

Д.М. Фреїк, Г.Я. Бабушак¹, П.В. Жуковські², В.І.Левченко³

Кристалохімія дефектів та механізми самолегуювання у кристалах цинк селеніду

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

²Люблінський технічний університет, 20-618 Люблін, Польща
E-mail: mario@elektron.pol.lublin.p

³Об'єднаний інститут фізики твердого тіла і напівпровідників НАН Білорусі
вул. П. Бровки, 19, м. Мінськ, 220072, Білорусь.

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули самолегуюваних кристалів n-ZnSe:Se та p-ZnSe:Zn. Визначено залежність концентрації домінуючих точкових дефектів, концентрації вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу (α , β), Цинку у вузлах кристалічної ґратки (γ) та у міжвузлях (ϵ), а також коефіцієнтів диспропорціонування міжвузлових атомів Цинку (δ) та вакансій Цинку (μ).

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

Стаття постуила до редакції 12.11.2007; прийнята до друку 15.02.2008.

Вступ

Цинк селенід є перспективним напівпровідниковим матеріалом оптоелектроніки, оскільки його робочий спектральний діапазон відповідає видимій області [1]. Він використовується для створення лазерних екранів, інжекційних світлодіодів, лазерів у синій області спектра, сцинтиляційних датчиків, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1, 2]. Ширина забороненої зони ZnSe складає $E_g=2,7$ еВ при $T=300$ К, що відповідає синьо-блакитній області спектра [3].

При кімнатних температурах монокристалом цинк селеніду, вирощених з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу, притаманна слабка електронна провідність і фотолюмінесценція, яка представлена двома смугами у блакитній та оранжевій областях видимого діапазону оптичного спектра [4]. Оранжева смуга викликана рекомбінацією донорно-акцепторних пар (ДАП) комплексу $[V_{Zn}^{-2}V_{Se}^{+}]^{-}$, до складу яких входять двозарядні негативні вакансії Цинку V_{Zn}^{-2} і однозарядні позитивні вакансії Селену V_{Se}^{+} . Блакитне ж випромінювання обумовлене рекомбінацією вільних дірок з електронами, які зв'язані на мілких донорних рівнях, утворених вакансіями Селену V_{Se}^{+}

[4].

Дослідження температурної залежності провідності монокристалів цинк селеніду р-типу, вирощених із газової фази з надлишком Селену, виявили акцептори, глибина залягання рівнів яких відповідає 0,23, 0,6, 1,2 еВ. Найбільш глибокий рівень автори [5] пов'язують із V_{Zn}^{-2} . Відомості про вакансії Цинку у ZnSe є і в інших роботах. Так, автори [6] припускають, що смуги фотолюмінесценції в областях 850 і 533 нм при 77 К обумовлені існуванням у кристалі ZnSe вакансій Цинку. Рівень 0,6 еВ від E_v належить двозарядній вакансії Цинку V_{Zn}^{-2} , а 0,95 еВ приписують вакансії Селену V_{Se}^{+2} . Інформація про присутність в ZnSe міжвузлового Цинку є в багатьох роботах [7-9]. За даними [9] міжвузловий Цинк присутній у ZnSe у двічііонізованому стані. Присутність міжвузлового Селену експериментально виявлено не було [2].

Теоретичні розрахунки [2] вказують на переважання в ZnSe вакансій Цинку – для n-ZnSe це V_{Zn}^{-2} , а для p-ZnSe – V_{Zn}^{-} . Велика концентрація Zn_i^{+2} в усьому інтервалі тисків пари компонент добре узгоджується з експериментальними даними [9], згідно яких ці дефекти виявляються за спектрами ЕПР. Поява Zn_i^{+} при великому надлишку Цинку в ZnSe також підтверджується експериментально [8].

Однією з головних проблем матеріалознавства є

отримання кристалів з наперед заданими фізико-хімічними властивостями. Змінювати електричні властивості (концентрацію носіїв, тип провідності) можна відпадом кристалів у парах компонентів, легуванням, а також самолегуюванням. У роботі [10] було показано, що при відпалі кристалів ZnSe у парах Цинку утворюється матеріал n-типу провідності, при надлишку ж Селену одержуємо p-ZnSe.

У роботі на основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул вперше виконано аналіз можливих механізмів самолегуювання Селеном та Цинком відповідно n-ZnSe та p-ZnSe.

I. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного ZnSe

Кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми, в основу якого покладена суперпозиція кристалохімічної формули досліджуваної сполуки

$$(1-\alpha)Zn_{Zn}^{\times}Se_{Se}^{\times} + \alpha\left(Zn_{\gamma}^{\prime\prime}V_{(1-\gamma)}^{\prime\prime}\right)_{Zn}V_{Se}^{\bullet\bullet}\left(Zn_{(1-\gamma)}^{\times}\right)_i \rightarrow \left(Zn_{(1-\alpha)}^{\times}Zn_{\alpha\gamma}^{\prime\prime}V_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime\prime}\right)_{Zn}\left(Se_{1-\alpha}^{\times}V_{\alpha}^{\bullet\bullet}\right)_{Se}\left(Zn_{\alpha(1-\gamma)}^{\times}\right)_i \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times}\right)_{Zn}\left(Se_{1-\alpha}^{\times}V_{\alpha\gamma}^{\bullet}\right)_{Se}\left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet}Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\bullet\bullet}\right)_i\left(V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet}\right)_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime} + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e' + \alpha h^{\bullet}.$$

Де Zn_{Zn}^{\times} , Se_{Se}^{\times} – Цинк і Селен у вузлах кристалічної ґратки, ${}^{\times}$ – нейтральний заряд, ${}^{\bullet}$ – нульовий заряд, α – мольна доля легуючого компонента, e' – концентрація електронів, h^{\bullet} – концентрація дірок, γ – доля атомів Цинку у катіонних вузлах. Зауважимо, що тут враховано диспропорціонування (δ) зарядового стану міжвузлового Цинку Zn_i^{\times} .

$$(1-\beta)\left(Zn_{Zn}^{\times}Se_{Se}^{\times}\right) + \beta\left(V_{Zn}^{\prime\prime}Se_{Se}^{\bullet\bullet}\right) \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\times}V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)}^{\prime\prime}\right)_{Zn}Se_{Se}^{\times}\left(Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\bullet\bullet}\right)_i + 2(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon)h^{\bullet} + (\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)e'.$$

Тут β – відхилення від стехіометричного складу в сторону Селену, ε – частка Цинку у міжвузлях.

З приведених кристалоквазіхімічних формул (1 і 2) видно, що при надлишку Цинку у межах області гомогенності утворюється матеріал n-типу провідності. Надлишок ж Селену призводить до утворення матеріалу p-типу провідності.

II. Самолегуювання Селеном n-ZnSe:Se

При самолегуюванні n-ZnSe Селеном легуючий кластер матиме вигляд:

$$(1-x)\left[\left(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times}\right)_{Zn}\left(Se_{1-\alpha}^{\times}V_{\alpha\gamma}^{\bullet}\right)_{Se}\left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet}Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\bullet\bullet}\right)_i\left(V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet}\right)_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime} + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e' + \alpha h^{\bullet}\right] + x\left(V_{Zn}^{\prime\prime}Se_{Se}^{\bullet\bullet}\right) \rightarrow$$

$$\left(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma(1-x)}^{\times}\right)_{Zn}\left(Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times}V_{\alpha\gamma(1-x)}^{\bullet}\right)_{Se}\left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet}Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{\bullet\bullet}\right)_i\left(V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet}\right)_{\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{\prime} +$$

$$+ \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)e' + (\alpha(1-x)+2x)h^{\bullet},$$

$Zn_{Zn}^{\times}Se_{Se}^{\times}$ із кристалоквазіхімічним кластером, який формуються на основі антиструктури основної матриці [11], дає можливість проаналізувати вплив відхилення від стехіометричного складу на концентрацію дефектів і носіїв струму. Антиструктурою цинк селеніду є сфалерит $V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet\bullet}$, де $V_{Zn}^{\prime\prime}$ і $V_{Se}^{\bullet\bullet}$ – двократно заряджені негативна вакансія Цинку та позитивна вакансія Селену, ${}^{\bullet}$ і ${}^{\bullet\bullet}$ – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічне представлення легуючого кластера для n-ZnSe (надлишок Цинку у границях області гомогенності) за умови часткового (γ) заміщення Цинком вакансій у катіонній підґратці (Zn_{Zn}^{\times}) і утворення міжвузлового Цинку (Zn_i^{\times}) описується як $V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet\bullet} + Zn^0 \rightarrow \left(Zn_{\gamma}^{\prime\prime}V_{(1-\gamma)}^{\prime\prime}\right)_{Zn}V_{Se}^{\bullet\bullet}\left(Zn_{(1-\gamma)}^{\times}\right)_i$, а кристалоквазіхімічна формула відповідно:

Аналогічно, кристалоквазіхімічний кластер p-ZnSe (надлишок Селену у межах області гомогенності):

$$V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}Se_2 = V_{Zn}^{\prime\prime}Se_{Se}^{\bullet\bullet}.$$

Кристалоквазіхімічна формула в цьому випадку, при врахуванні диспропорціонування вакансій Цинку (μ) буде:

$$V_{Zn}^{\prime\prime}V_{Se}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}Se_2 = V_{Zn}^{\prime\prime}Se_{Se}^{\bullet\bullet}.$$

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 вакансії Селену V_{Se}^{\bullet} та двозарядні вакансії Цинку $V_{Zn}^{\prime\prime}$, накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnSe згідно [10] дає наступний результат:

де x – атомна частка надлишкового Селену.

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$[V_{Zn}^{//}] = Ax; \quad (4)$$

$$[V_{Se}^{\bullet}] = A\alpha\gamma(1-x); \quad (5)$$

$$[Zn_i^{\bullet}] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x); \quad (6)$$

$$[Zn_i^{\bullet\bullet}] = A\alpha(1-\gamma)\delta(1-x); \quad (7)$$

$$[V_{Zn}^{//}V_{Se}^{\bullet}]' = A\alpha(1-\gamma)(1-x); \quad (8)$$

$$n = A\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x). \quad (9)$$

$$p = A(\alpha(1-x)+2x); \quad (10)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{//}] + [V_{Zn}^{//}V_{Se}^{\bullet}]' n = [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + [V_S^{\bullet}] + p, \quad (11)$$

а холлівська концентрація носіїв n_H :

$$n_H = |n - p|. \quad (12)$$

III. Самолегування Цинком р-ZnSe:Zn

У випадку самолегування ZnSe р-типу провідності Цинком (р-ZnSe:Zn) відповідний кластер матиме вигляд

$$V_{Zn}^{//}V_{Se}^{\bullet\bullet} + Zn^0 \rightarrow (Zn_{\gamma}^{//}V_{(1-\gamma)}^{//})_{Zn} V_{Se}^{\bullet\bullet} (Zn_{(1-\gamma)}^{\bullet})_i.$$

За умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні $V_{Zn}^{//}$ та однозарядні V_{Zn}^{\bullet} вакансії Цинку, двозарядні міжвузлові атоми Цинку $Zn_i^{\bullet\bullet}$ та двозарядні вакансії Селену $V_{Se}^{\bullet\bullet}$.

Кристалоквазіхімічна формула р-ZnSe:Zn буде наступною:

$$\begin{aligned} & (1-y) \left[(Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\bullet} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)}^{//} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}^{\bullet})_{Zn} Se_{Se}^{\bullet} (Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\bullet\bullet})_i + \right. \\ & \left. + 2(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\bullet} + (\varepsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta)e' \right] + y \left[(Zn_{\gamma}^{//} V_{(1-\gamma)}^{//})_{Zn} V_{Se}^{\bullet\bullet} (Zn_{(1-\gamma)}^{\bullet})_i \right] \rightarrow \\ & (Zn_{(1-y)(1-\beta)(1-\varepsilon)+y\gamma}^{\bullet} V_{(1-y)((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)+y(1-\gamma)}^{//} V_{(1-y)((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}^{\bullet})_{Zn} (Se_{(1-y)}^{\bullet} V_{y}^{\bullet\bullet})_{Se} (Zn_{(1-y)(1-\beta)\varepsilon+y(1-\gamma)}^{\bullet})_i + \\ & + 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\bullet} + ((1-y)(\varepsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y)e'. \end{aligned} \quad (13)$$

Тут y – атомна доля надлишкового Цинку.

Концентрації дефектів при цьому будуть:

$$[V_{Zn}^{//}] = A((1-y)(1-\mu)((1-\beta)\varepsilon+\beta) + y(1-\gamma)); \quad (14)$$

$$[V_{Zn}^{\bullet}] = A((1-y)\mu((1-\beta)\varepsilon+\beta)); \quad (15)$$

$$[Zn_i^{\bullet\bullet}] = A((1-y)(1-\beta)\varepsilon + y(1-\gamma)); \quad (16)$$

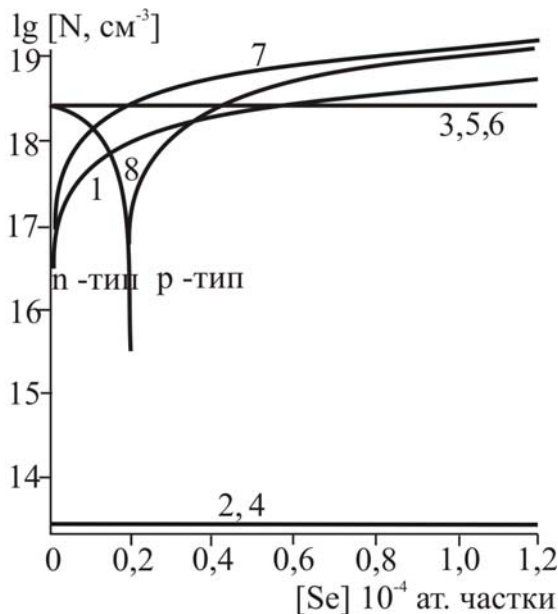


Рис. 1. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів 1 – $V_{Zn}^{//}$, 2 – $V_{Se}^{\bullet\bullet}$, 3 – Zn_i^{\bullet} , 4 – $Zn_i^{\bullet\bullet}$,

5 – $[V_{Zn}^{//}V_{Se}^{\bullet}]'$, основних носіїв n – 5 і p – 6 та холлівської концентрації n_H – 7 у n-ZnSe:Se від концентрації легуючого компонента [Se] ($\alpha = 0,6 \cdot 10^{-4}$ мол. частки, $\gamma = 10^{-5}$, $\delta = 10^{-5}$).

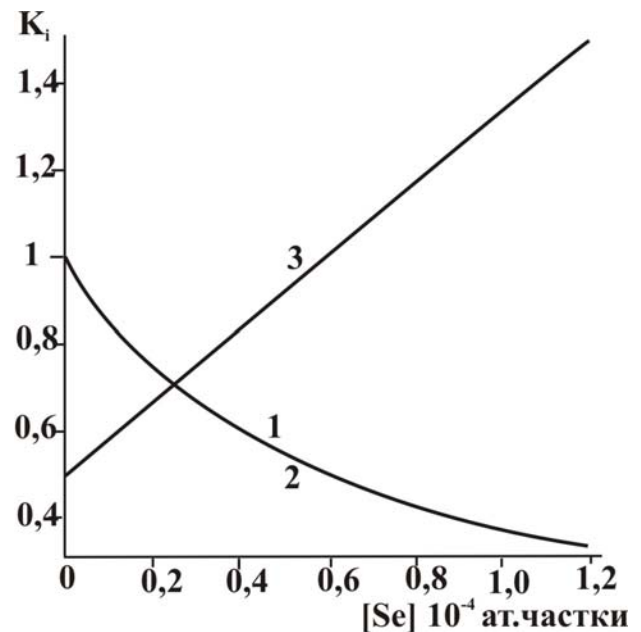


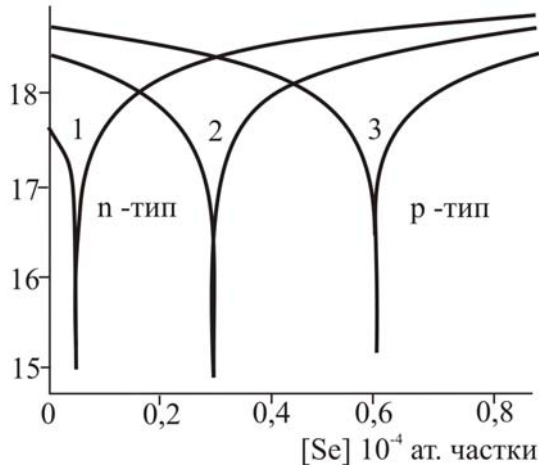
Рис. 2. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{V_{Se}^{\bullet\bullet}}{V_{Zn}^{//}}$, $K_2 = \frac{Zn_i^{\bullet}}{V_{Zn}^{//}}$ (криві 1,

2) та акцепторних $K_3 = \frac{V_{Zn}^{//}}{\sum_i D_i^*}$ (крива 3) точкових

дефектів у кристалах n-ZnSe:Se від концентрації легуючого компонента [Se].

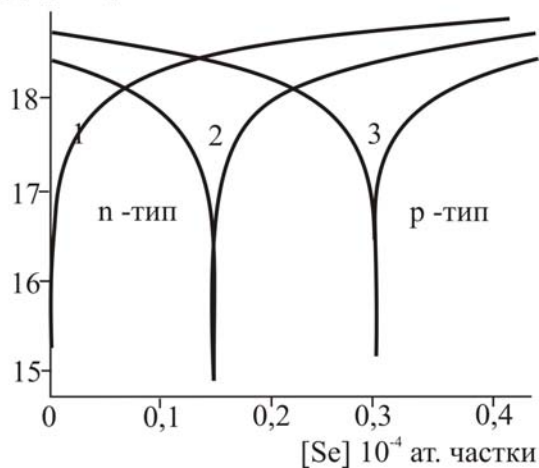
$\sum_i D_i^* = [V_{Se}^*] + [Zn_i^*] + [Zn_i^{**}]$ ($\alpha = 0,6 \cdot 10^{-4}$ мол. частки, $\gamma = 10^{-5}$, $\delta = 10^{-5}$).

$\lg [n_H, \text{см}^{-3}]$



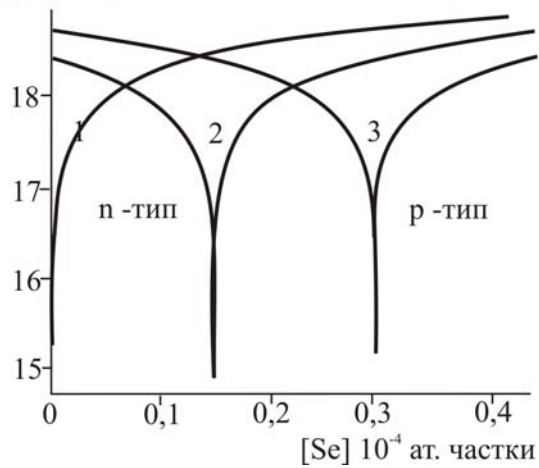
а)

$\lg [n_H, \text{см}^{-3}]$



б)

$\lg [n_H, \text{см}^{-3}]$



в)

Рис. 3. Залежність конверсії переходу з n- до p-типу в n-ZnSe:Se від вмісту надстехіометричного Селену

для різних значень:

а) відхилення від стехіометрії α , ат.частки: 0,1 10^{-4} (1), 0,6 10^{-4} (2), 1,2 10^{-4} (3);

б) частки Цинку у власних вузлах γ : 0,1 10^{-4} (1), 0,5 (2), 0,99 (3);

в) величини диспропорціювання міжвузлового Цинку δ : 0,1 10^{-4} (1), 0,5 (2), 0,99 (3).

$$[V_{Se}^{**}] = Ay; \quad (17)$$

$$n = A((1-y)(\epsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)+2y); \quad (18)$$

$$p = 2A(1-y)(\beta+\epsilon-\beta\epsilon). \quad (19)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{//}] + [V_{Zn}^{\prime}] + n = 2[Zn_i^{**}] + 2[V_{Se}^{**}] + p, \quad (20)$$

а холлівська концентрація носіїв:

$$n_H = |n - p|. \quad (21)$$

Результати розрахунку приведені на рис.4 – 6.

$\lg [N, \text{см}^{-3}]$

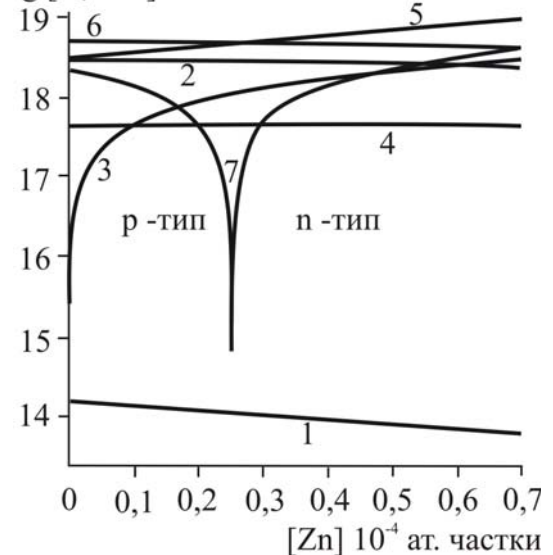


Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів 1 – $V_{Zn}^{//}$, 2 – V_{Zn}^{\prime} , 3 – V_{Se}^{**} , 4 – Zn_i^{**} , основних носіїв 5 – n, 6 – p та холлівської концентрації 7 – n_H у p-ZnS:Zn від концентрації легуючого компонента [Zn] ($\beta=0,6 \cdot 10^{-4}$ мол.частки, $\mu=10^{-5}$, $\epsilon=10^{-5}$).

IV. Результати розрахунків та їх аналіз

Результати проведених розрахунків згідно кристалоквазіхімічних формул (1), (13) приведені на рис. 1 - 6.

Як видно з формули (3) та рис. 1, для кристалів n-ZnSe із збільшенням концентрації Селену відбувається зменшення концентрації вакансій Селену V_{Se}^* за рахунок їх “заліковування”. При цьому зростає концентрація вакансій Цинку (рис.1, крива 1) і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим. При незначній концентрації Селену n-ZnSe:Se володіє електронним типом провідності,

відповідальними за який є однозарядні вакансії Селену (рис. 1). Із збільшенням концентрації Селену концентрація електронів зменшується, відбувається конверсія провідності з n- на р-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 1, крива 8). Процеси переходу кристалів від n- до р- типу обумовлені зменшенням концентрації вакансій Селену, парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням концентрації Селену (рис. 2).

Як видно з рис. 3 на реалізацію переходу кристалів від n- до р- типу впливає ряд факторів. Так, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік Цинку концентрація Селену зростає (рис. 3, а). Так само, із збільшенням кількості Цинку у власних вузлах та величини диспропорціонування міжвузлого Цинку (δ), зростає концентрація Селену, при якій настає цей перехід (рис. 3, б і в).

З формули (13) та рис. 4 видно, що для кристалів р-ZnSe із збільшенням концентрації Цинку відбувається зменшення концентрації однозарядних V_{Zn}' та двозарядних V_{Zn}'' вакансій Цинку за рахунок їх "заліковування". При цьому зростає концентрація вакансій Селену V_{Se}^{**} (рис.4, крива 3), чий внесок у провідність матеріалу є домінуючим. При незначній концентрації Селену (рис. 4 – крива 7) матеріал володіє дірковим типом провідності, відповідальними за який є двозарядні та однозарядні вакансії Цинку (рис. 4 – крива 2). Із збільшенням

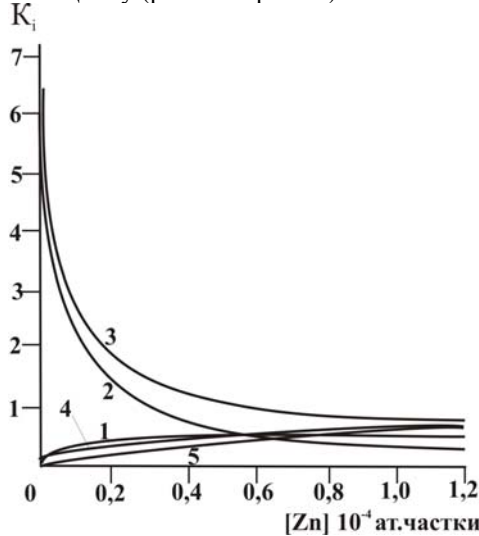


Рис. 5. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних $K_1 = \frac{V_{Zn}''}{Zn_i^{**} + V_{Se}^{**}}$,

$$K_2 = \frac{V_{Zn}'}{Zn_i^{**} + V_{Se}^{**}}, \quad K_3 = \frac{V_{Zn}'' + V_{Zn}'}{Zn_i^{**} + V_{Se}^{**}} \quad (\text{криві 1, 2, 3}) \text{ та}$$

$$\text{донорних } K_4 = \frac{Zn_i^{**}}{V_{Zn}'' + V_{Zn}'}, \quad K_5 = \frac{V_{Se}^{**}}{V_{Zn}'' + V_{Zn}'} \quad \text{дефектів}$$

(криві 4 і 5) у кристалах р-ZnSe:Zn від концентрації легуючого компонента $[Zn]$ ($\beta=0,6 \cdot 10^{-4}$ ат.частки, $\mu=10^{-5}$, $\epsilon=10^{-5}$).

концентрації Цинку концентрація дірок зменшується, відбувається конверсія матеріалу з р-типом провідності на n-тип і подальше зростання

концентрації електронів (рис. 4, крива 7).

Ці процеси обумовлені зменшенням концентрації

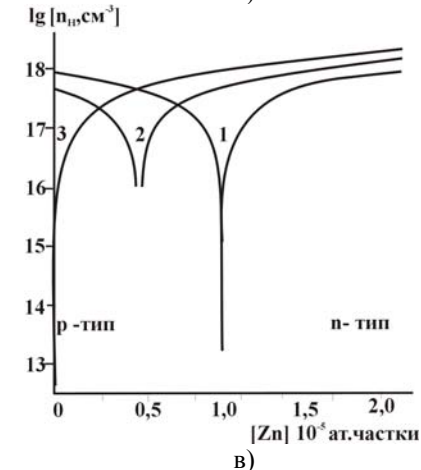
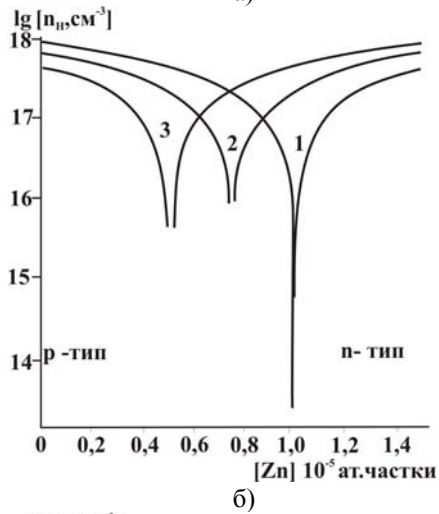
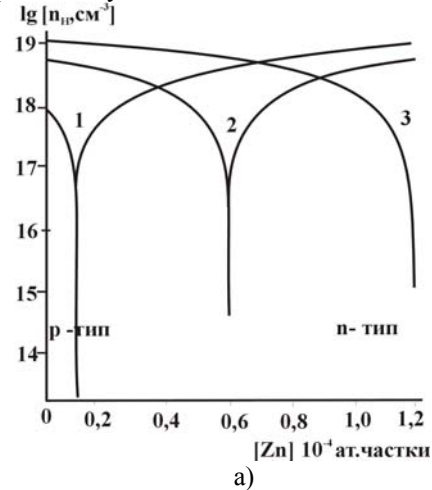


Рис. 6. Залежність холлівської концентрації n_h у кристалах р-ZnSe:Zn від вмісту надлишкового Цинку для:

а) відхилення від стехіометрії β , ат.частки: $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), $0,6 \cdot 10^{-4}$ (2), $1,2 \cdot 10^{-4}$ (3);

б) частки Цинку у власних вузлах ϵ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (3), $0,5$ (2), $0,99$ (1);

в) величини диспропорціонування міжвузлого Цинку μ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (3), $0,5$ (2), $0,99$ (1).

вакансій Цинку, парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням концентрації Цинку (рис. 5, криві 2, 3). Крім того, на конверсію типу

провідності впливає ще ряд факторів. Так, зокрема, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік Селену концентрація Цинку буде зростати (рис. 6, а), а із збільшенням кількості Цинку у міжвузлях (ϵ) – зменшуватися (рис. 6, б). Так само зростання величини диспропорціонування вакансій Цинку (μ), обумовлює конверсію типу провідності при нижчих концентраціях Цинку (рис. 6, в).

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для самолегуюваних Селеном кристалів n-ZnSe:Se та Цинком p-ZnSe:Zn відповідно і на їх основі розраховано залежності концентрації переважаючих точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючого компонента.
2. Показано, що із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік Цинку у n-ZnSe:Se, а також частки Цинку у власних вузлах та величини

диспропорціонування міжвузлового Цинку концентрація Селену, яка відповідає конверсії типу провідності із n- на p- тип, зростає.

3. У кристалах p-ZnSe:Zn із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік Селену концентрація Цинку, яка відповідає конверсії типу провідності з p- на n-тип зростає, а із збільшенням величини диспропорціонування вакансій Цинку та частки Цинку у міжвузлях – зменшується.

Робота виконується в рамках кафедрального проекту (ресстраційний номер 0107U006768).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

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

Левченко В.І. – кандидат фізико-математичних наук, завідувач лабораторії фізики напівпровідників;

Жуковські П.В. – доктор наук, асоційований професор.

- [1] Н.К. Морозова, В.А. Кузнєцов, В.Д. Рыжиков и др. *Селенид цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М. 96 с., (1992).
- [2] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений A^2B^6 // *Изв. АН СССР: Сер. Физическая*, **49**(10), сс.1916-1922. (1985).
- [3] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка*. Кишинев: Штиинца, 150 с. (1984).
- [4] В.П. Махній, Н.Д. Паранський, О.М. Сльотов, І.В. Ткаченко Вплив типу домішкових дефектів на структурні властивості дифузійних шарів селеніду цинку // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(3), сс.426-429.(2003).
- [5] Fischer A.G., Paff R.J., Solubility of ZnSe and ZnTe in CdS // *J. Chem. and Phys. Solids*. **23**(10), pp. 1479-1480 (1962).
- [6] Горюнова Н.А., Федорова Н.Н. О твердых рас творах в системе ZnSe–GaAs // *ФТТ*. **1**(2) с. 344 (1959).
- [7] Шалимова К.В., Андрушко А.Ф., Дима И.О. О полиморфизме ZnSe // *Кристаллография* **10**(4) сс. 497-500 (1965).
- [8] Пашинкин А.С., Тищенко Г.Н., Корнеева И.В. и др. О полиморфизме некоторых халькогенидов цинка и кадмия *Кристаллография* **5**(2) сс. 261-267 (1960).
- [9] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая и др. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. Наука, М. 220 с. (1975).
- [10] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак, П.В. Жуковські Кристалоквазіхімічні формули і точкові дефекти нестехіометричного цинк селеніду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(3), сс. 527-532 (2006).
- [11] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*. **32**(2), сс. 1913-1917 (1992).

D.M. Freik¹, H.Ya. Babushchak¹, P.V. Zhukovski², V.I. Levchenko³

The Crystal Chemistry of Defects and Mechanisms of self-doping at the Crystals Zinc Selenid

¹Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University, 201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

²Lyubli Technical University, 20-618 Lyublin, Poland. E-mail: mario@elektron.pof.lublin.pl

The crystal-quasichemical formulae of self-doping at the Crystals n-ZnSe:Se and p-ZnSe:Zn are suggested. The dependence on point defects concentration, on free charge carrier concentration and Hall concentration of the degree of nonstoichiometry (α , β), Zinc in knots of a crystalline lattice (γ) and in interstices (ϵ), and also coefficients of disproportionation of interstitial atoms of Zinc (δ) and vacancies of Zinc (μ) are calculated.