

УДК 539.216:621.383

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, М.П. Левкун, В.М. Бойчук, Г.Я. Гургула, Л.Д. Юрчишин
Кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми у легованих і відпалених у шарі селену кристалах ZnSe:Mn

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: fess@pu.if.ua*

На основі запропонованих кристалоквазіхімічних формул для легованих манганом кристалів n-ZnSe:Mn та p-ZnSe:Mn розраховано залежності концентрації переважаючих точкових дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючої домішки Mn. Підтверджено донорну дію мангану. Показано, що відпал кристалів n-ZnSe:Mn у парі Se призводить до зменшення концентрації електронів, а у кристалах p-ZnSe:Mn<Se> має місце зростання основних носіїв струму.

Стаття постуила до редакції 25.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Цинк селенід є одним з перспективних матеріалів твердотільної електроніки. Він використовується для створення лазерних екранів, інжекційних світлодіодів, сцинтиляційних датчиків, фоторезисторів, джерел спонтанного і когерентного випромінювання у синій області спектра [1, 2]. Крім того, ZnSe:Mn є досить добрим люмінофором [3].

Характерною особливістю ZnSe:Mn є наявність у спектрах оптичного поглинання та люмінесценції N_{ω} M-смуги з максимумом в околі 2,3 eV (рис. 1), яка зумовлена внутрішньоцентровими переходами в йонах Mn^{2+} [7]. При цьому марганець у ZnSe утворює акцепторні центри, основний стан яких розташований на відстані 0,3 eV від краю валентної зони. Натомість, провідність шарів у ZnSe:Mn не тільки залишається електронною, але й збільшується у декілька разів (табл. 1), що можна пояснити наступним чином [6].

Марганець входить за схемою заміщення у катіонну підгратку, заміщаючи, переважно, вакансії цинку V_{Zn} . Зауважимо, що у розплавних кристалах ZnSe вони знаходяться переважно у від'ємному двократно зарядженому стані V_{Zn}^{2-} (глибокі акцептори), утворюючи асоціати з позитивними однократно зарядженими вакансіями селену V_{Se}^{+} (мілкі донори) [8]. Заміщаючи вакансії цинку, Mn спричиняє розпад асоціатів $(V_{Zn}^{2-}V_{Se}^{+})^{-}$, приводячи до вивільнення з їх складу донорних центрів V_{Se} , що

й зумовлює деяке зростання електронної провідності [6].

Зауважимо, що марганець практично не впливає на інтенсивність, форму і енергетичне положення блакитної B-смуги (рис. 1). Це вказує на однакову природу крайового випромінювання зразків ZnSe і ZnSe:Mn.

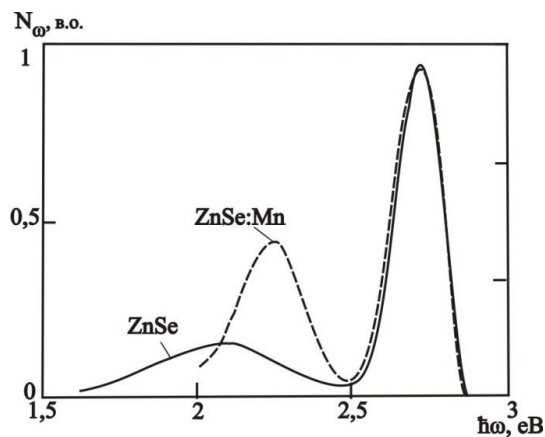


Рис. 1. Спектри люмінесценції бездомішкового ZnSe і ZnSe:Mn [4, 5].

Таблиця 1

Дані про тип і величину провідності кристалів ZnSe і ZnSe:Mn [6]

Зразок	ZnSe	ZnSe:Mn
Тип провідності	n	n
Провідність, $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	10^{-9}	$2 \cdot 10^{-8}$
N_{Mn}, cm^{-1}	0	$3 \cdot 10^{18}$

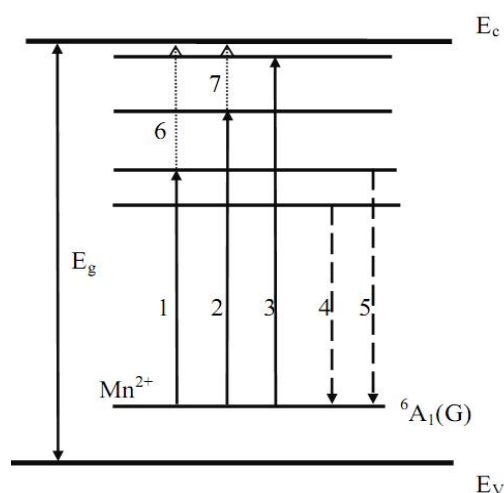


Рис. 2. Схема електронних переходів у кристалах ZnSe:Mn [10].

Енергетичні рівні у кристалах ZnSe:Mn 2,31; 2;47 і 2,67 eV є результатом переходів електронів з основного \$^6A_1(G)\$ Mn у збуджені стани (рис. 2, переходи 1-3). Згідно [9], йони основного стану Mn знаходяться на 0,1 eV вище валентної зони. Фотолюмінесцентні лінії 2,12 і 2,31 eV є результатом переходів йонів Mn зі збуджених в основний стан (рис. 2, переходи 4, 5) [10]. При цьому фотопровідність зумовлена як оптичними 1 і 2, так і наступними (6, 7) тепловими переходами електронів до зони провідності (рис. 2). Відсутність низьких енергій фотопровідності до 300 K, можна пояснити неможливістю теплових переходів електронів з \$^4E_1\$

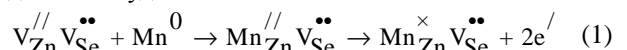
(G) в зону провідності [10].

I. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

В основу методу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалохімічних кластерів базової і легуючої сполуки, утворених на основі антиструктури основної матриці [11].

1.1. Леговані кристали ZnSe:Mn.

Атоми мангану можуть знаходитися у багатьох зарядових станах: від \$Mn^{2+}\$ до \$Mn^{7+}\$. При цьому в ZnSe двозарядний стан домішки \$Mn^{2+}\$ є найбільш стабільним. Зовнішня оболонка мангану має конфігурацію \$3d^54s^2\$, що і вказує на валентність II. Легування цинк селеніду манганом найбільш імовірно може здійснюватися шляхом заміщення вакансій цинку йонами мангану – механізм A. Для цього випадку кристалохімічний кластер легуючої домішки буде:



де \$V_{Zn}^{//} V_{Se}^{..}\$ - антиструктура ZnSe; \$V_{Zn}^{//} V_{Se}^{..}\$ - вакансії Zn і Se відповідно; \$e'\$ - електрони; \$h^{\cdot}\$ - дірки; „/” , „.” , „x” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnSe [12] дає наступний результат:

$$\left(Zn_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)}^{//} Mn_{n^{\times}}^{\times} \right)_{Zn} \left(Se_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} V_{(\alpha\gamma+\alpha(1-\gamma))(1-x)}^{\cdot} \right)_{Se} \left(Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\cdot} V_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)}^{..} \right)_i + (2x + \alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta))e' + \alpha(1-x)h^{\cdot} \quad (2)$$

де x – атомна частка домішки Mn; \$\alpha\$ – відхилення від стехіометрії на боці Zn; \$\delta\$ – коефіцієнт диспропорціонування міжвузлових атомів цинку; \$\gamma\$ – частка атомів цинку у вузлах кристалічної ґратки.

Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} [V_{Se}^{2+}] &= Ax; \\ [V_{Se}^{+}] &= A(\alpha\gamma + \alpha(1-\gamma))(1-x); \\ [Zn_i^{+}] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x); \\ [Zn_i^{2+}] &= A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x); \\ [V_{Zn}^{2-}] &= A(\alpha(1-\gamma)(1-x)); \\ [Mn_{Zn}^{\times}] &= Ax. \end{aligned} \quad (3)$$

Тут \$A = \frac{2Z}{a}\$ (Z – число структурних одиниць в елементарній комірці; a – параметр ґратки, \$a = 5,6687\$ нм).

Концентрація основних носіїв – електронів n і дірок p при цьому рівна:

$$\begin{aligned} n &= A(\alpha(1-x)(1+\gamma+\delta-\gamma\delta) + 2x), \\ p &= A\alpha(1-x). \end{aligned} \quad (4)$$

Холлівська концентрація визначається як:

$$n_H = |n - p|. \quad (5)$$

Рівняння повної електронейтральності у нашому випадку згідно (2) матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{2-}] + n = [V_{Se}^{+}] + 2[V_{Se}^{2+}] + 2[Zn_i^{2+}] + [Zn_i^{+}] + p, \quad (6)$$

Кристалоквазіхімічна формула p-ZnSe:Mn з

урахуванням кристалоквазіхімічної формули p-ZnSe [12] буде наступною:

$$\left(\text{Zn}_{(1-\beta)(1-\varepsilon)(1-y)}^{\times} \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)}^{//} \text{V}_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-y)}^{\cdot} \text{Mn}_y^{\times} \right)_{\text{Zn}} \left(\text{Se}_{1-y}^{\times} \text{V}_y^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \left(\text{Zn}_{(1-\beta)\varepsilon(1-y)}^{\bullet\bullet} \right)_i + 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\bullet} + \left((1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y \right) e^{\cdot} \quad (7)$$

У цьому випадку концентрації точкових дефектів будуть:

$$\begin{aligned} \left[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] &= A((1-\beta)\varepsilon + \beta)(1-\mu)(1-y); \\ \left[\text{V}_{\text{Zn}}^{-} \right] &= A((1-\beta)\varepsilon + \beta)\mu(1-y); \\ \left[\text{Zn}_i^{2+} \right] &= A(1-\beta)\varepsilon(1-y); \quad \left[\text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] = Ay; \\ \left[\text{Mn}_{\text{Zn}}^{\times} \right] &= Ay, \end{aligned} \quad (8)$$

а концентрації електронів і дірок та холлівська концентрація носіїв струму відповідно:

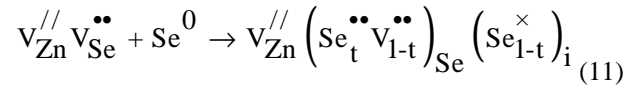
$$\begin{aligned} n &= A((1-y)(\varepsilon(2-2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y); \\ p &= A2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon); \quad n_{\text{H}} = |n-p|, \end{aligned} \quad (9)$$

Рівняння повної електронейтральності згідно (7):

$$2\left[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] + \left[\text{V}_{\text{Zn}}^{-} \right] + n = 2\left[\text{Zn}_i^{2+} \right] + 2\left[\text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] + p, \quad (10)$$

1.2. Відпалені кристали ZnSe:Mn у парі селену.

При відпалі кристалів n-ZnSe манганом у парі селену, за умови, що останній заміщає вакансії селену $\text{V}_{\text{Se}}^{2+}$ і частково йде у міжвузля Se_i , легуючий кластер матиме вигляд:



Маючи на увазі, що у цьому випадку переважаючими точковими дефектами є двозарядний Zn_i^{2+} та однозарядний Zn_i^+ міжвузловий цинк, а також однозарядні вакансії селену V_{Se}^+ та двозарядні вакансії цинку $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$, накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnSe:Mn дає наступний результат:

$$\begin{aligned} &\left(\text{Zn}_{((1-\alpha)+\alpha\gamma)(1-x)(1-z)}^{\times} \text{V}_{\alpha(1-\gamma)(1-x)(1-z)+z}^{//} \text{Mn}_x^{\times}(1-z) \right)_{\text{Zn}} \\ &\left(\text{Se}_{(1-\alpha)(1-x)(1-z)+2tz}^{\times} \text{V}_{\alpha(1-x)(1-z)}^{\cdot} \text{V}_{x(1-z)+z(1-t)}^{\bullet\bullet} \right)_{\text{Se}} \\ &\left(\text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)(1-z)}^{\cdot} \text{Zn}_{\alpha(1-\gamma)\delta(1-x)(1-z)}^{\bullet\bullet} \text{Se}_{(1-t)z}^{//} \right)_i + \\ &+ \left(2x + \alpha(1-x)(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta) \right) (1-z) e^{\cdot} + \left(\alpha(1-x)(1-z) + 2z \right) h^{\bullet}, \end{aligned} \quad (12)$$

де z, x – атомні частки надлишкового селену і мангану. Концентрація дефектів визначатиметься залежностями:

$$\begin{aligned} \left[\text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] &= A(x(1-z) + z(1-t)); \\ \left[\text{V}_{\text{Se}}^+ \right] &= A\alpha(1-x)(1-z); \\ \left[\text{Zn}_i^+ \right] &= A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)(1-z); \\ \left[\text{Zn}_i^{2+} \right] &= A\alpha\delta(1-\gamma)(1-x)(1-z); \\ \left[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] &= A(\alpha(1-\gamma)(1-x)(1-z) + z); \end{aligned}$$

$$\left[\text{Mn}_{\text{Zn}}^{\times} \right] = Ax(1-z); \quad \left[\text{Se}_i^{2-} \right] = Az(1-t). \quad (13)$$

Концентрації основних носіїв будуть рівні:

$$\begin{aligned} n &= A(\alpha(1-x)(1 + \gamma + \delta - \gamma\delta) + 2x)(1-z); \\ p &= A(\alpha(1-x)(1-z) + 2z), \end{aligned} \quad (14)$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

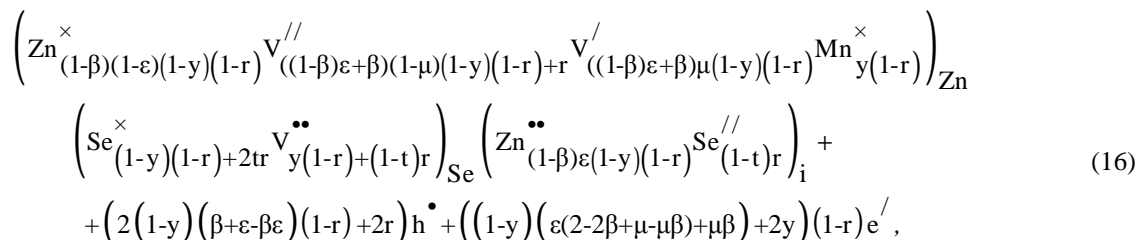
$$2\left[\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} \right] + 2\left[\text{Se}_i^{2-} \right] + n = \left[\text{V}_{\text{Se}}^+ \right] + 2\left[\text{V}_{\text{Se}}^{2+} \right] + 2\left[\text{Zn}_i^{2+} \right] + \left[\text{Zn}_i^+ \right] + p, \quad (15)$$

а холлівська концентрація носіїв заряду

відповідно: $n_H = |n - p|$.

У випадку легування р-ZnSe:Mn у парі Se при накладанні відповідного кластера (11), за умови, що спектр точкових дефектів містить двозарядні V_{Zn}^{2-} та

однорядні V_{Zn}^- вакансії цинку, двозарядні міжвузлові атоми цинку Zn_i^{2+} та двозарядні вакансії селену V_{Se}^{2+} , кристалоквазіхімічна формула р-ZnSe:Mn у парі Se буде наступною:



тут r, y – атомні частки надлишкового селену і мангану.

Концентрації дефектів основних носіїв при цьому будуть:

$$\begin{aligned} [V_{Zn}^{2-}] &= A(((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)(1-y)(1-r)+r); \\ [V_{Zn}^-] &= A((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu(1-y)(1-r); \\ [Zn_i^{2+}] &= A(1-\beta)\varepsilon(1-y)(1-r); \\ [V_{Se}^{2+}] &= A(y(1-r)+(1-t)r); \\ [Mn_{Zn}^{\times}] &= Ay(1-r); [Se_i^{2-}] = Ar(1-t); \\ n &= A((1-y)(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta)+\mu\beta)+2y)(1-r); \\ p &= A(2(1-y)(\beta+\varepsilon-\beta\varepsilon)(1-r)+2r). \end{aligned} \quad (17)$$

Рівняння повної електронейтральності і холлівська концентрація носіїв матимуть вигляд відповідно:

$$\begin{aligned} 2[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + 2[Se_i^{2-}] + n &= 2[Zn_i^{2+}] + 2[V_{Se}^{2+}] + p; \\ n_H &= |n - p|. \end{aligned} \quad (18)$$

II. Результати розрахунку та їх аналіз

Результати проведених розрахунків згідно представлених вище кристалоквазіхімічних формул (1-18) приведені на рис. 1-8.

2.1. Леговані кристали.

У кристалах n-ZnSe:Mn із збільшенням вмісту мангану зменшується концентрація двозарядних вакансій цинку V_{Zn}^{2-} (рис. 3, а, крива 5), парціальний коефіцієнт компенсації який спадає (рис. 5, а, крива 5), за рахунок заліковування вакансій цинку іонами мангану. При цьому утворюються двозарядні вакансії селену V_{Se}^{2+} і домішкові дефекти Mn_{Zn}^{\times} , концентрація яких зростає зі збільшенням кількості

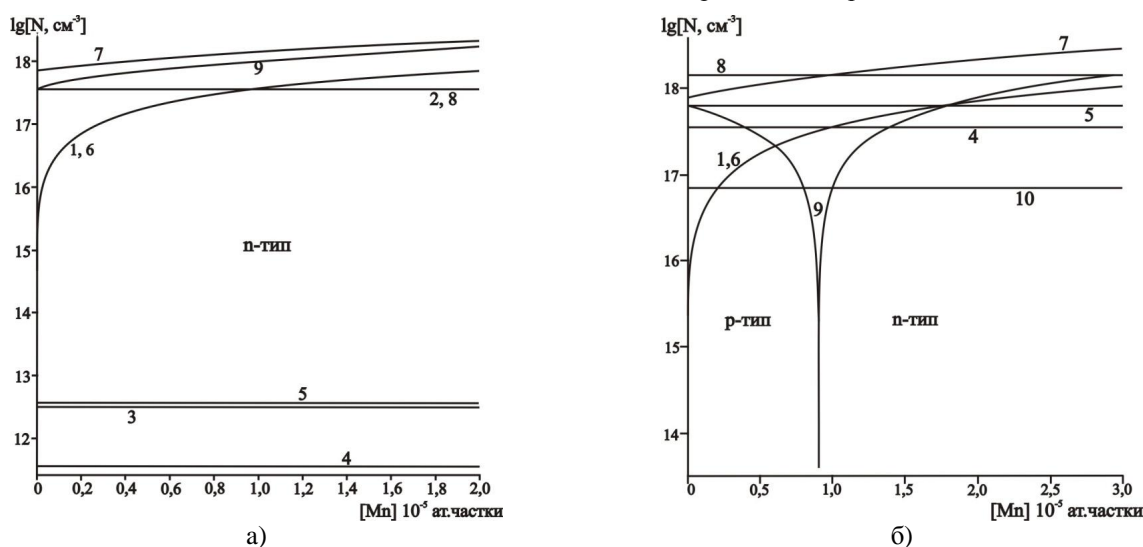


Рис. 3. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 - $[V_{Se}^{2+}]$, 2 - $[V_{Se}^+]$, 3 - $[Zn_i^+]$, 4 - $[Zn_i^{2+}]$, 5 - $[V_{Zn}^{2-}]$, 6 - $[Mn_{Zn}^{\times}]$, 10 - $[V_{Zn}^-]$, основних носіїв 7 - n, 8 - p та холлівської концентрації 9 - n_H від вмісту легуючої домішки Mn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

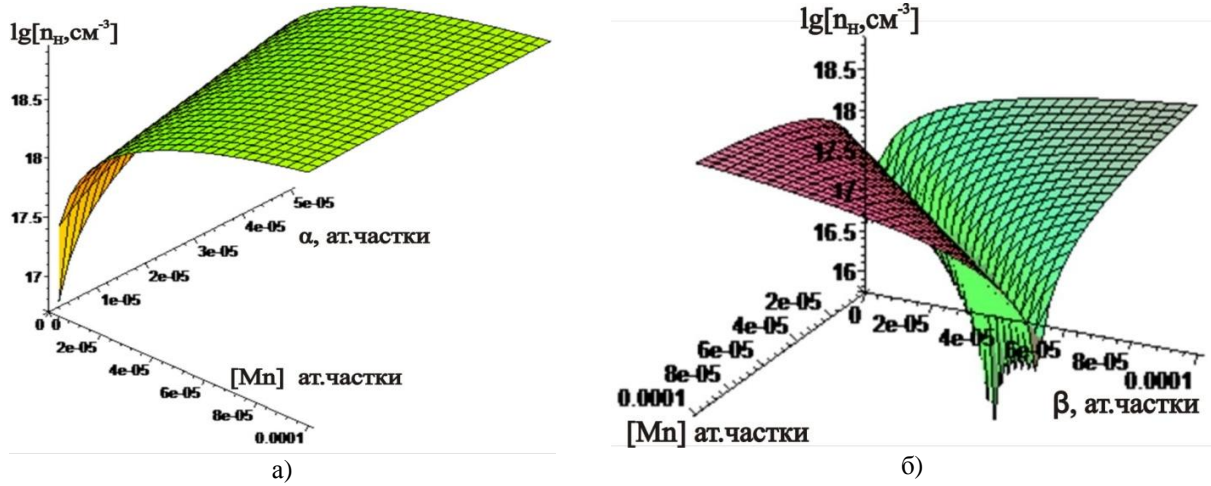


Рис. 4. Просторові діаграми залежностей холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn) – а, β (Se) – б та вмісту легуючої домішки [Mn] для кристалів n-ZnSe:Mn (а) та p-ZnSe:Mn (б).

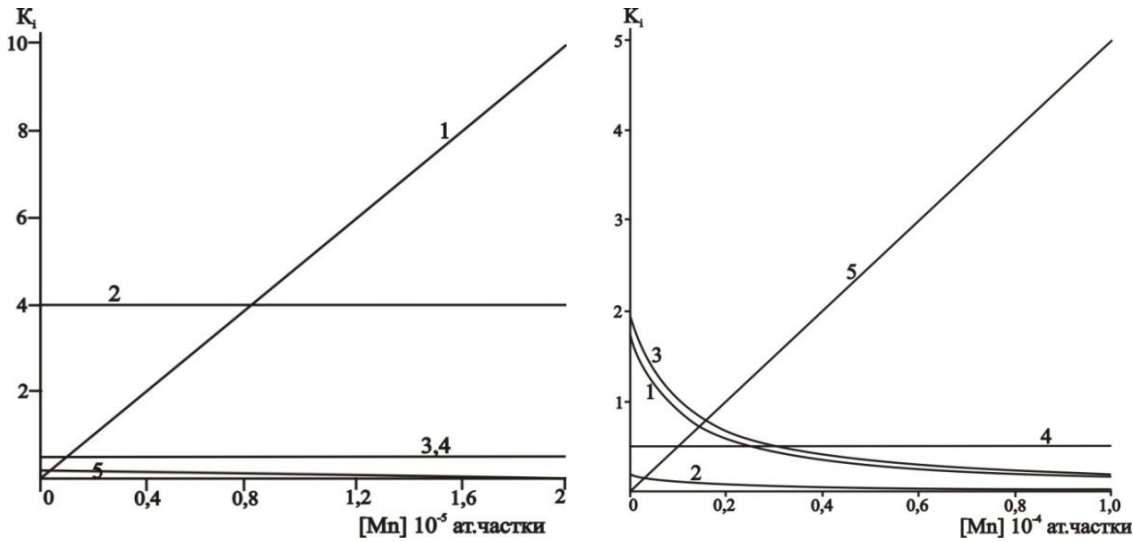


Рис. 5. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}]}$, $K_2 = \frac{[V_{Se}^+]}{[V_{Zn}^{2-}]}$,

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

n-ZnSe:Mn (а) від концентрації легуючого компонента [Mn]. $\sum_i D_i^* = [V_{Se}^+] + [V_{Se}^{2+}] + [Zn_i^+] + [Zn_i^{2+}]$

($\alpha = 0,1 \cdot 10^{-4}$ 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:Mn (б) від концентрації

легуючого компонента [Mn] ($\beta = 0,1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки, $\mu = 0,1$, $\epsilon = 10^{-5}$).

домішки (рис. 3, а – крива 1, б), на що вказує також зростання парціального коефіцієнта компенсації V_{Se}^{2+} (рис. 5, а, крива 1). Легування манганом n-ZnSe призводить до збільшення електронної провідності матеріалу, за рахунок переважання концентрації

електронів (рис. 3, а, крива 7, 9).

У кристалах p-ZnSe:Mn, при невеликих концентраціях домішки Mn ($0 - 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат. частки) переважають одно- та двозарядні вакансії цинку $[V_{Zn}^{2-}]$, $[V_{Zn}^-]$, які відповідають за p-тип провідності

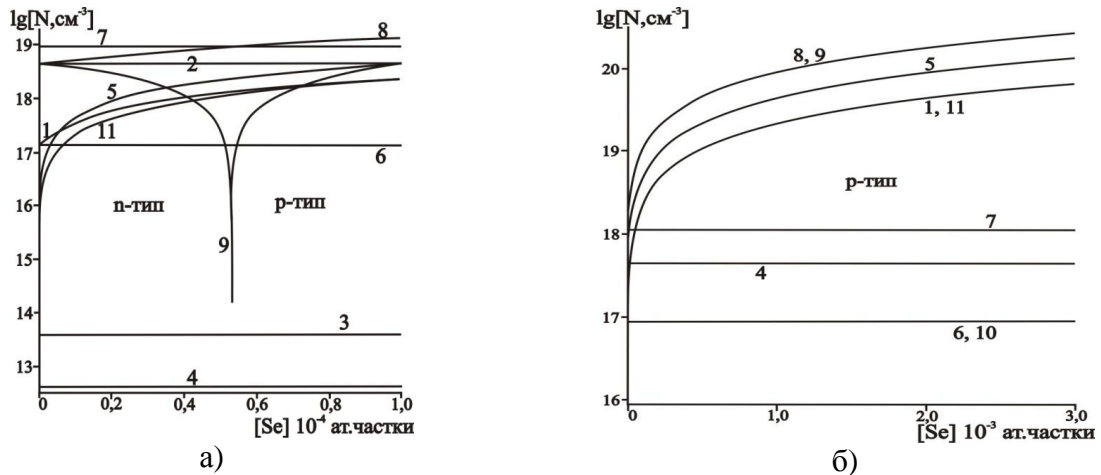


Рис. 6. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів N: 1 - $[V_{Se}^{2+}]$, 2 - $[V_{Se}^+]$, 3 - $[Zn_i^+]$, 4 - $[Zn_i^{2+}]$, 5 - $[V_{Zn}^{2-}]$, 6 - $[Mn_{Zn}^x]$, 10 - $[V_{Zn}^-]$, 11 - $[Se_i^{2-}]$, основних носіїв 7 - n, 8 - p та холлівської концентрації 9 - n_H від вмісту селену Se, для кристалів n-ZnSe:Mn<Se> (а) та p-ZnSe:Mn<Se> (б), відпалених у парі селену ($\alpha = 0,1 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\gamma = 0,99999$, $\delta = 0,1$; $\beta = 0,1 \cdot 10^{-5}$ ат. частки, $\mu = 0,1$, $\varepsilon = 0,1 \cdot 10^{-4}$).

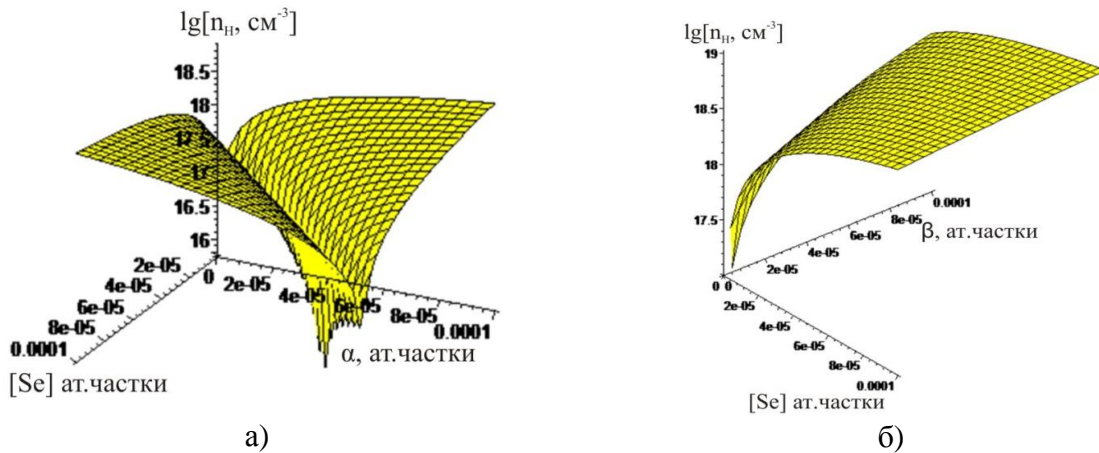


Рис. 7. Просторова залежність холлівської концентрації n_H від відхилення від стехіометрії α (Zn) – а, β (Se) – б та вмісту [Se] для кристалів n-ZnSe:Mn<Se> (а) та p-ZnSe:Mn<Se> (б), відпалених у парі Se.

матеріалу. Із збільшенням вмісту Mn концентрація вакансій цинку $[V_{Zn}^{2-}]$ (рис. 3. б, крива 5) зменшуються за рахунок їх заліковування, і їх 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 p- на n- тип ($[Mn] = 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат. частки) і подальше зростання концентрації електронів (рис.3, б - крива 9).

2.2. Відпалені кристали ZnSe:Mn у парі селену.

Як видно із кристалохімічної формули (12) та рис. 6, а для кристалів n-ZnSe:Mn<Se> із збільшенням концентрації селену відбувається зменшення концентрації вакансій селену V_{Se}^* за рахунок їх “заліковування” (крива 2). При цьому зростає концентрація вакансій цинку (рис.6, а - крива 5) і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим.

При незначній концентрації селену кристали n-ZnSe:Mn володіє електронним типом провідності, відповідальним за який є однозарядні вакансії селену (рис. 6, а - крива 2). Із збільшенням вмісту селену концентрація електронів зменшується, відбувається конверсія провідності з n- на p-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 6, а - крива 9). Процеси переходу кристалів від n- до p- типу зумовлені зменшенням кількості вакансій селену, парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням вмісту селену (рис. 8, а - криві 1, 2).

Для кристалів p-ZnSe:Mn<Se> із збільшенням вмісту селену має місце зменшення концентрації однозарядних вакансій цинку $[V_{Zn}^-]$ та міжвузлового цинку $[Zn_i^{2+}]$ (формула (16) та рис. 6, б). При цьому зростає концентрація вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$ (рис. 6, б – крива 1), двозарядних вакансій цинку

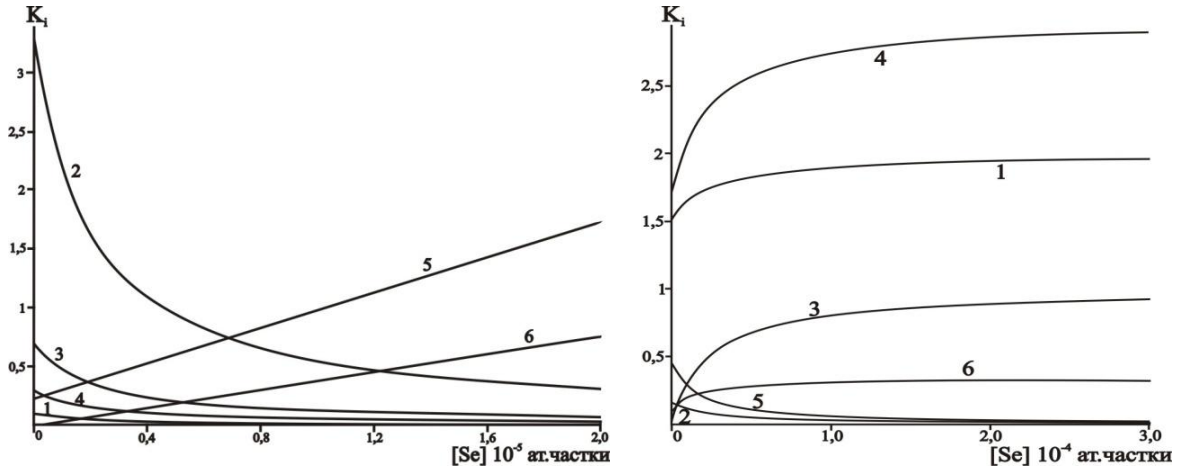


Рис. 8. Залежність α -парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [Se_i^{2-}]}$,

$$K_2 = \frac{[V_{Se}^+]}{[V_{Zn}^{2-}] + [Se_i^{2-}]}, K_3 = \frac{[Zn_i^+]}{[V_{Zn}^{2-}] + [Se_i^{2-}]}, K_4 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [Se_i^{2-}]} \text{ (криві 1-4) та акцепторних } K_5 = \frac{[V_{Zn}^{2-}]}{\sum_i D_i^*},$$

$$K_6 = \frac{[Se_i^{2-}]}{\sum_i D_i^*} \text{ (криві 5, 6) точкових дефектів у кристалах n-ZnSe:Mn<Se> від концентрації пари Se.}$$

$$\sum_i D_i^* = [V_{Se}^+] + [V_{Se}^{2+}] + [Zn_i^+] + [Zn_i^{2+}] \quad (\alpha = 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ мол. частки, } \gamma = 0,99999, \delta = 0,1);$$

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

$$K_2 = \frac{[V_{Zn}^-]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]}, K_3 = \frac{[Se_i^{2-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]}, K_4 = \frac{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + [Se_i^{2-}]}{[Zn_i^{2+}] + [V_{Se}^{2+}]}, \text{ (криві 1-4) та донорних}$$

$$K_5 = \frac{[Zn_i^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + [Se_i^{2-}]}, K_6 = \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[V_{Zn}^{2-}] + [V_{Zn}^-] + [Se_i^{2-}]} \text{ дефектів (криві 5, 6) у кристалах p-ZnSe:Mn<Se>}$$

від концентрації пари Se ($\beta=0,1 \cdot 10^{-5}$ ат.частки, $\mu=0,1$, $\epsilon=10^{-5}$).

$[V_{Zn}^{2-}]$ (рис. 6, б – крива 5) та міжвузлового селену $[Se_i^{2-}]$ (рис. 6, б – крива 11), чий внесок у провідність є домінуючим, парціальний коефіцієнт компенсації яких зростає із збільшенням концентрації селену (рис. 8, б – криві 1, 3, 6).

Висновки

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

Показано, що двозарядний стан мангану у кристалі $ZnSe \text{ Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}_{Zn}^x$ є найбільш стабільним.

Встановлено, що легування Mn кристалів n-ZnSe призводить до збільшення концентрації електронів, а

при легуванні Mn кристалів p-ZnSe відбувається конверсія провідності з p- на n- тип ($[Mn] = 0,9 \cdot 10^{-5}$ ат.частки) і подальше зростання концентрації електронів, що підтверджує донорну дію Mn.

Показано, що відпал кристалів n-ZnSe:Mn у парі Se призводить до зменшення концентрації електронів, конверсії провідності з n- на p-тип ($[Se] = 0,54 \cdot 10^{-4}$ ат.частки) і подальше зростання концентрації дірок. При цьому також відбувається зростання останніх носіїв струму у кристалах p-ZnSe:Mn<Se

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

М.П. Левкун – аспірант;

В.М. Бойчук – к.х.н., доцент;

Г.Я. Гургула – к.х.н.;

Л.Д. Юрчишин – редактор журналу «Фізика і хімія

твердого тіла».

- [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. Purtov, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. FTP 40(7), 815 (2006).
- [4] V.P. Mahnij, N.D. Raranskij, O.M. Slotov, I.V. Tkachenko. Fizika i himija tverdogo tila 4(3), 426 (2003).
- [5] V.V. Gorlej, O.V. Kinzerska, V.P. Mahnij. Visnik Nacionalnogo universitetu "Lvivska politehnika". Elektronika, 681, 104 (2010).
- [6] O.V. Kinzers'ka, V.P. Makhniy, V.D. Pohrebennyk, A.V. Pashchuk. Visnik Nacionalnogo universitetu "Lvivska politehnika". Elektronika, 764, 95, (2013).
- [7] V.P. Makhniy. Optical properties of diffuse ZnSe:Mn layers. Ukr. J. Phys. Opt. – 2008. Vol. 9, # 2. – P.91–96.
- [8] Tkachenko I.V. Mekhanizmy defektovorennya ta lyuminestsentsiyi u bezdomishkovykh i lehovanykh telurom krystalakh selenidu tsynku: dys. kand.fiz.-mat. nauk: 01.0.10. Chernivtsi, 2005. – 132 s.
- [9] V.F. Ahekyan, FTT 44(11), 1921 (2002).
- [10] Yu. F. Vaksman, Yu. A. Nitsuk, V. V. Yatsun, Yu. N. Purtov, A. S. Nasibov, P. V. Shapkin, 2009.
- [11] S.S. Lysnyak, Neorh. Mater. 32(2) (1992) 1913-1917.
- [12] D.M. Freik, G.Ya. Gurgula, and L.I. Mezhylovska. Inorganic Materials 47(9), 934 (2011).

D.M. Freik, M.P. Levkun, V.M. Boychuk, L.D. Yurchyshyn

Crystal Defect Analysis Subsystem Alloyed and Annealed in a Layer of Selenium Crystals ZnSe:Mn

Carpathian National University named after V. Stefanik st. Shevchenko, 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua

Based on the proposed formulas for Crystal Doped Magnesium of n-ZnSe: Mn and p-ZnSe: Mn is calculated depending on the prevailing concentration of point defects, free-carrier concentration and Hall on the content of dopant Mn. Confirmed donor effect of manganese. It is shown that annealing of n-ZnSe: Mn in a couple of Se leads to a decrease in the concentration of electrons in crystals and p-ZnSe: Mn <Se> has been an increase in the major carriers.