

М.П. Левкун

## Фізико-хімічні властивості і кристалохімічні механізми легування кристалів ZnSe перехідними елементами Co, Ni

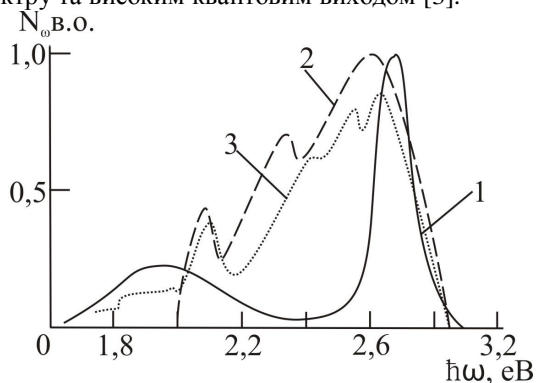
<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

На основі аналізу фізико-хімічних властивостей розроблені моделі точкових дефектів у легуваних перехідними металами (Co, Ni) кристалах цинк селеніді. На основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул розраховано залежності концентрації дефектів, вільних носіїв струму, холівської концентрації від вмісту легуючої домішки.

**Ключові слова:** цинк селенід, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, легування, перехідні метали.

### Вступ

Завдяки унікальному поєднанню фізико-хімічних і технічних параметрів цинк селенід продовжує залишатись одним з перспективних матеріалів функціональної електроніки [1]. Він використовується для створення інжекційних світло діодів, фоторезисторів, лазерів у синій області спектра, сцинтиляційних датчиків, лазерних екранів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1, 2]. Особливий інтерес представляє дослідження кристалів цинк селенід, легуваних перехідними металами, оскільки вони характеризуються внутріцентричними переходами в незаповнених 3d-оболонках – поглинанням і люмінесценцією представленими в інфрачервоній області оптичного спектру та високим квантовим виходом [3].



**Рис. 1.** Спектри люмінесценції бездомішкового ZnSe (1), ZnSe:Co (2) і ZnSe:Ni (3) при 300 К [4, 5].

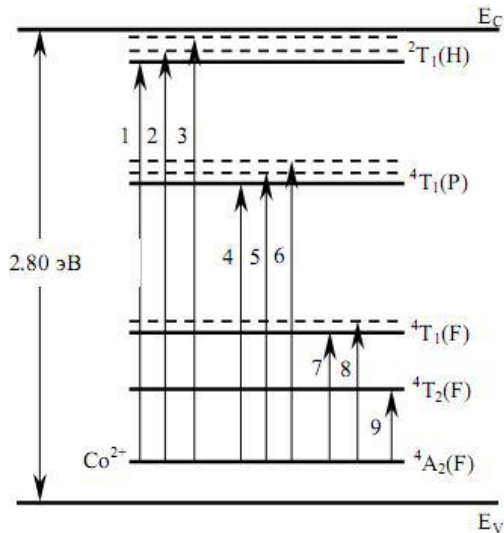
Характер легування перехідними металами (Co, Ni) визначається незаповненістю їх d-оболонки

(3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup> – Co; 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup> – Ni). Враховуючи це, найбільш типовими ступенями окиснення є +2 та +3. При цьому для Co обидві характерні ступені є стійкими в однаковій мірі. З подальшим збільшенням числа електронів на 3d-орбіталях їх участь в хімічній взаємодії зменшується. Тому вже для Ni більш стабільною є ступінь +2 [6].

Кристалом цинк селенід, 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 (рис. 1) [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 зумовлене рекомбінацією вільних дірок з електронами, які зв'язані на мілких донорних рівнях, утворених вакансіями селену  $V_{Se}^{+}$  [4].

У ближній інфрачервоній області спектра легувані кобальтом кристали цинк селенід мають три основні лінії поглинання (рис. 1, крива 2) [5]. Їх пов'язують з розщепленням основного стану  $Co^{2+}$ . Основний стан іонів  $Co^{2+}$  ( ${}^4A_2(F)$ ) розміщений у забороненій зоні кристалів ZnSe:Co на відстані 0,24 еВ від стелі валентної зони [7]. Це слідує з того, що нижній рівень збудженого мультиплетного стану  ${}^2T_1(H)$  розміщений на відстані 200 меВ від дна зони провідності [1], а ширина забороненої зони ZnSe (2,80 еВ при 77К) і енергетичне положення L-лінії в

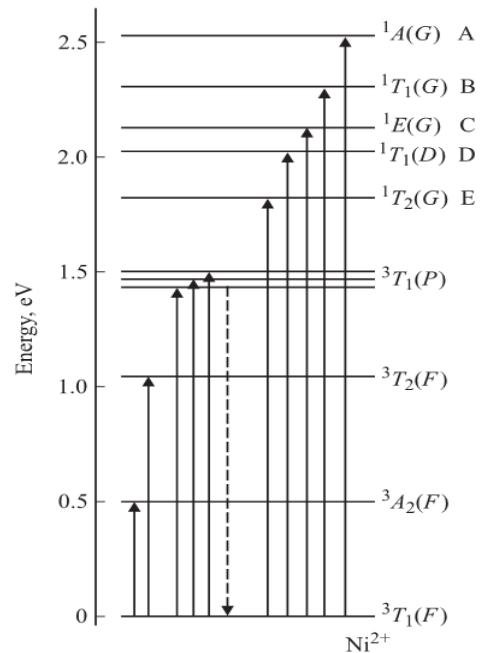
спектрі поглинання (3,36 еВ). Лінії L, M, N-поглинання зв'язані з переходами 1-3 електронів із основного стану  ${}^4A_2(F)$  на розщеплені рівні збудженого  ${}^2T_1(H)$  стану (рис. 2). Лінії поглинання у ближній ІЧ-області пов'язані з переходами 4-6 з рівня основного стану на розщеплені рівні збудженого стану  ${}^4T_1(P)$ . Лінії поглинання на 0,75 і 0,83 еВ зумовлені переходами 7 і 8 із основного стану на розщеплений  ${}^4T_1(F)$  збуджений стан. Лінія поглинання в найбільш віддаленій ІЧ-області на 0,43 еВ зумовлена переходами 9 із основного у найближчий збуджений стан  ${}^4T_2(F)$ .



**Рис. 2.** Схема оптичних переходів у межах іона  $Co^{2+}$  в кристалах  $ZnSe:Co$  [7].

В області  $E = 1.8-2.6$  еВ спектри поглинання кристалів  $ZnSe:Ni$  характеризуються серією ліній (рис. 1, крива 3). Поглинання світла в цій області збільшується з зростанням концентрації нікелю. На фрагменті спектра (рис. 1) виділяються шість ліній поглинання, п'ять з яких (А, В, С, D, Е): 2.57, 2.34, 2.14, 2.02, 1.86 еВ. Дослідження оптичного поглинання в температурному діапазоні  $T = 77 - 300K$  показали, що положення всіх п'яти ліній не

змінюється з ростом температури. Таким чином, зазначені лінії поглинання зумовлені внутрішніми переходами. На рис. 3 наведена схема оптичних переходів у межах іона  $Ni^{2+}$ . Ця схема побудована на основі аналізу спектрів оптичної щільності і розрахунків енергетичних станів іона  $Ni^{2+}$ , проведених у роботах [8-10]. Лінії поглинання у видимій області спектра на 1.86, 2.02, 2.14, 2.34, 2.57 еВ пов'язані їх переходами з нижнього стану  ${}^3T_1(F)$  на збуджений стан  ${}^1T_2(G)$ ,  ${}^1T_1(D)$ ,  ${}^1E(G)$ ,  ${}^1T_1(G)$ ,  ${}^1A(G)$  [11].

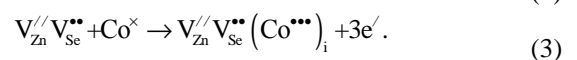
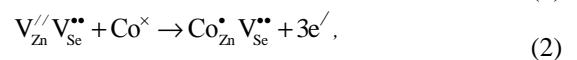
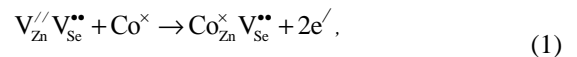


**Рис. 3.** Схема оптичних переходів у межах іона  $Ni^{2+}$  в кристалах  $ZnSe$  [11].

У роботі, на основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул, розраховано концентрації домінуючих точкових дефектів та основних носіїв струму у кристалах  $ZnSe:Co(Ni)$ .

## I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

Кобальт у кристалах цинк селеніду може перебувати у двозарядному і тризарядному станах ( $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ), крім того у тризарядному стані кобальт може бути в підгратці цинку і у міжвузлі. Легуючі кластери при цьому матимуть вигляд:



Двозарядний стан домішки був розглянений у нашій попередній роботі [12]. Тому для прикладу розглянемо тризарядний стан кобальту у міжвузлі. Накладання кластера (3) на кристалоквазіхімічну формулу  $n-ZnSe$  [13] дає наступний результат:

$$\left( \text{Zn}_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^{\times} \text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime} \right)_{\text{Zn}} \left( \text{Se}_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} \text{V}_{\alpha\gamma(1-x)}^{\bullet} \text{V}_x^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left( \text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} \text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{\bullet\bullet} \text{Co}_x^{\bullet\bullet\bullet} \right)_i \\ \left( \text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet} \right)_{\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{\prime} + (3x + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta))e^{\prime} + \alpha(1-x)h^{\bullet}. \quad (4)$$

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\left[ \text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] = Ax, \quad \left[ \text{Co}_i^{3+} \right] = Ax, \\ \left[ \text{Zn}_i^{2+} \right] = A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x), \quad \left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] = Ax, \\ \left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \text{V}_{\text{Se}}^+ \right] = A(\alpha(1-\gamma)(1-x)), \quad \left[ \text{V}_{\text{Se}}^+ \right] = A\alpha\gamma(1-x), \\ \left[ \text{Zn}_i^+ \right] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x), \\ n = A(\alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + 3x),$$

$$p = A\alpha(1-x), \quad n_H = |n-p|.$$

Рівняння повної електронейтральності у нашому випадку матиме вигляд:

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

Кристалоквазіхімічна формула p-ZnSe:Co з урахуванням кристалохімічної формули [13] буде наступною:

$$\left( \text{Zn}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-y)}^{\times} \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)+y}^{\prime\prime} \right)_{\text{Zn}} \left( \text{Se}_{1-y}^{\times} \text{V}_y^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left( \text{Zn}_{(1-\beta)\varepsilon(1-y)}^{\bullet\bullet} \text{Co}_y^{\bullet\bullet\bullet} \right)_i \\ + 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\bullet} + ((1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 3y)e^{\prime}. \quad (5)$$

У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

$$\left[ \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] = A(((1-\beta)\varepsilon + \beta)(1-\mu)(1-y) + y), \\ \left[ \text{V}_{\text{Zn}}^- \right] = A((1-\beta)\varepsilon + \beta)\mu(1-y), \quad \left[ \text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] = Ay, \\ \left[ \text{Zn}_i^{2+} \right] = A(1-\beta)\varepsilon(1-y), \quad \left[ \text{Co}_i^{3+} \right] = Ay,$$

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

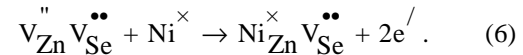
$$p = A2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon).$$

Рівняння повної електронейтральності:

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

Оскільки нікель у кристалах цинк селеніду перебуває у двозарядному стані ( $\text{Ni}^{2+}$ ), то найбільш ймовірним механізмом утворення дефектів буде заміщення іонами нікелю вакансій цинку  $\text{Ni}_{\text{Zn}}$ . Цьому

сприяє також і незначна різниця між іонними радіусами цинку та нікелю ( $\text{Zn}^{2+} - 0,074$  нм,  $\text{Ni}^{2+} - 0,069$  нм [6]). Легуючий кластер при цьому матиме вигляд:



Накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnSe [13] дає наступний результат:

$$\left( \text{Zn}_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^{\times} \text{Ni}_x^{\times} \right)_{\text{Zn}} \left( \text{Se}_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} \text{V}_{\alpha\gamma(1-x)}^{\bullet} \text{V}_x^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left( \text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} \text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{\bullet\bullet} \right)_i \\ \left( \text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime} \text{V}_{\text{Se}}^{\bullet} \right)_{\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{\prime} + (2x + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta))e^{\prime} + \alpha(1-x)h^{\bullet}. \quad (7)$$

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

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

$$n = A(\alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + 2x),$$

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

$$n_H = |n-p|.$$

Рівняння повної електронейтральності у нашому випадку матиме вигляд:

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

Кристалоквазіхімічна формула p-ZnSe:Ni з урахуванням кристалоквазіхімічної формули [13]

буде наступною:

$$\left( \text{Zn}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-y)}^{\times} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)}^{//} \text{Ni}_y^{\times} \right)_{\text{Zn}} \left( \text{Se}_{1-y}^{\times} V_y^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left( \text{Zn}_{(1-\beta)\varepsilon(1-y)}^{\bullet\bullet} \right)_i \quad (8)$$

$$+ 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h_i^{\bullet} + \left( (1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y \right) e^{\prime}.$$

У цьому випадку концентрації точкових дефектів та основних носіїв струму будуть:

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

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

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

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

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

Рівняння повної електронейтральності:

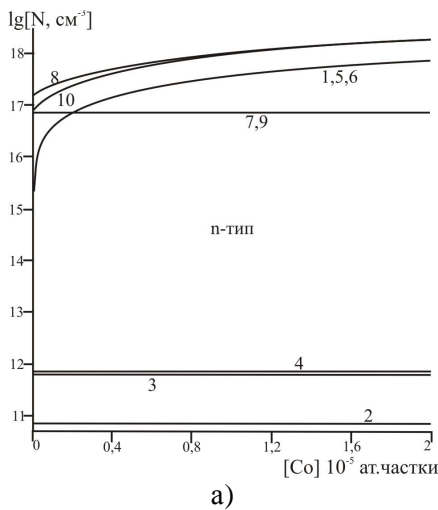
$$2[V_{\text{Zn}}^{2-}] + [V_{\text{Zn}}^{-}] + n = 2[\text{Zn}_i^{2+}] + 2[V_{\text{Se}}^{2+}] + p.$$

## II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених розрахунків згідно кристалоквазіхімічних формул (3) - (5) приведені на рис. 4 - 6.

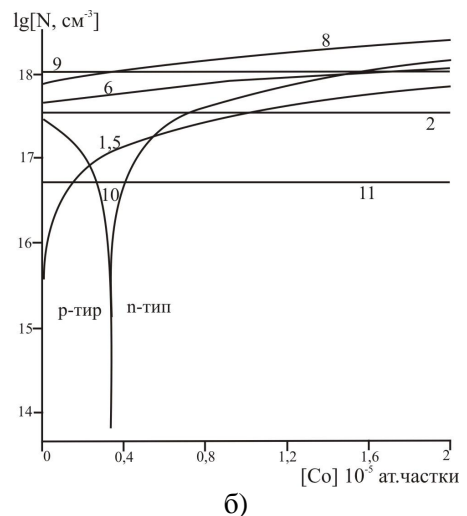
На рис. 5 зображені просторові залежність холлівської концентрації  $n_H$  від відхилення від стехіометрії  $\alpha$  (Zn) –  $a$ ,  $\beta$  (Se) –  $b$  та вмісту легуючої домішки [Co] для кристалів n-ZnSe:Co (а) та р-ZnSe:Co (б).

У матеріалі n-ZnSe:Co із збільшенням вмісту кобальту концентрації двозарядних вакансій селену



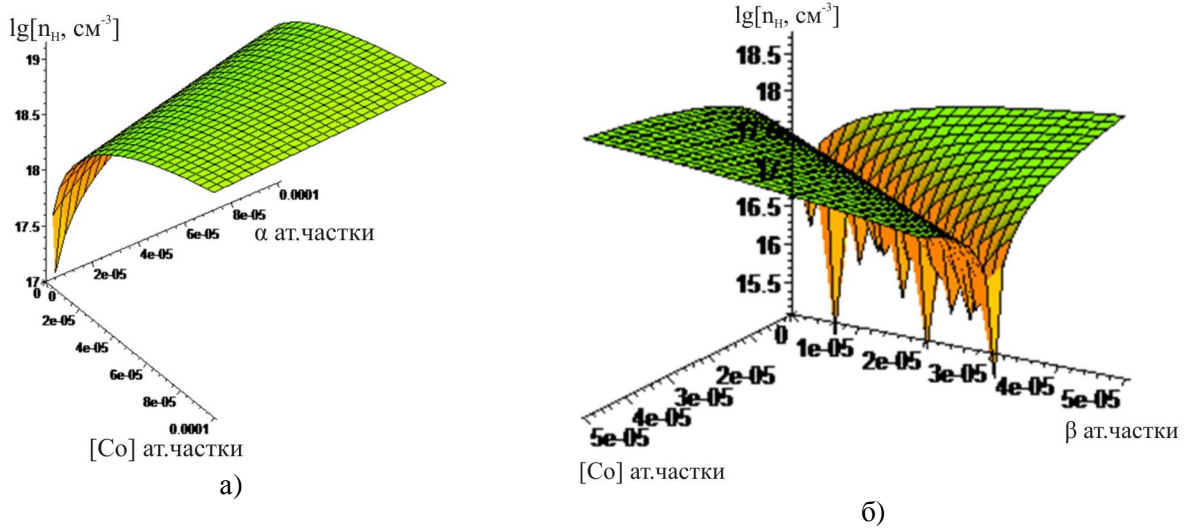
$[V_{\text{Se}}^{2+}]$ , концентрації домішкових дефектів  $[Co_i^{3+}]$  та двозарядні вакансії цинку  $[V_{\text{Zn}}^{2-}]$  (рис. 4, а – крива 1,5,6) зростають. Коефіцієнти самокомпенсації дефекту  $V_{\text{Se}}^{2+}$  зростають (рис. 6, а – крива 1, б – крива 5) Концентрація комплексу  $[V_{\text{Zn}}^{2-}V_{\text{Se}}^{+}]^{-}$  (рис. 4, а – крива 4) не змінюється. Таким чином, легування кобальтом n-ZnSe призводить до збільшення електронного типу провідності матеріалу (рис. 4, а – крива 8).

Як видно з рис. 4, б, переважаючими дефектами у р-ZnSe:Co є одно- та двозарядні вакансії цинку  $[V_{\text{Zn}}^{2-}]$ ,  $[V_{\text{Zn}}^{-}]$  (коефіцієнти самокомпенсації вказаних дефектів спадають рис. 6, б - криві 1,2,3), двозарядні міжвузлові атоми цинку  $[Zn_i^{2+}]$ , двозарядні вакансії селену  $[V_{\text{Se}}^{2+}]$ . Як видно з рис. 4, б, при малих значеннях концентрації легуючої домішки Co ( $0 - 0,3 \cdot 10^{-5}$ ) є значною концентрація дірок, тобто кристали володіють р-типом провідності. Із збільшенням [Co] відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з р- на n- тип ( $[Co] = 0,3 \cdot 10^{-5}$  ат.частки) і подальше зростання електронів (рис. 4, б – крива 10). Тоді матеріал володіє n-типом провідності.

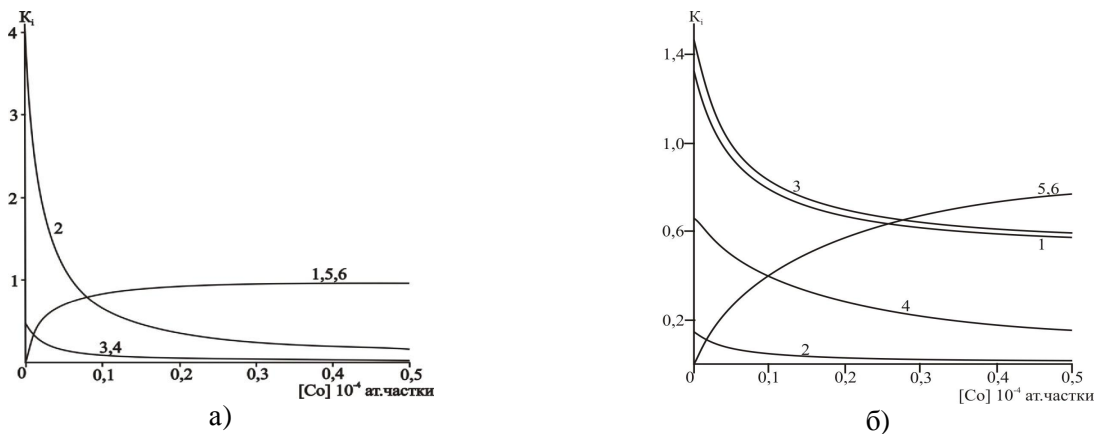


**Рис. 4.** Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 -  $[V_{\text{Se}}^{2+}]$ , 2 -  $[Zn_i^{2+}]$ , 3 -  $[Zn_i^{+}]$ , 4 -  $[V_{\text{Zn}}^{2-}V_{\text{Se}}^{+}]^{-}$ , 5 -  $[Co_i^{3+}]$ , 6 -  $[V_{\text{Zn}}^{2-}]$ , 7 -  $[V_{\text{Se}}^{+}]$ , 11 -  $[V_{\text{Zn}}^{-}]$  основних носіїв 9 - p, 8 - n та холлівської

концентрації  $10 \cdot n_H$  від концентрації легуючої домішки  $[Co]$ , для  $n\text{-ZnSe:Co}$  (а) та  $p\text{-ZnSe:Co}$  (б) ( $\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\gamma = 0,99999$ ,  $\delta = 0,1$ ;  $\beta = 0,1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\mu = 0,1$ ,  $\varepsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ).



**Рис. 5.** Просторова залежність холлівської концентрації  $n_H$  від відхилення від стехіометрії  $\alpha$  (Zn) – а,  $\beta$  (Se) – б та вмісту легуючої домішки  $[Co]$  для кристалів  $n\text{-ZnSe:Co}$  (а) та  $p\text{-ZnSe:Co}$  (б).



**Рис. 6.** Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних  $K_1 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{2+}] + [V_{Zn}^{2-}]}$ ,

$$K_2 = \frac{[V_{Se}^+]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+] + [V_{Zn}^{2-}]}, K_3 = \frac{[Zn_i^+]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+] + [V_{Zn}^{2-}]}, K_4 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+] + [V_{Zn}^{2-}]}, K_5 = \frac{[Co_i^{3+}]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+] + [V_{Zn}^{2-}]} \text{ (криві 1-5)}$$

та акцепторних  $K_6 = \frac{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+] + [V_{Zn}^{2-}]}{\sum_i D_i^{\bullet}}$  (крива б) точкових дефектів у кристалах  $n\text{-ZnSe:Co}$  (а) від

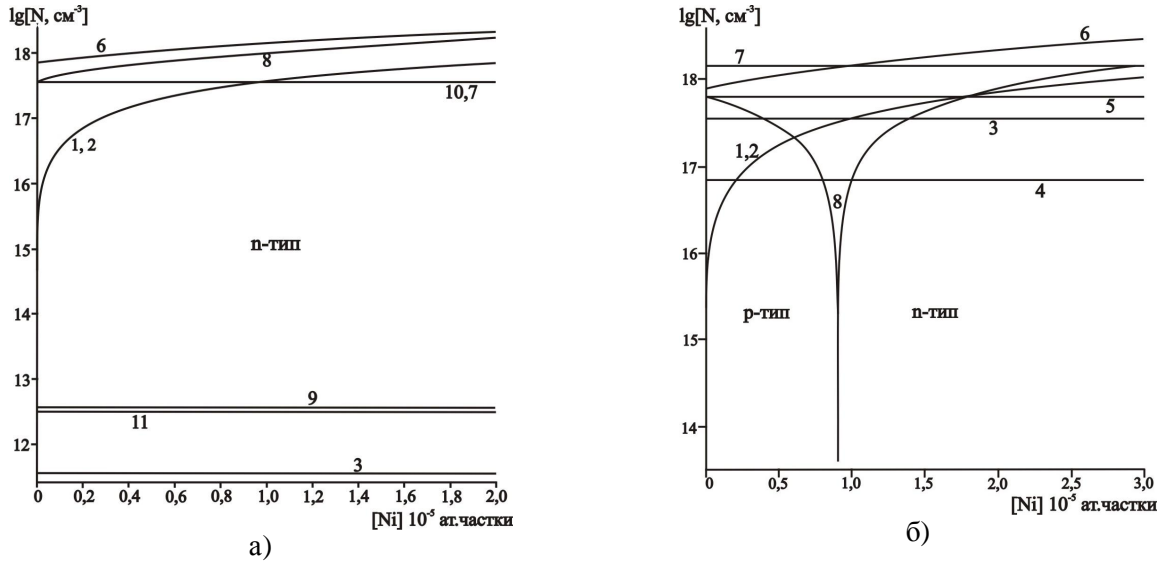
концентрації легуючого компонента  $[Co]$ .  $\sum_i D_i^{\bullet} = [V_{Se}^+] + [V_{Se}^{2+}] + [Zn_i^+] + [Zn_i^{2+}] + [Co_i^{3+}]$  ( $\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$

ат. частки,  $\gamma = 0,8$ ,  $\delta = 0,5$ ) і залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних

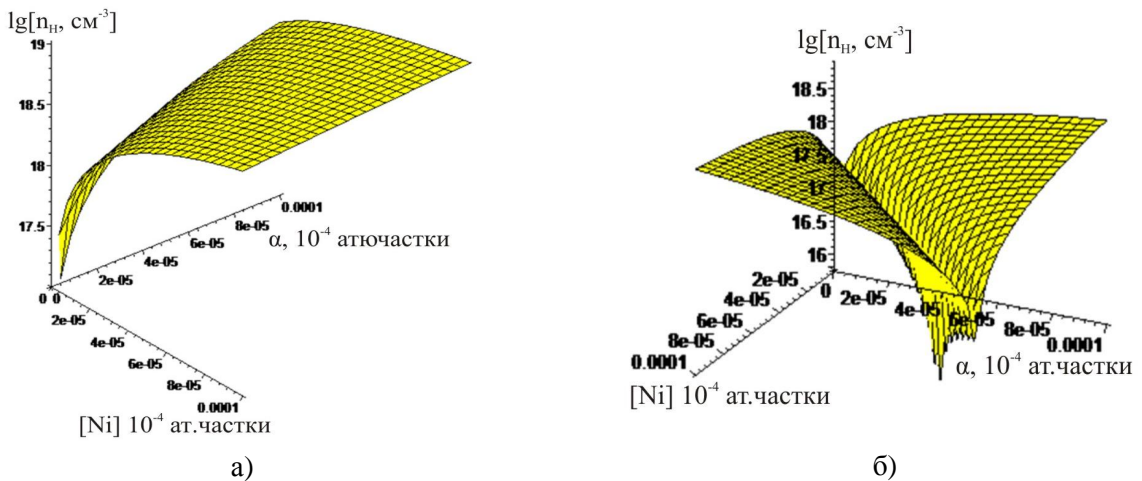
$$K_1 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}] + [Co_i^{3+}]}, K_2 = \frac{[V_{Zn}^-]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}] + [Co_i^{3+}]}, K_3 = \frac{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}] + [Co_i^{3+}]}, \text{ (криві 1, 2, 3) та}$$

$$\text{донорних } K_4 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-]}, K_5 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-]}, K_6 = \frac{[Co_i^{3+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-]} \text{ дефектів (криві 4, 5, 6) у кристалах}$$

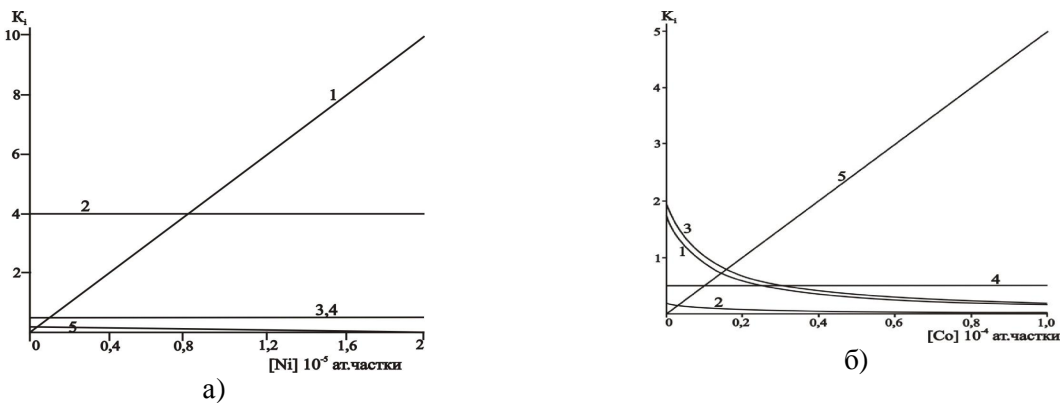
$p\text{-ZnSe:Co}$  (б) від концентрації легуючого компонента  $[Co]$  ( $\beta = 0,1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\mu = 0,1$ ,  $\varepsilon = 10^{-5}$ ).



**Рис. 7.** Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 -  $[V_{Se}^{2+}]$ , 2 -  $[Ni_{Zn}^x]$ , 3 -  $[Zn_i^{2+}]$ , 4 -  $[V_{Zn}^-]$ , 5 -  $[V_{Zn}^{2-}]$ , 9 -  $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]^-$ , 10 -  $[V_{Se}^+]$ , 11 -  $[Zn_i^+]$ , основних носіїв 7 - р, б - n та холлівської концентрації 8 -  $n_H$  від концентрації легуючої домішки  $[Ni]$ , для n-ZnSe:Ni (а) та p-ZnSe:Ni (б) ( $\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\gamma = 0,99999$ ,  $\delta = 0,1$ ;  $\beta = 0,1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\mu = 0,1$ ,  $\epsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ).



**Рис. 8.** Просторова залежність холлівської концентрації  $n_H$  від відхилення від стехіометрії  $\alpha$  (Zn) – а,  $\beta$  (Se) – б та вмісту легуючої домішки  $[Ni]$  для кристалів n-ZnSe:Ni (а) та p-ZnSe:Ni (б).



**Рис. 9.** Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних  $K_1 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]^-}$ ,  $K_2 = \frac{[V_{Se}^+]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^+]^-}$ ,

$$K_3 = \frac{[Zn_i^{+}]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{+}]}, K_4 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{+}]} \text{ (криві 1-4) та акцепторних } K_6 = \frac{[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{+}]}{\sum_i D_i^*} \text{ (крива 5) точкових дефектів у}$$

кристалах n-ZnSe:Ni (а) від концентрації легуючого компонента [Ni].

$$\sum_i D_i^* = [V_{Se}^{+}] + [V_{Se}^{2+}] + [Zn_i^{+}] + [Zn_i^{2+}] \text{ (} \alpha = 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ ат. частки, } \gamma = 0,8, \delta = 0,5 \text{) і залежність парціальних}$$

$$\text{коефіцієнтів компенсації акцепторних } K_1 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]}, K_2 = \frac{[V_{Zn}^{-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]}, K_3 = \frac{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^{-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]},$$

$$\text{(криві 1, 2, 3) та донорних } K_4 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^{-}]}, K_5 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^{-}]} \text{ дефектів (криві 4, 5) у кристалах р-}$$

ZnSe:Ni (б) від концентрації легуючого компонента [Ni] ( $\beta=0,1 \cdot 10^{-4}$  ат. частки,  $\mu=0,1$ ,  $\varepsilon=10^{-5}$ ).

Результати проведених розрахунків згідно з кристалоквазіхімічними формулами (6)- (8) представлені на рис. 7 – 9. У матеріалі n-ZnSe:Ni із збільшенням вмісту нікелю зменшується концентрація комплексу  $[V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{+}]^{-}$  (рис. 7, а – крива 9) за рахунок заліковування вакансій цинку іонами нікелю. При цьому з комплексу вивільняються двозарядні вакансії селену  $[V_{Se}^{2+}]$ , концентрація яких зростає зі збільшенням домішки, зростає також і концентрація домішкових дефектів ( $[Ni_{Zn}^x]$ ) (рис. 7, а – крива 1, 2). Таким чином, легування нікелем (так само як і кобальтом) n-ZnSe призводить до посилення електронного типу провідності матеріалу (рис. 7, а – крива 6)

У кристалах р-ZnSe: Ni при невеликих концентраціях домішки Ni ( $0 - 0,9 \cdot 10^{-5}$  ат. частки) є одно- та двозарядні вакансії цинку  $[V_{Zn}^{-}]$ ,  $[V_{Zn}^{2-}]$ , які відповідають за р-тип провідності матеріалу. Із збільшенням вмісту Ni концентрація вакансій цинку  $[V_{Zn}^{2-}]$ , зменшується за рахунок їх заліковування, натомість зростає концентрація вакансій селену  $[V_{Se}^{2+}]$ , а також відбувається конверсія провідності з р- на n- тип ( $[Ni] = 0,9 \cdot 10^{-5}$  ат. частки) і подальше зростання концентрації електронів (рис.7, б – крива 8).

Як видно з рис. 8, а при однаковій концентрації домішки концентрація основних носіїв (електронів) вища у випадку більшої величини відхилення від стехіометрії на бік цинку. Із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік селену концентрація нікелю, при якій відбувається р-n-перехід зростає (рис. 8, б).

## Висновки

1. Проаналізовано вплив домішок перехідних металів, зокрема кобальту і нікелю, на фізико-хімічні властивості кристалів цинк селеніду.

2. Пояснено донорну дію домішок з точки зору кристалохімічного впливу та їх електронної структури.

3. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для легованого кобальтом і нікелем кристалів n-ZnSe:Co(Ni) та р-ZnSe:Co(Ni) і на їх основі розраховано залежності концентрації переважаючих точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючої домішки.

4. Показано, що при малих вмістах легуючої домішки Co ( $0 - 0,3 \cdot 10^{-5}$  ат. частки) і Ni ( $0 - 0,9 \cdot 10^{-5}$  ат. частки) є значною концентрація дірок, а зі збільшенням [Co] та [Ni] відбувається зменшення концентрації дірок, конверсія провідності з р- на n-тип ( $[Co] = 0,3 \cdot 10^{-5}$  ат. частки,  $[Ni] = 0,9 \cdot 10^{-5}$  ат. частки) і подальше зростання концентрації електронів.

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).*

**Левкун М.П.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

- [1] N.K. Morozova, V.A. Kuznecov, V.D. Ryzhikov і dr. Sedenid cinka. Poluchenie і opticheskie svojstva (Nauka, Moskva, 1992).
- [2] A.N. Georgobiani, M.B. Kotljarevskij. Izv. AN SSSR. Ser. fiz., 49(10), 1916 (1985).
- [3] Ju.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Ju.A. Nicuk, Ju.N. Purtov, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. FTP 40(7), 815 (2006).



- [4] V.P. Mahnij, N.D. Rarans'kij, O.M. Sl'otov, I.V. Tkachenko. Fizika i himija tverdogo tila 4(3), 426 (2003).
- [5] V.V. Gorlej, O.V. Kinzers'ka, V.P. Mahnij. Visnik Nacional'nogo universitetu "L'vivs'ka politehnika". Elektronika, 681, 104 (2010).
- [6] Ja.A. Ugaj. Obshhaja i neorganicheskaja himija (Vyssh. shk., Moskva, 1997).
- [7] Ju.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Ju.A. Nicuk, Ju.N. Purtov. Visnik Odes'kogo nac. u-tu. Fizika 11(7), 47 (2006).
- [8] S.A. Kazanskij, A.I. Ryskin, G.I. Hil'ko. FTT, 10 (8), 2417 (1968).
- [9] O. Madelung. Fizika tverdogo tela. Lokalizovannye sostojanija (M., Nauka, 1985).
- [10] A. Zunger. Sol. St. Phys., 39, 276 (1986).
- [11] Ju.F. Vaksman, Ju.A. Nicuk, V.V. Jacun, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. Fizika i tehnika poluprovodnikov. 44 (2) 149 (2010).
- [12] G.Ja. Gurgula, M.P. Vadjuk, V.M. Bojchuk, T.P. Vintonjak. FTT, 14 (2), 370 (2012).
- [13] D.M. Freik, G.Ya. Gurgula, and L.I. Mezhylovska. Inorganic Materials, 47(9), 934 (2011).

M.P. Levkun

## **Physical-Chemical Properties and Crystal-Chemical Doping Mechanisms of ZnSe Crystal by Co, Ni Transition Elements**

*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)*

Based on the analysis of physical and chemical properties there is made the point defect model of the doped by transition metals (Co, Ni) Selenium Zinc crystals. Based on the proposed crystal-quasichemical formulae of the defects concentration depending, free charge carriers, Hall concentration on the doping content have been calculated.

**Keywords:** zinc selenide, point defects, crystal- quasichemical formulae, doping, transition.