

ней поверхности в результате кислотной обработки.

Изотермы адсорбции ПВП на поверхности исследуемых минералов имеют сложный характер. Тем не менее четко прослеживаются закономерности, отмеченные и при изучении адсорбции МГ. Следует отметить, что полученные нами значения величин адсорбции ПВП на природных минералах хорошо согласуются с данными других авторов [11].

Таким образом, показано, что в результате кислотной активации глауконита и гидрослюды 20 %-м раствором  $\text{HNO}_3$  происходит частичное разрушение их кристаллических структур с переходом ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и других в раствор. Наряду с этим наблюдается существенное изменение структурно-сорбционных характеристик этих минералов — увеличение удельной поверхности и сорбционного объема пор.

**РЕЗЮМЕ.** Показано, що в результаті кислотної активації глауконіту та гідрослюди відбувається часткове руйнування глинистих мінералів з переходом іонів К, Са, Mg та інших в розчин. Досліджено структурно-сорбційні властивості глауконіту та гідрослюди, активованих азотною кислотою. Відзначено збільшення питомої поверхні і сорбційного об'єму пор для активованих зразків. Величина адсорбції метиленового голубого та полівінілпірролідону з водних розчинів значно менше для активованих зразків мінералів у порівнянні з природними мінералами.

**SUMMARY.** It was shown that following the acid activation of glauconite and hydromica a partial destruction

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко  
НАН Украины, Киев  
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

of clay minerals occurs with ions K, Ca, Mg and others transfer into solution. It was studied structure-sorption properties of glauconite and hydromica activated by nitric acid. It was noted an increase of specific surface area and sorption volume of pores for activated specimen. Adsorption value of methylene blue and polyvinylpyrrolidone from aqueous solutions is considerably lower for the activated specimen of minerals as compared to natural minerals.

1. Каблуков В.И., Бердюкова В.А. // Материалы 2-й международ. науч. конф. "Актуальные проблемы экологии в современном мире". - Майкоп: Изд-во МГТИ, 2002. - С 89, 90.
2. Комаров В.С. Адсорбционные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. - Минск: Наука и техника, 1970.
3. Тарасевич Ю.И., Марцин И.И. // Укр. хим. журн. -1982. -48, № 5. -С 468—471.
4. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. -Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
5. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
6. Vicente M.A., Suarez M., Lopez-Gonzalez J.D., Baneres-Munoz M.A. // Langmuir. -1996. -12. -P 566—572.
7. Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И., Белик Ф.А и др. // Коллоидн. журн. -1973. -35, № 3. -С. 467—475.
8. Еременко Б.В., Баран А.А. // Укр. хим. журн. -1969. -35, № 8. -С. 814—816.
9. Hang P.T., Brindley G.W. // Clays and Clay Min. -1970. -18, № 2. -P 203—212.
10. Blum A.E., Eberl D.D. // Ibid. -2004. -52, № 5. -P 589—602.
11. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. -Л.: Химия, 1981.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. -М.: Мир, 1984.

Поступила 29.09.2005

УДК 535.37

**В.П. Махний, И.В. Ткаченко**

## **РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАВНОВЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В БЕСПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА МЕТОДОМ КВАЗИХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Рассчитаны концентрации равновесных дефектов в монокристаллах селенида цинка, выращенных из расплава стехиометрического состава. Установлено, что основной механизм дефектообразования осуществляется по схеме Шоттки, причем при 300 К доминируют однозарядные вакансии селена  $V_{\text{Se}}^{\bullet}$  и двухзарядные вакансии цинка  $V_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}$ , а также их ассоциаты ( $V_{\text{Zn}}^{\bullet}V_{\text{Se}}^{\bullet}$ ). Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными результатами по исследованию электропроводности и люминесценции кристаллов ZnSe.

© В.П. Махний, И.В. Ткаченко, 2007

Благодаря уникальным физико-техническим параметрам селенид цинка является одним из наиболее перспективных материалов функциональной электроники. На его базе создан ряд эффективных приборов и устройств — голубые светодиоды, УФ-фотоприемники, сцинтилляционные детекторы ионизирующих излучений и др. [1—3]. Для дальнейшего расширения номенклатуры приборов и улучшения существующих параметров необходимы материалы с прогнозируемыми свойствами. Их получение возможно только при наличии надежной информации о качественном и количественном составе собственных точечных дефектов (СТД). Это обусловлено тем, что СТД определяют не только физические свойства беспримесных кристаллов, но и существенно влияют на поведение примесных атомов — их растворимость, позицию в кристаллической решетке, зарядовое состояние и т.п. [4, 5]. Анализ литературы [6—9] свидетельствует об отсутствии однозначной точки зрения на механизмы образования СТД, их количественный состав и роль в формировании основных физических свойств селенида цинка.

Следует отметить, что указанную проблему целесообразно решать для образцов, не содержащих какую-либо легирующую примесь. Поэтому целью настоящей работы является расчет концентраций равновесных дефектов, которые формируются в кристаллах ZnSe в процессе их выращивания из стехиометрического состава.

Концентрации равновесных дефектов рассчитывали методом квазихимических реакций (КХР) с учетом двух механизмов генерации простых СТД (Шоттки и Френкеля), а также их ассоциатов [10]. Образование антиструктурных дефектов при этом считалось маловероятным вследствие сильных различий электроотрицательностей и ковалентных радиусов Zn и Se.

Процесс образования нейтральных дефектов в рамках принятых моделей описывается соответствующими квазихимическими реакциями и уравнениями равновесия:

$$0 \leftrightarrow V_{Zn} + V_{Se} + H_S, \quad [V_{Zn}] \cdot [V_{Se}] = K_S = K_{S0} \exp(-H_S/kT); \quad (1)$$

$$0 \leftrightarrow V_{Zn} + Zn_i + H_{FK}, \quad [V_{Zn}] \cdot [Zn_i] = K_{FK} = K_{FK0} \exp(-H_{FK}/kT); \quad (2)$$

$$0 \leftrightarrow V_{Se} + Se_i + H_{FA}, \quad [V_{Se}] \cdot [Se_i] = K_{FA} = K_{FA0} \exp(-H_{FA}/kT). \quad (3)$$

Здесь  $H_S$ ,  $H_{FK}$  и  $H_{FA}$  — энтальпии образования дефектов Шоттки ( $V_{Zn}$  и  $V_{Se}$ ), а также пар Френкеля в катионной ( $V_{Zn}$  и  $Zn_i$ ) и анионной ( $V_{Se}$  и  $Se_i$ ) подрешетках; символами  $Zn_i$  и  $Se_i$  обозначены междоузельные атомы цинка и селена;  $V_{Zn}$  и  $V_{Se}$  — их вакансии;  $[\ ]$  — концентрации соответствующих дефектов.

В стехиометрических кристаллах для каждого из трех упомянутых процессов должно выполняться соответствующее равенство:

$$[V_{Zn}] = [V_{Se}], \quad [V_{Zn}] = [Zn_i], \quad [V_{Se}] = [Se_i]. \quad (4)$$

Процессы ионизации-деионизации СТД не зависят от механизмов их генерации и для всех рассмотренных выше простых дефектов описываются следующими уравнениями:

$$V_{Zn} \leftrightarrow V_{Zn}^{\cdot} + h + E_v^{\cdot}, \quad [V_{Zn}^{\cdot}]p/[V_{Zn}] = K_v^{\cdot}; \quad (5)$$

$$V_{Zn}^{\cdot} \leftrightarrow V_{Zn}^{\prime\prime} + h + E_v^{\prime\prime}, \quad [V_{Zn}^{\prime\prime}]p/[V_{Zn}^{\cdot}] = K_v^{\prime\prime}; \quad (6)$$

$$V_{Se} \leftrightarrow V_{Se}^{\bullet} + e + E_v^{\bullet}, \quad [V_{Se}^{\bullet}]n/[V_{Se}] = K_v^{\bullet}; \quad (7)$$

$$V_{Se}^{\bullet} \leftrightarrow V_{Se}^{\prime\prime} + e + E_v^{\prime\prime}, \quad [V_{Se}^{\prime\prime}]n/[V_{Se}^{\bullet}] = K_v^{\prime\prime}; \quad (8)$$

$$Zn_i \leftrightarrow Zn_i^{\bullet} + e + E_i^{\bullet}, \quad [Zn_i^{\bullet}]n/[Zn_i] = K_i^{\bullet}; \quad (9)$$

$$Se_i \leftrightarrow Se_i^{\prime} + h + E_i^{\prime}, \quad [Se_i^{\prime}]p/[Se_i] = K_i^{\prime}. \quad (10)$$

Термическая ионизация основных атомов решетки описывается уравнениями:

$$0 \leftrightarrow h = e + E_g, \quad n \cdot p = K_g, \quad (11)$$

где индексы "·" и "•" означают отрицательный (акцептор) и положительный (донор) заряды,  $e$  и  $h$  — электрон и дырка, а  $n$  и  $p$  — их концентрации. Нижние индексы в символах энергии активации  $E$  соответствующих дефектов отвечают вакансиям "v", междоузельным атомам "i" и запрещенной зоне "g" полупроводника, которая в свою очередь зависит от температуры согласно закону:

$$E_g(T) = E_g(0) - \beta T, \quad (12)$$

где  $\beta$  — температурный коэффициент измерения  $E_g$ , который для ZnSe равен  $4.1 \cdot 10^{-4}$  эВ/К [8]. Константы равновесия в уравнениях (5)—(11) легко рассчитываются с помощью выражения  $K = \exp(-E/kT)$  при подстановке в него соответствующей энергии ионизации (энтальпии образования) дефекта (табл. 1). Энтропийные множители  $K_{S0}$ ,  $K_{FK0}$  и  $K_{FA0}$  в выражениях (1)—(3) не учитываются, поскольку они пренебрежимо малы по сравнению с экспонентами [10].

Опыт показывает, что простые дефекты могут объединяться в ассоциаты, поскольку являются энергетически более выгодными, нежели изо-

Т а б л и ц а 1

Величины констант КХР и энергий активации соответствующих процессов

Параметры	Величина, эВ	Параметры	Константы равновесия, % мол.	
			1800 К	300 К
$H_S$	3.1	$K_S$	$6.6 \cdot 10^{-8}$	—
$H_{FK}$	3.9	$K_{FK}$	$9.4 \cdot 10^{-11}$	—
$H_{FA}$	4.2	$K_{FA}$	$6.5 \cdot 10^{-12}$	—
$E_v'$	0.2	$K_v'$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-8}$
$E_v''$	1.2	$K_v''$	$8.6 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^{-24}$
$E_v^\bullet$	0.03	$K_v^\bullet$	$7.4 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$
$E_v^{\bullet\bullet}$	2.1	$K_v^{\bullet\bullet}$	$2.3 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-41}$
$E_i'$	0.03	$K_i'$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$
$E_i^\bullet$	0.6	$K_i^\bullet$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$7.1 \cdot 10^{-16}$
$E_g$	$2.81-4.1 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$K_g$	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$2.0 \cdot 10^{-54}$

лированные [10, 11]. Если учитывать только кулоновское взаимодействие (в первом приближении оно наиболее существенно [5, 10]), то оно определяется выражением:

$$\Delta U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_n}, \quad (13)$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  — заряды простых дефектов;  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника;  $r_n$  — расстояние между партнерами ассоциата, которое изменяется дискретно и зависит от того, в каких подрешетках (одной или разных) находятся доноры и акцепторы. Образование таких центров описывается соответствующими КХР и уравнениями равновесия, которые в случае генерации СТД по схеме Шоттки имеют вид:

$$V'_{Zn} + V_{Se}^\bullet \leftrightarrow (V_{Zn}V_{Se}),$$

$$[(V_{Zn}V_{Se})]/[V'_{Zn}][V_{Se}^\bullet] = K_{AC}; \quad (14)$$

$$V''_{Zn} + V_{Se}^\bullet \leftrightarrow (V_{Zn}V_{Se})',$$

$$[(V_{Zn}V_{Se})']/[V''_{Zn}][V_{Se}^\bullet] = K'_{AC}. \quad (15)$$

Константы  $K_{AC}$  в уравнениях (14) и (15) могут быть определены следующим образом:

$$K_{AC} = N(r)\exp(-\Delta U/kT), \quad (16)$$

здесь  $N(r)$  — количество эквивалентных мест в кристаллической решетке, соответствующих определенным расстояниям между партнерами. Уравнение (16) позволяет рассчитать константы рав-

новесия  $K_{AC}$ , принимая в расчет преимущественное образование пар с минимальным расстоянием  $r_n^{\min}$ , которое в данном случае равно  $2.46 \text{ \AA}$ . (Если же донор и акцептор расположены в одной подрешетке, то  $r_n^{\min} \approx 4.01 \text{ \AA}$ ). Степень ассоциации  $\gamma_j$  комплексов с различным зарядовым состоянием  $j$  определяется выражением:

$$\gamma_j = [(V_{Zn}V_{Se})^j]/C, \quad (17)$$

где  $j=0$  и  $1$  для нейтральных  $(V_{Zn}V_{Se})$  и заряженных  $(V_{Zn}V_{Se})'$  ассоциатов соответственно,  $C$  — концентрация одного из простых дефектов. Для нахождения  $j_0$  и  $j_1$  целесообразно рассмотреть два приближения:

$$[(V_{Zn}V_{Se})] \gg [(V_{Zn}V_{Se})'] \text{ и } [(V_{Zn}V_{Se})] \ll [(V_{Zn}V_{Se})'].$$

С учетом последних и примерного равенства концентраций доноров и акцепторов из уравнений (13) — (17) получим зависимости  $\gamma_j(C)$ . Отсюда следует, что степень ассоциации заряженных комплексов превышает соответствующую величину для нейтральных более чем на четыре порядка. Таким образом, при высокой температуре происходит преимущественное образование заряженных ассоциативных центров, которые необходимо учитывать в соответствующих уравнениях электронейтральности. Для рассматриваемых механизмов дефектообразования они имеют вид:

$$p + 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [V_{Se}^\bullet] - n - 2[V_{Zn}'''] - [V_{Zn}'] - [(V_{Zn}V_{Se})'] = 0; \quad (18)$$

$$p + [Zn_i^\bullet] - n - 2[V_{Zn}'''] - [V_{Zn}'] = 0; \quad (19)$$

$$p + 2[V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [V_{Se}^\bullet] - n - [Se_i'] = 0. \quad (20)$$

Следует обратить внимание на отсутствие в уравнениях (19) и (20), отвечающих образованию СТД по схеме Френкеля в катионной и анионной подрешетках, заряженных ассоциатов типа  $(V_{Zn}''V_{Se}^\bullet)$  и  $(Se_i'V_{Se}^{\bullet\bullet})$ . Согласно современным представлениям [5] в состав донорно-акцепторных пар (ДАП) могут входить два мелких либо мелкий и глубокий центры, а образование ассоциата из двух глубоких центров маловероятно. Поскольку  $Zn_i^\bullet$  является глубоким донором, а  $V_{Se}^{\bullet\bullet}$  — квазиакцептором (табл. 1), то в селениде цинка с дефектами Френкеля возможны только нейтральные комплексы  $(Zn_i^\bullet V_{Zn}')$  и  $(Se_i' V_{Se}^\bullet)$ . Совместное решение приведенных выше уравнений с учетом энтальпий образования соответствующих дефектов позволяет рассчитать концентрации всех возможных СТД при температуре выращивания кристалла (табл. 2). Как следует из приведенных дан-

Т а б л и ц а 2

## Собственные точечные дефекты ZnSe при температурах 1800 и 300 К

Концентрации, см <sup>-3</sup>	По Шоттки		По Френкелю			
			катионная подрешетка		анионная подрешетка	
	1800 К	300 К	1800 К	300 К	1800 К	300 К
$n$	$2.6 \cdot 10^{15}$	$1.4 \cdot 10^6$	$5.3 \cdot 10^{14}$	$5.6 \cdot 10^{-9}$	$4.7 \cdot 10^{17}$	$8 \cdot 10^{-15}$
$p$	$1.9 \cdot 10^{16}$	$1.3 \cdot 10^{-14}$	$9.3 \cdot 10^{16}$	$3.4 \cdot 10^0$	$1.0 \cdot 10^{14}$	$2.4 \cdot 10^6$
$V_{Zn}$	$2.6 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{-21}$	$8.1 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^4$	—	—
$V_{Se}$	$2.6 \cdot 10^{19}$	$3.6 \cdot 10^{10}$	—	—	$3.1 \cdot 10^{17}$	$8.5 \cdot 10^{-12}$
$V_{Zn}'$	$3.8 \cdot 10^{21}$	$6.0 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^{19}$	$2.6 \cdot 10^{19}$	—	—
$V_{Zn}''$	$1.7 \cdot 10^{21}$	$5.6 \cdot 10^{21}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$9.8 \cdot 10^{17}$	—	—
$V_{Se}^\bullet$	$7.2 \cdot 10^{21}$	$7.2 \cdot 10^{21}$	—	—	$4.8 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{20}$
$V_{Se}^{\bullet\bullet}$	$6.3 \cdot 10^{18}$	$4.1 \cdot 10^{-2}$	—	—	$2.3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{17}$
$Se_i$	—	—	—	—	$3.1 \cdot 10^{17}$	$7.1 \cdot 10^1$
$Se_i'$	—	—	—	—	$6.1 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{17}$
$Zn_i$	—	—	$8.1 \cdot 10^{17}$	$2.2 \cdot 10^3$	—	—
$Zn_i^\bullet$	—	—	$2.8 \cdot 10^{19}$	$2.8 \cdot 10^{19}$	—	—
Ассоциаты	$(V_{Zn}''V_{Se}^\bullet) =$ $= 6.5 \cdot 10^{16}$	$(V_{Zn}''V_{Se}^\bullet) =$ $= 6.5 \cdot 10^{16}$	$(Zn_i^\bullet V_{Zn}') =$ $= 2.8 \cdot 10^{16}$	$(Zn_i^\bullet V_{Zn}') =$ $= 2.8 \cdot 10^{16}$	$(Se_i' V_{Se}^\bullet) =$ $= 2.4 \cdot 10^4$	$(Se_i' V_{Se}^\bullet) =$ $= 2.4 \cdot 10^4$
	$(V_{Zn}'V_{Se}^\bullet) =$ $= 6.8 \cdot 10^5$	$(V_{Zn}'V_{Se}^\bullet) =$ $= 6.8 \cdot 10^5$				

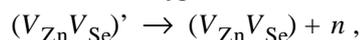
ных, при всех рассматриваемых механизмах дефектообразования расплавленные нелегированные кристаллы ZnSe имеют высокотемпературную дырочную проводимость. Это противоречит эксперименту, который свидетельствует об электронной проводимости таких образцов при 300 К.

При расчете равновесных концентраций STD в области комнатных температур необходимо учитывать несколько дополнительных допущений. Первое из них состоит в том, что при резком охлаждении кристалла дефекты "замораживаются", в результате чего суммарные концентрации одноподтиповых дефектов остаются неизменными. В частности, при дефектообразовании по схеме Шоттки можно записать следующие уравнения баланса:

$$\left. \begin{aligned} [V_{Zn}'] + [V_{Zn}'] + [V_{Zn}] &= \{V_{Zn}\} \\ [V_{Se}^{\bullet\bullet}] + [V_{Se}^\bullet] + [V_{Se}] &= \{V_{Se}\} \\ [(V_{Zn}V_{Se})'] + [(V_{Zn}V_{Se})] &= \{(V_{Zn}V_{Se})\} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

здесь символом { } обозначена суммарная концентрация всех одноподтиповых дефектов при высокой температуре, в данном случае при 1800 К.

В области низких температур часть заряженных ассоциатов переходит в нейтральное состояние, что описывается уравнениями:



$$[(V_{Zn}V_{Se})] \cdot n / [(V_{Zn}V_{Se})'] = K_{AC}' \quad (22)$$

где  $K_{AC}'$  определяется разницей энергий связи заряженных  $\Delta U_2$  и нейтральных  $\Delta U_1$  ассоциатов. Величина  $\Delta U_2 - \Delta U_1$  легко находится из уравнения (13), после подстановки в него значений  $Z_i = 2$ ,  $Z_j = 1$ ,  $r_n^{\min} \approx 2.46 \text{ \AA}$  она оказалась равной  $\sim 1.28 \text{ эВ}$ . Второе допущение требует использования выражений (5)—(11) с константами равновесия, соответствующими 300 К (табл. 1). Концентрации равновесных дефектов при комнатной температуре, рассчитанные согласно описанной методике для всех трех механизмов разупорядочения, сведены в табл. 2.

Анализ результатов экспериментальных исследований кристаллов селенида цинка, выращенных под давлением инертного газа из расплава стехиометрического состава [1, 6, 8, 9], приводит к двум наиболее важным выводам. Во-первых, все образцы, не зависимо от степени очистки исходных компонент и типа газа, обладают электронной проводимостью. Во-вторых, в спектрах люминесценции таких кристаллов всегда присутствует красно-оранжевая полоса излучения с максимумом в области энергий фотонов  $h\nu \approx 1.8 - 2.0 \text{ эВ}$ . Ее интенсивность зависит как от степени очистки компонент, так и от технологических режимов выращивания. Обычно эту полосу связы-

вают с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах, в состав которых входят  $V_{Zn}''$  и  $V_{Zn}^\bullet$  или неконтролируемые примесные донорные центры [1, 8, 11].

Как следует из данных табл. 2, ожидаемая электронная проводимость может наблюдаться только при реализации механизма Шоттки. Кроме того, в таких образцах экспериментальная величина концентрации свободных электронов при 300 К находится в пределах  $10^4$ — $10^8$  см<sup>-3</sup>, что коррелирует с расчетным значением  $n$ . Концентрация ассоциатов ( $V_{Zn}''V_{Se}^\bullet$ ), ответственных за формирование красно-оранжевой полосы излучения, достаточно высока. Донорно-акцепторная природа этой полосы подтверждается зависимостями ее основных параметров от температуры и уровня возбуждения [12].

Следует обратить внимание на принципиальную возможность формирования красно-оранжевой полосы в образцах с доминирующими дефектами Френкеля в катионной подрешетке. Однако низкая концентрация ассоциативных дефектов ( $Zn_i^\bullet V_{Zn}''$ ) не согласуется с высокой интенсивностью этого излучения. Если же допустить рекомбинацию через уровни междоузельного цинка, присутствующего в достаточном количестве, то ожидаемое поведение полосы с температурой и уровнем возбуждения диаметрально противоположно наблюдаемому экспериментально.

Таким образом, согласие результатов расчетов и экспериментальных данных электропроводности и люминесценции нелегированного ZnSe наблюдается только при допущении доминирующего механизма дефектообразования по схеме Шоттки. Кроме того, это свидетельствует о правомерности использования метода КХР для анализа механизмов разупорядочения в селениде цинка стехиометрического состава.

РЕЗЮМЕ. Проведено розрахунок концентрацій рівноважних дефектів в монокристалах селеніду цинку,

вирощених з розплаву стехіометричного складу. Встановлено, що основний механізм дефектоутворення відбувається за схемою Шоттки, при цьому при 300 К домінують однозарядні вакансії селену  $V_{Se}^\bullet$  і двозарядні вакансії цинку  $V_{Zn}''$ , а також їх асоціати ( $V_{Zn}''V_{Se}^\bullet$ ). Проведено порівняння розрахункових даних з експериментальними результатами електропровідності та люмінесценції кристалів ZnSe.

SUMMARY. The calculation of zinc selenide monocrystals concentration, grown from the fusion of stoichiometric alloy, has been carried out. It was established that the main mechanism of defect formation occurs according to the Shottki scheme, namely, defects of  $V_{Se}^\bullet$  and  $V_{Zn}''$  and their associates ( $V_{Zn}''V_{Se}^\bullet$ ) dominate at 300 K. The comparative analysis of computation data with experimental results as to the investigation of ZnSe crystals electroconductivity and luminescence has been made.

1. Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. -1985. -**49**, № 10. -С. 1916—1922.
2. Махний В.П. // Журн. теорет. физики. -1998. -**68**, № 9. -С. 123—125.
3. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы п/п соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Получение, свойства, применения. -М.: НИИТЭХИМ, 1989.
4. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. -М.: Мир, 1978. -Т. 1,2.
5. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. -М: Изд-во физ-мат. лит-ры, 2004.
6. Морозова Н.К., Кузнецов В.А., Рыжиков В.Д. и др. Селенид цинка. Получение и оптические свойства. -М.: Наука, 1992.
7. Физика соединений  $A^2B^6$  / Под ред. А.Н. Георгобиани и М.К. Шейнкмана. -М: Наука, 1986.
8. Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. -Кишинев: Штиинца, 1984.
9. Вакуленко О.В., Кравченко В.Н., Рыжиков В.Д. и др. // ФТП. -1997. -**33**, № 6. -С. 1211—1215.
10. Махний В.П., Раранський М.Д. Фізико-хімічні основи методів створення та аналізу точкових дефектів у напівпровідниках. -Чернівці: Рута, 2003.
11. Ваксман Ю.Ф. Дис. ... докт. физ-мат. наук, Одесса, 1993.
12. Махний В.П., Ткаченко И.В. // Оптический журн. -2003. -**70**, № 9. -С. 52—56.

Черновицкий национальный университет  
им. Юрия Федьковича

Поступила 05.12.2005