

Т.М. Мазур^{1,2}, В.В. Прокопів¹, М.М. Сльотов³, М.П. Мазур²,
О.В. Кінзерська³, О.М. Сльотов³

Оптичні властивості CdTe, легованого Са

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, Україна,
volodymyr.prokopiv@pnu.edu.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна, mazur@nung.edu.ua

³Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна, oksanakinzerska@gmail.com

Досліджено оптичне поглинання, відбивання і люмінесценцію CdTe:Са. Встановлено, що отримані леговані Са поверхневі шари характеризуються інтенсивною фотолюмінесценцією з $\eta = 8 - 10\%$ у крайовій області. Випромінювання формується внаслідок міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду і анігіляцією зв'язаних на ізовалентних домішках Са екситонів. Зазначені складові спостерігаються у диференційних спектрах оптичного відбивання R'_ω у приповерхневому шарі отриманому при легування ізовалентною домішкою Са підкладинок CdTe. Встановлено, що легування обумовлює утворення р-типу провідності.

Ключові слова: телурид кадмію, ізовалентна домішка, оптичне поглинання і відбивання, інтенсивна фотолюмінесценція.

Стаття постуила до редакції 13.02.2020; прийнята до друку 15.03.2020.

Вступ

На даний час одним з найбільш перспективних матеріалів для виготовлення приладів електроніки є телурид кадмію. Унікальний набір його фізико-хімічних параметрів є передумовою виготовлення на його основі приладів електроніки [1, 2]. CdTe є прямозонним, може мати як *n*-тип, так і *p*-тип провідності, має ширину забороненої зони ($E_g = 1,5$ eV при 300 K), яка близька до оптимального значення для перетворення сонячної енергії в електричну [3]. Все це робить його привабливим для використання у сонячній енергетиці. Разом з тим, залишаються мало вивченими технології для створення джерел випромінювання ІЧ-області на основі CdTe. Для їх виготовлення можливе створення бар'єрів різного типу за тонкоплівковою технологією. Проте, не дивлячись на простоту виготовлення та їх дешевизну в порівнянні з отриманими на кристалах, технології виготовлення на даний час залишаються недостатньо вивченими у випадку тонких плівок CdTe [4, 5]. У

зв'язку з цим важливим є пошук технологій виготовлення і створення на базових кристалах CdTe тонких приповерхневих шарів, які б дозволяли надавати важливих перспективних властивостей не впливаючи на основні параметри базового матеріалу. До того ж, таку технологію у подальшому при невеликій корекції можна було би використовувати для виготовлення структур на основі інших широкозонних II-VI сполук. Показано [6, 7], що у випадку інших II-VI сполук, зокрема ZnSe, такими перспективними розробками можуть бути легування ізовалентними домішками (ІВД). Вони принципово впливають на оптичні властивості і зумовлюють високоєфективне випромінювання. До того ж, спостерігається інверсія типу провідності і утворюється *p-n*-перехід. Тому актуальним і важливим є дослідження впливу ІВД на оптичні властивості CdTe.

I. Об'єкти та методи дослідження

Базові кристали телуриду кадмію вирощувались

за класичним методом Бріджмена. Вони характеризуються *n*-типом провідності і питомим опором $\rho \sim 100 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Для досліджень їх властивостей вирізались підкладки типорозміром $4 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$ і проводилась їх хіміко-механічна обробка за класичною методикою. Легування ізовалентною домішкою Са здійснювалось у водному розчині $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [8].

Досліджувались електричні, оптичні та люмінесцентні властивості нелегованого CdTe і легованих поверхневих шарів CdTe:Са. Оптичні процеси поглинання, відбивання і люмінесценції вивчалися на універсальній оптичній установці, яка дозволяла проводити вимірювання як за класичною методикою, так і з використанням методу λ -модуляції [9,10]. Дослідження оптичних спектрів здійснювались на дифракційному монохроматорі МДР-23, після якого оптичні сигнали реєструвались фотопомножувачем ФЕП-79 чи ФЕП-112. Джерелами діагностуючого опромінення слугували галогенна лампа ELC/C з монотонним гладким спектром і азотний лазер ЛГН-21 зі збуджуючим випромінюванням з $\lambda = 0,337 \text{ мкм}$ ($\hbar\omega \sim 3,68 \text{ еВ}$). Останній використовувався для збудження люмінесценції на отриманих шарах CdTe:Са. Вимірюваний сигнал реєструвався за допомогою системи синхродетектування, яка на частоті модуляції Ω випромінюваних сигналів дозволяла також вимірювати диференційні спектри першої похідної оптичного сигналу. Електричні та вольтамперні характеристики досліджувались за відомими класичними методиками [9], а також за методикою розробленою в [11].

II. Результати досліджень та їх обговорення

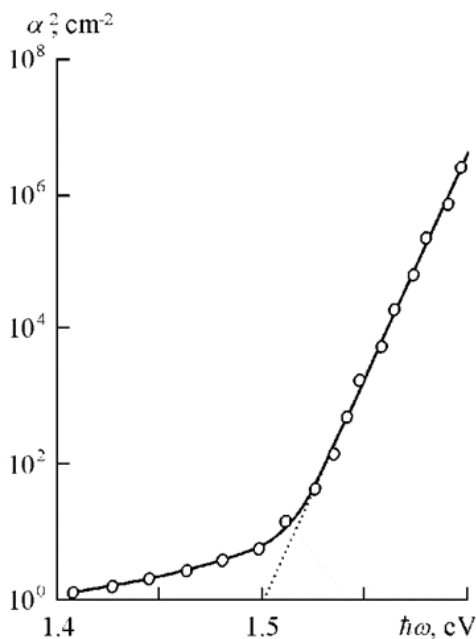


Рис. 1. Спектри поглинання вихідного телуриду кадмію. $T = 300 \text{ К}$.

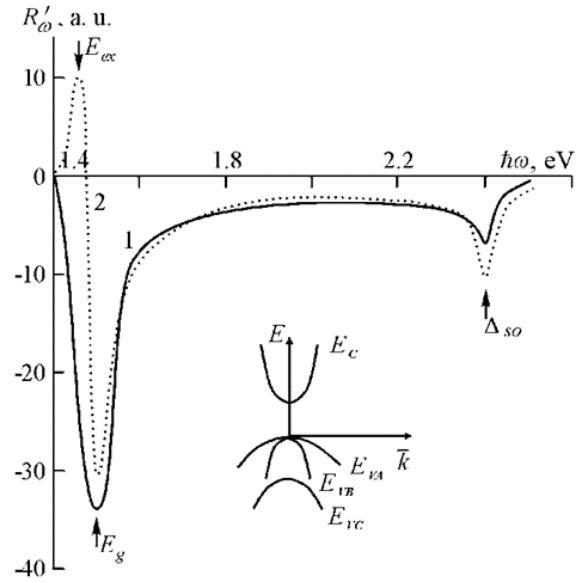


Рис. 2. Диференційні спектри оптичного відбивання вихідного (1) та легованого Са (2) CdTe. $T = 300 \text{ К}$.

Оптичні властивості базового матеріалу CdTe визначались з досліджень оптичного пропускання T_ω і відбивання R_ω . Пропускання характеризується типовим спектральним розподілом в області енергій фотонів $\hbar\omega = 1 - 1,55 \text{ еВ}$. Монотонний характер залежності вказує на відсутність неконтрольованих домішок, що можуть бути привнесені при вирощуванні. Разом з тим, у діапазоні $\hbar\omega \geq 1,55 \text{ еВ}$ спостерігається різкий спад інтенсивності пропускання, характер якого властивий довгохвильовому краю поглинання. Коефіцієнт поглинання добре апроксимується відомим аналітичним виразом для прямих оптичних переходів, а саме $\alpha = A^* (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, де A^* – відома постійна. Це підтверджується також лінійним характером залежності, побудованої в координатах $\alpha^2 \sim \hbar\omega$ за широко використовуваною методикою [9]. Апроксимація лінійної ділянки вказаної залежності до осі енергій для вимірюваного поглинання на свіже сколотих пластинках CdTe товщиною $\sim 40 \text{ мкм}$ дозволяє визначити величину ширини забороненої зони $E_g = 1,5 \text{ еВ}$ при 300 К , рис. 1. Отримане значення добре корелює з літературними даними [13].

Легування пластинок і підкладок CdTe ізовалентною домішкою Са не впливає на характер залежностей кривих оптичного поглинання і величину визначеного базового параметра матеріалу – $E_g = 1,5 \text{ еВ}$. Це свідчить про утворення тонкого, легованого Са поверхневого шару і відсутність впливу процесів легування на властивості об'єму базового матеріалу. За таких обставин проводилось дослідження λ -модульованого оптичного відбивання. Вивчалися властивості базових

підкладок і отриманих шарів CdTe:Ca. Відповідні диференційні криві R'_ω наведені на рис. 2.

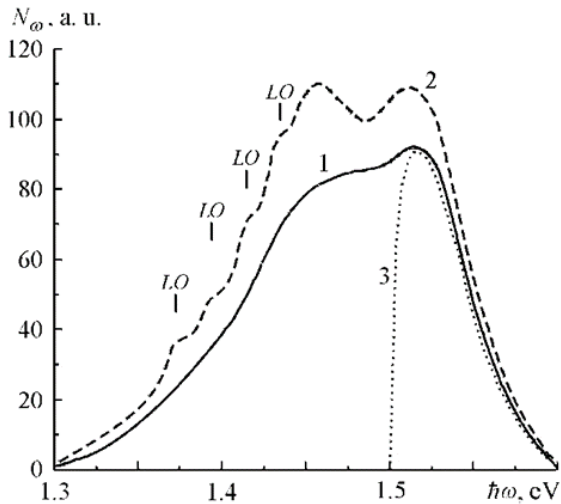


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції легованих Са поверхневих шарів CdTe (1, 2): 1 – оброблена відповідним чином поверхня CdTe, легована Са; 2 – свіже сколота поверхня CdTe, легована Са; 3 – розрахований спектр міжзонних випромінювальних переходів. $T = 300$ К.

Спостерігається для вихідного матеріалу головний максимум на $\hbar\omega = 1,5$ еВ, який пояснюється оптичними переходами носіїв заряду через заборонену зону. Також виявлена на кривих R'_ω друга особливість при $\hbar\omega = 2,4$ еВ. Різниця значень $2,4 - 1,5 = 0,9$ еВ добре корелює зі значеннями величини енергії оптичних переходів, за участю валентної підзони, відщепленої внаслідок спин-орбітальної взаємодії Δ_{so} [3, 13]. Таким чином, виявлена властивість зумовлена особливостями зонної структури CdTe. Вона вказує на прямозонність матеріалу і його достатньо високу структурну досконалість, що підтверджується відсутністю додаткових екстремумів на кривих R'_ω і T_ω в області $\hbar\omega = 1 - 1,55$ еВ.

Разом з тим, легування Са підкладок CdTe обумовлює утворення тонкого шару, який характеризується зменшенням півширини максимуму кривої R'_ω при $E_g = 1,5$ еВ і формуванням структурності, крива 2, рис. 2. При енергіях $E_g = 1,458$ еВ спостерігається інтенсивний максимум. Його природа добре пояснюється за результатами досліджень люмінесцентних властивостей CdTe:Са. Зазначимо, що легування телуриду кадмію ізовалентною домішкою Са не впливає на положення головних особливостей диференційних кривих R'_ω . Це вказує на те, що не утворюється внаслідок хімічної обробки інша речовина на поверхні базового матеріалу.

Легування CdTe ізовалентною домішкою Са обумовлює формування інтенсивної фотолюмінесценції. Оцінка її квантової ефективності

η за відомою методикою дозволила визначити величину $\eta \sim 8 - 10\%$ при 300 К [14]. Зазначимо, що на нелегованому матеріалі вона не спостерігалась навіть при $T = 77$ К. За літературними даними η при можливому легуванні іншими типами домішок дає максимальне значення 0,05 - 0,1 % [13].

Ефективна люмінесценція CdTe:Са спостерігається у крайовій області при $(\hbar\omega = 1,3 - 1,6$ еВ. Її спектральний розподіл характеризується наявністю двох складових, крива 1, рис. 3. Вони чітко проявляються у випадку легованих Са свіже сколотих пластинок, крива 2, рис. 3. Властивості смуг принципово відрізняються. Так для домінуючої смуги з максимумом при $(\hbar\omega = 1,458$ еВ характерним є зсув максимуму в область більших енергій при зменшенні рівня збудження L . По-друге, інтенсивність I залежить від L за законом $I \sim L^{1,5}$. По-третє, форма смуги характеризується асиметричністю з різким спадом I в області більших за максимум енергій і повільним зменшенням при $\hbar\omega < \hbar\omega_m$. Зазначені властивості характерні для екситонних процесів. У даному випадку має місце анігіляція зв'язаних на ізовалентних домішках екситонів при їх непружному розсіянні на вільних носіях заряду [15]. До того ж, спостерігаються у низькоенергетичній області N_ω еквідистантні перегини, які узгоджуються з енергією LO-фонона для CdTe, а саме $(\hbar\omega = 21$ меВ [13]. Зазначені вище властивості екситонної смуги відображено на рис. 4, криві 1 і 2.

В області енергій фотонів $\hbar\omega \geq E_g$ спостерігається друга смуга з максимумом $(\hbar\omega = 1,51$ еВ. Положення її максимуму не залежить від L , а півширина $\hbar\omega_{1/2}$ становить $\sim 1,5 kT$. Іntenсивність у максимумі залежить від L за

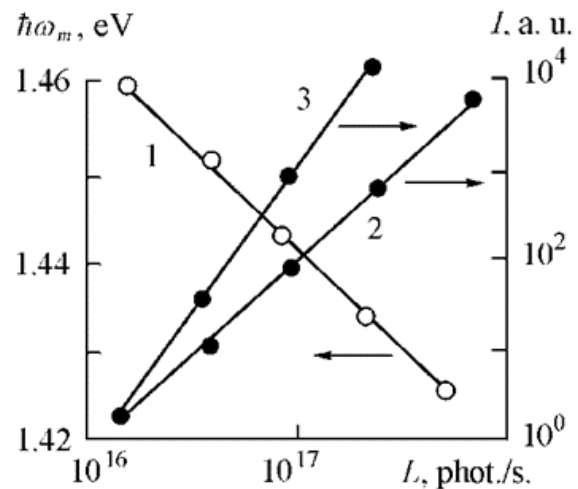


Рис. 4. Залежності від рівня збудження L положення максимуму $(\hbar\omega)$ (1) та інтенсивностей I екситонної (2) і міжзонної (3) складових випромінювання шарів CdTe:Са. $T = 300$ К.

законом $I \sim L^2$. Такі властивості притаманні міжзонній рекомбінації вільних носіїв заряду [12]. Відповідно, розподіл інтенсивності добре узгоджується з аналітичним виразом, що її апроксимує [12, 16]

$$N_{\omega} \sim (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right) \quad (1)$$

де k – стала Больцмана, T – температура, N_{ω} – кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій. Зазначимо, що саме ці смуги спостерігаються при дослідженні оптичного відбивання, рис. 2. На наведених кривих вони позначені відповідними символами E_g і E_{ex} . Їх наявність підтверджує ефект «очищення» вихідного матеріалу внаслідок легування ізовалентною домішкою, що визначається особливостями її взаємодії з атомами речовини [6, 17].

Важливим наслідком легування у водному розчині $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ є утворення p -типу провідності поверхневого шару. Дослідження електричних характеристик омичних контактів дає відповідну лінійну залежність струму при зміні напруги і симетричність прямої і оберненої віток. До того ж, інверсія типу провідності також підтверджується дослідженнями електропровідності термозондом [11]. Це вказує на перспективність запропонованої технології отримання легованих ізовалентною домішкою шарів при виготовленні приладів твердотільної електроніки на основі CdTe.

Висновки

Таким чином, легування CdTe ізовалентною домішкою Ca у водному розчині дозволяє отримати інтенсивну крайову люмінесценцію з ефективністю $\eta = 8-10\%$. Вона формується міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду і анігіляцією зв'язаних екситонів. Введення ізовалентної домішки не змінює оптичних властивостей базового матеріалу, які визначаються його прямозонною структурою і характеризуються відповідними параметрами $E_g = 1,5$ eV і $\Delta_{so} = 0,9$ eV.

Запропоновані технологічні режими легування не впливають на властивості основного матеріалу і дозволяють отримати поверхневі шари з інверсією провідності з n - типу на p -тип.

Мазур Т.М. – аспірант;

Прокopів В.В. – професор, кандидат фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Сльотов М.М. – професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри оптики, видавничої справи та поліграфії;

Мазур М.П. – доцент, кандидат фізико-математичних наук, директор Інституту архітектури, будівництва та енергетики;

Кінзерська О.В. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;

Сльотов О.М. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри електроніки та енергетики.

- [1] O. Ermakov, Applied optoelectronics (Technosphere, Moskva, 2004).
- [2] V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, N.V. Skrypyuk, Ukrainian Journal of Physical Optics 10(1), 54 (2009) (<https://doi.org/10.3116/16091833/10/1/54/2009>).
- [3] D.V. Korbutyak, S.V. Melnichuk, E.V. Korbut, M.M. Borisyuk, Telluride cadmium: home-defective camps and detection authorities ("Ivan Fedorov", Kyiv, 2000).
- [4] T. Mazur, V. Prokopiv, L. Turovska, Molecular Crystals and Liquid Crystals 671(1), 85 (2018) (<https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542088>).
- [5] T.M. Mazur, V.P. Makhniy, V.V. Prokopiv, M.M. Slyotov, Journal of Nano- and Electronic Physics, 9(5), 05047 (2017) ([https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05047](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05047)).
- [6] V.I. Fistul, Atoms of dopants in semiconductors (state and behavior) (Fizmatlit, Moskva, 2004).
- [7] V.P. Makhniy, M.M. Sletov, N.V. Demich., A.M. Sletov, Transactions of Int. scientific conf. "Actual problems of solid state physics." (Ed. Center BSU, Minsk, 2005), 385.
- [8] V.P. Makhniy, T.M. Mazur, M.M. Berezovsky, O.V. Kinzerska, V.V. Prokopiv, Physics and Chemistry of Solid State, 19(4), 313 (2018) (<https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.372-375>).
- [9] Yu.V. Vorobiev, V.I. Dobrovolsky, V.I. Stryha, Semiconductor research methods (Vyshcha schola, Kyiv, 1988).
- [10] M.M. Slyotov, A.M. Slyotov, Journal IAPGOS, 4, 4 (2018).
- [11] V.V. Prokopiv, B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, T.M. Mazur, L.V. Turovska, O.M. Matkivskiy, M.V. Deychakivskiy, Physics and Chemistry of Solid State, 20 (4), 372 (2019) (<https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.372-375>).
- [12] V.P. Gribkovsky, The theory of absorption and emission of light in semiconductors (Science and technology, Minsk, 1975).
- [13] V.I. Gavrilenko, A.M. Grekhov, D.V. Korbutyak, V.G. Litovchenko, Optical properties of semiconductors. Directory (Naukova Dumka, Kyiv, 1987).
- [14] V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shtepliuk, O. Slyotov, and V. Kosolovskiy, Acta Physica Polonica A, 122 (6), 1039 (2012).
- [15] Era Koh, D.W. Langer, J. Luminescence, (1-2), 514 (1970).
- [16] M.M. Slyotov, V.P. Makhniy, A.M. Slyotov, V.V. Kosolovskiy, Telecommunication and Radio Engineering, 73 (10), 909 (2014) (<https://doi.org/10.1615/TelecomRadEng.v73.i10.50>).

[17] I.V. Horichok, H.Ya. Hurhula, V.V. Prokopiv, M.A. Pylyponiuk, Ukrainian Journal of Physics, 61 (11), 992 (2016) (<https://doi.org/10.15407/ujpe61.11.0992>).

Т.М. Мазур^{1,2}, V.V. Prokopiv¹, М.М. Slyotov³, М.П. Мазур²,
О.В. Kinzerska³, О.М. Slyotov³

Optical properties of CdTe doped Ca

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, tetiana.mazur@nung.edu.ua

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas Ivano-Frankivsk, Ukraine, mazur@nung.edu.ua

³Yuri Fedkovich Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, oksanakinzerska@gmail.com

The optical absorption, reflection and luminescence of CdTe:Ca were studied. It was established that the obtained Ca doped surface layers are characterized by intense photoluminescence from $\eta = 8-10\%$ in the edge region. Radiation is formed due to interband recombination of free charge carriers and the annihilation of excitons bound on isovalent impurities of Ca. The indicated components are observed in the differential optical reflection spectra R'_o in the surface layer obtained by doping CdTe substrates with an isovalent Ca impurity. It is established that doping causes the formation of p-type conductivity.

Keywords: cadmium telluride, isovalent impurity, optical absorption and reflection, intense photoluminescence.