

М.П. Левкун¹, Г.Я. Гургула¹, В.М. Бойчук¹, Г.Д. Матеїк²

Кристалоквазіхімічні моделі точкових дефектів і механізми легування кристалів ZnSe:Cr

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули легованих кристалів n-ZnSe:Cr та p-ZnSe:Cr. Визначено залежності концентрацій домінуючих точкових дефектів, концентрації вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу (α , β) та концентрації домішки Cr.

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

Стаття поступила до редакції 21.02.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Селенід цинку використовується для створення лазерних екранів, інжекційних світлодіодів, лазерів у видимій області оптичного спектра, сцинтиляційних датчиків, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання [1, 2]. Особливий інтерес представляє дослідження кристалів цинк селеніду, легованих перехідними металами, оскільки вони характеризуються внутріцентричними переходами у незаповнених 3d-оболонках - поглинанням і люмінесценцією у інфрачервоній області оптичного спектру та високим квантовим виходом [3].

Таблиця 1

Йонні радіуси Cr, Zn, Se [4].

Елемент	Cr	Zn	Se
Йонний радіус, r, нм	0,063 (3+) 0,0905 (2+) 0,127 (атом)	0,0880 (2+)	0,191 (2-)

Зв'язки в ZnSe частково йонні, з відносно долею йонності $f = 0,676$ [9]. Атоми домішкового хрому вводяться в ґратку ZnSe на місце атомів Zn. Таким чином, атоми Cr віддають два електрони на зв'язок і припускається існування нейтрального зарядового стану Cr^x. У дуже хорошому наближенні Cr²⁺ у ZnSe відповідає розміру і валентному стану Zn²⁺ (табл. 1). Характерною особливістю домішок перехідних металів у сполуках A^{II}-B^{VI} є реалізація кількох можливих зарядових станів домішкових йонів. Для хрому будемо мати: Cr¹⁺ (3d⁵), Cr²⁺ (3d⁴), Cr³⁺ (3d³).

Наслідком цього є наявність смуги поглинання нижче краю основного стану та переносу заряду між валентною зоною і домішковим рівнем, або між йоном і зоною провідності, що може бути описано наступним чином [4]:

донорний тип: Cr²⁺ (d⁴) + $h\nu \rightarrow$ Cr³⁺ (d³) + $e_{CB} \rightarrow$ Cr²⁺ (d⁴)^{*} \rightarrow Cr²⁺ + $h\nu_{IR}$;

акцепторний тип: Cr²⁺ (d⁴) + $h\nu' \rightarrow$ Cr¹⁺ (d⁵) + $h\nu_{VB} \rightarrow$ Cr²⁺ (d⁴)^{*} \rightarrow Cr²⁺ + $h\nu_{IR}$.

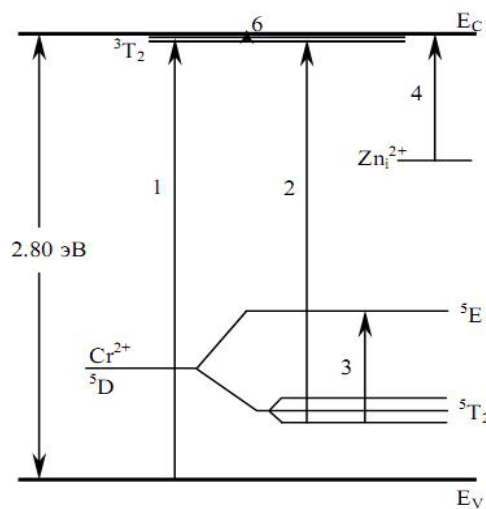


Рис. 1. Схема електронних переходів в кристалах ZnSe:Cr [5].

На рис. 1 схематично зображено утворення основного (⁵T₂) і першого збудженого (⁵E) станів, які виникають завдяки розщепленню рівня ізольованого

атома хрому 5D кристалічним полем і полем Яна-Теллера [6]. Рівень 5T_2 додатково розщеплюється ще на три підрівні спін-орбітальною взаємодією. Нижній з цих підрівнів і є основним станом йона Cr^{2+} у кристалі ZnSe [5].

Лінії поглинання на 2,77 і 2,72 еВ (рис. 2) пов'язані з переходами електронів з валентної зони на високі збуджені стани хрому (перехід 1 на рис. 1), таким чином ці стани знаходяться від зони провідності відповідно на 0,03 і 0,08 еВ (E_g рівна 2,80 еВ). Швидше за все, це один рівень розщеплений спін-орбітальною взаємодією і ідентифікується як стан 3T_2 йона Cr^{2+} [7]. Смуга поглинання на 2,4 еВ пов'язується з внутрішньоцентровим переходом $^5T_2 \rightarrow ^3T_2$ (перехід 2). Використовуючи ці дані, було визначено, що основний стан хрому в ZnSe (рівень 5T_2) розташовується вище валентної зони на 0,30 еВ [5].

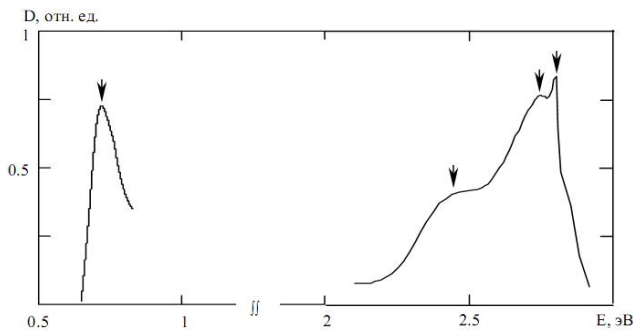
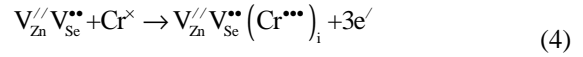
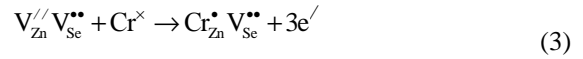
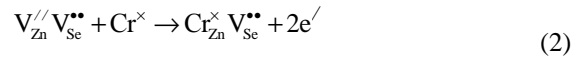
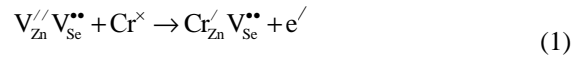


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання кристалів ZnSe:Cr, при температурі 77 К [5].

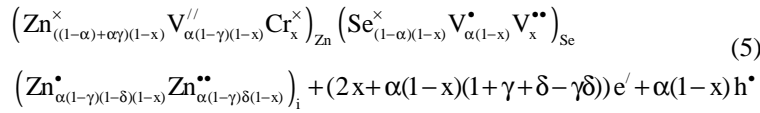
У роботі на основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул розраховано концентрації домінуючих точкових дефектів та основних носіїв струму у кристалах ZnSe:Cr.

I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

Хром у кристалах цинк селеніду може перебувати у однозарядному, двозарядному і тризарядному станах (Cr^{1+} , Cr^{2+} , Cr^{3+}), крім того у тризарядному стані хром може бути в підгратці цинку і у міжвузлі. Легуючі кластери при цьому матимуть вигляд:



Як говорилося вище двозарядний стан домішки є найбільш стабільним для ZnSe:Cr, тому у роботі наведено кристалоквазіхімічні розрахунки саме для цього випадку. Накладання кластера (2) на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnSe [8] дає наступний результат:



Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

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

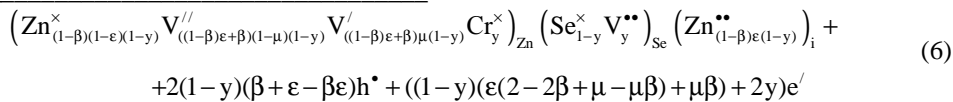
$$p = A\alpha(1-x),$$

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

Рівняння повної електронейтральності у нашому випадку матиме вигляд:

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

Кристалоквазіхімічна формула p-ZnSe:Cr з урахуванням кристалоквазіхімічної формули p-ZnSe [8] буде наступною:



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

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

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

Рівняння повної електронейтральності:

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

Цікавим випадком є однозарядний стан домішки хрому, який виступає в ролі акцептора. Тоді накладання кластера (1) на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnSe [8] дає наступний результат:

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

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

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

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

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

Рівняння повної електронейтральності у нашому випадку матиме вигляд:

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

Кристалоквазіхімічна формула p-ZnSe:Cr в даному випадку буде:

$$\left(\text{Zn}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-y)}^{\times} \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)}^{//} \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-y)}^{\prime} \text{Cr}_y^{\prime} \right)_{\text{Zn}} \left(\text{Se}_{1-y}^{\times} \text{V}_y^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left(\text{Zn}_{(1-\beta)\varepsilon(1-y)}^{\bullet\bullet} \right)_i \\ + 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\bullet} + ((1-y)(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta) + \mu\beta) + y)e' \quad (8)$$

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\left[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] = A((1-\beta)\varepsilon + \beta)(1-\mu)(1-y), \\ \left[\text{V}_{\text{Zn}}^- \right] = A((1-\beta)\varepsilon + \beta)\mu(1-y), \\ \left[\text{Zn}_i^{2+} \right] = A(1-\beta)\varepsilon(1-y), \quad \left[\text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] = Ay, \quad \left[\text{Cr}_{\text{Zn}}^- \right] = Ay, \\ n = A((1-y)(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta) + \mu\beta) + 2y), \\ p = A2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon).$$

Рівняння повної електронейтральності:

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

представлені на рис. 3 – 10. У матеріалі n-ZnSe:Cr із збільшенням вмісту хрому зменшується концентрація двозарядних вакансій цинку $\left[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right]$

(рис. 3, а – крива 5), парціальний коефіцієнт компенсації який спадає (рис. 5, а – крива 5), за рахунок заліковування вакансій цинку йонами хрому. При цьому утворюються двозарядні вакансії селену $\text{V}_{\text{Se}}^{2+}$ і домішкові дефекти Cr_{Zn}^x , концентрація яких зростає зі збільшенням кількості домішки (рис. 3, а – крива 1, 6). Також зростає парціальний коефіцієнт компенсації $\text{V}_{\text{Se}}^{2+}$ (рис. 5, а – крива 1).

II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених розрахунків згідно з кристалоквазіхімічними формулами (5) – (8)

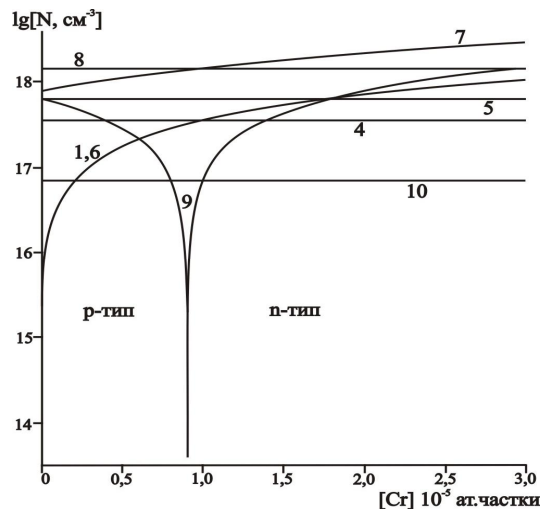
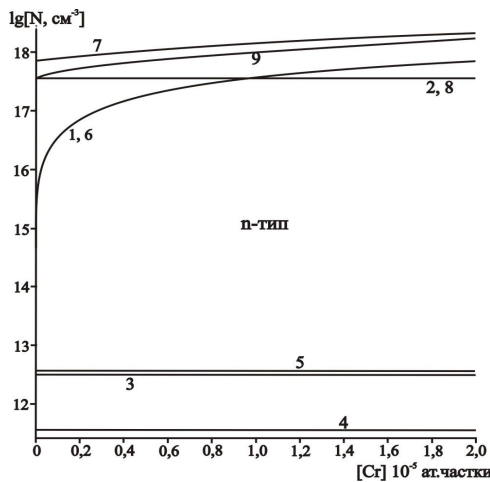


Рис. 3. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 - $\left[\text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right]$, 2 - $\left[\text{V}_{\text{Se}}^+ \right]$, 3 - $\left[\text{Zn}_i^+ \right]$, 4 - $\left[\text{Zn}_i^{2+} \right]$, 5 - $\left[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right]$, 6 - $\left[\text{Cr}_{\text{Zn}}^x \right]$, 10 - $\left[\text{V}_{\text{Zn}}^- \right]$, основних носіїв 7 - n, 8 - p та холлівської концентрації 9 - n_H від концентрації легуючої домішки Cr, для n-ZnSe:Cr (а) та p-ZnSe:Cr (б) ($\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\gamma = 0,99999$, $\delta = 0,1$; $\beta = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\mu = 0,1$, $\varepsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$).

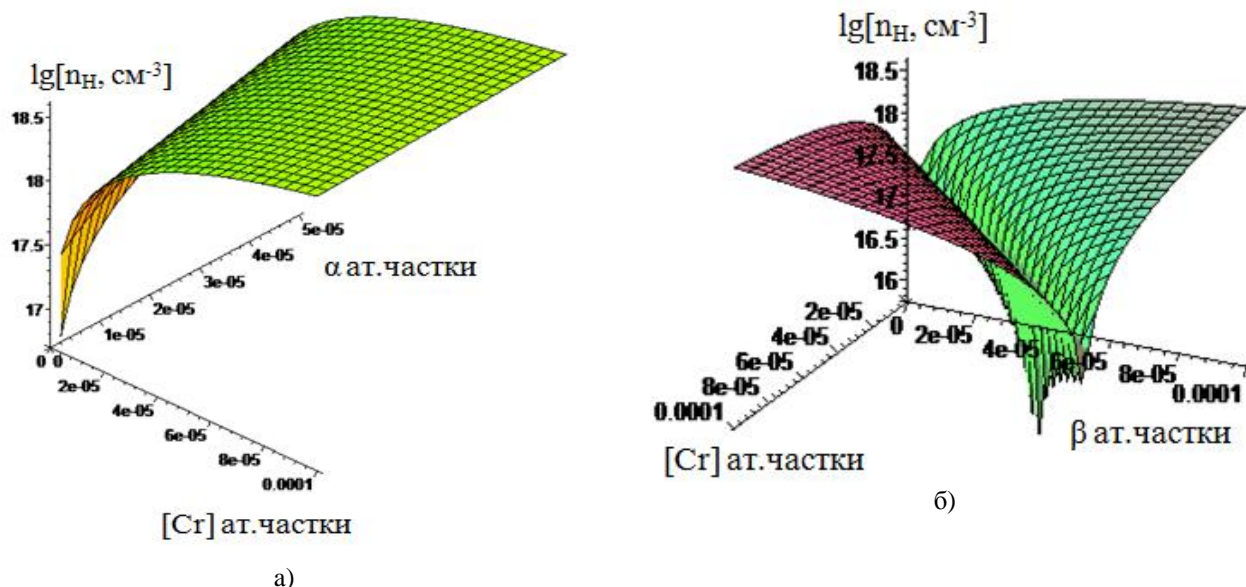


Рис. 4. Просторова залежність холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn) – а, β (Se) – б та вмісту легуючої домішки [Cr] для кристалів n-ZnSe:Cr (а) та p-ZnSe:Cr (б).

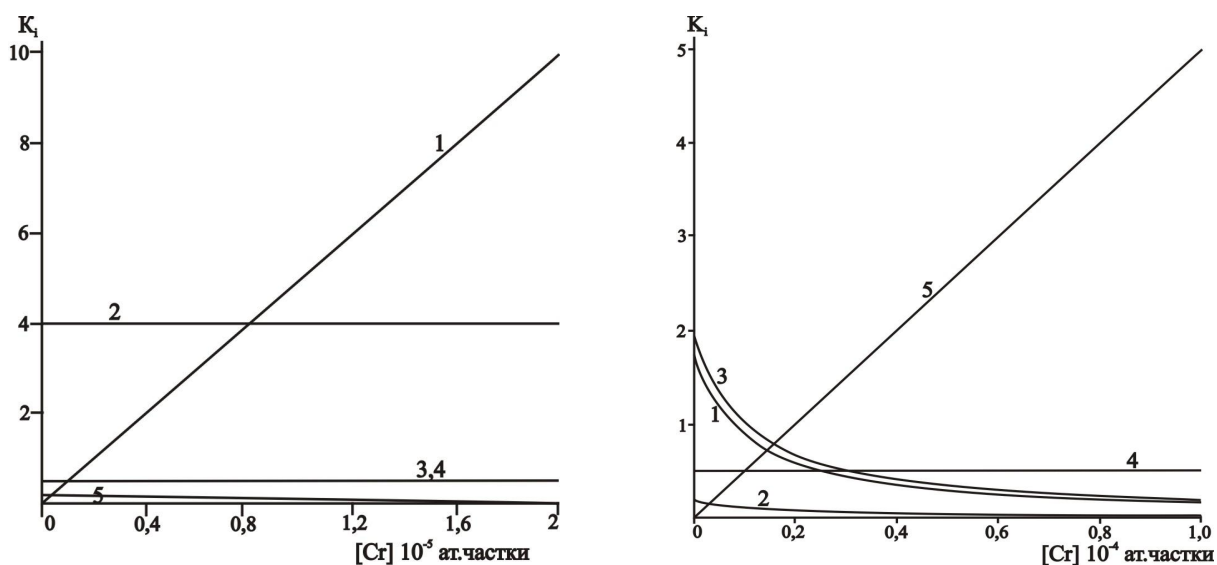


Рис. 5. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{V_{Se}^{2+}}{V_{Zn}^{2-}}$, $K_2 = \frac{V_{Se}^+}{V_{Zn}^{2-}}$, $K_3 = \frac{Zn_i^+}{V_{Zn}^{2-}}$, $K_4 = \frac{Zn_i^{2+}}{V_{Zn}^{2-}}$ (криві 1-4) та акцепторних $K_5 = \frac{V_{Zn}^{2-}}{\sum_i D_i^*}$ (крива 5) точкових дефектів у кристалах n-ZnSe:Cr (а) від концентрації легуючого компонента [Cr]. $\sum_i D_i^* = V_{Se}^+ + V_{Se}^{2+} + Zn_i^+ + Zn_i^{2+}$ ($\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$ мол. частки, $\gamma = 0,8$, $\delta = 0,5$) і залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних $K_1 = \frac{V_{Zn}^{2-}}{Zn_i^{2+} + V_{Se}^{2+}}$, $K_2 = \frac{V_{Zn}^-}{Zn_i^{2+} + V_{Se}^{2+}}$, $K_3 = \frac{V_{Zn}^{2-} + V_{Zn}^-}{Zn_i^{2+} + V_{Se}^{2+}}$, (криві 1, 2, 3) та донорних $K_4 = \frac{Zn_i^{2+}}{V_{Zn}^{2-} + V_{Zn}^-}$, $K_5 = \frac{V_{Se}^{2+}}{V_{Zn}^{2-} + V_{Zn}^-}$ дефектів (криві 4, 5) у кристалах p-ZnSe:Cr (б) від концентрації легуючого компонента [Cr] ($\beta=0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\mu=0,1$, $\varepsilon=10^{-5}$).

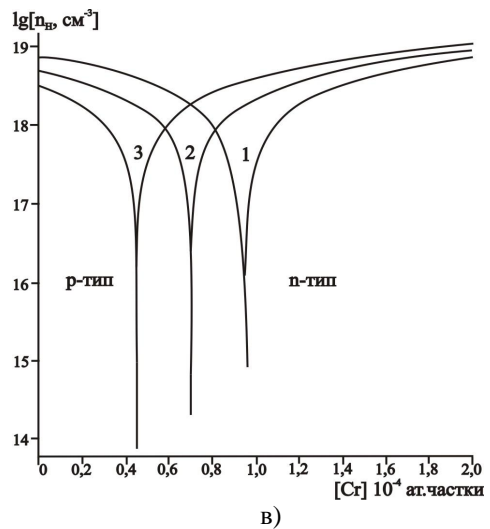
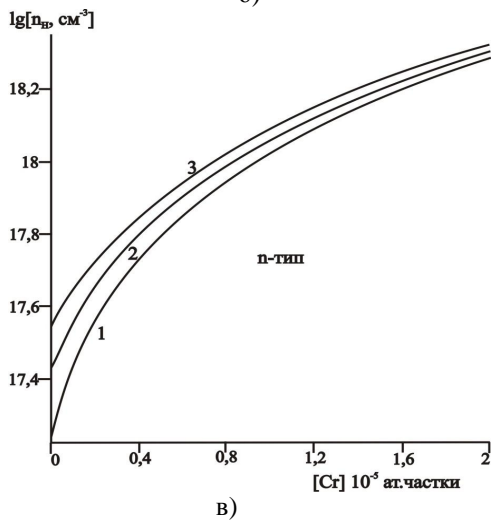
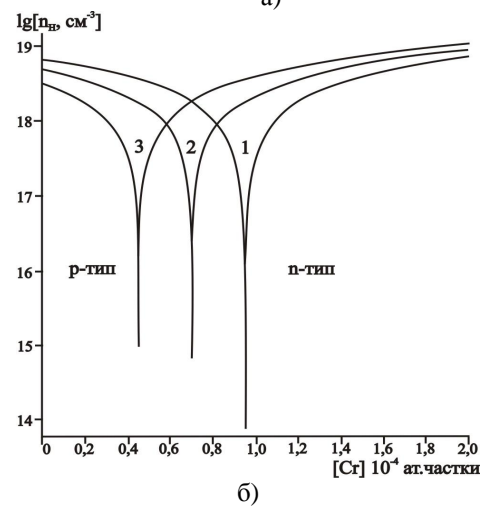
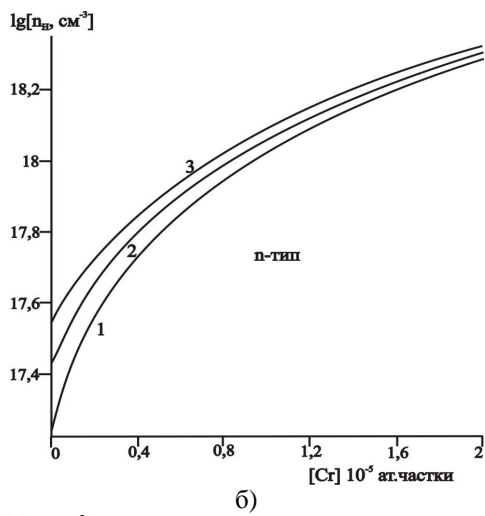
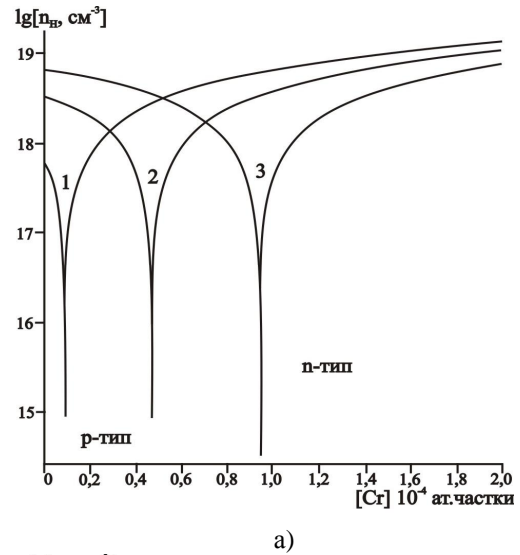
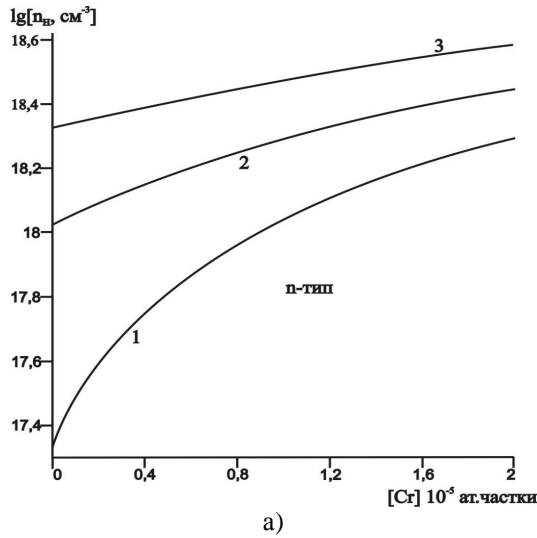


Рис. 6. Залежність холлівської концентрації n_p у кристалах $n\text{-ZnSe:Cr}$ від вмісту надлишкового хрому для:

а) відхилення від стехіометрії α , 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 γ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), $0,5$ (2), $0,99$ (3);

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

Рис. 7. Залежність конверсії переходу з n - до p -типу в $n\text{-ZnSe:Cr}$ від вмісту надстехіометричного хрому для різних значень:

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

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

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

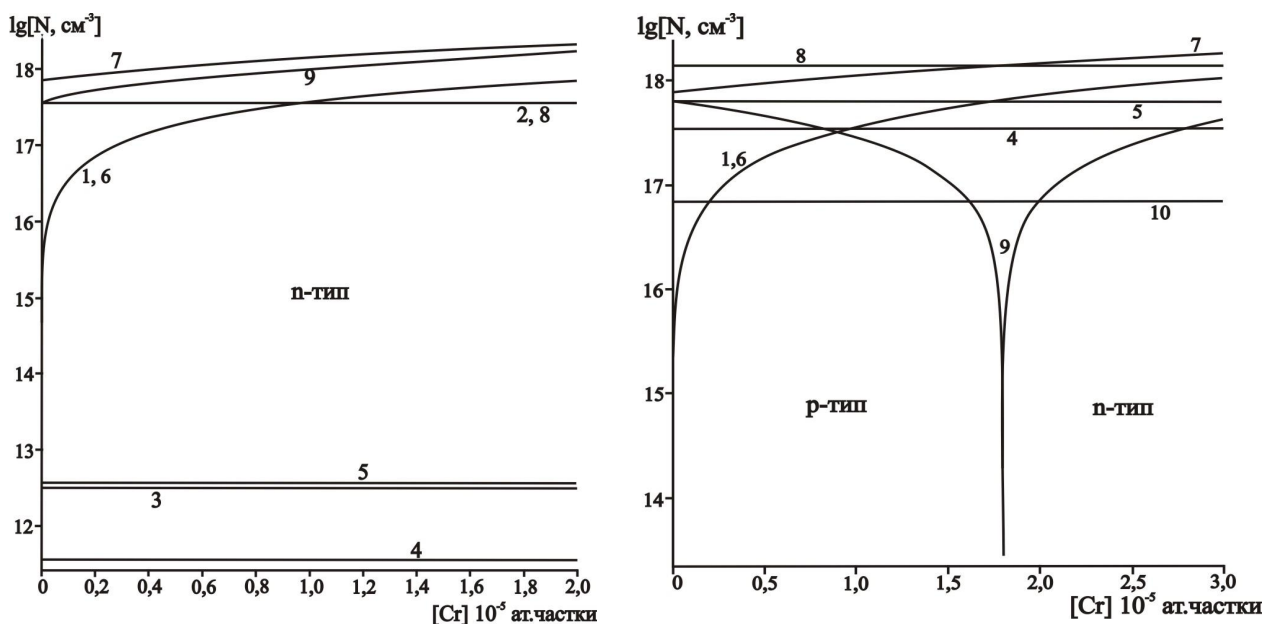


Рис. 8. Залежність концентрації переважуючих точкових дефектів N: 1 - $[V_{Se}^{2+}]$, 2 - $[V_{Se}^+]$, 3 - $[Zn_i^+]$, 4 - $[Zn_i^{2+}]$, 5 - $[V_{Zn}^-]$, 6 - $[Cr_{Zn}^-]$, 10 - $[V_{Zn}^-]$, основних носіїв 7 - n, 8 - p та холлівської концентрації 9 - n_H від концентрації легуючої домішки Cr, який виступає в ролі акцептора, для n-ZnSe:Cr (а) та p-ZnSe:Cr (б) ($\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\gamma = 0,99999$, $\delta = 0,1$; $\beta = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\mu = 0,1$, $\varepsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$).

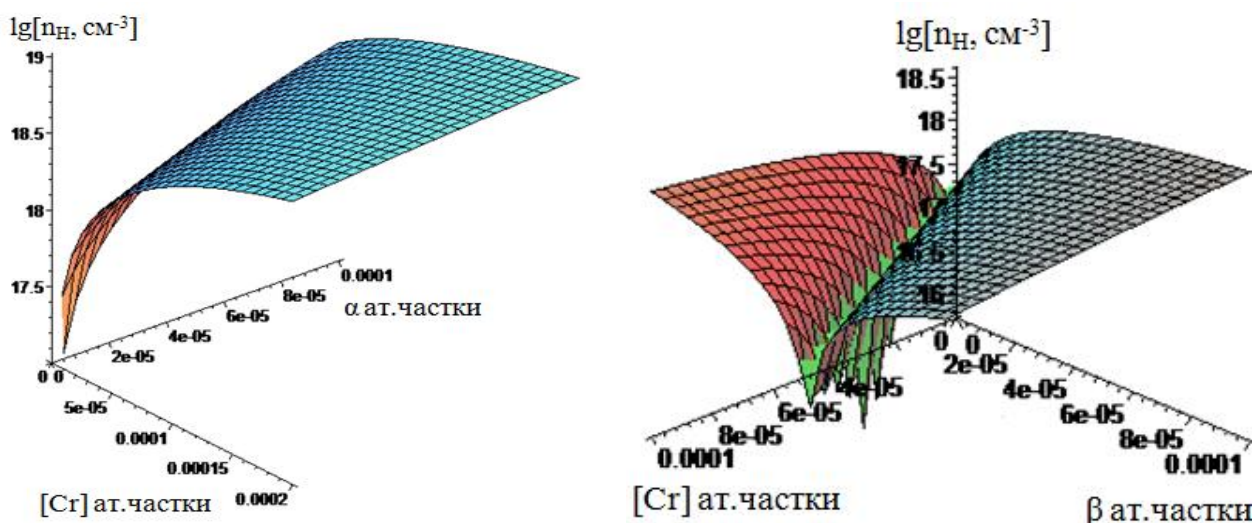


Рис. 9. Просторова залежність холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn) – β (Se) – β та вмісту легуючої домішки [Cr] який виступає акцептором для кристалів n-ZnSe:Cr (а) та p-ZnSe:Cr (б).

Легування хромом n-ZnSe призводить до збільшення електронного типу провідності матеріалу (рис. 3, а – крива 7, 9).

У кристалах p-ZnSe:Cr при невеликих концентраціях домішки Cr ($0 - 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат. частки) переважають одно- та двозарядні вакансії цинку $[V_{Zn}^{2-}]$, $[V_{Zn}^-]$, які відповідають за р-тип провідності матеріалу. Із збільшенням вмісту Cr концентрація вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (рис. 3. б – крива 5) зменшуються за рахунок їх заліковування, і парціальний коефіцієнт компенсації спадає (рис. 5, б – крива 1). Натомість зростає концентрація вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$ (рис. 3. б – крива 2) парціальний коефіцієнт компенсації яких збільшується (рис. 5. б –

крива 5), а також відбувається конверсія провідності з р- на n- тип ($[Cr] = 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат. частки) і подальше зростання концентрації електронів (рис.3, б - крива 9).

Як видно з рис. 4 і 9 в обох випадках утворення домішкових дефектів для кристалів n-ZnSe:Cr за однакової концентрації домішки концентрація основних носіїв (електронів) вища при більшій величині відхилення від стехіометрії на бік цинку. Із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік селену концентрація хрому, при якій відбувається р-п-перехід зростає (рис. 4, б і рис. 9, б).

На реалізацію переходу кристалів від р- до n-типу впливає ряд факторів. При однаковій концентрації домішки концентрація основних носіїв (електронів) вища у випадку більшої величини

відхилення від стехіометрії на бік цинку (рис. 6, а). Це саме стосується частки цинку у власних вузлах (γ) (рис. 6, б), і величини диспропорціювання

міжвузлового цинку (δ) (рис. 6, в).

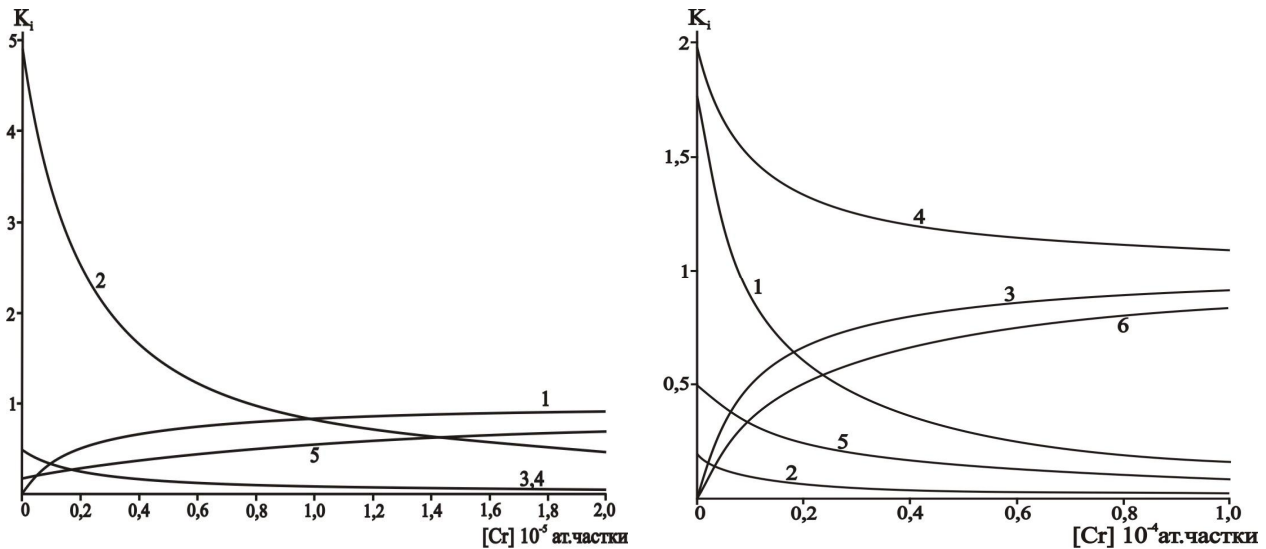


Рис. 10. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{V_{Se}^{2+}}{V_{Zn}^{2-} + Cr_{Zn}^{-}}$, $K_2 = \frac{V_{Se}^{+}}{V_{Zn}^{2-} + Cr_{Zn}^{-}}$,

$$K_3 = \frac{Zn_i^{+}}{V_{Zn}^{2-} + Cr_{Zn}^{-}}, K_4 = \frac{Zn_i^{2+}}{V_{Zn}^{2-} + Cr_{Zn}^{-}} \text{ (криві 1-4) та акцепторних } K_5 = \frac{V_{Zn}^{2-} + Cr_{Zn}^{-}}{\sum_i D_i^*} \text{ (крива 5) точкових дефектів у}$$

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

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

$$\text{компенсації акцепторних } K_1 = \frac{V_{Zn}^{2-}}{Zn_i^{2+} + V_{Se}^{2+}}, K_2 = \frac{V_{Zn}^{-}}{Zn_i^{2+} + V_{Se}^{2+}}, K_3 = \frac{Cr_{Zn}^{-}}{Zn_i^{2+} + V_{Se}^{2+}}, K_4 = \frac{V_{Zn}^{2-} + V_{Zn}^{-} + Cr_{Zn}^{-}}{Zn_i^{2+} + V_{Se}^{2+}}, \text{ (криві 1,}$$

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

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

Так, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік селену концентрація хрому, при якій відбувається р-п-перехід зростає (рис. 7, а). Із збільшенням кількості цинку у міжвузлях (ε), коефіцієнта диспропорціювання вакансій цинку (μ), спадає концентрація хрому, при якій наступає цей перехід (рис. 7, б і в).

У випадку коли хром виступає в ролі акцептора (Cr_{Zn}^{-}) при легуванні n-ZnSe:Cr, відбувається повільніше зростання концентрації електронів (рис. 8, а – крива 7).

У кристалах p-ZnSe:Cr р-п-перехід зміщується по відношенню до донорного типу вправо і відбувається при концентрації хрому $[Cr] = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ат. частки (рис.8, б – крива 9). Цей процес обумовлений зменшенням концентрації вакансій цинку і міжвузлових атомів цинку, парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням концентрації хрому (рис. 10, б - криві 1, 4).

Висновки

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

2. Домішка хрому у кристалі ZnSe може перебувати у кількох зарядових станах ($Cr^{2+} Cr^{+}$), виступаючи при цьому донором та акцептором.

3. Легування Cr кристалів n-типу провідності призводить до збільшення концентрації електронів. При легуванні Cr кристалів р-типу відбувається конверсія провідності з р- на n- тип ($[Cr] = 0,9 \cdot 10^{-5}$) і подальше зростання електронів що підтверджує донорну дію Cr у кристалах ZnSe.

4. За умови реалізації акцепторного типу утворення домішкового дефекту Cr_{Zn}^{-} при легуванні ZnSe р-п-перехід зміщується вправо, по відношенню

до донорного типу, і відбувається при даній концентрації хрому $[Cr] = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ат. частки.

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).

Гургула Г.Я. – к.х.н., науковий співробітник кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Левкун М.П. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Бойчук В.М. – к.х.н., доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики;
Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] N.K. Morozova, V.A. Kuznecov, V.D. Ryzhikov i dr. Sedenid cinka. Poluchenie i 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. Purto, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin, FTP, 40 (7), 815 (2006).
- [4] A. Burger, K. Chattopadhyay, J.-O. Ndap, X. Ma, S.H. Morgan, C.I. Rablau, C.-H. Su, S. Feth, Ralph H. Page, Journal of Crystal Growth, 225, 249 (2001).
- [5] Ju.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Ju.A. Nicuk, Ju.N. Purto, Visnik Odes'kogo nac. u-tu. Fizika, 11(7), 47 (2006).
- [6] J. T. Vallin, G. A. Slack, S Roberts, Phys. Rev., V(B2), 4313 (1970).
- [7] W.-T. Kim, M.-S. Jin, S. Hyeon, Sol. St. Com., 74 (2), 123 (1990).
- [8] D.M. Freik, G.Ya. Gurgula, and L.I. Mezhylovska, Inorganic Materials, 47 (9), 934 (2011).
- [9] J.C. Phillips, Rev. Mod. Phys., 42, 317 (1970).

M.P. Levkun¹, G.Ya. Gurgula¹, V.M. Bojchuk¹, G.D. Mateik²

Crystall Chemistry Model of Points Defects and Dopeing Mechanisms Crystals ZnSe:Cr

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua
²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str.,
Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine

A crystal chemistry formula for doped n-ZnSe: Cr and p-ZnSe: Cr are proposed. The dependence of the dominant point defect concentration, the concentration of free carriers and the Hall concentration of charge carriers on the magnitude of the deviation from the stoichiometric composition (α , β) and the concentration of impurities Cr are defined.

Keywords: zinc selenide, point defects, Crystall chemistry formula, doping.