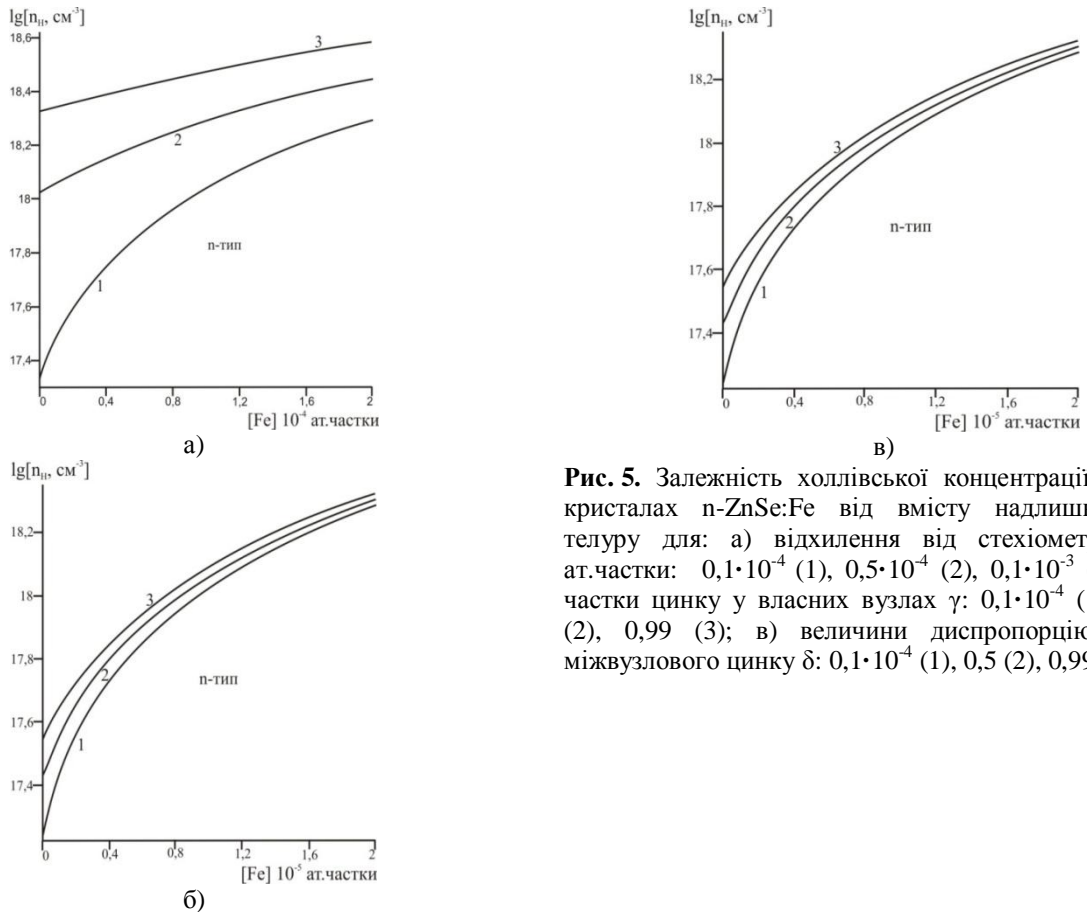
$K_3 = \frac{Zn_i^+}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]^{\gamma}}$ ,  $K_4 = \frac{Zn_i^{2+}}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]^{\gamma}}$ ,  $K_5 = \frac{Fe_i^{3+}}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]^{\gamma}}$  (криві 1-5) та акцепторних  $K_6 = \frac{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]}{\sum_i D_i^*}$  (крива 6)

точкових дефектів у кристалах n-ZnSe:Fe (а) від концентрації легуючого компонента [Fe].  $\sum_i D_i^* = V_{Se}^{2+} + V_{Se}^{2+} + Zn_i^+ + Zn_i^{2+} + Fe_i^{3+}$  ( $\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$  мол. частки,  $\gamma = 0,8$ ,  $\delta = 0,5$ ,  $t = 0,5$ ) і залежність

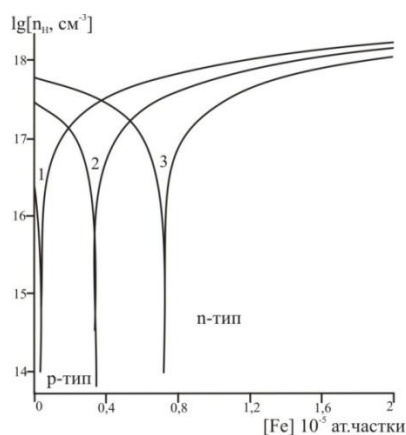
парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних  $K_1 = \frac{V_{Zn}^{2-}}{Zn_i^{2+} + V_{Se}^{2+} + Fe_i^{3+}}$ ,  $K_2 = \frac{V_{Zn}^-}{Zn_i^{2+} + V_{Se}^{2+} + Fe_i^{3+}}$ ,

$K_3 = \frac{V_{Zn}^{2-} + V_{Zn}^-}{Zn_i^{2+} + V_{Se}^{2+} + Fe_i^{3+}}$ , (криві 1, 2, 3) та донорних  $K_4 = \frac{Zn_i^{2+}}{V_{Zn}^{2-} + V_{Zn}^-}$ ,  $K_5 = \frac{V_{Se}^{2+}}{V_{Zn}^{2-} + V_{Zn}^-}$ ,  $K_6 = \frac{Fe_i^{3+}}{V_{Zn}^{2-} + V_{Zn}^-}$  дефектів

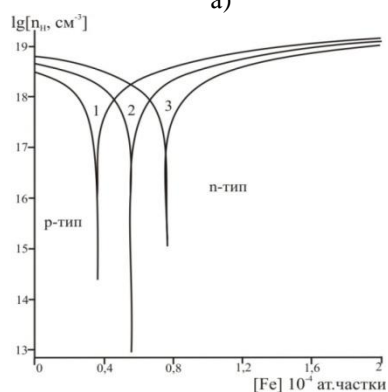
(криві 4, 5, 6) у кристалах p-ZnSe:Fe (б) від концентрації легуючого компонента [Fe] ( $\beta = 0,5 \cdot 10^{-5}$  ат.частки,  $\mu = 0,1$ ,  $\varepsilon = 10^{-5}$ ,  $t = 0,5$ ).



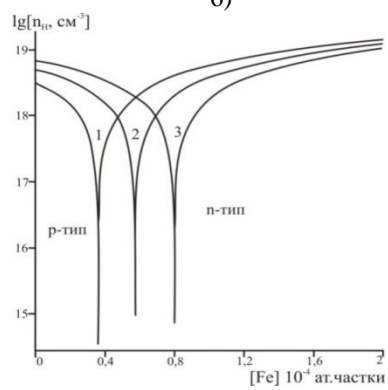
**Рис. 5.** Залежність холлівської концентрації  $n_H$  у кристалах n-ZnSe:Fe від вмісту надлишкового телуру для: а) відхилення від стехіометрії  $\alpha$ , ат.частки:  $0,1 \cdot 10^{-4}$  (1),  $0,5 \cdot 10^{-4}$  (2),  $0,1 \cdot 10^{-3}$  (3); б) частки цинку у власних вузлах  $\gamma$ :  $0,1 \cdot 10^{-4}$  (1), 0,5 (2), 0,99 (3); в) величини диспропорціонування міжвузлового цинку  $\delta$ :  $0,1 \cdot 10^{-4}$  (1), 0,5 (2), 0,99 (3).



а)



б)



в)

**Рис. 6.** Залежність конверсії переходу з p- до r-типу в p-ZnSe:Fe від вмісту надстехіометричного заліза для різних значень:

а) відхилення від стехіометрії  $\beta$ , ат.частки:  $0,1 \cdot 10^{-5}$  (1),  $0,5 \cdot 10^{-5}$  (2),  $0,1 \cdot 10^{-4}$  (3);

б) кількість цинку у міжвузлях  $\varepsilon$ :  $0,1 \cdot 10^{-2}$  (1),  $0,5 \cdot 10^{-3}$  (2),  $0,1 \cdot 10^{-5}$  (3);

в) коефіцієнт диспропорціонування вакансій цинку  $\mu$ :  $0,1 \cdot 10^{-3}$  (3), 0,5 (2), 0,99 (1).

На реалізацію переходу кристалів від r- до p-типу впливає ряд факторів. Так, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік селену

концентрація феруму, при якій відбувається r-p-перехід зростає (рис. 6, а). Із зменшенням кількості цинку у власних вузлах ( $\varepsilon$ ) та коефіцієнта диспропорціонування вакансій цинку ( $\mu$ ) зростає концентрація заліза, при якій настає цей перехід (рис. 6, б і в).

При однаковій концентрації домішки концентрація основних носіїв (електронів) вища у випадку більшої величини відхилення від стехіометрії на бік цинку (рис. 5, а). Це саме стосується частки цинку у власних вузлах ( $\gamma$ ) (рис. 5, б), і величини диспропорціонування міжвузлового цинку ( $\delta$ ) (рис. 5, в).

## Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для легованих залізом кристалів p- та r-ZnSe:Fe і на їх основі розраховано залежності концентрацій переважаючих точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючої домішки.

2. Легування Fe кристалів n-типу провідності призводить до збільшення концентрації електронів. При легуванні Fe кристалів r-типу відбувається інверсія типу провідності з r- на n-тип, що підтверджує донорну дію Fe у кристалах ZnSe.

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

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).*

**Бойчук В.М.** – к.х.н., доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики;

**Гургула Г.Я.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Вадюк М.П.** – студентка фізико-технічного факультету;

**Фреїк Н.Д.** – студентка Інституту природничих наук

[1] L. Thamizhmani, A.K. Azad, Dai Jianming and W. Zhang. Applied Physics Letters 86, (2005).

[2] V.A. Akimov, A.A. Voronov, V.I. Kozlovskij, Ju.V. Korostelin, A.I. Landman, Ju.P. Podmar'kov, M.P. Frolov. Kvant. jelektron. 34(10), 912 (2004).

- [3] V.V. Fedorov, S.B. Mirov, A. Gallian, D.V. Badikov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman, Yu.P. Podmar'kov, V.A. Akimov, A.A. Voronov. IEEE J. Quant. Electron. 42(9), 907 (2006).
- [4] N.N. Il'ichev, P.V. Shapkin, L.A. Kulevsky, E.S. Gulyamova, A.S. Nasibov. Laser Phys. 17(2), 130 (2007).
- [5] A.A. Voronov, V.I. Kozlovskij, Ju.V. Korostelin, A.I. Landman, Ju.P. Podmar'kov, V.G. Polushkin, M.P. Frolov. Kvant. jelektron. 36(1), 1 (2006).
- [6] Ju.F. Vaksman, Ju.A. Nicuk, V.V. Jacun, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. FTP 44(4), 463 (2010).
- [7] Ju.F. Vaksman, Ju.A. Nicuk, V.V. Jacun, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. FTP 45(9), 1117 (2011).

V.M. Boychuk, M.P. Vadyuk, G.Ya. Gurgula, N.D. Freik

## **Crystal Model Defective Subsystem in Iron Doped Zinc Selenide Crystals of ZnSe: Fe**

*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)*

The crystal-quasichemical formulae of doping at the Crystals n-ZnSe:Fe and p-ZnSe:Fe are suggested. The dependence on point defects concentration, on free charge carrier concentration and Hall concentration of the degree of nonstoichiometry ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), zinc in knots of a crystalline lattice ( $\gamma$ ) and in interstices ( $\epsilon$ ), and also coefficients of disproportionation of interstitial atoms of zinc ( $\delta$ ) and vacancies of zinc ( $\mu$ ) are calculated.