

**ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

*Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису*

СЛЬОТОВ ОЛЕКСІЙ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 621. 315. 592; 535. 37

**ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБЛЕННЯ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЧІВ ТА
ФОТОДЕТЕКТОРІВ НА ОСНОВІ
ГЕТЕРОШАРІВ II-VI СПОЛУК**

05.27.01 – твердотільна електроніка

05 – Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ О.М. Сльотов

Науковий консультант:
Політанський Леонід Францович
доктор технічних наук, професор

Чернівці – 2020

АНОТАЦІЯ

Сльотов О. М. Розроблення світловипромінювачів і фотодетекторів на основі гетерошарів II-VI сполук. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – Твердотільна електроніка. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, Чернівці, 2020.

Дисертаційна робота присвячена проблемі розроблення високоефективних фотодетекторів та світловипромінювальних структур із розширеним діапазоном робочих температур і радіаційно стійких параметрів. Опановано методику отримання гетероструктур, визначено технологічні режими ізовалентного заміщення (ІВЗ) і отримано джерела випромінювання з високою квантовою ефективністю $\eta = 7-20\%$ при 300 К у широкій спектральній області $\Delta\lambda = 0,350-0,885\text{ мкм}$. Розроблено конструкцію приладів і виготовлено легуванням ізовалентними домішками (ІВД) Mg, Ca та рідкоземельним елементом Yb фотодіоди і світловипромінювачі, випромінювання яких визначається міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду та домінуючою анігіляцією зв'язаних екситонів. Вперше виготовлено джерела високоефективного короткохвильового випромінювання з $\eta \approx 12-15\%$ на гетерошарах (ГШ) нетипових гексагональних модифікацій $\alpha\text{-ZnSe}$, $\alpha\text{-ZnS}$, $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ізотермічним відпалом у парах ізовалентних елементів. Встановлено стійкість люмінесцентних властивостей $\alpha\text{-ZnSe}$ до опромінення потоком електронів густиною $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$ електрон/см² з енергією $E \sim 2$ МеВ. Запропоновано на рівні патентів на корисну модель режими виготовлення гетероструктур (ГС) $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$ зі спектрами люмінесценції у фіолетовому ($\Delta\lambda = 0,41-0,47$ мкм), синьому ($\Delta\lambda = 0,46-0,49$ мкм) і зеленому ($\Delta\lambda = 0,49-0,55$ мкм) діапазонах з повторюваними характеристиками, параметрами та високою чистотою кольору 92,3 %, 97,6 %, 98 % відповідно до максимумів при $\lambda_{m1} = 0,446$ мкм, $\lambda_{m2} = 0,477$ мкм, $\lambda_{m3} = 0,517$ мкм. Вперше визначено параметри зонної структури ГШ $\alpha\text{-ZnSe}$ $E_g = 2,89$ еВ, $\Delta_{cr} = 0,07$ еВ і

$\Delta_{so} = 0,37$ еВ і отримано поляризоване випромінювання, обумовлене анізотропією гексагональної структури. Розроблено конструкцію і виготовлено за методом ІВЗ високоефективні джерела випромінювання з $\eta \approx 15\%$ на ГС сульфоселенідів кадмію нетипової кубічної модифікації з стабільними параметрами і властивостями у короткохвильовому діапазоні. Отримано короткохвильове оптичне випромінювання у ближній ультрафіолетовій (УФ) області з енергією фотонів $\hbar\omega = 3,05-3,30$ еВ з максимумом на $\hbar\omega_m = 3,18$ еВ і квантовою ефективністю $\eta = 5,8\%$ при 300 К на гетерошарах ZnS_xSe_{1-x} . Тверді розчини отримано на α -CdS послідовною дифузією Zn і Se при $T = 1100-1500$ К. Розроблено конструкцію, визначені технологічні режими і виготовлені прилади з наноструктурованою поверхнею відпалом на повітрі $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при $T_a \approx 650 \pm 20$ °С та халькогенідів кадмію при $T_a = 550-650$ °С і хімічній обробці гетерошарів сульфоселенідів цинку у травнику $H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1$. Встановлено умови отримання інтенсивного випромінювання в ближній ультрафіолетовій області з максимумом $\hbar\omega_m = 3,24$ еВ і ефективністю $\eta = 15-20\%$ внаслідок формування наноструктурованої поверхні на гетерошарах α -ZnSe, що обумовлює розмірне квантування енергії носіїв заряду. Для випромінювачів з наноструктурами спектр істотно розширюється і визначається двома складовими при $\hbar\omega \sim E_g$ і $\hbar\omega \gg E_g$ та зростанні $\eta = 15-20\%$. Отримано високоефективні фотоприймачі на основі твердих розчинів $ZnSe$ - $MgSe$ та гетеропереходів n - $CdTe$ - p - $ZnTe$ з широким діапазоном спектральної чутливості $\Delta\lambda = 0,38-0,82$ мкм, лінійності фотоструму при експлуатації в режимі короткого замикання і виявляючою здатністю не менше 10^{13} В⁻¹ см·Гц^{1/2} при 300 К. Визначено для гетеропереходів максимальну величину к.к.д. $\approx 5\%$ при 300 К при освітленні АМ2. Виготовлено методом дифузії ізовалентної домішки Mg на отриманих гетерошарах α -ZnSe p - n -структури з областю фоточутливістю при $\Delta\lambda = 0,335-0,477$ мкм.

Ключові слова: халькогеніди цинку і кадмію, ізовалентне заміщення, світловипромінювачі, фотодіоди, квантово-розмірне випромінювання, люмінесценція, екситони.

SUMMARY

Slyotov O. M. Development of light emitters and photodetectors based on heterolayers of II-VI compounds. - Manuscript.

Dissertation for the degree of doctor of technical sciences on the specialty 05.27.01 – Solid-state electronics. – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Lviv Polytechnic National University Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2020.

The dissertation is devoted to the development of highly effective photodetectors and light - emitting structures with the expanded range of operating temperatures and radiation hardness of parameters. The method for producing heterostructures was mastered, technological regimes of isovalent substitution (IVS) are determined, and heterostructures with high quantum efficiency $\eta = 7\text{-}20\%$ at 300 K in a wide spectral range $\Delta\lambda = 0.350\text{-}0.885 \mu\text{m}$ are obtained. The design of devices was developed, photodiodes and light-emitters were produced by doping of isovalent impurities Mg, Ca and rare-earth element Yb, and radiation of these emitters is determined by interband recombination of free charge carriers and the dominant annihilation of bound excitons. For the first time, sources of high-efficiency short-wavelength radiation with $\eta \approx 12\text{-}15\%$ on the base of heterolayers of atypical hexagonal modifications $\alpha\text{-ZnSe}$, $\alpha\text{-ZnS}$, $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ were obtained by isothermal annealing in pairs of isovalent elements. The resistance of the luminescent properties of $\alpha\text{-ZnSe}$ to irradiation with electron flux of density $D \approx 7.5 \cdot 10^{15}$ electron/cm² or energy $E \sim 2$ MeV was defined. Modes of fabrication of $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$ heterostructures with luminescence spectra in violet ($\Delta\lambda = 0.41\text{-}0.47 \mu\text{m}$), blue ($\Delta\lambda = 0.46\text{-}0.49 \mu\text{m}$) and green ($\Delta\lambda = 0.49\text{-}0.55 \mu\text{m}$) ranges with repetitive characteristics, parameters and high spectral color purity 92.3%, 97.6%, 98% respectively to the maxima at $\lambda_{m1} = 0.446 \mu\text{m}$, $\lambda_{m2} = 0.477 \mu\text{m}$, $\lambda_{m3} = 0.517 \mu\text{m}$ has been patented. For the first time, the parameters of the band

structure of α -ZnSe heterolayers $E_g = 2.89$ eV, $\Delta_{CR} = 0.07$ eV and $\Delta_{SO} = 0.37$ eV were determined and polarized radiation due to anisotropy of the hexagonal structure was obtained. A design has been developed and high-efficiency radiation sources with $\eta \approx 15\%$ on heterolayers of cadmium sulfoselenides of atypical cubic modification with stable parameters and properties in the short-wave range were produced by isovalent substitution method. Short-wave optical radiation in the near-ultraviolet (UV) region with photon energy $\hbar\omega = 3.05$ - 3.30 eV with a maximum at $\hbar\omega_m = 3.18$ eV and a quantum efficiency $\eta = 5.8\%$ at 300 K on $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ heterolayers was obtained. Solid solutions were obtained on α -CdS by consecutively diffusion of Zn and Se at $T = 1100$ - 1500 K. A design was developed, technological conditions were defined, and devices with a nanostructured surface were manufactured by annealing in air $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ at $T_a \approx 650 \pm 20$ °C and cadmium chalcogenides at $T_a = 550$ - 650 °C by chemical treatment of zinc sulfoselenide heterolayers in the etchant $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$. It have been defined the conditions of intense radiation obtaining in the near-ultraviolet region with a maximum at $\hbar\omega_m = 3.24$ eV and an efficiency of $\eta = 15$ - 20% due to the formation of a nanostructured surface on α -ZnSe heterolayers, which leads to dimensional quantization of energy of charge carriers. For emitters with nanostructures, the spectrum significantly expands and is determined by two constituent at $\hbar\omega \sim E_g$ and $\hbar\omega \gg E_g$ and an increase of $\eta = 15$ - 20% . Highly efficient photodetectors based on solid solutions of ZnSe-MgSe and n -CdTe- p -ZnTe heterojunctions with a wide range of spectral sensitivity $\Delta\lambda = 0.38$ - 0.82 μm , photocurrent linearity during operation in short-circuit mode and detection efficiency not less than $10^{13} \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ at 300 K, were obtained. The maximum value of efficiency factor for heterojunction is $\approx 5\%$ at 300 K under AM2 illumination. Photosensitive in the range $\Delta\lambda = 0.335$ - 0.477 μm p-n-structures were fabricated by diffusion of isovalent impurity Mg into the obtained α -ZnSe heterolayers.

Key words: zinc and cadmium chalcogenides, isovalent substitution, light emitters, photodiodes, quantum-dimensional radiation, luminescence, excitons.

Список публікацій основних наукових результатів дисертації

1. Сльотов О.М. Люмінесценція у приладах і системах оптоелектроніки: підручник / М. М. Сльотов, О. М. Сльотов. – Чернівці: Видавництво ЧНУ ім. Ю. Федьковича. – 2019. – 135 с.
2. Slyotov O.M. Preparation and luminescent properties of zinc sulfoselenide thin films / M.M. Slyotov, O.M. Slyotov // *Physics and Chemistry of Solid State*, 2019. – Vol.20, № 4. – P. 354-359.
3. Slyotov O. Features of the cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure/ T. Mazur, M. Slyotov, M. Mazur, V. Prokopiv, O. Kinzerska, O. Slyotov // *Materials Today: Proceedings*. Accepted 13 December 2019. Available online 27 February 2020.
4. Slyotov A. The sources of radiation in the short-wave range on the basis of II-VI heterolayers / Slyotov M., Slyotov A // *Journal IAPGOS*. – 2018. – V.4. – P. 4-7.
5. Сльотов О. М. Гетерошари анізотропного α -ZnSe для фотосенсорів / М.М. Сльотов, В.В. Мельник, О.М. Сльотов // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2018. – Т. 15, №2. – С. 20-27.
6. Слётов А.М. Определение высоты барьера контактов Ni-полупроводник фотоэлектрическим методом / В.П. Махний, М.М. Березовский, В.М. Склярчук, А.М. Слётов // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2018. – Т. 15, №2. – С. 13-19.
7. Slyotov O.M Preparation and Optical Properties of Substrates with Surface Nanostructure / V.P. Makhniy, G.I. Bodyl, M.F. Pavlyuk, O.M. Slyotov // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2017. – 9(5). – P. 05026-1-05026-5 P.
8. Slyotov A.M. Optical properties of $\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$ films with nano-scale surface formations / V.P. Makhniy, P.P. Horley, A.M. Slyotov // *Telecommunication and Radio Engineering*. – 2017. – 76(10). – P. 865-871.
9. Slyotov O.M. Radiation hardness of optical properties of α -ZnSe heterolayers / O.M. Slyotov, I.V. Petrenko, O.S. Gavaleshko, V.V. Shlapatka // *Telecommunication and Radio Engineering*. – 2017. – 76(10). – P. 883-889.

10. Сльотов О.М. Гетерошари α -ZnSe для сенсорів / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, О.С. Гавалешко // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2016 Т. 13, №2. – С. 94-100.
11. Слетов А.М. Высокотемпературная люминесценция кристаллов ZnSe:Yb / В.П. Махний, О.В. Кинзерская, И.М. Сенко, А.М. Слетов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2016. – №2-3. – С. 37-40.
12. Slyotov O.M. Luminescence Of Undoped α -ZnSe Heterolayers / М.М. Slyotov, O.S. Gavaleshko, O.M. Slyotov // Proceedings of SPIE. – 2015. – Vol. 9809. – PP.98090Z-1–98090Z-5.
13. Сльотов О.М. Використання $\text{Cd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ у фотосенсорах / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, К.С. Ульяницький // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2015. – Т. 12, №2. – С. 36-41.
14. Сльотов О.М. Сенсори на основі ZnMgSe / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, А.Г. Шахматова, К.С. Ульяницький // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2015. – Т. 12, №1. – С. 95-99.
15. Slyotov A.M α -CdTe layers: Growing and optical properties / V.P. Makhniy, A.M. Slyotov, M.M. Slyotov, E.V. Stez // Telecommunication and Radio Engineering. – 2014. – Vol.73, №16. – P. 1457-1460.
16. Сльотов О.М. Оптичні властивості гетерошарів α -ZnSe / В.П. Махній, О.С. Гавалешко, О.М. Сльотов // Науковий вісник Чернівецького університету, серія "Фізика. Електроніка". – 2014. – Т. 3, Вип. 1. – С. 60-62.
17. Slyotov A.M. . Nature of the blue emission band in zinc selenide containing sulfur isovalent impurity / V P. Makhniy, A.M. Slyotov, E.V. Stez // Semiconductors. – 2014. – Vol.59, №9. – P. 1161-1162.
18. Slyotov A.M. Peculiarities of the optical properties of wide-gap II-VI compounds with Mg isovalent impurity / М.М. Slyotov, V.P. Makhniy, A.M. Slyotov, V.V. Kosolovskiy // Telecommunication and Radio Engineering. – 2014. – Vol.73, №10. – P. 909-914.

19. Slyotov Olexiy M. Optical and photoluminescence properties of $ZnO_{1-x}Se_x$ thin films / Volodymyr V. Khomyak, Olexiy M. Slyotov, Sergiy M. Chupura // *Applied optics*. – 2014. – Vol.53, №10. – P. B110-B115.

20. Сльотов О.М. Особливості властивостей II-VI сполук, легованих ізовалентною домішкою Са / М.М. Сльотов, І.І. Герман, О.М. Сльотов // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка", серія "Електроніка"*. – 2013. – 764. – С. 92-94.

21. Сльотов О.М. Вплив ізовалентної домішки Са на властивості $ZnSe<Al>$ / М.М. Сльотов, І.І. Герман, О.М. Сльотов, В.В. Косоловський // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2013. – 6/12 (66), Ч. 1. – С. 26-29.

22. Slyotov A.M. Physical properties Of CdSe heterolayers with isovalent tellurium impurity / V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, A.M. Slyotov // *Telecommunication and Radio Engineering*. – 2013. – Vol. 72, №8. – P. 741-744.

23. Slyotov A.M Properties of CdSe heterolayers obtained by the isovalent substitution on CdTe substrates / Makhniy V.P., Slyotov M.M., Tkachenko I.V., Slyotov A.M. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2012. – Vol.15, № 4. – P. 338-339.

24. Сльотов О.М. Властивості ZnSe та CdTe легованих ізовалентною домішкою Са / М.М. Сльотов, І.І. Герман, О.М. Сльотов, В.В. Косоловський // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. – 2012. – Т.3 (9), №3. – С. 92-96.

25. Slyotov O. Effect of Se Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO / V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shtepliuk, O. Slyotov and V. Kosolovskiy // *Acta Physica Polonica A*. – 2012. – Vol.122, №6. – P. 1041-1043.

26. Слётон А.М., Сенсоры с изовалентными примесями / Слётон М.М., Косоловский В.В., Слётон А.М., Ульяницкий К.С. // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2011. – Т.2 (8), №2. – С. 71-75.

27. Slyotov A.M. The nature of edge luminescence of CdTe:Mg diffusion layers / Makhniy V.P., Kosolovskiy V.V., Slyotov M.M., Skrypnyk M.V. & Slyotov A.M. // Semiconductors. – 2010. – Vol.44, №9. – P. 1167-1169.

28. Slyotov A.M. Diffusion layers of zinc selenide with a predominant edge emission / V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, Tkachenko I.V., Slyotov A.M., Horley P.P., Vorobiev Yu.V. and González-Hernández J // Ukr. J. Phys. Opt. – 2009. – Vol.10, №4. – P.206-217.

29. Сльотов О.М. Температурно-стійкі матеріали на II-VI сполуках / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов // IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2019). – Дніпро, Україна, 27-29 листопада, 2019. – с. 191.

30. Сльотов О.М. Гетерошари ZnS_xSe_{1-x} як джерела оптичного випромінювання / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов // III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2018). – Дніпро, Україна, 21-23 листопада, 2018. – с. 151.

31. Сльотов О.М. Можливість використання гетерошарів α -ZnSe і α -ZnS в приладах оптоелектроніки / М.М. Сльотов, В.В. Мельник, О.М. Сльотов // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-8). – Ужгород, Україна, 2-4 жовтня, 2018. – с. 223-224.

32. Slyotov O.M. Peculiarities of short-wave radiation of hexagonal α -ZnSe and α -ZnSe $_x$ S $_{1-x}$ / O.M. Slyotov, M.M. Slyotov // X international conference "Topical problems of semiconductor physics". – Truskavets, Ukraine, 25-28 June, 2018. – с. 71.

33. Slyotov O.M. Peculiarities of application of modulation of band gap of Cd $_{1-x}$ Mn $_x$ Te solid solutions / V.P. Makhniy, P.P. Horley, O.M. Slyotov // The International Conference on Correlation Optics. – Chernivtsi, Ukraine, 11-15 September, 2017.

34. Slyotov O.M. Luminescent Properties of $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ Diffusional Layers Doped with Rare-Earth Gd and Yb Elements / Makhniy V.P., Senko I.M., Slyotov O.M. // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. – Yaremcha, Ukraine, 15-20 May, 2017. – p. 309.

35. Сльотов О.М. Радіаційна стійкість гетерошарів α -ZnSe / Сльотов О.М., Гавалешко О.С., Петренко І.В. // V-а Міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах". – Чернівці, Україна, 3-5 листопада, 2016. – с. 263.

36. Slyotov O.M. The properties of edge luminescence band of zinc selenide with ytterbium impurity / V.P. Makhniy, O.V. Kinzerska, I.M. Senko, O.M. Slyotov // IX International conference "Topical Problems of Semiconductor Physics". – Truskavets, Ukraine, 16-20 May, 2016. – с. 68.

37. Сльотов О. Оптичні властивості гетерошарів β - та α -ZnSe отриманих методом ізовалентного заміщення / О. Гавалешко, О. Сльотов // "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем" (MEICS-2015). – Дніпропетровськ, Україна, 25-27 Листопада, 2015. – с. 192.

38. Сльотов О.М., Вплив легування ізовалентною домішкою Mg на ефективність оптичних сенсорів на основі CdMgTe / Сльотов О.М., Уляницький К.С. // VII International Conference on Optoelectronic Information Technologies "PHOTONICS-ODS 2015". – Ukraine, Vinnytsia, VNTU, 21-23 April, 2015. – P. 119.

39. Сльотов О.М. Фоточутливі сенсори з ізовалентними домішками Mg і Ca / М.М. Сльотов, В.В. Мельник, В.П. Махній, О.М. Сльотов, К.С. Уляницький // VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-6). – Чернівці, Україна, 23-27 вересня, 2013. – С. 422-423.

40. Slyotov A.M. Influence of preparation on optical properties heterostructures CdTe / CdS / V.P. Makhniy, M.Ph. Pavljuk, M.M. Slyotov,

A.M. Slyotov, K.S. Yljanitzkij // XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures ICPTTFN-XIV, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2013. – P. 251.

41. Патент на корисну модель №104988 Спосіб отримання шарів селеніду цинку з люмінесценцією різного кольору // Сльотов М.М., Гавалешко О.С., Сльотов О.М. Державна служба інтелектуальної власності України 25.02.2016, Бюл. №4

42. Патент на корисну модель №108145 Спосіб виготовлення гетерошарів CdTe гексагональної модифікації // Махній В.П., Сльотов М.М., Сльотов О.М. Державна служба інтелектуальної власності України 11.07.2016, Бюл. №13

43. Патент на корисну модель №119736 Спосіб отримання фотодетекторів на ZnMgSe // Сльотов М.М., Гавалешко О.С., Сльотов О.М. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 10.10.2017, Бюл. № 19

44. Патент на корисну модель №119883 Спосіб створення поверхневої наноструктури на підкладках $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,04 \leq x \leq 0,45$) // Махній В.П., Сльотов О.М. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 10.10.2017, Бюл. № 19

45. Патент на корисну модель №120756 Спосіб визначення ширини забороненої зони напівпровідникових матеріалів // Махній В.П., Сльотов О.М., Бодюл Г.І. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 10.11.2017, Бюл. № 21

46. Патент на корисну модель №122626 Спосіб визначення висоти потенціального бар'єра контакту метал-напівпровідник // Махній В.П., Склярчук В.М., Сльотов О.М., Бодюл Г.І. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 25.01.2018, Бюл. № 2

47. Патент на корисну модель №134166 Спосіб отримання гетерошарів ZnSe гексагональної модифікації // Сльотов М.М., Сльотов О.М. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 11.05.2019, Бюл. № 9

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	15
ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЗА ТЕМОЮ ДОСЛІДЖЕНЬ	28
1.1. Широкозонні сполуки у напівпровідниковій електроніці	28
1.2. Властивості і структура досліджуваних матеріалів	31
1.3. Основні методи отримання II-VI сполук	35
1.3.1. Вирощування кристалів	35
1.3.2. Дифузійні шари халькогенідів цинку та кадмію	36
1.3.3. Отримання епітаксійних шарів	38
1.4. Проблеми інверсії типу провідності	41
1.5. Оптичні процеси у II-VI сполуках	44
1.5.1. Власне поглинання	46
1.5.2. Оптичне відбивання при $k = 0$	50
1.5.3. Люмінесцентні властивості	53
ВИСНОВКИ ДО 1 РОЗДІЛУ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ	59
РОЗДІЛ 2 ОТРИМАННЯ ГЕТЕРОШАРІВ ТА МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	63
2.1. Обґрунтування методів отримання ГШ	63
2.2. Базові підкладки та їх параметри	66
2.2.1. Отримання та підготовка підкладок	66
2.2.2. Електропровідність II-VI халькогенідів	68
2.2.3. Люмінесценція і оптичні процеси	69
2.3. Технологія виготовлення ГШ	73
2.3.1. Характеристика і умови процесу вирощування	73
2.3.2. Отримання ГШ α -ZnSe і α -CdTe методом ІВЗ	76
2.4. Вплив ізовалентних домішок на кристалічну ґратку шарів II-VI сполук	80
2.5. Виготовлення випростовуючих структур та контактів	84

	13
2.5.1. Омічні контакти	84
2.5.2. Випростовуючі та випромінювальні структури	85
2.6. Методи досліджень електрофізичних та фотоелектричних властивостей	87
2.7. Методики досліджень оптичних процесів	88
2.7.1. Оптичне пропускання	89
2.7.2. Методика люмінесцентних досліджень	92
2.7.3. Оптичне відбивання	94
2.8. Методика виявлення складових смуг	95
2.9. Особливості методу λ -модуляції	98
ВИСНОВКИ ДО 2 РОЗДІЛУ	105
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБЛЕННЯ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЧІВ НА БАЗІ	
II-VI СПОЛУК	107
3.1. Отримання і властивості випромінювачів на основі II-VI сполук з ізовалентною домішкою	107
3.2. Світловипромінювачі на основі гетерошарів β -ZnSe/ β -ZnS	118
3.3. Джерела випромінювання на гетерошарах ZnSe гексагональної модифікації	123
3.4. Світловипромінювачі на α -ZnS/ α -CdS і α -ZnS _x Se _{1-x} / α -CdS	129
3.5. Спектральні характеристики випромінювачів на основі сульфоселенідів цинку	137
3.6. Джерела випромінювання на гетерошарах β -CdSe і β -CdS кубічної модифікації	139
3.7. Світловипромінювачі на основі ГС α -CdTe/ α -CdS	145
ВИСНОВКИ ДО 3 РОЗДІЛУ	150
РОЗДІЛ 4 ФОТОЧУТЛИВІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОШАРІВ	
II-VI СПОЛУК	153
4.1. Особливості фотоструктур	153
4.2. Фотоструктури ZnSe:Ca та CdTe:Ca	154
4.3. Фотодіоди Cd _x Mg _{1-x} Te:Mg	160

	14
4.4. Фотодетектори на гетерошарах сульфоселенідів цинку	166
4.5. Фотоприймачі на твердих розчинах заміщення	173
4.6. Фотоприймачі на гетеропереходах	180
4.7. Сонячні елементи на основі поверхнево-бар'єрних діодів	185
ВИСНОВКИ ДО 4 РОЗДІЛУ	189
РОЗДІЛ 5 РОЗРОБЛЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТЕМПРАТУРО ТА	
РАДІАЦІЙНОСТІЙКИХ СВІТЛОВИХ ПРИСТРОЇВ НА	
ГЕТЕРОШАРАХ ZnSe	192
5.1. Випромінювачі різного спектрального діапазону	
на гетерошарах α -ZnSe	192
5.2. Температуростійкі випромінювачі при $\Delta T = 300 \div 480$ К на ГШ	
ZnSe кубічної модифікації	197
5.3. Випромінювачі температуростійкі при $\Delta T = 300 \div 550$ К на ГШ	
ZnSe гексагональної модифікації	200
5.4. Випромінювачі на основі ZnSe:Yb	204
5.5. Джерела поляризованого випромінювання	209
5.6. Радіаційна стійкість до β -випромінювання випромінювачів	
на основі α -ZnSe	213
ВИСНОВКИ ДО 5 РОЗДІЛУ	218
РОЗДІЛ 6 ФОРМУВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР	
6.1. Наноструктури і властивості приладів електроніки	221
6.2. Наноструктуровані випромінювачі на халькогенідах кадмію	223
6.3. Випромінювачі на наноструктурованих кристалах твердих розчинів	
$Cd_{1-x}Mn_xTe$	228
6.4. Світловипромінювачі на плівках телуриду кадмію	235
6.5. Випромінювачі на наноструктурованих гетерошарах α -ZnSe	239
ВИСНОВКИ ДО 6 РОЗДІЛУ	245
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ	248
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	252
ДОДАТОК	280

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВТД – власні точкові дефекти

ІВД – ізовалентна домішка

ІВЗ – ізовалентне заміщення

ГШ – гетерошар

ГС – гетероструктура

ОК – омічний контакт

ПБД – поверхнево-бар'єрний діод

ФЛ – фотолюмінесценція

УФ – ультрафіолетовий

ДАП – донорно-акцепторна пара

α – гексагональна модифікація кристалічної ґратки

β – кубічна модифікація кристалічної ґратки

α -ZnS/ α -CdS – гетерошари α -ZnS, отримані на α -CdS

α -ZnSe/ α -CdS – гетерошари α -ZnSe, отримані на α -CdS

α -ZnSe/ α -CdSe – гетерошари α -ZnSe, отримані на α -CdSe

β -ZnSe/ β -ZnS – гетерошари β -ZnSe, отримані на β -ZnS

β -CdSe / β -CdTe – гетерошари β -CdSe, отримані на β -CdTe

β -CdSe/ β -ZnSe – гетерошари β -CdSe, отримані на β -ZnSe

β -CdS/ β -ZnS – гетерошари β -CdS, отримані на β -ZnS

α -ZnS_{1-x}Se_x/ α -CdS – гетерошари твердих розчинів заміщення α -ZnS_{1-x}Se_x, отримані на α -CdS

СВП – світловиpromінювачи

ФДТ – фотодетектори

ВСТУП

Актуальність теми

Важливим завданням твердотільної електроніки є як розробка приладів на основі нових фізичних принципів дії, так і на основі новітніх матеріалів. Розроблення приладів твердотільної електроніки з використанням новітніх матеріалів повинно забезпечувати їх надійну експлуатацію в умовах складних електромагнітних обставин та підвищеній температурі оточуючого середовища. Важливого значення при розробленні приладів даного класу відіграють гетерошари, що уможливають створення різного типу бар'єрів у електронних приладах з розширеними функціональними можливостями. Тому розроблення та вдосконалення на їх основі відповідних технологій отримання необхідних матеріалів і виробництво електронних приладів, здатних функціонувати в ускладнених умовах є важливою науково-технічною проблемою. Вирішення цієї проблеми при використанні напівпровідникових матеріалів може бути досягнуто шляхом легування домішками, зокрема ізовалентними, що надають можливість отримання принципово нових властивостей матеріалів. Серед них на особливу увагу заслуговують отримання високої інтенсивності випромінювання, розширення його спектрального діапазону у короткохвильову область, забезпечення стабільності отриманих параметрів, характеристик і властивостей.

Зазначені питання є надзвичайно важливі для II-VI сполук. Їх прямозонність і велика ширина забороненої зони E_g є важливою передумовою використання у приладах оптоелектроніки [1, 2, 3]. Разом з тим, існує низка особливостей, серед яких необхідно відзначити одностороннє відхилення від стехіометрії власних точкових дефектів, що існують в матеріалах, та схильність до самокомпенсації [4, 5, 6]. Вказані фактори обумовлюють схильність до переважаючої монополярної провідності (виключно CdTe) і труднощі зміни її типу та величини. Тому важливим є отримання шарів в такий спосіб, що забезпечував би можливість контрольованої зміни кристалічної структури і її відповідних властивостей. Зазначимо, що широко використовувані для Ge, Si і III-V сполук процеси епітаксії мало придатні для

отримання досконалих гетероструктур II-VI матеріалів внаслідок суттєвої неузгодженості параметрів складових кристалічних ґраток структур та їх коефіцієнтів термічного розширення. Використання іонної імплантації для легування створює додаткові дефекти, що у випадку II-VI сполук призводять до утворення додаткових власних точкових (ВТД) та складних асоціативних дефектів. До того ж, важливою залишається проблема отримання гетерошарів нетипових, проте стійких кристалічних α - і β - модифікацій. Такий перехід дозволить не тільки варіювати E_g , але й надавати матеріалу і виготовленню на його основі приладам принципово нових властивостей. Зазначимо, що велика кількість ВТД у II-VI сполуках зумовлює наявність критичних високих температур $T_{n,p}^{Kp}$, які обмежують використання рівноважних методів легування [6, 7]. Тому необхідні умови легування відповідними домішками і створення p - n – переходу часто неможливі внаслідок невідповідності коефіцієнтів розчинності і дифузії домішок. За таких умов значно обмежуються використання теоретичних методів для розрахунку параметрів і характеристик шарів. Тому для отримання необхідних відомостей важливим є використання неруйнівних експериментальних методів контролю характеристик і параметрів, серед яких важливе значення мають оптичні методи. Серед них особливе значення відіграє люмінесцентний контроль, за допомогою якого можливе не тільки вивчення властивостей, але і дозволяє встановити можливості практичного використання гетерошарів.

З викладеного вище випливає, що виготовлення гетерошарів (ГШ) II-VI сполук кубічної і гексагональної модифікацій методом ізотермічного відпалу в парах ізовалентних елементів з наперед заданими властивостями та виготовлення фоточутливих детекторів і джерел оптичного випромінювання на їх основі є актуальною науково-практичною проблемою електроніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.
 Дисертаційна робота виконана в Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича за темою: “Фізичні процеси в оптоелектронних сенсорах на основі широкозонних II-VI напівпровідників” (номер державної реєстрації 0112U002343), наукової тематики “Генераційно-рекомбінаційні та

транспортні процеси в широкозонних напівпровідниках і бар'єрних структурах на їх основі», «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв та засобів телекомунікацій і інформаційних технологій» (2014-2015 рр., номер державної реєстрації №0111U000183); «Методи та засоби передавання, оброблення і зберігання інформації в інфо-комунікаційних системах» (2016-2017 рр., номер державної реєстрації №0116U001433).

Мета і задачі досліджень. Мета роботи є розроблення фотодетекторів і високоефективних світловипромінювачів з розширеним діапазоном робочих температур та радіаційно стійких.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Розробити технологію та створити світловипромінювачі (СВП), фотодетектори (ФТД) та наноструктури на основі II-VI сполук.

2. Розробити методику і отримати високотемпературні та радіаційно стійкі прилади шляхом ізовалентного заміщення атомів підкладок II-VI сполук.

3. Вдосконалити методику отримання гетерошарів (ГШ) нових сполук ізотермічним відпалом II-VI кристалів у парах ізовалентних елементів. Дослідити властивості отриманих ГШ сульфоселенідів та телуридів цинку і кадмію з типовою та нетиповою кубічною (β) та гексагональною (α) модифікаціями кристалічної структури. Визначити параметри їх зонних структур, спектральний діапазон fotocутливості та випромінювання, їх ефективність і механізми генераційно-рекомбінаційних процесів. Вивчити електрофізичні, оптичні, люмінесцентні і фотоелектричні властивості світловипромінюючих і fotocутливих структур.

4. Розробити методику варіації спектральних характеристик світловипромінювачів на гетерошарах α -ZnSe зміною режимів їх отримання методом ізовалентного заміщення (ІВЗ). Встановити вплив високих температур і радіаційного опромінення на стабільність характеристик, параметрів і властивостей СВП. Дослідити вплив анізотропії кристалічної ґратки гексагональних ГШ сульфоселенідів цинку на формування

поляризованого випромінювання і визначити можливість виготовлення джерел та детекторів поляризованого випромінювання

5. Розробити методи формування поверхневих наноструктур на кристалах і гетерошарах халькогенідів цинку і кадмію, дослідити властивості і можливості практичного використання виготовлених сенсорів і випромінювачів.

Об'єктом дослідження є процеси в світловипромінювальних та фоточутливих пристроях на основі широкозонних II-VI стабільних сполук кубічної і гексагональної модифікації.

Предметом дослідження є структури і прилади на основі II-VI сполук зі стабільними властивостями та характеристиками в широкому діапазоні робочих температурах і підвищеній радіації.

Методи досліджень: технологічні і експериментальні методи дифузії із залученням математичного апарату для розрахунку відповідних параметрів та режимів процесу легування. Моделювання та експериментальні дослідження електричних, оптичних, люмінесцентних і фотоелектричних властивостей тонких гетерошарів та атомно-силової мікроскопії. Дослідження оптичних процесів пропускання і відбивання, люмінесцентних і фотоелектричних властивостей у спектральному інтервалі (1,5 ÷ 5,0 eV) в широкому діапазоні зміни збуджень фотолюмінесценції ($10^{16} - 10^{19}$ фот/с) при температурах 300-550 K з використанням класичних методик та сучасної модуляційної спектроскопії (λ -модуляції). Проведення аналізу і порівняння експериментальних результатів з теоретичними моделями відповідних генераційно-рекомбінаційних процесів, співставлення дослідних даних з результатами комп'ютерного моделювання і розрахунків на основі MATHCAD.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше отримані світловипромінювачі з квантовою ефективністю $\eta = 7-15\%$ при легуванні базових сульфідів, селенідів та телуридів цинку і кадмію ізовалентними домішками Mg, Ca і рідкоземельним елементом Yb. Встановлено, що їх люмінесценція формується процесами у крайовій області і визначається міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду та анігіляцією

зв'язаних екситонів. Спектри джерел випромінювання охоплюють ближню інфрачервону $\Delta\lambda = 0,751-0,826$ мкм, жовто-зелену $\Delta\lambda = 0,535-0,590$ мкм і блакитно-фіолетову $\Delta\lambda = 0,390-0,485$ мкм області для відповідного матеріалу. Випромінюванню притаманна слабка температурна залежність, часова повторюваність та стабільність характеристик і властивостей до зміни температури в діапазоні 300-550 К і радіації при опроміненні потоком електронів густиною $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$ електрон/см² з енергією $E \sim 2$ МеВ.

2. Отримано світловипромінювачі на основі гетероструктур кубічної модифікації β -ZnSe/ β -ZnS. Встановлено, що їх люмінесценція припадає на блакитно-фіолетову область $\Delta\lambda = 0,413 - 0,535$ мкм з $\lambda_m = 0,462$ мкм і визначається анігіляцією зв'язаних на ізовалентних домішках (ІВД) екситонів. Показано, що природа ІВД обумовлює як високу квантову ефективність випромінювання $\eta = 10-12$ %, порівняно з використовуваними кристалами β -ZnSe з $\eta = 0,1-0,4$ %, так і стабільність випромінювання у діапазоні температур 300÷550 К.

4. Вперше отримано фотодіоди на гетерошарах β -ZnSe p -типу провідності, утворених легуванням залишковими ізовалентними атомами S з базового β -ZnS n -типу при формуванні гетероструктур β -ZnSe/ β -ZnS. Фотодіод характеризується високою фоточутливістю у фіолетовому діапазоні $\Delta\lambda = 0,375 - 0,479$ мкм, яка узгоджується з областю інтенсивного випромінювання ГШ, що уможливило виготовлення оптронів на структурах β -ZnSe/ β -ZnS/ β -ZnSe.

5. Отримано джерела випромінювання з високою квантовою ефективністю $\eta = 15$ % на гетерошарах сульфоселенідів кадмію β -CdSe і β -CdS нетипової кубічної модифікації. Встановлено, що спектри люмінесценції визначаються ізовалентним заміщенням Se у β -CdTe та Cd у β -ZnSe базових підкладках. Випромінювання гетероструктур кубічного β -CdS/ β -ZnS припадає на синьо-блакитну область при $\lambda_m = 0,457$ мкм. Вперше методом ізовалентного заміщення Se домішкою Te виготовлено світловипромінювачі на гетерошарах нетипової гексагональної модифікації

α -CdTe/ α -CdSe у ближньому інфрачервоному діапазоні зі спектром $\Delta\lambda = 0,751$ - $0,826$ мкм. На основі ГШ α -CdTe виготовлено поверхнево-бар'єрні фотодіоди Ni- α -CdTe зі спектром фоточутливості $\Delta\lambda = 0,420 \div 0,855$ мкм, що може бути використано у волоконно-оптичних системах.

6. Вперше визначено енергетичні параметри зонної структури $\Delta_{CR} = 0,07$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,37$ еВ нетипового α -ZnSe при ширині забороненої зони $E_g = 2,89$ еВ та отримано світловипромінювачі на основі гетерошарів α -ZnSe гексагональної модифікації α -ZnSe/ α -CdSe і α -ZnSe/ α -CdS. Встановлено, що їх інтенсивне випромінювання охоплює крайову синьо-фіолетову область $\Delta\lambda = 0,375 - 0,480$ мкм з $\lambda_m = 0,430$ мкм.

7. Виготовлено випромінювачі на короткохвильову область $\Delta\lambda = 0,370 \div 0,490$ мкм з $\lambda_m = 0,420$ мкм і ефективністю $\eta = 7$ - 8 % на гетерошарах гексагонального α -ZnS дифузією при температурі $T = 980$ °С ІВД Zn у підкладку α -CdS. Показано, що люмінесценція спричиняється рекомбінацією на донорно-акцепторних парах, утворених однозарядними вакансіями сірки V_S^\bullet і цинку V'_{Zn} . Виготовлено фоточутливі структури Ni- α -ZnS на отриманих ГШ з областю фоточутливості $\Delta\lambda = 0,248 \div 0,364$ мкм. Вперше отримано джерела випромінювання з квантовою ефективністю $\eta = 5$ - 6 % і $\lambda_m = 0,370$ мкм на твердих розчинах заміщення α -ZnSe_xS_{1-x} при експериментально встановлених значеннях температур $T = 1030$ - 1070 °С ізотермічного відпалу α -CdS послідовно у парах Zn і Se.

8. Встановлено режими і вперше отримано джерела випромінювання з максимумами $\lambda_m = 0,446$ мкм (фіолетове), $\lambda_m = 0,476$ мкм (синє) і $\lambda_m = 0,517$ мкм (зелене) зі спектральною чистотою кольору 98%, 97,6%, 92,3%, відповідно, шляхом ізотермічного відпалу у парах ізовалентного елементу Zn у діапазоні температур $880 \div 1040$ °С. Спектри випромінювання α -ZnSe/ α -CdSe припадають на $0,420$ - $0,455$ мкм, $0,460$ - $0,496$ мкм і $0,505$ - $0,550$ мкм з практично незмінною інтенсивністю у максимумі. Встановлено, що кожний спектр випромінювання визначається рекомбінаційними процесами за участю

акцепторних і донорних центрів, обумовлених власними точковими дефектами (ВТД) V'_{Zn} , V^{\bullet}_{Se} і Zn^{\bullet}_i у α -ZnSe.

9. Встановлено, що анізотропія кристалічної ґратки гетерошарів нетипової гексагональної модифікації α -ZnSe, α -ZnS, α -ZnSe_xS_{1-x} спричиняє формування поляризації люмінесценції і фоточутливості. Вперше виготовлено на основі α -ZnSe випромінювальні прилади і фотодетектори, процеси поляризації у яких визначаються оптичними переходами у крайовій області за участю головної валентної і відщепленої кристалічним полем $\Delta_{CR} = 0,07$ еВ підзони з різним темпом генераційно-рекомбінаційних процесів. У спеціально нелегованих матеріалах фоточутливість і випромінювання формуються переходами через центри, утворені ВТД V'_{Zn} , V^{\bullet}_{Se} і Zn^{\bullet}_i , темпи процесів генерації та рекомбінації за участю яких визначають інтенсивність відповідних смуг при випромінюванні чи його детектуванні.

10. Вперше виготовлено джерела випромінювання і фотодетектори на основі поверхневих наноструктур (ПНС) на халькогенідах кадмію і цинку, квантово-розмірні процеси в яких визначають їх характеристики і властивості. Процеси температурного відпалу при $T_a \approx 650 \pm 20$ °C твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe та халькогенідів кадмію при $T = 550-650$ °C і хімічного травлення у травнику H₂SO₄:H₂O₂ = 3:1 дозволяють отримувати ПНС з характерними латеральними розмірами 10-100 нм нанопірамід, що формує випромінювання, квантова ефективність якого становить $\eta = 15-20$ % у синьо-фіолетовій та ультрафіолетовій областях. Широкий спектр випромінювання, $\Delta\lambda = 0,330 - 0,560$ мкм обумовлений квантово-розмірним ефектом, що зумовлено розмірним квантуванням енергії носіїв заряду на утворених наноструктурах при зміні розмірів нанопірамід від малих на вершині до значних у основі. Отримано фотодетектори, у яких створення ПНС дозволяє на ~ 2 порядки збільшити фоточутливість і значно покращити інші фотоелектричні параметри внаслідок зменшення поверхневих струмів втрат і рівня шумів.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Отримано ізотермічним відпалом в парах ізовалентних елементів

гетероструктури II-VI сполук кубічної і гексагональної модифікацій зі стабільними властивостями в діапазоні робочих температур до 550 К і радіаційною стійкістю при опроміненні потоком електронів густиною $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$ електрон/см² з енергією $E \sim 2$ МеВ. Показана можливість отримання приладів з випромінюванням високого квантового виходу і високо чутливих фотодіодів внаслідок формування досконалої кристалічної структури матеріалів.

2. Запропоновані методики легування домішками спеціально оброблених підкладок II-VI сполук і визначені технологічні режими введення магнію, ітербію і кальцію методами дифузії та хімічної обробки у відповідних водних хімічних розчинах, що можуть використовуватися при отриманні поверхневих шарів *p*-типу електропровідності з високою квантовою ефективністю $\eta = 5-15$ % випромінювання.

3. Вперше виготовлено за запропонованими технологічними процесами джерела випромінювання на основі гетероструктур α -ZnSe/ α -CdSe з різними спектрами люмінесценції при максимумах $\lambda_m = 0,446$ мкм, $\lambda_m = 0,476$ мкм, $\lambda_m = 0,517$ мкм зі спектральною чистотою кольору 98 %, 97,6 % і 92,3 %, відповідно. Джерела випромінювання виготовлені на основі твердих розчинів заміщення α -ZnS_xSe_{1-x} при $x = 0,45$ з діапазоном випромінювання у ближньому УФ $\Delta\lambda = 0,340 - 0,400$ мкм з $\lambda_m = 0,380$ мкм та незначною температурною залежністю інтенсивності і стабільністю характеристик люмінесценції.

4. На рівні винаходів запропоновано технології отримання гетерошарів α -CdTe, фотодетекторів на основі ZnMgSe, наноструктурованих поверхонь Cd_{1-x}Mn_xTe, а також спосіб визначення ширини забороненої зони гетерошарів і базових матеріалів за результатами досліджень λ -модульованого оптичного пропускання

5. Виготовлено на основі розробленої технології термічної обробки CdS, CdTe, CdSe і хімічного травлення гетерошарів α - та β -ZnSe, α -ZnS_xSe_{1-x} наноструктуровані поверхні та створено фотодіоди і джерела випромінювання. Ефективна люмінесценція з $\eta = 15$ % при 300 К у короткохвильовій області

$\Delta\lambda = 0,330 - 0,400$ мкм отримана внаслідок розмірного квантування енергії носіїв заряду.

6. Показана можливість виготовлення джерел і фотодетекторів поляризованого випромінювання. Встановлено природу процесів генерації і рекомбінації носіїв заряду через центри, що формуються власними точковими дефектами V_{Zn}' , V_{Se}^\bullet і Zn_i^\bullet , розглянуто питання впливу технологічних умов отримання гетероструктур гексагональної модифікації на міжзонну рекомбінацію і впливу переходів за участю підзон валентної зони на спектри люмінесценції.

7. На базі досліджуваних гетерошарів нетипової модифікації створено лабораторні зразки:

– джерел випромінювання з квантовою ефективністю $\eta = 15\%$ на β -CdSe/ β -CdTe у спектральній області $\Delta\lambda = 0,590 \div 0,775$ мкм з максимумом $\lambda_m = 0,712$ мкм та β -CdSe/ β -ZnSe з $\Delta\lambda = 0,563 \div 0,688$ мкм та $\lambda_m = 0,620$ мкм;

– світловипромінювачів на гетероструктурах β -CdS/ β -ZnS у діапазоні $\Delta\lambda = 0,420 \div 0,496$ мкм при $\lambda_m = 0,457$ мкм та α -CdTe/ α -CdSe з квантовою ефективністю $\eta = 7-8 \%$ при $\lambda_m = 0,805$ мкм;

– гетероперехідних сонячних елементів на базі CdTe з виявляючою здатністю $10^{13} \text{ В}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2}$ при 300 К за умов освітлення АМ-2;

– джерела випромінювання у ближньому ультрафіолетовому діапазоні $\Delta\lambda = 0,330 - 0,400$ мкм з $\lambda_m = 0,370$ мкм на твердих розчинах заміщення α -ZnSe_xS_{1-x} з $\eta = 6-8 \%$ і поверхневих наноструктурах на гетерошарах α -ZnSe з $\eta = 20 \%$;

– фотодетекторів на основі структур Ni- α -ZnSe з коефіцієнтом зміни фотоструму $P \sim 62\%$ і джерел поляризованого випромінювання у спектральній області $\Delta\lambda = 0,340 - 0,459$ мкм з $\lambda_m = 0,435$ мкм

– поверхнево-бар'єрних сонячних фотоелементів з к.к.д. $\sim 13 \%$ та діапазоном фоточутливості $\Delta\lambda = 0,248-0,953$ мкм на отриманих методом ізовалентного заміщення гетерошарах n -CdTe.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 77 наукових праць, з них 1 монографія у співавторстві, 14 статей у фахових виданнях України, 13 публікацій в закордонних наукових періодичних виданнях, 42 публікації у матеріалах конференцій та 7 патентів України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача полягає в обґрунтуванні задач та методів досліджень, різноплановій підготовці досліджуваних зразків, доборі режимів і проведенні технологічних процесів, узагальненні результатів, підготовці публікацій та участі у конференціях. В публікаціях, що написані у співавторстві, дисертанту належать наступні результати: [1] – автору належить аналіз, систематизація і узагальнення теоретичних основ люмінесценції, викладено її основні характеристики та особливості формування у різних речовинах, розглядаються основні механізми генераційно-рекомбінаційних процесів та особливості кінетики випромінювальних переходів, розглядаються передумови отримання ефективної електро- і катодолюмінесценції, можливі механізми збудження та формування випромінювання, їх особливості у світлодіодах, електролюмінесцентних панелях та широко використовуваних пристроїв відображення оптичної інформації; [16, 24, 50] – виготовлення зразків та дослідження люмінесцентних властивостей світловипромінювачів на основі сульфоселенідів цинку; [13, 29, 56] – отримання сенсорів на $Cd_xMg_{1-x}Te$ і дослідження їх параметрів, характеристик та властивостей; [14, 39, 42, 54, 57, 55, 63, 65, 73] – виготовлення світловипромінювачів та фотосенсорів на основі твердих розчинів заміщення, встановлення режимів легування ізовалентними домішками та дослідження механізмів випромінювання; [12, 17, 20, 21, 32, 33, 46, 47, 51, 61, 62, 70, 77] – вивчення механізмів формування крайової люмінесценції у джерелах випромінювання на основі гетерошарів сульфоселенідів цинку нетипової кристалічної модифікації; [15, 22, 23, 26, 27, 38, 66, 69, 72] – дослідження властивостей джерел випромінювання та сенсорів на основі халькогенідів кадмію і встановлення впливу ізовалентних домішок на властивості люмінесценції та параметри фоточутливості; [7, 8] – вивчення впливу процесів температурного відпалу і хімічного травлення на виготовлення випромінювачів з

наноструктурованою поверхнею; [4, 31, 34, 36, 41, 60, 71] – запропоновано температурні режими ізотермічного відпалу гексагональних селенідів і сульфідів кадмію у парах ізовалентних елементів і отримані світловипромінювачі на фіолетовий, синій і зелений спектральні діапазони; [6, 75, 76] – розроблено методику визначення висоти бар'єру на фотосенсорах і реалізовано універсальний принцип комплексних досліджень процесів оптичного відбивання, пропускання і люмінесценції; [18, 58, 59, 64, 68] – запропоновано режими легування бінарних н/п і твердих розчинів заміщення, виявлено їх особливості у випадку ізовалентних домішок; [2, 35] – розглянуто умови отримання джерел поляризованого випромінювання на основі гетерошарів гексагональної модифікації, розроблена методика досліджень та встановлені особливості аналізу індикатрис випромінювання; [5] – досліджено властивості джерел поляризованого випромінювання і визначені особливості інтерпретації результатів вимірювань спектральних характеристик; [10, 30, 40, 45] – досліджено вплив високих температур на спектри випромінювання і квантову ефективність світловипромінювачів на основі гетерошарів селеніду цинку; [11, 48, 49] – отримано джерела світла і досліджено вплив рідкоземельних елементів на характеристики та властивості випромінювання; [9, 37, 44] - розроблено методику та досліджено вплив радіаційного опромінювання на властивості світловипромінювачів на основі гетерошарів гексагонального селеніду цинку; [3, 43, 52, 74] – отримано світловипромінювачі з наноструктурованою поверхнею; [28, 53] – отримані гетерошари селеніду цинку і встановлено природу короткохвильового випромінювання; [19, 25, 67] – отримано світловипромінювачі на шарах оксиду цинку. Постановка задачі, обговорення і аналіз результатів досліджень та формулювання висновків дисертації проводились спільно з науковим консультантом, написання статей і підготовка доповідей на конференції – разом з співавторами публікацій.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дисертації були представлені на таких наукових конференціях: I, II, III і IV Міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми

радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано та мікроелектроніки” (Чернівці, Україна, 2011, 2012, 2013, 2014); VI і VII Міжнародна конференція з оптико-електронних інформаційних технологій (Вінниця, Україна, 2012, 2015); XII, XIV, XV Міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок і наносистем” (Івано-Франківськ, Україна, 2009, 2013, 2015); 1-а, 2-а, 3-а та 4-а Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» (MEICS-15, MEICS-2017-2019) (Дніпропетровськ, Україна, 2015, 2017-2019); IX і X International conference "Topical problems of semiconductor physics (Truskavets, Ukraine, 2016, 2018); XVI International Conference dedicated to memory Professor Dmytro Freik “Physics and technology of thin films and nanosystems” (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017); 15-а і 16-а відкрита науково-технічна конференція Інститут телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки НУЛП з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем (Львів, НУ «Львівська політехніка», 2012, 2013); The 11th, 12th International Conference “Correlation Optics 2013, 2015” (Chernivtsi, Ukraine, 2013, 2015); 4-а, 5-а, 6-а, 7-а і 8-а Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-4, 5, 6, 7, 8) (Одеса, Україна, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018); VI, VII, VIII Українські наукові конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-6 – УНКФН-8) (Україна, 2013, 2016, 2018); V і VII Міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах” (Чернівці, Україна, 2016, 2018); The International Conference on Correlation Optics (Chernivtsi, Ukraine, 2017); XVII Міжнародна Фреїківська конференція “Фізика і технологія тонких плівок і наносистем” (Івано-Франківськ, Україна, 2019).

Структура та обсяг дисертації. Робота складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел, який налічує 265 бібліографічних найменувань, та додатку. Дисертація викладена на 290 сторінках друкованого тексту, містить 90 рисунків, 13 таблиць.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЗА ТЕМОЮ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Широкозонні сполуки у напівпровідниковій електроніці

Твердотільна електроніка охоплює велику сукупність приладів і систем. Серед них важливе місце займає напівпровідникова електроніка. Основним у ній напрямком був і залишається розробка і виготовлення різного типу напівпровідникових приладів – діодів (випрямляючих, параметричних, стабілітронів, підсилювальних і генераторних), транзисторів (біполярних і уніполярних), тиристорів, інтегральних схем тощо. Пріоритетними матеріалами (і на даний час широко використовуваними) для виготовлення вказаних приладів є германій і кремній. Подальший розвиток і вдосконалення елементної бази стимулювало пошук нових матеріалів. Найближчі електронні аналоги Ge і Si є бінарні III-V сполуки – GaAs, InAs, AlSb, InSb, GaP, InP тощо. Зміна величини їх забороненої зони E_g , типа і параметрів зонної структури, рухливості носіїв заряду μ_n, μ_p , питомого опору ρ та інших параметрів і властивостей дозволяло їх істотно змінювати та поступово вдосконалювати функціональні можливості виготовлених приладів електроніки та розробляти пристрої нового типу. Серед останніх на особливу увагу заслуговують інтегральні схеми мікроелектроніки та різного типу прилади для передавання, обробки і зберігання інформації та використання процесів її передачі у різноманітних пристроях.

Важливого значення для розвитку інформаційних технологій набув перехід до використання оптичних процесів у електронних приладах. Вони істотно збільшують об'єм інформації, густину її запису та швидкість передавання. Важливим також є їх завадостійкість, широкий частотний діапазон сигналів та їх перешкодозахищеність, а також часова і просторова модуляція. Для цього виготовляються і використовуються різноманітні випромінювачі та фотодетектори, модулятори, перетворювачі сигналів,

світлодіоди, волоконно-оптичні лінії зв'язку тощо. Швидке зростання практичних завдань по вдосконаленню інформаційних технологій обумовило активний пошук нових матеріалів [8, 9]. Це стимулювало роботи по наданню існуючим матеріалам відповідних до потреб інформатики нових властивостей, а також подальший пошук перспективних речовин. На етапі конструювання і виготовлення електронних приладів важливим є вивчення можливості поєднання різноманітних властивостей матеріалів і фізико-технологічних процесів по їх виготовленню. Зазначимо, що досягнення технології часто дають поштовх для подальшого вдосконалення основних параметрів та розвитку нових напрямів електроніки. Одним з них постав етап використання оптичних сигналів для формування, перенесення, перетворювання, зберігання і відображення інформації [8, 10, 11].

Зазначені вище III-V сполуки є важливими для виготовлення оптичних приладів. Отримані на їх основі різного типу випромінювачі опанували різні оптичні діапазони у інфрачервоній (ІЧ) та видимій областях спектра. Світлодіоди на їх основі, зокрема на *GaAs*, *InAs*, *GaP*, *InP*, істотно сприяли вдосконаленню інформатики, а також стимулювали технологічні роботи по отриманню твердих розчинів заміщення. На даний час вирощування їх монокристалів та епітаксійних шарів, виготовлення *p-n*-переходів та розробка конструкцій і технології виготовлення приладів, опановано у промислових умовах [12]. Значні успіхи напівпровідникової оптоелектроніки зумовлені використанням багатокomпонентних систем *GaAsP*, *AlGaS*, *InGaAsP* [10, 13]. На їх основі виготовлені лазерні діоди, високоефективні світлодіоди, сонячні елементи, фотодетектори тощо на діапазон довжин хвиль до 0,55 мкм. Важливим наслідком активних досліджень стало пошук і легування непрямозонного *GaP* ізовалентними домішками, що сприяло ефективній крайовій люмінесценції [3, 10, 14, 15].

Проведені активні дослідження широкозонних II-VI сполук виявили низку їх першорядних переваг [9, 16 - 19]. Перш за все, отримані на їх основі джерела випромінювання характеризуються широким спектральним

діапазоном, включаючи ближню ультрафіолетову (УФ) область. По-друге, випромінювачі на їх основі характеризуються високою інтенсивністю через прямозонність, яка визначає істотну ефективність генераційно-рекомбінаційних процесів. На їх основі виготовляються інтенсивні люмінофори. Також виготовлено лазери з електронним опроміненням на кристалах CdS , $CdTe$, $CdSe$, ZnS , $ZnSe$ і твердих розчинах CdS_xSe_{1-x} [20-22].

Аналіз головних оптичних властивостей II-VI сполук вказує на можливість створення високо ефективних випромінювачів. Показана важлива роль у цьому ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, CdS [23]. Разом з тим, залишається мало вивченою можливість виготовлення електронних приладів з високою температурною та радіаційною стійкістю, високою швидкодією тощо [4, 6, 24, 25]. Такі властивості разом з високою інтенсивністю є важливою передумовою збільшення ефективності передавання інформації та збільшення її діапазону. Зазначимо, що $CdTe$ з $E_g \approx 1,50$ еВ може бути використаний на ІЧ область, у якій особливе значення набуває $GaAs$ з $E_g \approx 1,43$ еВ. До того ж, актуальним є вивчення можливостей його використання в екстремальних умовах [26]. Необхідно відмітити, що на даний час сульфоселеніди цинку мають велике значення як порошкові люмінофори. Встановлена і широко використовується технологія виготовлення на їх основі світловипромінюючих панелей, які знайшли значне використання у різного типу пристроях [27, 28].

Разом з тим, першочерговою є вирішення проблеми отримання тонких шарів, як активної області у більшості електронних приладів. До того ж, важливим є встановлення оптимальних умов отримання структурно досконалих плівок кубічної і гексагональної модифікацій з стабільними властивостями. При цьому важливу роль відіграє відтворюваність технологічного процесу і його результатів та можливість легування домішками різного типу. Важливим є отримання інверсії електропровідності зважаючи на відносно велику рухливість носіїв заряду [23]. Зазначимо, що саме широкозонні II-VI сполуки можуть відігравати важливу роль серед

інших речовин, оскільки величина E_g узгоджується з короткохвильною областю спектра. Відповідні прилади на їх основі дозволяють отримувати ефективні оптичні процеси у ближній ультрафіолетовій області.

1.2. Властивості і структура досліджуваних матеріалів

Важливим для приладобудування на основі II-VI сполук є усталеність їх фізико-хімічних властивостей і структури кристалічної ґратки [29, 30]. Зазначені фактори обумовлені істотною відмінністю ефективних іонних радіусів катіонів Cd (0,92 Å), Zn (0,74 Å) та аніонів S (1,70 Å), Se (1,84 Å), Te (2,97 Å) [31]. Відповідно у ряді електрохімічних напруг вони розташовані далеко один від другого, а міжатомний зв'язок у сполуках є ковалентно-іонним із ступенем іонності $\sim 0,6-0,7$ [30, 32, 33]. Тому утворюються стійкі хімічні сполуки, стабільність яких визначається термодинамічними умовами кристалізації ґратки [31]. Формуються стабільні кубічна (β) у сполуках $CdTe$, $ZnTe$, $ZnSe$, ZnS та гексагональна (α) у $CdSe$, CdS ґратки. Вони отримали назву “цинкової обманки” та “в'юрциту” відповідно [4, 6, 18, 29, 30, 33, 34]. Зміна умов кристалізації може зумовлювати утворення α -структури для β -модифікації та β -структури для α -кристалів. Проте вони не є стійкими і поступово переходять у початкову стабільну фазу. Тому важливою постає проблема пошуку і реалізації технології отримання матеріалів з нетиповою структурою, але із стабільними і повторюваними у часі властивостями

Можливість зміни кристалічної структури обумовлена незначною різницею параметрів елементарних комірок, а саме $a_{(гекс.)} = \frac{1}{2}\sqrt{2}a_{(куб)}$ та $c_{(гекс.)} = \frac{3}{2}\sqrt{3}a_{(куб)}$ [18, 35, 36]. Атоми в цих структурах відповідно до ковалентного зв'язку розташовуються за тетраедричною будовою [25]. Проте починаючи з координаційної сфери третього порядку у розташуванні іонів спостерігаються істотні відмінності. Саме вони обумовлюють характерну полярність структури і відсутність центру симетрії, що визначає можливість

створення приладів на піро- та п'єзоелектрику, електрооптичний ефект тощо у II-VI сполуках [18, 34, 35].

Структури в'юрциту і сфалериту є стабільними модифікаціями. Разом з тим, умови кристалізації, легуючи домішки і дефекти кристалічної ґратки визначають тип структури [34]. Встановлено, що кристали CdS і $CdSe$ з в'юрцитною модифікацією при температурах плавлення ($T_{пл.}$) не змінюють її при охолодженні до кімнатних температур [34, 36-38]. Навпаки, кристали ZnS і $ZnSe$ при охолодженні відповідно до ~ 1340 К і ~ 1720 К зазнають фазового переходу структури в'юрциту в сфалерит [39, 40]. Стабільність структури цинкової світні зростає в ряду $CdS-CdSe-ZnS-ZnSe-CdTe-ZnTe$, про що свідчать енергії утворення ґраток сфалериту ($U_{куб}$) і в'юрциту ($U_{гекс}$). Відповідно для CdS і $CdSe$ більш стійкою є гексагональна фаза, а у випадку $ZnSe-ZnTe$ – кубічна. Проте відмінність енергій $U_{куб}-U_{гекс}$ мала.

Характерною особливістю халькогенідів Zn і Cd є формування власних точкових дефектів (ВТД) кристалічної ґратки. Серед них особливе значення належить вакансіям у катіонній та аніонній підґратках та відповідним атомам у міжвузлії. Вказані ВТД визначають багато властивостей II-VI сполук (електричні, оптичні, термоелектричні, структурні тощо), що визначає актуальність пошуку технологічних процесів для отримання ефективного випромінювання, високої фоточутливості детекторів.

Аналіз головних властивостей II-VI сполук вказує на зміну їх властивостей відповідно до значень електронегативності χ катіонів та аніонів, що утворюють кристалічну ґратку. Зокрема, у гомологічних рядах $ZnS-CdS$ та $ZnSe-CdSe$ зменшення різниці χ катіону (χ_A) і аніону (χ_B) супроводжується зменшенням ширини забороненої зони (E_g) і температури плавлення, зростанням рухливості носіїв заряду і міжатомних відстаней тощо. При переході від сульфідів до селенідів і телуридів зменшується міцність хімічного зв'язку і збільшується постійна ґратки. Основні параметри запозичені з робіт [6, 10, 11, 18, 29, 30, 33, 41], наведені у таблицях 1.1 та 1.2.

Табл. 1.1

Основні параметри сполук для ближньої інфрачервоної, червоної та зеленої областей спектра випромінювання

№ Параметр	Сполука		
	<i>CdTe</i>	<i>CdSe</i>	<i>CdS</i>
1 Структура W-в'юрцит S-сфалерит	S	W	W
2 Постійна ґратки $a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	6,478-6,482	4,30 7,010-7,015	4,136 6,713
3 Ширина забороненої зони при 300 К, E_g, eV	1,50	1,74	2,53
4 Тип абсолютного мінімуму	пр 000	пр 0000	пр 0000
5 Температурний коефіцієнт зміни E_g $-dE_g/dT \cdot 10^4, \text{eV/K}$	-4,1	-4,6	-5
6 Показник заломлення $-n$	2,75	2,6	2,5
7 Діелектрична проникливість: статична $-\epsilon_s$ високочастотна $-\epsilon_\infty$	10,9 7,15	10,6 7,0	8,96 5,2
8 Коефіцієнт лінійного розширення $-\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	5	4,4 \pm C 2,4 \pm CC	4 \pm C 2,1 \pm CC
9 Рухливість при 300 К електронів $-\mu_n, \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$ дірок $-\mu_p, \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$	1000 70	700 70	350 15
10 Ефективна маса електронів $-m_n^*/m_0$ дірок $-m_p^*/m_0$	0,11 0,35	0,13 2,5 \pm CC 0,45 \pm C	0,205 5,0 \pm CC 0,7 \pm C
11 Переважаючий тип провідності	n, p	n	n
12 Енергія Раманівського фонона $-\hbar\omega_0, \text{meV}$	21	27	38
13 Температура плавлення $T_{пл}, \text{K}$	1365	1536	1748
14 Густина $-\rho_0, \text{г/см}^3$	5,85	5,81	4,82
15 Молекулярна вага; катіону M_A аніону M_B	112,41 127,60	112,41 78,96	112,41 32,066

Табл. 1.2

Основні параметри сполук для блакитної, синьої та ультрафіолетової областей спектра випромінювання

№ Параметр	Сполуки		
	ZnTe	ZnSe	ZnS
1 Структура W-в'юрцит S-сфалерит	S	S	S
2 Постійна ґратки a , Å c , Å	6,08-6,104	5,667	5,406
3 Ширина забороненої зони при 300 К, E_g , eV	2,28	2,7	3,66
4 Тип абсолютного мінімуму	пр 000	пр 000	пр 000
5 Температурний коефіцієнт зміни E_g $-dE_g/dT \cdot 10^4$, eV/K	-7,2	-7,2	-3,8
6 Показник заломлення – n	3,56	2,89	2,4
7 Діелектрична проникливість: статична – ϵ_s високочастотна – ϵ_∞	9,7 7,3	8,1 5,9	8,3 5,13
8 Коефіцієнт лінійного розширення – $\alpha \cdot 10^6$, K ⁻¹	8,3	7,2	6,2
9 Рухливість при 300 К електронів – μ_n , см ² /В·с дірок – μ_p , см ² /В·с	50 110	600 30	140 5
10 Ефективна маса електронів – m_n^*/m_o дірок – m_p^*/m_o	0,15 0,65	0,17 0,6	0,39 0,6
11 Переважаючий тип провідності	p	n	n
12 Енергія Раманівського фонона – $\hbar\omega_o$, меВ	26	31	44
13 Температура плавлення $T_{пл.}$, К	1573	1793	2048
14 Густина – ρ_o , г/см ³	5,63	5,26	4,09
15 Молекулярна вага; катиону M_A аніону M_B	65,39 127,60	65,39 78,96	65,39 32,066

1.3. Основні методи отримання II-VI сполук

1.3.1. Вирощування кристалів

Вирощування кристалів II-VI сполук має в собі низку особливостей у порівнянні з отриманням Ge, Si і III-V сполук. В них фазові переходи у системі газ-рідина-тверде тіло для більшості речовин супроводжується сегрегацією, що викликається змінами у структурі. Вони обумовлені необхідністю для утворення кристалів високих температур плавлення ($T_{пл.}$) і парціальних тисків (P) компонентів (X) відповідно до P - T - X -фазових діаграм росту [30, 42 - 44].

Об'ємні монокристали II-VI сполук в основному отримують спрямованою кристалізацією при високому тиску інертного газу (до 10^7 Па) з розплав методом Бріджмена-Стокбаргера [18, 45, 46]. У ряді випадків під час росту вони легуються домішками різного типу. За таким процесом отримуються великі за розмірами кристали (декілька сантиметрів). Зазначимо, що конструкція кристалізаційного утворювача характеризується різними коефіцієнтами лінійного розширення графітового тиглю і вирощених у ньому кристалів. Як наслідок, у них виникають істотні внутрішні напруження, внаслідок яких формуються дислокації з високою (до 10^4 см⁻²) густиною. Тому для їх зменшення (до 10^3 см⁻²) може використовуватися метод Маркова-Давидова, який передбачає отримання кристалів з газової фази [47, 48]. Для цього використовуються порошкоподібні складові сполук *CdTe*, *CdS*, *CdSe*, *ZnSe*, *ZnS*, які попередньо ретельно очищуються і у подальшому зазнають випаровування (сублімації). Отримуються кристали в ізольованому від оточуючого середовища об'ємі за розмірами до 20 мм у діаметрі ~ 5 мм та ~ 15 мм за висотою.

Разом з тим, незважаючи на ретельну підготовку хімічних реагентів і оснастки відбувається неконтрольоване легування домішками з конструкційних елементів внаслідок високих температур. До того ж, використовуваний для оснастки кварц випаровує в незначній кількості

кисень. Він при високих температурах у газовій фазі впливає на співвідношення парціальних тисків металу і металоїду, порушуючи тим самим стехіометричність складу кристалів [49]. Зазначимо, що відносно високі T_p , які забезпечують умови росту, близькі до рівноважних, а також починаючи з деякої критичної викликають фазовий перехід кристалічної ґратки типу сфалерит $\vec{\zeta}$ вюрцит. Такий процес стає перешкодою для вирощування структурно досконалих та однорідних кристалів. Важливою постає необхідність дотримання особливих правил техніки безпеки при використанні високих температур, парціальних тисків парів компонент та нейтрального газу.

1.3.2. Дифузійні шари халькогенідів цинку та кадмію

Використання класичного методу дифузії дозволяє отримати поверхневі шари з високою структурною досконалістю і властивостями, які істотно відрізняються від базового кристалу [3, 42, 43, 50]. До того ж, введення сторонніх речовин впливає на процеси утворення різного типу енергетичних центрів і змінює склад ВТД кристалічної ґратки. Відповідно до електронегативності і взаємних розмірів дифузанта і атомів базової речовини при відповідних технологічних режимах дифузії формується певна концентрація легуючої домішки [33, 43, 51, 52]. Її вміст визначає відповідні генераційно-рекомбінаційні процеси за участю утворених домішками та ВТД центрів. Зміна складу останніх може істотно змінювати параметри і електрофізичні, фотоелектричні характеристики матеріалів, а також різноманітні оптичні процеси поглинання, відбивання і люмінесценції.

Концентрація легуючої домішки за певних умов може впливати на хімічний склад утвореного шару. У випадку іновалентних (різних за природою) речовин існує певне граничне значення, до якого домішка просто легує вихідну сполуку. Для кожної з них це значення відрізняється. Разом з тим, при концентраціях домішки $\sim 0,1$ ат. % відбувається зміна хімічного складу. Особливо чітко це проявляється у випадку ізовалентних (однакових

за валентністю) домішок, наприклад $ZnSe\langle Te \rangle$. За відповідних технологічних режимах на поверхні базового $ZnSe$ утворюється гетерошар (ГШ) $ZnTe$ і у формується гетероструктура (ГС) $\beta-ZnSe/\beta-ZnTe$. Механізм заміщення відбувається за двома взаємно пов'язаними основними процесами: за участю вакансій і по міжвузловинах [18, 33, 51].

Показано [6, 33], що елементи I, III і VII груп періодичної системи використовуються в основному для отримання гомошарів. Разом з тим, для II-VI сполук при відповідних режимах можливо отримати діркову провідність. Відповідні дослідження показали, що важливе значення у її формуванні мають процеси у кристалічній ґратці, за яких змінюється склад ВТД у вихідному кристалі. Вони також утворюють відповідні локальні центри акцепторного типу. Зазначимо, що *p*-тип провідності можливо отримати методом іонної імплантації внаслідок легування II-VI-сполук елементами V групи (*Pb, As, Sb, Vi*) і лужними металами (*Li, Na, K*) [6, 16, 17, 53]. Їх формування є важливою передумовою виготовлення приладів твердотільної електроніки на основі *p-n* – гомопереходів. Проте отримані матеріали потребують додаткових технологічних процесів по відновленню досконалості кристалічної ґратки

Важливе значення для практичного використання має дифузія ізовалентних домішок. Вона дозволяє отримати випростовуючи бар'єри [9, 16]. Вони утворюються гетерошарами (ГШ) внаслідок реакцій твердофазного заміщення (РТЗ). За цим методом при відповідних режимах дифузії елементів II (*Zn, Cd*) чи VI (*S, Se, Te*) груп відбуваються процеси заміщення відповідних складових матеріалу вихідної підкладинки [4, 54]. Можливі відомі трансплантаційні переходи зображено на рис. 1.1 [16]. За ними утворюються утворюються поверхневі ГШ. Такий метод започаткував самостійний напрям отримання матеріалів і структур на їх основі. Разом з тим, для кожного з шарів необхідним є визначення конкретних режимів вирощування і проведення комплексних досліджень їх властивостей.

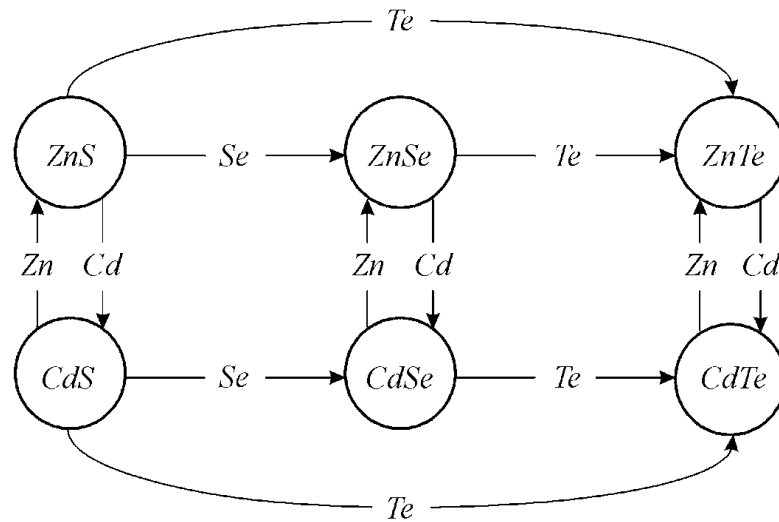


Рис. 1.1 Схема трансплантаційних переходів між монокристаллами II-VI сполук

Тому актуальним є вирішення проблеми створення в такий спосіб фотодетекторів та світловипромінювачів. Конкретні режими отримання шарів методом РТЗ, встановлення їх властивостей і визначення впливу на них різних зовнішніх факторів потребують системних комплексних досліджень. Важливим також постає знаходження умов і можливостей їх практичного використання [55-59].

1.3.3. Отримання епітаксійних шарів

Важливим технологічним процесом отримання шарів II-VI сполук є метод епітаксії. Як процес орієнтованого осаження він дозволяє отримувати ГШ на підкладках іншого хімічного складу, наприклад, $ZnSe$ на $GaAs$, орієнтований у площині (111). Відповідно до умов осаження при епітаксії особливими є вимоги до природи підкладки, її кристалографічної орієнтації та ступені досконалості поверхні [24, 43, 50]. Це істотно ускладнює технологічний процес через низку процесів попередньої підготовки до осаження.

Використовувані для отримання шарів II-VI сполук способи групуються на гетероепітаксійні (осаження на речовину іншого хімічного складу) і автоепітаксійні, коли необхідна речовина нарощується на однаковій за складом підкладці. Існуючі методи епітаксії істотно різноманітні

[42, 50, 60 - 62]. Зважаючи на процеси формування початкового шару (зародків) ретельно добирають термодинамічні умови росту (кристалізації). До того ж, велика увага приділяється забезпеченню і контролю механізмів переносу конкретних сполук.

Одним з широко використовуваних способів отримання шарів II-VI сполук є вакуумна епітаксія (ВЕ). Відповідно перенесення речовини у вакуумі відбувається за наступними методами: термічне випаровування, катодне розпилення, метод спалаху (Flash-method) і випаровування електронним променем (Electron Beam Epitaxy) [61, 63, 64]. Серед них термічне випаровування є найбільш простим методом. Разом з тим зазначимо, що такий спосіб придатний за умовою стехіометричності співвідношення компонентів сполук. Така умова приблизно виконується у халькогенідах цинку і кадмію. Тому він постійно вдосконалюється і прикладом може бути так званий метод “гарячої стінки”. За ним, зокрема, отримуються шари *CdTe* на поверхні різних матеріалів. Разом з тим, особливістю термічного випаровування є взаємодія зі залишковими газами. Тому проводиться ретельний контроль хімічного складу шарів і процесів можливої конденсації та повторного випаровування атомів металу і халькогену.

Шари II-VI сполук можливо отримувати катодним розпиленням [60, 65]. За умовами нанесення вказаним методом випаровування відбувається при бомбардуванні додатньо зарядженими іонами робочого газу (як правило інертного Ar, Ne) при тиску 10^{-2} - 10^{-3} Торр. Як наслідок, має місце неконтрольоване легування залишковими газами. Відповідно для отримання достатньо чистих і досконалих гетерошарів *CdTe*, *CdS*, *ZnSe*, *ZnS* вакуум зменшують до 10^{-6} Торр і добирають максимальне значення коефіцієнта розпилення шляхом добору конструкції випаровувача відповідної геометрії, що забезпечує рух бомбардуючи іонів практично по нормалі до поверхні ($\alpha \approx 90^0$) [61]. Проте, отримання шарів розглянутим методом вакуумної епітаксії (ВЕ) має принципові обмеження. При синтезі

часто стає складним підтримання стабільних термодинамічних параметрів. Також достатньо високі температури підкладки T_{II} не забезпечують створення рівноважних умов вирощування. Як наслідок таких обмежень погано відтворюється хімічний склад сполук. Також отримані шари часто складаються з кристалітів за розмірами $\sim 0,02-1$ мкм.

Шари II-VI сполук з високою досконалістю структури можливо отримати при орієнтованому осадженні (епітаксії) з газової фази [42, 43, 50, 60, 65, 66]. За основними механізмами і принципами її проведення у цілому виділяють наступні головні різновиди технологічних процесів: за участю різних хімічних реакцій у газовій фазі (хлорідно-гідридні, хлорідні, метод малих проміжків тощо), отримання з елементоорганічних сполук (ЕОС) і молекулярно-променевої епітаксія (МПЕ). Показано, що зміна умов вирощування і впровадження відповідних особливостей технології з інших процесів дозволяє створювати з них гібридні методи і отримувати шари, властивості яких варіюються у широких межах. Зокрема, поєднання МПЕ з використанням ЕОС виявилось особливо ефективним. За відповідних умов температура осадження практично не впливає на швидкість росту шарів, яка визначається термодинамічними умовами росту [60, 63-65, 67-70]. Важливим фактором є оптимальність технологічного процесу. Разом з тим, елементоорганічні сполуки є високо токсичні і вибухонебезпечні. Тому необхідною умовою отримання є створення особливих умов по техніці безпеки [42]. Це обумовлює високу собівартість продукції.

Важливим також є метод рідкофазної епітаксії (РФЕ) [71]. Основною і складною задачею за ним є вибір розчинника. Наприклад, для розчинності в металах *Cd* і *Zn* температура становить $T \geq 1300$ К, яка за таких значень викликає порушення стехіометричності складу внаслідок сублімації. Її величину можливо зменшити до $T \sim 1000$ К при використанні в якості розчинників метали *In*, *Ga*, *Be*, *Sn*. Разом з тим, дослідження показали, що вказані розчинники також неконтрольовано легують II-VI сполуки

[18, 29, 33, 52, 72]. До того ж, при РФЕ не можливо отримати низькоомні шари n - та p -типу провідності введенням різних домішок в метал-розчинник.

Дослідження особливостей кристалізації при епітаксії виявили залежність досконалості структури шарів, однорідності і стехіометричності складу речовини, з якої отримується II-VI сполука, від хімічного складу підкладки і осаджуваного шару [42, 50, 60]. Відповідно, на відміну від процесів при сублімації автоепітаксія відбувається при більш високих температурах синтезу. До того ж, має місце мала розчинність компонентів сполук та їх розплавів і солей [18, 73]. Внаслідок цього як правило, використовується отримують гетероепітаксія. За нею підкладками слугують переважно III-V-сполуки ($GaAs$, GaP , $InAs$, $InSb$) та елементарні напівпровідники (Ge , Si), у яких добирають поверхню з найбільш узгодженими до шарів параметрами ґратки [61, 69]. При використанні II-VI сполук як правило отримуються полікристалічні чи мозаїчні ГШ [61-63].

1.4. Проблеми інверсії типу провідності

Важливою проблемою для II-VI сполук є отримання відповідного типу електропровідності. Для переважної більшості з них властива яскраво виражена монополярна електронна провідність (крім $ZnTe$ і $CdTe$), табл. 1.1 і табл. 1.2. Така особливість обімовлена термодинамічними умовами, за яких формується їх кристалічна структура [6, 20, 74]. Ріст кристалів супроводжується утворенням власних точкових дефектів (ВТД) різного типу, а особливо, однозарядні вакансії металу і металоїду. Останні обумовлюють електронну провідність (n -тип) через утворені ними донорні центри. Такий процес зумовлений відмінністю температурних умов їх генерації. Зазначимо, що у випадку II-VI сполук залишаються мало дослідженими умови отримання шарів з різним типом провідності, а особливо з дірковою. Вирощування таких гетерошарів та дослідження їх оптичних і

люмінесцентних властивостей дає відповідь на можливість практичного використання у різного типу приладах оптоелектроніки.

Результати проведених досліджень свідчать про те, що перекомпенсація електропровідності головним чином проводиться методами, які базуються на рівноважних і нерівноважних процесах перерозподілу ВТД кристалічної ґратки [6, 17, 75]. Термообробка у парі металоїду характерна для перших з них, в той час як імплантація іонів зумовлює у подальшому можливість нерівноважних процесів. Встановлено наявність так званих критичних температур ($T_{кр.}$), починаючи з яких ефект самокомпенсації істотно підсилюється [24, 76, 77]. У випадку халькогенідів Zn і Cd вони отримані за результатами термодинамічного аналізу дефектоутворення на основі методу квазіхімічних реакцій і відповідних експериментальних досліджень. Показано, що n -типу провідності отримується при температурах $T_{кр.n} \approx 1200-1500$ К. До того ж, встановлені температурні умови формування p - і n -типів провідності, які апроксимуються виразом $T_{кр.p} = (0,5-0,3)T_{кр.n}$. Відповідно, для отримання певного типу провідності легування необхідно проводити при $T < T_{кр.}$, проте в насичених парах металоїду (іноді металу). Це підтверджується інтенсивною дифузією в насичених парах селену при $T_{кр.p} \approx 700-900$ К відпалом $ZnSe$ дозволяє отримати власну діркову провідність величиною $\sigma_p \approx 10^{-7}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [78]. Проте у випадку ZnS встановлено, що при $T < T_{кр.}$ ($T_{кр.p} \sim 400-500$ К) дифузійні процеси істотно сповільнені [6, 77]. Відповідно актуальним постає метод активації парів за допомогою електричного розряду, оптичного опромінення тощо. Показано [75], що відпал в активованій парі сірки спряє формуванню власної діркової провідності (ВДП). Утворення p -типу обумовлено зверх стехіометрією сірки в кристалі внаслідок близьких значень ентальпії утворення вакансій в обох підґратках [53].

Інверсія типу провідності також може бути отримана при утворенні міжфазної взаємодії в системі кристал–легуюча домішка (поряд з відпалом в активованій парі металоїду) [6, 53]. За таких умов склад власних точкових

дефектів змінюється внаслідок істотної різниці (зменшення) ступеню розчинення домішки за розчинність в ній складових вихідної сполуки. Відповідно, можливо цілеспрямовано контролювати склад як власних, так і домішкових дефектів у кристалах з p -типом електропровідності добираючи тип домішки, її кількість і умови легування, зокрема елементами I групи Au , Ag , Cu у II-VI сполуках. Оригінальним є метод інверсії провідності для ZnS , коли відпал проводиться при $T = 1020-1050$ К після напилення плівки Au . За таких умов цинк розчиняється в Au і утворюючи стоп $Au-Zn$ [6]. Екстрагування Zn з ґратки ZnS зумовлює генерацію V_{Zn} у великій концентрації, що визначає утворення p -типу провідності [6, 75].

Разом з тим, діркова провідність не отримується у переважній більшості легування акцепторними домішками при $T < T_{кр.}$. Відповідно, важливу роль відіграє введення домішок нерівноважними методами. Серед них особливо важливим місце займає іонне легування. При ньому відпал радіаційних дефектів істотно збільшує швидкості дифузії домішок і самодифузії ВТД. Таке зростання швидкостей обумовлено впливом радіаційно-стимульованих процесів на відміну від термічно рівноважних методів. Відповідно температура, при якій відбувається самокомпенсація, стає набагато меншою, тобто процес стає низькотемпературним [79]. За таких умов термодинамічно рівноважна концентрація власних дефектів швидко отримується, а головне, на малій глибині легування (до $1 \div 2$ мкм). Зазначимо, що істотно зростає ефективність інверсії провідності за умовою проведення відпалу радіаційних дефектів при $T < T_{кр.}$ у паровій фазі металоїду. Наприклад, відпал в парах сірки при $900-1100$ К кристалів ZnS з імплантованою сіркою суттєво збільшує p -тип провідності. Такий процес додатково підсилюється при нанесенні захисної плівки Au чи Ag внаслідок зазначеного вище інтенсивного розчинення Zn в плівці Au [79]. Утворення V_{Zn} змінює стехіометрію та збільшує кількість акцепторних центрів, які обумовлюють діркову провідність. Аналогічні процеси зміни концентрації V_{Zn} можливі у випадку нанесення пасивних захисних плівок (ПЗП) SiO_2 чи

Si_3N_4 . Важливим при цьому є забезпечення ними захисту сполуки від термічного розкладання. Проте, потребує встановлення технологічних режимів їх нанесення, а також аналізу можливих процесів дефектоутворення при їх використанні [44].

Проведений аналіз проблеми інверсії типу провідності в II-VI сполуках показав відсутність повторюваності вказаних методик інверсії для різних матеріалів. Це вказує на необхідність вирішення цього питання, оскільки використовувані технологічні методи є високої собівартості, складними, а відповідні режими мало узгоджуються і часто не повторюються [80-82]

1.5. Оптичні процеси у II-VI напівпровідниках

Важливе місце у системах і приладах твердотільної електроніки займають світловипромінювачі (СВП) і фотодетектори (ФДТ). Тому актуальним є вирішення проблем отримання гетерошарів II-VI напівпровідників та розробки конструкцій приладів на їх основі, призначених для генерації випромінювання та його реєстрації. Значимими також є роботи по вдосконаленню існуючих приладів та пошуку можливостей отримання ефективних процесів у крайовій і короткохвильовій області. Також важливим є розробка технологій отримання напівпровідникових матеріалів з нетиповою кристалічною ґраткою з високою квантовою ефективністю генераційно-рекомбінаційних процесів. Відповідно необхідним постає пошук і розробка електронних структур і конструкцій та визначення можливостей їх ефективного використання. Основою для таких приладів можуть бути II-VI напівпровідники, прямозонність енергетичної структури є важливою передумовою отримання високої квантової ефективності.

Вивчення зазначених питань щодо отримання нових матеріалів, їх структурної досконалості, конструкційних особливостей приладів та їх високої ефективності потребує досліджень відповідних оптичних процесів. Це обумовлено низкою їх важливих особливостей. По-перше, дослідження

оптичних властивостей дозволяє визначити важливі для практичного використання матеріалів і розробка нових ефективних технологій їх легування при виготовленні приладів з розширеними функціональними можливостями, які можуть бути отримані як за класичними методами, так і нанотехнологією. По-друге, сучасний стан і відповідна експериментальна база оптичних досліджень дозволяє з особливою точністю визначити низку важливих параметрів, характеристик і властивостей, які за іншими методиками проявляють себе неоднозначно. По-третє, і найважливіше, оптичні дослідження є неруйнівним способом встановлення важливих властивостей. Відповідно, оптичні дослідження займають важливе місце у випадку II-VI напівпровідників і на даний час за ними нагромаджена велика кількість важливої інформації, що відображено у різних оглядах [9, 83 - 87], монографіях [7, 8, 10, 12, 33, 41, 87-95] та наукових статтях [17, 20, 96 - 103].

Актуальність таких досліджень зумовлена використанням на даний час II-VI сполук у приладах напівпровідникової квантової електроніки, зокрема сонячних фотоперетворювачах, лічильниках α -, β -, γ -випромінювання, напівпровідникових лазерах, фотоприймачах тощо. Дія зазначених приладів визначається різноманітними оптичними процесами внаслідок взаємодії фотонів з носіями заряду [41]. Тому важливим постає виявлення в матеріалах різноманітних енергетичних станів і вивчення їх впливу на властивості приладів. Зазначимо, що для оптичних досліджень характерною є вибіркова взаємодія випромінювання з речовиною, їх висока чутливість до особливостей зонної структури, а також відсутність впливу супутніх процесів у кристалах, які часто накладаються при інших типах досліджень [104].

Як відомо [41, 88-91], властивості напівпровідників активно виявляють себе при оптичних процесах, внаслідок поглинання (α), відбивання (R) і пропускання (T) світла. Відповідно вихідний світловий потік після освітлення складається з трьох складових – відбитий, поглинутий і такий, що пройшов через зразок [41, 91]. Співвідношення між ними визначається за наступними залежностями [7, 41]

$$I = I_0 \exp(-\alpha \cdot d) \quad (1.1)$$

$$T_\omega = \frac{(1 - R_\omega)^2 \exp(-\alpha \cdot d)}{1 - R_\omega^2 \exp(-2\alpha \cdot d)} \quad (1.2)$$

де d – товщина поглинаючого шару (шлях оптичної взаємодії), I – інтенсивність вихідного опромінення. Зазначимо, що при $ad > 1$ другий складовий у знаменнику можна не враховувати. Відповідно інтенсивність світла I визначається зазначеними процесами як

$$T_\omega \approx (1 - R_\omega)^2 \exp(-\alpha \cdot d) \quad (1.3)$$

Важливою характеристикою матеріалу і приладів на їх основі є процес люмінесценції, який формується протилежними за формальними до поглинання ознаками. Такий процес визначається оберненими оптичними переходами нерівноважних носіїв заряду з енергетичних станів з більшою енергією на нижні [12, 41, 88, 105]. Основна частина енергії, що виділяється у вигляді оптичного випромінювання, характеризує матеріал, досконалість кристалічної структури, особливості зонної структури і можливі енергетичні стани. Разом з тим, між результатами досліджень, які отримуються за поглинанням та люмінесценцією, існує істотна відмінність. Вона в першу чергу обумовлена формуванням випромінювання внаслідок оптичних переходів з врахуванням всіх можливих енергетичних станів у забороненій зоні напівпровідника по обидва боки рівня Фермі [94, 106].

Наведений загальний аналіз у подальшому доповнюється при по окремому розгляді процесів поглинання, відбивання та люмінесценції [91].

1.5.1. Власне поглинання

Оптичні процеси власного поглинання визначаються зон-зонними переходами. За особливостями спектральних залежностей оптичного поглинання можливо визначити тип зонної структури, а за відповідними головними її параметри можливо встановити властивості матеріалів. Визначення впливу зовнішніх факторів (температури, тиску, радіаційного опромінення тощо) є важливими для матеріалознавства та конструювання

приладів на основі напівпровідників [56, 57, 98, 105]. Також можливим є визначення структурної досконалості та складу і типу енергетичних станів, за участю яких формуються оптичні процеси люмінесценції, поглинання та електрофізичні і фотоелектричні властивості [11]. Зазначимо, що за дослідженнями довгохвильового краю поглинання можливо встановити зон-зонні, екситонні переходи та оптичні переходи, що визначають ефективність випромінювання [41, 84, 107 - 109]. Такі вертикальні переходи в \tilde{k} -просторі відбуваються між зонами дозволених енергій зі збереженням квазіімпульсу і для параболічних зон описуються наступними відомими рівняннями [7, 41, 91]

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \quad (1.4)$$

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} \quad (1.5)$$

де E_f , E_i – енергії кінцевого і початкового станів відповідно. За рівняннями (1.4) та (1.5) енергії поглинутих фотонів апроксимуються виразом

$$\hbar\omega - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) \quad (1.6)$$

де m_n і m_p ефективні маси електрона і дірки. Відповідно коефіцієнт поглинання α у досліджуваних прямозонних II-VI напівпровідниках описується наступним виразом [90, 104, 106]

$$\alpha = A^* (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (1.7)$$

де коефіцієнт A^* становить

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_p^* m_n^*}{m_p^* + m_n^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_n^*} \quad (1.8)$$

Аналіз виразу (1.7) вказує на лінійну залежність коефіцієнта поглинання прямозонних напівпровідників α^2 від $\hbar\omega$ [7, 18, 41, 84, 89, 106], Відповідна інтерполяція прямої $\alpha^2 \sim f(\hbar\omega)$ дозволяє за перетином з віссю

абсцис визначити значення ширини забороненої зони E_g . Відповідні значення наведено у таблицях 1.1 та 1.2 і запозичені з узагальнюючих монографій і оглядів [7, 18, 23, 41, 90].

Дослідження власного поглинання дозволяє встановити структуру енергетичних зон при $k=0$. Відповідно до будови кубічної та (чи) гексагональної кристалічної ґратки за особливостями експериментальних кривих можливо визначити енергетичні відстані між підзонами валентної зони, розщеплення яких відбувається внаслідок спин-орбітальної взаємодії Δ_{so} та дії кристалічного поля Δ_{cr} , рис. 1.2. Отримані значення енергій Δ_{so} та Δ_{cr} наведені у таблиці 1.3.

Отже, за результатами досліджень оптичного поглинання можливо однозначно встановити тип кристалічної ґратки, що важливо для конструювання оптоелектронних приладів твердотільної електроніки. Відповідно такі дослідження дозволяють проводити контроль досконалості отриманого матеріалу. При цьому проводяться також дослідження люмінесцентних властивостей, які вказують як на достовірність результатів, так і на можливі напрями їх практичного використання.

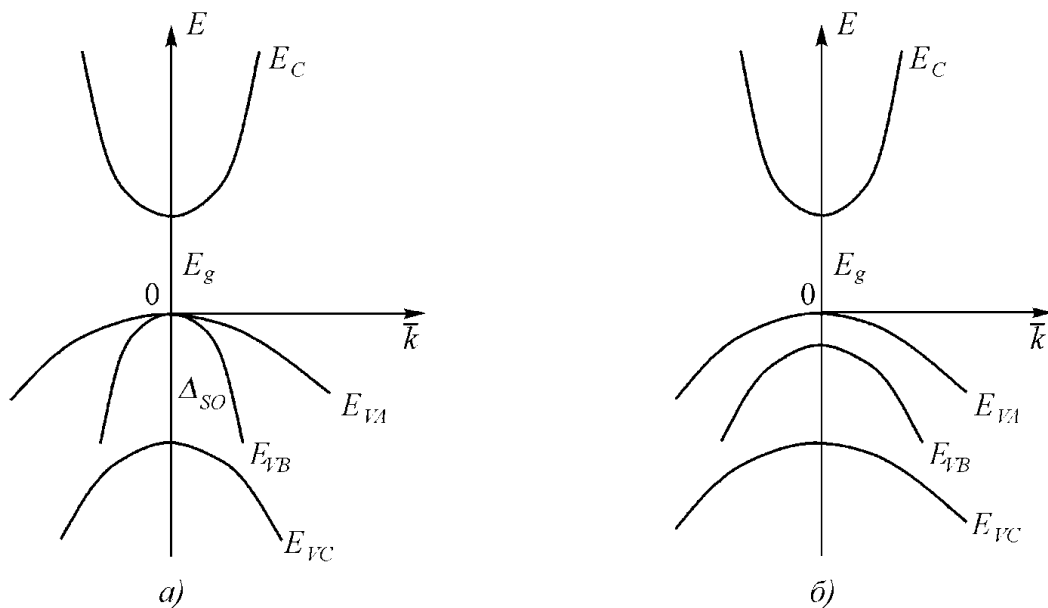


Рис. 1.2 Структура валентної зони та зони провідності при $k=0$ у випадку кристалів кубічної (а) і гексагональної (б) модифікацій.

Табл. 1.3

Постійні спин-орбітальної взаємодії Δ_{so} і взаємодії з кристалічним полем Δ_{cr}

Сполука	Гратка	Δ_{so} , еВ	Δ_{cr} , еВ
<i>CdTe</i>	сфалерит	0,9	0
<i>CdSe</i>	в'юрцит	0,42	0,041
<i>CdS</i>	в'юрцит	0,065	0,027
<i>ZnTe</i>	сфалерит	0,9	0
<i>ZnSe</i>	сфалерит	0,9	0
<i>ZnS</i>	сфалерит	0,072	0
	в'юрцит	0,092	0,055

Переходи на довгохвильовому краю при міжзонних переходах також доповнюються переходами за участю екситонів, що утворюються внаслідок кулонівської взаємодії вільних носіїв заряду. Також, в області $\hbar\omega \leq E_g$ можливо визначити різного типу енергетичні стани (домішкові, утворені власними точковими дефектами, донорно-акцепторних пари), які визначають домішкове поглинання. Відповідний характер процесів визначає оптичне поглинання і відповідно до переходів з валентної зони на донорний рівень коефіцієнт α задається наступним відомим виразом [88, 90]

$$\alpha \sim \frac{1}{nm^*} \left(\frac{\hbar\omega}{E_d} - 1 \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\hbar\omega}{E_d} \right)^{-3}, \quad (1.9)$$

а з донорного в зону провідності

$$\alpha \sim \frac{1}{nm^*} \left(\frac{\hbar\omega}{E_g - E_d} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\hbar\omega}{E_g - E_d} \right)^{-1} \quad (1.10)$$

У випадку оптичних переходів між донором і акцептором (донорно-акцепторне поглинання) процеси поглинання фотона відбуваються за умовою

$$\hbar\omega = E_g - E_d - E_a + E_\kappa \quad (1.11)$$

де E_k – кулонівська взаємодія, яка є найбільш істотною для заряджених дефектів. Зауважимо, що строга теорія домішкового поглинання розроблена лише для водневоподібних центрів, а для глибоких – відсутня.

Важливу роль відіграють дослідження поглинання в області великих енергій фотонів при $\hbar\omega \geq E_g$, включаючи 15÷20 еВ. Зазначимо, що коефіцієнт поглинання у цій області дуже великий, а тому дослідження проводяться після спеціальної хіміко-механічної обробки зразків, які є дуже тонкими. Разом з тим, потоншення часто виявляє залишкові напруження, які істотно впливають на положення екстремумів у експериментальних кривих. Тому такі дослідження є комплексними для матеріалів у вигляді шарів і плівок. Вони отримуються методами випаровування, іонної імплантації, епітаксії, після яких по різному формуються внутрішні напруження і дефекти кристалічної ґратки [110]. Проте встановлення таких дефектів є важливим для порівняльного аналізу властивостей при дослідженні поглинання. Внаслідок цього широко використовується оптичне відбивання, як більш точний оптичний метод.

1.5.2. Оптичне відбивання при $k = 0$

При нормальному падінні оптичного променя його інтенсивність відбитого випромінювання характеризується коефіцієнтом відбивання R_ω . Визначення його спектральної залежності при дослідженні оптичних властивостей напівпровідника має важливе значення. Як відомо [41, 111], коефіцієнт відбивання R_ω зв'язаний з основними параметрами за відомою формулою Френеля відповідно до наступного виразу

$$R_\omega = \frac{(n-1)^2 + \alpha^2}{(n+1)^2 + \alpha^2} \quad (1.12)$$

де n – показник заломлення. Граничними умовами є $\alpha = 0$, що відповідає оптично прозорому матеріалу, та $n = 0$, за якою відбивання становить $R \approx 1$ (випромінювання зазнає повного відбивання). Для досліджуваних

халькогенідів цинку і кадмію (II-VI сполук) типові значення складають $n \approx 2,5 \div 4$ та $R \approx 0,3 \div 0,4$ навіть при $\alpha = 0$.

Для кожної речовини з конкретним значенням n залежність $R(\hbar\omega)$ характеризується відповідною експериментальною кривою. Тому визначення спектрів відбивання і використання для цього чутливої до особливостей модуляційної спектроскопії є важливим методом дослідження зонної структури напівпровідників. Зважаючи на неруйнівний характер методу він має важливе практичне значення при встановленні впливу на матеріал радіаційних порушень.

Дослідження оптичного відбивання $R(\hbar\omega)$ можливо проводити у широкій спектральній області. Відповідно до особливостей електронних переходів за ним можливо вивчати інфрачервоний, видимий та ультрафіолетовий діапазони [7, 18, 41, 88, 90]. Відповідно до необхідних вимог і завдань за отриманими результатами можливо визначити низку важливих властивостей і параметрів досліджуваних матеріалів. Головною умовою досліджень є відповідний стан поверхні зразків. Тому проводиться спеціальна підготовка поверхні відповідно до типу речовини (напівпровідник, діелектрик, метал, молекулярні матеріали тощо). Для досліджуваних халькогенідів (напівпровідників) важливим є проведення комплексу спеціальних хіміко-механічних методів із залученням складних технологічних процесів [112]. Оскільки важливу інформацію надає приповерхневий шар, то відповідно до умов $\hbar\omega \geq E_g$ та $\hbar\omega \leq E_g$ досліджуються фундаментальні властивості в крайовій області і “домішковій”. В останньому випадку відбивання модулюється поглинанням світла, яке двічі проходить через приповерхневу область. За певних експериментальних умов (дія електричного поля, підсвітки тощо) можливим постає вивчення процесу поглинання у тонкому шарі [41]. За усіх умов необхідним є виключення впливу поверхневих дефектів кристалічної ґратки, що забезпечується ретельним юстуванням ходу оптичного променя. Також додатково розглядаються основні характеристики і властивості у спеціально отриманих

різного типу шарів і плівок. За таких умов можливим є встановлення як властивостей самого матеріалу, так і встановлення можливого впливу сторонніх факторів (структури, її дефектів, впливу домішок тощо). Як вказано вище, їх природа може бути обумовлена як підготовкою (тому в такий спосіб проводиться її контроль), так впливом властивостей об'єму матеріалу [95].

Класичні дослідження дозволяють за спектральною залежністю $R(\hbar\omega)$ визначити необхідні властивості. За відповідними відомими співвідношеннями Крамерса-Кроніга можливо провести розрахунки основних оптичних параметрів, дійсної і уявної частини діелектричної проникності, а головне, визначити тип зонної структури і характер оптичних переходів, які відповідають за фундаментальні властивості досліджуваного матеріалу [90, 113 - 115]. За оптичними процесами при відбиванні можливо також визначити розташування головних точок зони Бріллюена ($\Gamma, X, L, W, \Delta, A, K, \Sigma, S, Z$) для кристалічних структур в'юрциту і сфалериту [7]. Визначено також за дозволеним оптичними переходами носіїв заряду координати екстремумів зонної структури та симетрію кристалу з предсавлення точкових груп [35]. Важливе значення має використання поляризованого світла, за яким визначено характер спектральних особливостей валентних пізон, відщеплених спин-орбітальною взаємодією Δ_{so} і кристалічним полем Δ_{cr} [116]. Використання двопронезаломлення дозволило за характеристиками більш точно визначити структуру зон Бріллюена ($k = 0$), конфігурацію валентної та зони провідності та визначити енергетичні параметри валентних підзон внаслідок дії Δ_{so} і Δ_{cr} .

Як вказано вище, метод λ -модуляції відіграє важливу роль при дослідженні оптичного відбивання. Особливо результативним вона виявилася при дослідженнях зонної структури і визначення типу кристалічної структури [117 - 120]. Також з отриманих диференціальних кривих відбивання можливо діагностувати властивості, які мають велике значення при конструюванні приладів електроніки. Зазначимо, що такий метод

характеризується високою чутливістю оптичних досліджень до властивостей матеріалів і потребує відповідного спектрального обладнання і фотоприймачів, а також розробки експериментальної методики [7, 18, 113, 121]. Проте така методика істотно підвищує точність визначення параметрів і властивостей, а за певних обставин дозволяє отримувати достовірну інформацію про основні оптичні параметри напівпровідникових матеріалів, впливу на них різних технологічних факторів, визначати параметри виготовлених приладів і можливості їх практичного використання [58, 59, 88, 113, 122 - 124].

1.5.3. Люмінесцентні властивості

У розглянутих процесах оптичного поглинання коефіцієнт поглинання фотона $\alpha(\hbar\omega)$ є пропорційним ймовірності P_{if} переходів з початкового стану i у кінцевий f при густині початкових станів n_i та кінцевих (не зайнятих) n_f , тобто $\alpha(\hbar\omega) = P_{if}n_in_f$. Оберненим до розглянутих оптичних процесів поглинання і відбивання є випромінювання, швидкість якого становить $R(\hbar\omega) = n_in_iP_{fi}$. Такий процес називають люмінесценцією, як надлишок випромінювання над рівноважним тепловим при тривалостях, що набагато перевищують періоди оптичних коливань. Зазначені процеси можливі у системах, які знаходяться у нерівноважному стані. У ньому проявляють себе різні важливі фактори.

Дослідження люмінесцентних властивостей привертають велику увагу. Це обумовлено декількома причинами. По-перше, такого типу дослідження істотно поглиблюють результати і доповнюють інформацію, що отримується з оптичних досліджень (поглинання і відбивання). По-друге, при дослідженні люмінесцентних властивостей можливо встановити природу простих і асоціативних центрів за особливостями рекомбінаційних процесів за їх участю, а також наявність міжзонної та екситонної рекомбінацій. За ними у кожному конкретному матеріалі можливим є визначення досконалості кристалічної структури, способи зміни базових властивостей і напрями робіт

по розробці конструкції приладів електроніки. Зазначимо, що тільки оптичні дослідження практично не дозволяють вирішити такі завдання, а особливо у випадку широкозонних сполук, серед яких найбільш важливі II-VI напівпровідники. По-третє, і саме головне, вивчення люмінесцентних властивостей дозволяє з'ясувати можливості практичного використання широкозонних матеріалів при виготовленні різного типу приладів оптоелектроніки. Зазначені чинники загалом дозволяють встановити важливі відомості про використовувані матеріали [33, 41, 55, 91].

У нелегованих спеціально напівпровідниках люмінесценція може формуватися відмінними за природою рекомбінаційними процесами у різних спектральних діапазонах [125]. Зокрема, домінуюче випромінювання у визначеній за оптичними дослідженнями крайовій області обумовлено міжзонною рекомбінацією та випромінювальною анігіляцією екситонів. Зазначимо, що остання спостерігаються як правило при низьких температурах (1,6÷77). За таких умов кулонівський зв'язок не зазнає впливу теплової енергії, а тому енергії зв'язку носіїв заряду вистачає на взаємодію носіїв заряду, яка відповідає певному борівському радіусу, табл.1.4 [37, 125].

Табл. 1.4

Енергія зв'язку (R^*) та борівський радіус (a_0) вільних екситонів у деяких прямозонних напівпровідниках

Напівпровідник	R^* , меВ	a_0 , Å
<i>GaAs</i>	4,4–4,9	112
<i>CdTe</i>	10,71–11	12,2
<i>ZnTe</i>	11,21–13	11,5
<i>ZnSe</i>	19,9–22,87	10,7
<i>ZnS</i>	29–38,02	10,22
<i>CdSe</i> (вюрцит)	15	11,9
<i>CdS</i> (вюрцит)	27	14,6

Утворення вільних екситонів свідчить про високу досконалість матеріалу. Разом з тим, присутність різних за природою енергетичних станів обумовлює зв'язування екситонів [7, 12, 33, 88, 96]. Характер локалізації екситонів визначається типом енергетичних станів. Для власних точкових дефектів (ВТД), які утворюються в катіонній (акцептори A) чи аніонній (донори D) підгратках, характерним є зв'язування екситонів як з іонізованими станами, утворюючи екситони (D^+, X) та (A^-, X) , так і їх локалізація на нейтральних донорах та акцепторах і формування у подальшому систем (D^0, X) та (A^0, X) . Зазначені типи екситонів в різних кристалах обумовлюють смуги випромінювання різної інтенсивності. До того ж, важливе значення мають типи ВТД, їх концентрація, досконалість кристалічної ґратки у цілому та наявність неконтрольованих домішок. Основні смуги люмінесценції за участю екситонів наведені у таблиці 1.5.

Табл. 1.5

Основні екситонні переходи в широкозонних II-VI і III-V напівпровідниках

Сполука	Ширина забороненої зони при 4,2 К (E_g), еВ	Енергія, еВ	Тип екситонного переходу	T , К
<i>CdTe</i>	1,605 (S-структура)	1,5973	Вільний екситон, $n = 1$	10
		1,5938	(D^0, X) ; $E_d \approx 9$ меВ	10
		1,5924	(D^+, X) ; $E_d \approx 9$ меВ	10
		1,5892	(A^0, X) ; акцептор- V_{Cd} ; $E_a \approx 60$ меВ	10
<i>CdSe</i>	1,85 (W-структура)	1,8258	Вільний екситон, $n = 1$	1,8
		1,8247	(D^+, X) , I3	1,4-4,2
		1,8219	(D^0, X) , I2 донор Cdi	4,2
		1,8176	(A^0, X) , I1	1,8
<i>ZnTe</i>	2,39 (S-структура)	2,381	Вільний екситон	4,2
		2,3779	Серія двоелектронних переходів, обумовлених анігіляцією екситону (D^0, X)	1,5
		2,3785		
		2,3798		
		2,375		

Сполука	Ширина забороненої зони при 4,2 К (E_g), еВ	Енергія, еВ	Тип екситонного переходу	T , К
<i>CdS</i>	2,58 (W-структура)	2,563	(D ⁺ , X)	4,2
		2,5591	Вільний В-екситон	77
		2,552	Вільний А-екситон	1,6
		2,5499-83	(D ⁺ , X), I3	4,2
		2,5471	(D ⁰ , X), I2	1,6
		2,5359	(A ⁰ , X), I1	1,6
		2,527	(D ⁺ , X), I3 – донор Cdi	4,2-5,0
<i>ZnSe</i>	2,814 (S-структура)	2,802	Вільний екситон, $n = 1$	4,2
		2,796	(D ⁰ , X); донор - V_{Se} ; $E_d \approx 28$ меВ	4,2
		2,7825	(A ⁰ , X); акцептор - V_{Zn}	4,2
		2,775	(A ⁰ , X); акцептор - V_{Zn}	77
<i>ZnS</i>	~ 3,90 (S-структура)	3,807	Вільний екситон в гексагональному <i>ZnS</i>	4,2
		3,801	Вільний екситон в кубічному <i>ZnS</i>	4,2
		3,792	(D ⁰ , X); донор - V_S ; $E_d \approx 0,1$ еВ	4,2
		3,729	(A ⁰ , X); акцептор - V_{Zn} ; $E_a \approx 0,6$ еВ	4,2

де позначення S відповідає кристалічній структурі сфалериту, а W – в'юрциту.

Наявність домішок також сприяє локалізації екситонів [7, 12, 18, 41, 83, 90, 125]. Максимуми смуг випромінювання зв'язаного екситону для певної домішки спостерігаються при різних енергіях фотонів у різних матеріалах. Зокрема, для домішки *Li* екситони (A⁰, X) виявляють себе при відмінних енергіях – 2,7925 еВ (*ZnSe*), 1,8169 еВ (*CdSe*), 2,375 еВ (*ZnTe*), 1,5892 (*CdTe*). Також спостерігаються зв'язані екситони на елементах *Na*, *Cu*, *Ag*, *P*, *Si*. Донорні стани утворюються елементами III групи (*In*, *Al*, *Ga*) та *Ni* і формують екситони типу (D⁰, X). Вони формують смуги випромінювання у відповідному до типу сполуки спектральному діапазоні.

Зазначимо, що природа донорів та акцепторів, на яких зв'язуються екситони, часто не обговорюється. Проте, наявність екситонної

люмінесценції свідчить про високу структурну досконалість матеріалу. Їх отримання стає можливим при сформованих технологічних процесах вирощування. Вони широко використовуються для об'ємних монокристалів, на основі яких виготовляються прилади твердо тільної електроніки. Разом з тим, отримання шарів та їх люмінесцентні властивості вибірково і несистемно досліджені, хоча вони є активною областю переважної більшості приладів різного типу [1, 2, 6, 8, 10, 12, 17, 23, 88, 126 - 128].

Люмінесценція II-VI напівпровідників істотно залежить від легуючих домішок. Відповідно до їх типу та природи випромінювання поділяють на самоактивоване та активаторне [6, 18, 97, 129]. Самоактивованою називають люмінесценцію, яка формується випромінювальними переходами за участю домішок донорного типу, наприклад елементи III і VII груп періодичної системи (Al^+ , In^+ , Cl^+ , ...). Особливістю процесів за їх легуванням є генерація у вказаних речовинах катіонних вакансій в їх двозарядовому стані (V_{Cd}'' , V_{Zn}''). Вони компенсують заряд сторонніх донорів. Відповідно, у сульфідах і селенідах утворюються мілкі донори (0,03÷0,05 eВ) [33, 96, 130]. За умов експлуатації світловипромінюючих приладів, виготовлених на їх основі, такі стани при $T > 77$ К практично всі іонізовані. Механізм формування випромінювання визначається рекомбінацією вільних електронів з локалізованими на акцепторах дірками (за схемою Шена-Клазенса) [125]. Відповідно до матеріалу і типу легуючої домішки випромінювання таких приладів припадає на широкий діапазон довжин хвиль. Відповідно до ширини забороненої зони внаслідок її зменшення спектральна область відповідає блакитному, зеленому, жовтому, червоному та навіть ближньому інфрачервоному (для CdTe) кольорам свічення.

Акцепторні центри відповідають за активаторну люмінесценцію. Такого типу енергетичні рівні утворюються при іонній імплантації. Легуючими домішками є елементи I (Li , Na , K , Cu , Ag) і V (As , P , Bi , Sb) груп періодичної системи. За відповідних умов легування їх концентрація досягає 10^{-2} ат. % [33]. Рекомбінаційні процеси за їх участю відбуваються за схемою

Ламбе-Кліка [91, 129]. Проте, внаслідок недостатньої інформації про властивості такого випромінювання, до того ж у мало вивченій синьо-блакитній короткохвильовій області, люмінесцентні властивості шарів цих матеріалів потребують подальших комплексних досліджень.

Важливе значення для отримання люмінесценції у крайовій області матеріалів відіграють ізовалентні домішки (ІВД). У випадку не прямозонного напівпровідника GaP з малою інтенсивністю випромінювання у крайовій області легування ІВД азоту обумовлює його високу яскравість при $\lambda_m=0,55$ мкм. Інтенсивне випромінювання у зеленій області обумовлено шаром $GaP\langle N \rangle$ з ізоелектронними пастками N_p [12]. Випромінювання з характерною тонкою структурою однозначно вказує на екситонну природу [14]. Аналогічна природа люмінесценції з $\lambda_m \approx 0,59$ мкм і тонкою структурою також виявляє себе при заміщенні атома фосфору в GaP легуючими атомами Bi чи Li [131, 132]. За додатковими дослідженнями встановлено енергію зв'язку екситону для N_p , яка становить 21 меВ, а при локалізації на Bi_p вона складає ~ 107 меВ [10, 12]. Встановлено, що можливим є ізоелектронне заміщення при легуванні парою атомів $Zn-O$ чи $Cd-O$. У випадку фосфіду галію відбувається легування основної речовини GaP впровадженою парою з утворенням $Zn_{Ga} - O_p$, $Cd_{Zn} - O_p$ [133, 134]. Важливим є однаковість сумарних валентностей II-VI-пари і атомів III-V сполуки. За такою умовою утворена ізоелектронна пастка є складною молекулою на відміну від простих точкових дефектів (наприклад N , Bi) [12]. Внаслідок легування ізовалентною молекулою формується люмінесценція з високою інтенсивністю у червоній області спектру з $\lambda_m = 0,69$ мкм і високою її стабільністю до $T=300$ К. Висока ефективність випромінювання обумовлена анігіляцією зв'язаних на центрах $Zn-O$ та $Cd-O$ екситонів [12]. Необхідно зазначити, що при легуванні GaP азотом, як простою домішкою, його можна вводити у великій концентрації ($\sim 10^{19}$ см $^{-3}$) не змінюючи концентрацію вільних носіїв заряду.

Отримані результати легування ІВД кристалів GaP стимулювали легування та дослідження властивостей нових сполук, а саме $GaP_{1-x}As_x\langle N \rangle$

[12], $CdS\langle Te \rangle$ [135], $ZnTe\langle O \rangle$ [136], $InP\langle Bi \rangle$, тощо. Це сприяло суттєвому розширенню відомостей про вплив ізовалентних пасток на особливості рекомбінації при люмінесценції. Запропоновано декілька емпіричних моделей [3, 137]. Разом з тим, створення теорії ізоелектронного стану вимагає подальших досліджень технології отримання матеріалів та їх властивостей. Серед них важливе значення мають гетерошари II-VI сполук.

ВИСНОВКИ ДО 1 РОЗДІЛУ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Розглянуто можливості практичного використання широкозонних напівпровідників у електронних приладах. Виготовлення різноманітних випромінювачів, фотоприймачів, модуляторів, перетворювачів сигналів при використанні оптичних процесів дозволяє істотно збільшити частотний діапазон, об'єм інформації, густину її запису та швидкість передавання. Показано, що важливу роль у приладах твердотільної електроніки відіграють II-VI сполуки. Розглянуто їх властивості, вплив на них кристалічної ґратки та роль власних точкових дефектів (ВТД) у отриманні інверсії електропровідності при виготовленні $p-n$ -переходів та гетероструктур. Розкрито методи отримання базових матеріалів для приладів і показано, що домінуючим є вирощування кристалів, оскільки методи плівкової технології (МОС-гідридні та молекулярно-променева епітаксії) внаслідок їх складності та неузгодженості параметрів підкладки і шару є неперспективними. До того ж, всі епітаксійні методи вимагають підкладинок з визначеною кристалографічною орієнтацією і якісно підготовленою поверхнею. Головною перешкодою для отримання досконалих випростовуючих структур традиційними епітаксійними методами є невідповідність постійних ґраток і коефіцієнтів термічного розширення підкладинок та шарів. Тому актуальним питанням постає питання отримання гетеро відпалом у парах елементів, зважаючи на те, що метод дифузії широко використовується при легуванні

елементарних напівпровідників і III-V сполук. У випадку II-VI сполук залишаються недослідженими умови отримання різного типу і хімічного складу шарів, а особливо з дірковою провідністю.

Найбільш важливе значення серед II-VI-сполук мають халькогеніди і телуриди кадмію та цинку. Наводяться результати досліджень їх оптичних і люмінесцентних властивостей. За ними проводиться оцінка можливостей практичного використання сульфоселенідів і телуридів *Cd* і *Zn* у різного типу приладах. Надається оцінка спеціальним методам зміни типу і величини провідності при виготовлених енергетичних бар'єрів, аналізується роль в них легуючих елементів. Обговорюється можливість отримання діркової провідності внаслідок легування дифузією елементами V групи (*Pb*, *As*, *Sb*, *Vi*) і лужними металами (*Li*, *Na*, *K*). Такого типу домішки дозволяють отримати *p*-тип провідності також при іонній імплантації. Разом з тим, виготовлені матеріали вимагають додаткових технологічних процесів, які забезпечують повне відновлення досконалості кристалічної ґратки. Мало вивченими залишаються особливості процесів, які змінюють склад ВТД. Такі дослідження особливо важливі при виготовленні приладів твердотільної електроніки на основі *p-n* – переходів, а тому залишаються мало вивченими їх фізичні властивості. Необхідність таких досліджень обумовлена розробленням нових технологій отримання структур з гетеропереходами.

Залишаються мало дослідженим вплив ізовалентних домішок (ІВД) на властивості матеріалів, а особливо на узгодженість кристалічних структур контактуючих матеріалів. Недостатньо вивченими є оптичні процеси за участю ІВД та їх вплив на особливості генераційно-рекомбінаційних процесів. Такі дослідження важливі для визначення можливостей практичного використання отриманих матеріалів у приладах твердотільної електроніки, виготовлених на їх основі. Мало дослідженим є питання отримання приладів на легуваних ізовалентними домішками матеріалах для експлуатації в екстремальних умовах, а саме, високих температурах, підвищеній радіації, потужного лазерного випромінювання тощо. До того ж,

залишаються не визначеними можливості виготовлення та умови експлуатації приладів на основі гетерошарів з ІВД нетипової кристалічної модифікації. Відповідно важливим є вивчення можливостей їх застосування у засобах оброблення та передавання інформації у перспективній короткохвильовій області оптичного діапазону.

У більшості робіт мало вивченим залишається питання розробки технології та виготовленні поверхневих наноструктур на основі II-VI сполук. Відповідно, не визначена можливість виготовлення наноструктурованих випромінювачів на основі халькогенідів і телуридів кадмію та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Не визначена можливість виготовлення світловипромінювачів на основі селеніду цинку з наноструктурованими гетерошарами. До того ж, для його гексагональної модифікації таке питання залишається відкритим у зв'язку з відсутністю технології отримання, яка дозволяє отримувати матеріали із стабільними параметрами, характеристиками і властивостями. Вирішення питання стабільності властивостей шарів селеніду цинку нетипової гексагональної модифікації залишається відкритим для формування наноструктур і дослідження приладів на їх основі. Саме на матеріалах з вказаною кристалічною структурою можливим постає отримання випромінювання у короткохвильовій області, включаючи ультрафіолетову. Тому важливим напрямком по створенню приладів електроніки може бути розроблення фотодетекторів і високоефективних світловипромінювачів з розширеним діапазоном робочих температур та радіаційно стійких.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Розробити технологію та створити світловипромінювачі (СВП), фотодетектори (ФТД) та наноструктури на основі II-VI сполук.
2. Розробити методику і отримати високотемпературні та радіаційно стійкі прилади шляхом ізовалентного заміщення атомів підкладок II-VI сполук.

3. Вдосконалити методику отримання гетерошарів (ГШ) нових сполук ізотермічним відпалом II-VI кристалів у парах ізовалентних елементів. Дослідити властивості отриманих ГШ сульфоселенідів та телуридів цинку і кадмію з типовою та нетиповою кубічною (β) та гексагональною (α) модифікаціями кристалічної структури. Визначити параметри їх зонних структур, спектральний діапазон fotocутливості та випромінювання, їх ефективність і механізми генераційно-рекомбінаційних процесів. Вивчити елетрофізичні, оптичні, люмінесцентні і фотоелектричні властивості світловипромінюючих і fotocутливих структур.

4. Розробити методику варіації спектральних характеристик світловипромінювачів на гетерошарах α -ZnSe зміною режимів їх отримання методом ізовалентного заміщення (ІВЗ). Встановити вплив високих температур і радіаційного опромінення на стабільність характеристик, параметрів і властивостей СВП. Дослідити вплив анізотропії кристалічної ґратки гексагональних ГШ сульфоселенідів цинку на формування поляризованого випромінювання і визначити можливість виготовлення джерел та детекторів поляризованого випромінювання

5. Розробити методи формування поверхневих наноструктур на кристалах і гетерошарах халькогенідів цинку і кадмію, дослідити властивості і можливості практичного використання виготовлених сенсорів і випромінювачів.

РОЗДІЛ 2 ОТРИМАННЯ ГЕТЕРОШАРІВ ТА МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

2.1. Обґрунтування методу отримання ГШ

Прилади твердотільної електроніки за можливостями практичного застосування багато в чому визначаються конструктивними особливостями і використовуваними матеріалами. Серед них важливе значення належить напівпровідникам. Їх властивості у значній мірі зумовлюють параметри і технічні характеристики виготовлених у подальшому приладів [125]. Тому важливою проблемою є пошук принагідної технології отримання матеріалу з необхідними властивостями та геометричною конфігурацією (плівки, шари, планарні конструкції тощо). Такі технологічні процеси також визначають функціональні можливості виготовлених на їх основі приладів. Важливим напрямком є отримання тонких шарів на поверхні базових кристалів. Використовувані для цього методи епітаксійного нарощування, іонної імплантації, формування різного типу поверхневих плівок (діелектричних, напівпровідникових, металевих) як правило органічно поєднані з особливостями матеріалу, що синтезується. Також важливим постає пошук і реалізація процесів виготовлення випрямляючої структури, включаючи спосіб її виготовлення і розробку відповідної конструкції [33, 55, 127, 138].

В якості елементної бази напівпровідникової оптоелектроніки можуть бути використані різного типу фоточутливі й світловипромінюючі структури з випростовуючим бар'єром. При їх використанні в різних областях науки й техніки важливим є можливість експлуатації в умовах підвищених рівнів радіації, високих температур, потужного лазерного випромінювання тощо. Однією з можливостей вирішення даних проблем є заміна комерційно доступних напівпровідників (*Ge*, *Si*, III-V сполук) більш широкозонними, зокрема халькогенідами кадмію та цинку [6, 126, 125]. Їх монокристали головним чином отримують методом Бріджмена-Стокбаргера. Під час росту

у ряді випадків вони легуються домішками різного типу [80]. Проте отримані матеріали не відповідають необхідним вимогам при експлуатації приладів у зазначених екстремальних умовах. Також особливу увагу привертають структури для мало опанованого короткохвильового діапазону. Зазначені особливості потребують додаткових технологічних операцій по отриманню необхідних параметрів як для усього кристалу, так і шарів – тип і величина провідності, випромінювання в необхідній спектральній області, часова і температурна стабільність параметрів тощо. Тому, як вказано вище, актуальною є проблема пошуку технології отримання шарів II-VI сполук.

Класичний процес епітаксії (парофазної, рідинної) вимагає ретельної підготовки поверхні підкладок, на яких осаджується речовина, та строго визначеної кристалографічної орієнтації. Особливою вимогою є узгодженість їх кристалічної структури і параметрів ґратки з осаджуваним гетерошаром. Їх невідповідність обумовлює формування відповідних структурних дефектів, які негативно впливають на властивості приладів. Молекулярно-променева епітаксія характеризується високою вартістю, складністю і часто не забезпечує відтворюваності властивостей II-VI сполук. МОС-гідридна технологія базується на використанні високотоксичних газових середовищ, а тому потребує особливої техніки безпеки, яка вимагає особливого обладнання.

Відпал у розплаві абсолютно не може бути використаний для отримання тонких шарів необхідної топології з поверхнею високої якості, які є активними областями більшості напівпровідникових приладів [139]. По-перше, він потребує зразків великого об'єму внаслідок їх часткового розчинення. По-друге, зміна типу провідності халькогенідів кадмію й цинку при відпалі у розплаві характеризується різноманітними і суперечливими результатами (за виключенням *CdTe*). Використання нерівноважного методу іонної імплантації для створення структур передбачає наявність складної і з високою собівартістю апаратури, а також додаткового відпалу для ліквідації радіаційних дефектів [68]. Для усіх зазначених процесів головною

перешкодою для отримання досконалих випростовуючих структур є невідповідність постійних ґраток і коефіцієнтів термічного розширення підкладок та шарів [6, 14, 15].

Активною областю у більшості оптоелектронних приладів є тонкий шар. Тому першочерговою є задача вибору оптимальних умов їх отримання. Вказані вище недоліки можуть бути усунені при використанні рівноважного відпалу кристалів у парі відповідних легуючих елементів (іновалентних, ізовалентних). За ним актуальним постає метод дифузії, який широко використовується при легуванні елементарних напівпровідників і III-V сполук. До того ж, перевагу слід надати процесам дифузії у замкнутому об'ємі, як більш економічним порівняно з проточними системами. Зазначимо, що дифузія у II-VI сполуках ізовалентних домішок при їх концентрації більше за 0,1 ат. % супроводжується реакціями твердофазного заміщення (РТЗ) у кристалічній ґратці базового кристалу і утворенням гетерошарів (ГШ). Важливим у цьому методі є те, що підкладинка буде визначати і стабілізувати кристалічну структуру ГШ. Не заміщенні залишкові атоми в ГШ відіграють роль ізовалентних домішок, які приводять до низки позитивних ефектів –екситонне випромінювання при 300К, “очищення напівпровідника” тощо [80]. Вказані переваги методу ізовалентного заміщення (ІВЗ) виділяють його в самостійний напрямок технології отримання шарів. Разом з тим, у випадку II-VI сполук залишаються недослідженими умови отримання різного типу шарів і особливо з дірковою провідністю. Актуальним є отримання структурно досконалих плівок кубічної і гексагональної модифікацій з стабільними властивостями. При цьому необхідно, щоб температура росту T_p не була високою і забезпечувала умови, близькі до рівноважних, а перевищення критичної товщини шарів не викликало фазового переходу структури типу сфалерит $\vec{\zeta}$ вюрцит. До того ж, важливим є можливість легування домішками різного типу як у процесі росту, так і після отримання шарів. До того ж, важливу роль відіграє відтворюваність технологічного процесу і його результатів.

2.2. Базові підкладинки та їх параметри

2.2.1. Отримання та підготовка підкладок

Гетерошари II-VI сполук типової та нетипової кристалічних модифікацій отримувалися методом ізотермічного відпалу в парах ізовалентних елементів. Однакова валентність складових II та VI груп періодичної системи елементів отримувалася при використанні в якості підкладок базових кристалів з стабільними властивостями і кристалічною структурою, а саме β - $CdTe$, β - $ZnTe$, α – CdS , α – $CdSe$, β - $ZnSe$ та β - ZnS . Їх легування ізовалентними домішками (ІВД) також дозволяє дослідити вплив ІВД на базові властивості, що сприяє вивченню особливостей формування високо ефективного випромінювання у крайовій області, включаючи короткохвильову область і ближній ультрафіолет (УФ). Важливим є вивчення можливостей формування наноструктур і встановлення її впливу на люмінесценцію базових II-VI кристалів з незначною квантовою ефективністю $\eta=0,1-0,4$ %.

Халькогеніди цинку і кадмію отримувалися за класичним методом Бріджмена-Стокбаргера під тиском інертного газу в Інституті монокристалів (м. Харків). Підкладки для вивчення методів РТЗ та ІВД отримувалися розрізанням струнною механічною різкою базових кристалів на пластинки типорозміром $5 \times 5 \times 1$ мм чи $4 \times 4 \times 1$ мм. Використовуваний матеріал є нелегованим і його оптичні, електричні та механічні властивості є класичними для такого типу кристалів II-VI сполук.

Для проведення технологічних робіт вирізані підкладки механічно шліфувалися з послідовним зменшенням розмірів зерна абразиву у алмазних пастах АСМ 20/14 та АСМ 3/1. Завершальна (фінішна) обробка виконувалася механічним шліфуванням на полірувальнику з відповідною тканиною. Візуально під мікроскопом МБС-9 при збільшенні більше за 40^x проводився контроль механічного стану поверхні. Отримані підкладки кип'ятилися у

диметилформаміді (під витяжкою) і ретельно відмивалися в проточній дистильованій і деіонізованій воді.

Стан поверхні контролювався за результатами люмінесцентних досліджень. Як відомо [105, 140], інтенсивність випромінювання істотно залежить від стану кристалічної ґратки приповерхневого шару. Зазначимо, що для кожного із досліджуваних кристалів інтенсивність та спектр індивідуальні і аналізуються у подальшому. Разом з тим, не руйнуючі оптичні методи контролю є високоефективними. Вони особливо чутливі до мікротріщин і дислокацій у приповерхневому шарі. Як відомо [42, 50], товщина такого шару відповідає приблизно десяти діаметрам зерна абразива. За цією причиною проводилося хімічне травлення. Склад відповідних травників широко відомий [141]. Використовувані з них наведено в таблиці 2.1

Табл. 2.1

Травники для хімічної обробки підкладинок

Підкладинка	Склад травника	Температура травлення, °С	Час травлення, хв.	Стан поверхні
<i>CdTe</i>	<i>CrO₃:HCl=2:3</i>	30	1-3	дзеркальна
<i>ZnTe</i>	<i>H₂O:KOH=2:1</i>	80	4-6	дзеркальна
<i>CdS</i>	<i>CrO₃:HCl=2:3</i>	25	3-5	дзеркальна
<i>ZnSe</i>	<i>KMnO₄:H₂SO₄=1:3</i>	40	7-8	дзеркальна
<i>ZnS</i>	<i>CrO₃:HCl=1,6:3</i>	30	3-10	слабко матова
α - <i>Al₂O₃</i>	потік <i>H₂</i>	1100-1300	3-15	дзеркальна

Оброблені підкладки ретельно відмивалися після травлення у деіонізованій воді при $T=350$ К і на ультразвуковій установці УЗДН-2Т. Вилучення пошкодженого поверхневого шару підтверджується формуванням фотолюмінесценції при 300К.

2.2.2. Електропровідність II-VI халькогенідів

Халькогенідам цинку і кадмію притаманна електронна провідність (n-тип). За величиною вона становить $\sigma \approx 10^{-6} \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$. Зміна типу провідності становить окреме складне завдання. Разом з тим, тільки у кристалах $\beta - \text{CdTe}$ можливо змінювати тип провідності, легуючи широким набором домішок. Для основного складу халькогенідів легування є складним і важко контрольованим процесом з погано повторюваними результатами. Зокрема, для $\beta - \text{ZnSe}$ провідність зменшується до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при легуванні домішкою Al при вирощуванні з розплаву. За його результатами можливо констатувати істотну залежність легування від способу отримання кристалів та температури і тривалості відпалу. Основним методом контролю величини електропровідності та рухливості основних носіїв є ефект Холла [142]. Отримані за ним за відомими літературними даними значення $\sigma_{n,p}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ та $\mu_{n,p}$, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ наведені у таблиці 2.2

Табл. 2.2

Основні електрофізичні параметри базових підкладинок

Підкладка	$\beta - \text{ZnS}$		$\beta - \text{ZnSe}$		$\alpha - \text{CdS}$		$\beta - \text{ZnTe}$		$\beta - \text{CdTe}$	
Тип провідності	n		n		n		p		n	
Рухливість $\mu_{n,p}$, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	100÷200		100÷300		200÷300		60÷110		300÷600	
Питома електропровідність $\sigma_{n,p}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$10^{-10} \div 10^{-12}$		$10^{-8} \div 10^{-11}$		$10^{-6} \div 10^{-8}$		$10^{-6} \div 10^{-8}$		$10^{-6} \div 10^{-10}$	
Тип власних дефектів кристалічної ґратки	V_S^\bullet	Zn_i	V_{Se}^\bullet	Zn_i	V_S^\bullet	Cd_i	V'_{Zn}	V''_{Zn}	V_{Te}^\bullet	Cd_i
Енергія іонізації центрів зумовлена дефектами, eВ	0,6	1,0	0,03	0,6	0,11	0,4	0,05	0,14	0,03	0,8

На електрофізичні властивості значно впливають розглянуті вище власними точковими дефектами (ВТД) кристалічної ґратки [6, 16, 33, 142]. Для кожного із сульфоселенідів цинку і кадмію є характерним власний

відповідний ансамбль ВТД. Разом з тим, за існуючим загальним, але достатньо складним аналітичним методом квазіхімічних реакцій можливу провести оцінку загального ансамблю ВТД [54]. Також за ним можливо визначити механізм розупорядкування. Разом з тим, встановлено, що n -тип електропровідності підкладинок визначається донорним станами, які формуються вакансіями в підгратці металоїду V_B і атому металу в міжвузлії Me_i [6, 130, 143]. Зазначене зумовило наведення у табл. 2.2 також відомості щодо головних ВТД у базових халькогенідах цинку і кадмію. Наведено також дані про енергетичне положення їх рівнів [7, 18, 61].

2.2.3. Люмінесценція і оптичні процеси

Базові сполуки бінарних халькогенідів Zn і Cd характеризуються незначною інтенсивністю люмінесценції. Проведені дослідження при фото збудженні випромінюванням лазера ЛГН-21 з довжиною хвилі $\lambda_m = 0,337$ мкм дозволили встановити їх спектри випромінювання. Проведені визначання можливих механізмів рекомбінації, за якими встановлена визначальний вклад енергетичних центрів, що утворюються ВТД власної кристалічної ґратки. Як вказано раніше, домінуючу роль відіграють Вакансії в підгратках металу V_A і металоїду V_B (дефекти Шотткі) і міжвузольні атоми A_i і B_i чи пара, що складається з міжвузольного атому і вакансії, тобто V_A-A_i чи V_B-B_i (дефекти Френкеля). У випадку $ZnSe$, $ZnTe$ і CdS випромінювання формується у крайовій області внаслідок рекомбінацій через локальні центри, що формуються дефектами Шотткі [6, 130]. Донорні стани у $ZnSe$ і CdS утворюються однозарядними додатніми вакансіями селену V_{Se}^{\bullet} і сірки V_S^{\bullet} . Відповідно рекомбінація за механізмом моделі Ламбе-Кліка зумовлює смуги випромінювання з максимумом на $\hbar\omega_m = 2,68$ еВ для $ZnSe$. Відповідно для CdS спостерігається максимум люмінесценції на $\hbar\omega_m = 2,44$ еВ. Рекомбінація локалізованих на донорних центрах електронів з вільними дірками у валентній зоні визначає природу ФЛ і спектри [61]. У випадку $ZnTe$ p - типу

провідності випромінювання з $\hbar\omega_m = 2,263$ еВ обумовлено рекомбінацією вільного електрону з локалізованими на акцепторах (V'_{Zn}) дірками за механізмом Шена-Клазенса [37].

Разом з тим, у нелегованих кристалах $ZnSe$ спостерігається інтенсивна складова при $\hbar\omega_m = 1,96$ еВ. Основними її властивостями є велика півширина $\sim 0,3$ еВ і залежність положення максимуму від рівня (інтенсивності) фотозбудження. У комплексі з іншими особливостями природа випромінювання може бути інтерпретована як рекомбінація на донорно-акцепторних парах (ДАП) [7, 18]. Вони формуються ВТД однозарядними вакансіями селену V_{Se}^\bullet (донори) і двозарядними від'ємними вакансіями цинку V_{Zn}'' [6, 130]. Останні формують глибокі акцептори з енергією активації $E_a \approx 1,2$ еВ.

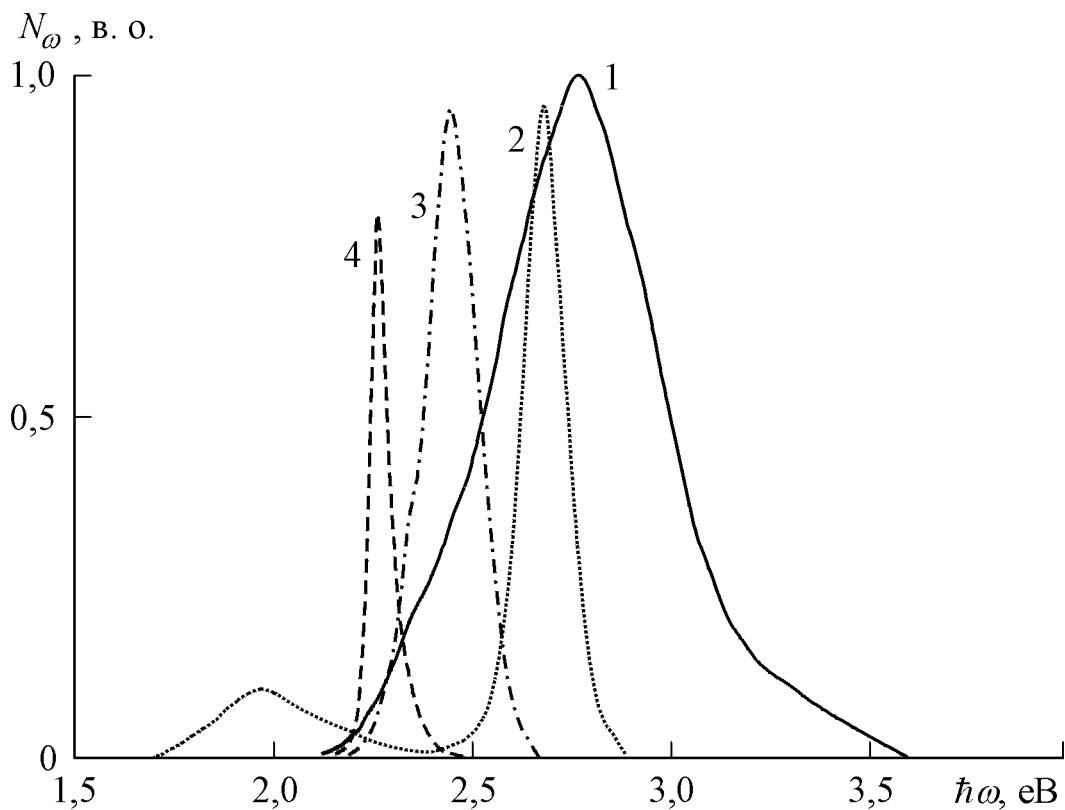


Рис. 2.1. Спектри фотолюмінесценції базових підкладок. $T = 300$ К 1 – β - ZnS ; 2 – β - $ZnSe$; 3 – α - CdS ; 4 – β - $ZnTe$.

Випромінювання нелегованих кристалів ZnS характеризується широким спектром у діапазоні $\Delta\hbar\omega \approx 2,1-3,6$ еВ. Положення максимуму при $\hbar\omega > 2,6$ еВ характеризується залежністю від рівні збудження. Вказані основні властивості характерні рекомбінації за моделлю Еппла-Віл'ямса-Пренера. Як і випадку $\beta-ZnSe$, випромінювання з такими характеристиками притаманне рекомбінацією на ДАП. Дослідження температурних властивостей інтенсивності випромінювання дозволили визначати складові. Ними є V_S^\bullet (донори) і V_{Zn}' (акцептори). Саме такий склад комплексних центрів визначає рекомбінаційні переходи, які відповідають за випромінювання кристалів ZnS , яке не суперечать літературним відомостям [6, 7, 18]. Широкий безструктурний спектр також формується складовою природою в області $\hbar\omega < 2,6$ еВ. Воно визначається випромінювальними переходами за участю квазіакцепторного центру $V_S^{\bullet\bullet}$. Визначена глибина його залягання, яка становить 1,1 еВ і узгоджується з саме $V_S^{\bullet\bullet}$ [144]. Відповідні рекомбінаційні процеси визначають відповідну складову, а разом з рекомбінацією на ДАП утворюється безструктурний спектр з півшириною $\sim 0,5$ еВ і $\hbar\omega_m = 2,767$ еВ внаслідок їх перекриття.

Дослідження фотолюмінесценції (ФЛ) $CdTe$ n -типу провідності виявили її малу ефективність при 300 К. Такий результат може бути пояснений домінуючими процесами безвипромінювальних переходів носіїв заряду. Вони утворюються ВТД кристалічної ґратки [20]. Рекомбінація через утворені глибокі центри (0,6÷0,8 еВ) не супроводжується формуванням випромінювання. Для його можливого спостереження використовувалися фотоприймачи з чутливістю у інфрачервоній області. Проте люмінесценцію нелегованого $\beta-CdTe$ не зареєстровано. Внаслідок цього на рис. 2.2. спектри ФЛ не наведені.

Оптичні властивості базових підкладинок визначалися за широко відомими методиками досліджень оптичного пропускання (ОП) і фотолюмінесценції (ФЛ). За ними визначено ширину забороненої зони (E_g) та

природу центрів, які відповідають за особливості енергетичної структури і обумовлюють рекомбінаційні процеси у вихідному матеріалі.

З метою доповнення і перевірки результатів проводилися дослідження спектрів оптичного пропускання (T_ω). Вони наведені на рис. 2.1. Для досліджуваних кристалів характерним є типовий спектральний розподіл інтенсивності опромінюючих квантів світла без будь-яких особливостей. Зазначимо, що для кристалів нелегованого $\beta\text{-CdTe}$ спостерігається аналогічний до інших кристалів розподіл інтенсивності. Для досліджуваних зразків спостерігається різкий спад інтенсивності в області значень енергій фотонів $\hbar\omega$ близьких до E_g . Він визначається оптичними процесами на довгохвильовому краї поглинання. При відповідній товщині зразків граничне значення $\hbar\omega$ корелює зі значенням E_g для усіх досліджуваних матеріалів [6, 7, 29, 41, 89].

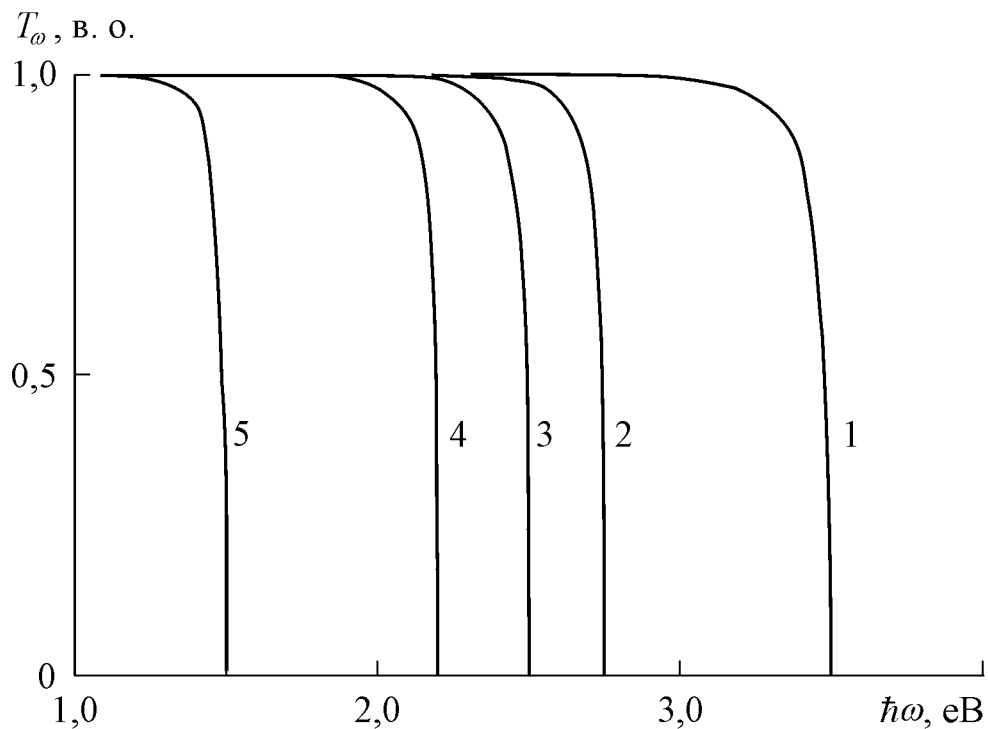


Рис. 2.2. Оптичні спектри пропускання базових підкладинок, що нормовані за інтенсивністю світла на виході. $T = 300 \text{ K}$. 1 – $\beta\text{-ZnS}$; 2 – $\beta\text{-ZnSe}$; 3 – $\alpha\text{-CdS}$; 4 – $\beta\text{-ZnTe}$; 5 – $\beta\text{-CdTe}$

2.3 Технологія виготовлення ГШ

2.3.1. Характеристика і умови процесу вирощування

Гетерошари (ГШ) формувалися методом ізотермічного відпалу у парах ізовалентних елементів. За таких умов при рівноважних умовах відбувалося заміщення атомів базової речовини. Такий метод отримав назву ізовалентного заміщення (ІВЗ) [24, 145]. Високотемпературний відпал і відповідні процеси дифузії здійснювалися за методом “зачиненої труби”. Попередньо базові підкладки кристалів II-VI сполук проходили ретельну хіміко-механічну обробку, завантажувалися у кварцові ампули, які вакуумувалися не гірше за 10^{-4} Торр, і відпаювалися. Підкладка базового матеріалу і наважка з відповідного дифузанта розташовувалися на протилежних її краях. Ізотермічний відпал проводився в пічці з відповідним розташуванням, як показано на рис. 2.3.

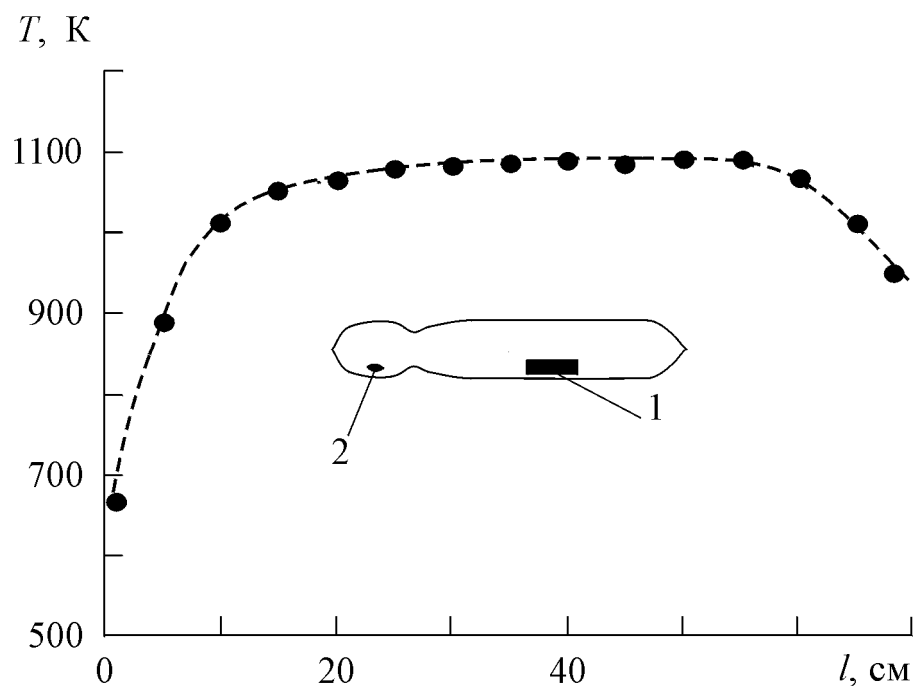


Рис. 2.3. Розподіл температури та положення ампул при отриманні дифузійних шарів. 1 – підкладки вихідного матеріалу, 2 – наважка.

Наважка ізовалентного елементу за кількістю добиралася таким чином, щоб утворювався рівноважний тиск пару при відповідній температурі відпалу (T_B). Встановлено оптимальний діапазон значень параметрів відпалу температури $T_B \approx 800-1100$ °C і тривалості відпалу – $t_B=1-10$ годин. Вибір відповідних ізовалентних домішок методом ІВЗ отримувати ГШ II-VI сполук стандартної і нетипової модифікацій кристалічної ґратки. Стабільність останньої забезпечувалася формуванням варізонного перехідного шару, температурний коефіцієнт розширення якого і хімічний склад забезпечували малу концентрацію можливих дефектів структури ґратки утвореної речовини. Це підтверджується високоефективною люмінесценцією ГШ та незначною залежністю її інтенсивності від температури при $T = 300-550$ К. Відповідні результати досліджень наводяться у подальшому.

Встановлений діапазон температури відпалу T_B забезпечує ріст гетерошару (ГШ) у глибину. Його товщина d обумовлена процесом дифузії, який характеризується наступними параметрами: часом відпалу t_B і коефіцієнт дифузії D . Їх добуток визначає величину d відповідно до загально відомої залежності [65]

$$d \approx 2\sqrt{D \cdot t_B} \quad (2.1)$$

Візуальні спостереження дозволяють визначити за допомогою мікроскопа границю роз'єднання підкладки і утвореного ГШ. Відповідно до визначених значень параметрів d і D можливо оцінити значення енергії активації дифузії E_a за виразом [50, 60]

$$D = D_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT_B}\right) \quad (2.2)$$

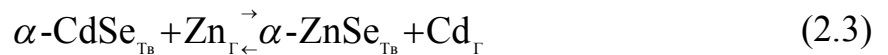
де T_B – температура відпалу; D_o – постійна, яка чисельно дорівнює D при $1/T_B = 0$. Саме величина T_B визначає стехіометрію складу ГШ. Згідно до термодинамічних умов утворення сполуки та її кристалічної ґратки для кожної речовини існує так звана критична температура T_B^{kp} , яка характеризує повне заміщення, за яким утворюється відповідна нова сполука.

Головні параметри її енергетичної структури і контроль отримання речовини необхідної якості можливо визначити за результатами досліджень оптичного поглинання і відбивання. Повнота заміщення визначається за отриманою незалежністю характеристик від часу подальшого відпалу, а у випадку відомих матеріалів за співставленням отриманих параметрів з літературними. Важливим є те, що варіювання значень T_B дозволяє створювати технологічні умови для отримання твердих розчинів заміщення, зокрема $\alpha\text{-ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ тощо. Це істотно розширює як номенклатуру нових матеріалів, так і можливості виготовлення різного типу гетероструктур з відповідними оптичними, люмінесцентними, електричними і фотоелектричними властивостями. На них великий вплив мають ізовалентні домішки, які утворюються залишковими (не заміщеними) атомами підкладки, що досліджується у подальшому.

Перевагою технології створення шарів методом ІВЗ є можливість отримання на базових підкладках II-VI сполук матеріалів з нетиповою модифікацією кристалічної ґратки з стабільними у часі властивостями. Вона є нестійкою при вирощуванні відомими класичними методами. Вказаним методом отримано ГШ нетипових модифікацій $\alpha\text{-ZnS}$, $\alpha\text{-ZnSe}$, $\beta\text{-CdS}$, $\beta\text{-CdSe}$ [146, 147]. Вони характеризуються часовою і температурною стабільністю властивостей, що вказує на відсутність фазового переходу структури типу сфалерит $\overrightarrow{\leftarrow}$ вюрцит. Встановлені за результатами досліджень величини E_g , Δ_{CR} і Δ_{SO} не змінюються від t_B . Таким чином, при застосуванні методу ІВЗ кристалічна ґратка базового кристалу визначає і стабілізує структуру ГШ. Зокрема, структура сфалериту підкладки визначає аналогічну будову кристалічної ґратки утвореного на поверхні гетерошару. Аналогічні процеси і їх результати спостерігаються у випадку речовин з ґраткою типу в'юрциту. При цьому хімічний склад підкладок і гетерошарів, а також постійні їх кристалічних ґраток відрізняються. Перехідні шари відповідних твердих розчинів між ними повністю компенсують відмінність кристалічних і термічних параметрів [54, 65].

2.3.2. Отримання ГШ α -ZnSe і α -CdTe методом ІВЗ

Гетерошари нетипової гексагональної модифікації α -ZnSe і α -CdTe мають важливе значення для виготовлення приладів електроніки [81]. Саме метод ізовалентного заміщення дозолив виготовити ГШ α -ZnSe. Класичним способом виявилось отримання на підкладках α -CdSe. Їх чорний колір змінюється на жовто-червоний при $T = 940 \div 960$ °C [148]. При відпалі у парі Zn катіони Cd зазнавали заміщення на протязі $t_B = 1 \div 3$ години за реакцією



де індекси "Тв" і "Г" відповідають твердому і газоподібному станам реагентів. Зовнішній вигляд отриманих шарів селеніду цинку за топологією нагадує «апельсинову шкірку», рис. 2.4.

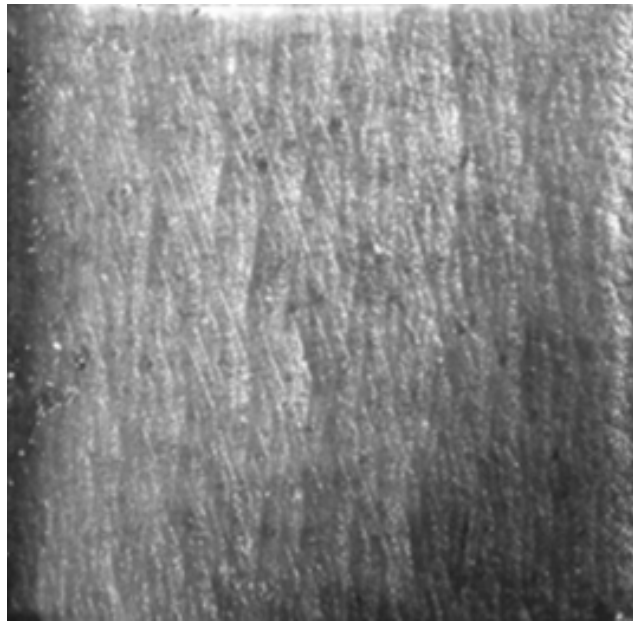


Рис. 2.4. Топограма поверхні гетерошарів α -ZnSe/ α -CdSe.

Дифузія Zn у α -CdSe обумовлює утворення ГШ α -ZnSe товщиною d у приповерхневій області підкладки. Величина d задається часом відпалу t_B відповідно до залежності (2.1) [65]. Спостереження під мікроскопом торця структури α -ZnSe/ α -CdSe дозволили виявити межу між отриманим ГШ селеніду цинку та базовою підкладкою. За її положенням стало можливим

провести оцінювання товщини ГШ – $d = 75$ мкм при часі відпалу $t_B = 1,5$ год і температурі $T = 920^\circ\text{C}$, рис. 2.5.

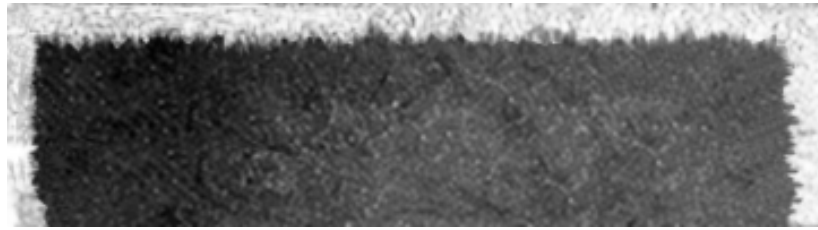


Рис. 2.5. Вигляд сколу торця ГШ $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$

Це, в свою чергу, дало можливість визначити коефіцієнт дифузії цинку в селеніді кадмію, а саме $D = 2,6 \cdot 10^{-9}$ см²/с [50, 60].

Проведені дослідження оптичного відбивання R'_ω за отриманими значеннями параметрів при енергіях фотонів $\hbar\omega \geq E_g$ підтвердили утворення ГШ $\alpha\text{-ZnSe}$. Вперше визначені за допомогою λ -модуляції притаманні для гексагональної ґратки параметри і характер зонної структури. Відповідно до особливостей диференціальних кривих встановлено величини розщеплень валентної зони на підзони внаслідок спин-орбітальної взаємодії Δ_{so} та впливу кристалічного поля Δ_{cr} . Визначені значення вказаних параметрів становлять $\Delta_{cr} = 0,07$ еВ і $\Delta_{so} = 0,37$ еВ [149].

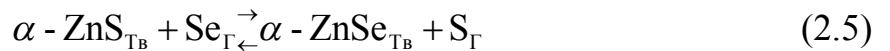
Наявність таких особливостей, обумовлених Δ_{cr} і Δ_{so} , є прямим підтвердженням гексагональної будови кристалічної ґратки. Детальний розгляд відповідних оптичних процесів, люмінесцентних властивостей і можливості виготовлення на їх основі випромінюючих структур та фотоприймачів розглядаються у подальшому.

Встановлено, що зміна температури відпалу T_e у діапазоні $880\text{-}1040$ °С дозволяє змінювати колір люмінесценції з фіолетового ($\lambda_m = 0,446$ мкм) на синій ($\lambda_m = 0,460$ мкм) і зелений ($\lambda_m = 0,517$ мкм) при поступовому збільшенні T_e . Це дозволяє виготовляти прилади з різним спектром випромінювання у короткохвильовій області, що детально розглядається у подальшому у 5 главі.

Показано, що гетерошари $\alpha\text{-ZnSe}$ можливо отримувати на підкладках $\alpha\text{-CdS}$ [140]. Для вирощуванні ГШ $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$ необхідно проводити послідовне заміщення при дифузії елементів II і VI групи. Першим етапом є процес заміщення складової Cd у сполучі $\alpha\text{-CdS}$ компонентом Zn за реакцією



На поверхні $\alpha\text{-CdS}$ утворюється ГШ $\alpha\text{-ZnS}$, який є базовою речовиною для другого етапу заміщення в аніонній підгратці за реакцією



Як видно з рис. 2.6, вказані технологічні процеси дозволяють отримати на поверхні гетерошар жовто-зеленого кольору, який є притаманний для селеніду цинку.

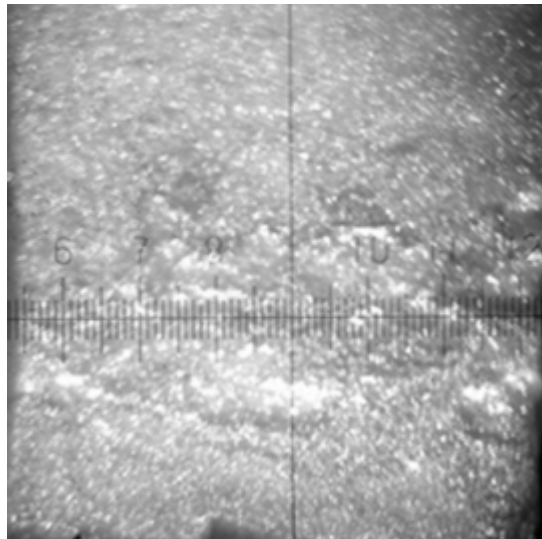


Рис. 2.6. Топограма поверхні гетерошарів $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$

Ціна поділки шкали на рисунку відповідає 500 мкм, рис. 2.6.

Проведено дослідження отриманих гетероструктур $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$ за станом їх сколу за візуальними спостереженнями. Визначено товщину $\alpha\text{-ZnSe}$ – $d = 200$ мкм. Відповідно до виразу (2.1) проведено оцінювання коефіцієнту дифузії і встановлено його величину $D = 1,5 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Необхідно вказати визначені режими відпалу. На першому етапі, отримання $\alpha\text{-ZnS}$, встановлено величину температури $T = 950\text{-}970$ °С. Оптимальна тривалість збільшилася

до $t = 8-10$ годин. На другому етапі ізовалентного заміщення при відпалі у парі селену за (2.5) температура підвищилась до $T = 1050$ °C, а тривалість відпалу зменшилась до $t = 2-3$ години. Проведені дослідження оптичного відбивання підтвердили утворення ГШ з гексагональною ґраткою відповідно до визначених параметрів енергетичної структури – $E_g = 2,89$ еВ, $\Delta_{cr} = 0,07$ еВ і $\Delta_{so} = 0,37$ еВ. Вказані результати узгоджуються із отриманими значеннями параметрів для ГШ $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$.

Запропонований метод ІВЗ дозволяє отримати низку ГШ з нестандартною модифікацією ґратки. Зокрема, при відпалі у парі ізовалентної домішки Те підкладки CdSe утворюється у діапазоні температур 600-900 °C гетерошари $\alpha\text{-CdTe}$ гексагональної модифікації [76].



Рис. 2.7. Вигляд сколу торця ГШ $\alpha\text{-CdTe}/\alpha\text{-CdSe}$

Спостереження виготовленого на них сколу дозволяє провести оцінювання товщини отриманого гетерошару у структурі $\alpha\text{-CdTe}/\alpha\text{-CdSe}$. Проведені дослідження оптичних властивостей і люмінесценції дозволили визначити тип зонної структури і її параметри. Отримано інтенсивну люмінесценцію у крайовій області з квантовою ефективністю $\eta \approx 10$ %. Зауважимо, що стандартні кристали CdTe практично не випромінюють. Тому отримані результати дозволяють виготовляти прилади з інтенсивним випромінюванням на ближню інфрачервону область.

Ізовалентне заміщення також дозволяє отримати ГШ $\beta\text{-CdS}$ і $\beta\text{-CdSe}$ з інтенсивною люмінесценцією у видимому діапазоні, включаючи червоний,

зелений і синій. Вона також характеризується великою інтенсивністю. Відповідні результати розглядаються у подальшому.

Зазначимо, що важливим для приладобудування є можливість отримання методом ІВЗ твердих розчинів заміщення внаслідок зміни температурних умов відпалу [119, 150].

2.4. Вплив ізовалентних домішок на кристалічну ґратку шарів II-VI сполук

Отримання гетерошарів II-VI сполук ізотермічним відпалом у парах ізовалентних елементів одночасно обумовлює легування ізовалентними домішками. Вони отримуються внаслідок не повного заміщення (залишкові) атомів базової речовини з однаковою валентністю до матеріалу, у парах якого проводиться відпал. Формально такий процес близький до спеціального легування ІВД. Наприклад, легування ІВД *Mg* кристалів β -*ZnSe* [151, 152]. У випадку отримання тонких шарів β -*ZnSe* методом ізотермічного відпалу (при $T = 900-1200$ °C у парах ізовалентного елементу *Se*) на підкладках β -*ZnS* утворюються гетерошари (ГШ), леговані атомами *S* з аніонної підґратки. Однакова валентність *S* і *Se* визначає легування ГШ ізовалентною домішкою. Кристалічна структура ГШ β -*ZnSe* ідентична до монокристалів β -*ZnS*. Ізоелектронна ситуація у гетерошарі на поверхні базової підкладки приводить до покращення і появи цілої низки нових властивостей матеріалу – ефективності випромінювальної рекомбінації (у тому числі і екситонної), радіаційної і температурної стійкості тощо [80, 90].

Разом з тим, залишкові атоми також обумовлюють локальну деформацію кристалічної ґратки. Воно характеризується зсувом Δ одного з основних атомів (катіона *A* чи аніона *B*) у напрямку введеної ІВД. Таке локальне спотворення кристалічної ґратки викликає не тільки перебудову ансамблю власних точкових дефектів (ВТД), але й значно підвищує радіаційну стійкість матеріалу [114]. Останнє зумовлене зменшенням

ймовірності фокусування динамічного краудіону, яка досить велика для ідеальних структур.

У результаті зростає величина відношення радіусу зони нестійкості r_H до довжини пробігу вільного краудіону L_f , результати досліджень чого наведено у п.5.6.

Зміщення Δ можливо оцінити за припущенням, що взаємодія атомів ґратки є електростатичної (чи суто пружною). Як показано [80], такі наближення зумовлюють практично однакові результати. Тому можливо використовувати більш просту кулонівську взаємодію, за якою головним параметром є ефективні заряди e_{AB}^* . Оскільки елементи II групи заміщують катіонні атоми, а VI – аніонні, то заміщені атоми та ІВД однакові за формальними валентностями. Відповідно, легування слабо спотворює статичний тетраедр внаслідок кулонівської взаємодії. Умову рівноваги доцільно подати за виглядом

$$y^* \cong \frac{4,24 \cdot \sqrt{0,35 + 2,45x} \cdot (0,43 - x)}{[1 + (0,35 + 2,45x)^2]^{3/4}} \quad (2.6)$$

де $y^* = e_{AC(CB)}^* / e_{AB}^*$ і $x = \Delta/a$ – відносні ефективний заряд і зміщення. Відповідні зміни у кристалічній ґратці можливо розрахувати за наведеним рівнянням (2.6) і така залежність $x(y^*)$ зображена на рис. 2.8. Більш детальний аналіз дозволяє оцінити напрямок зсуву.

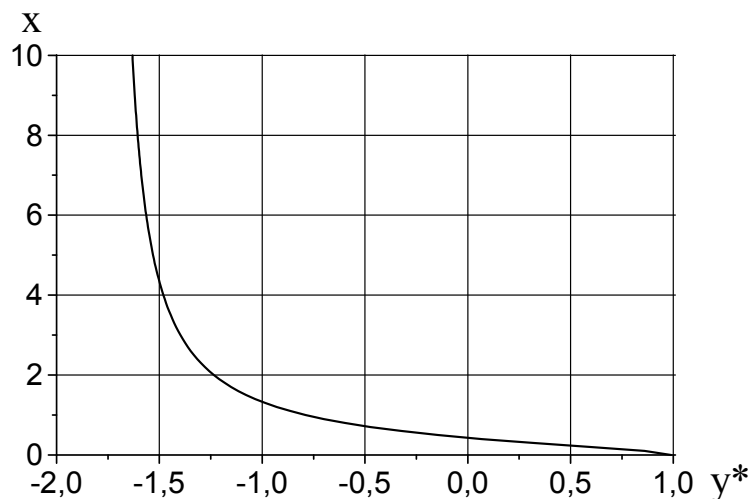


Рис.2.8. Розрахункова залежність функції $x(y^*)$.

Атом $A(B)$ зміщується у напрямку C на величину Δ при ефективному заряді сполуки $e_{AC(CB)}^*$ (з ізовалентною домішкою) меншому за e_{AB}^* базового кристалу (рис.2.9.б).

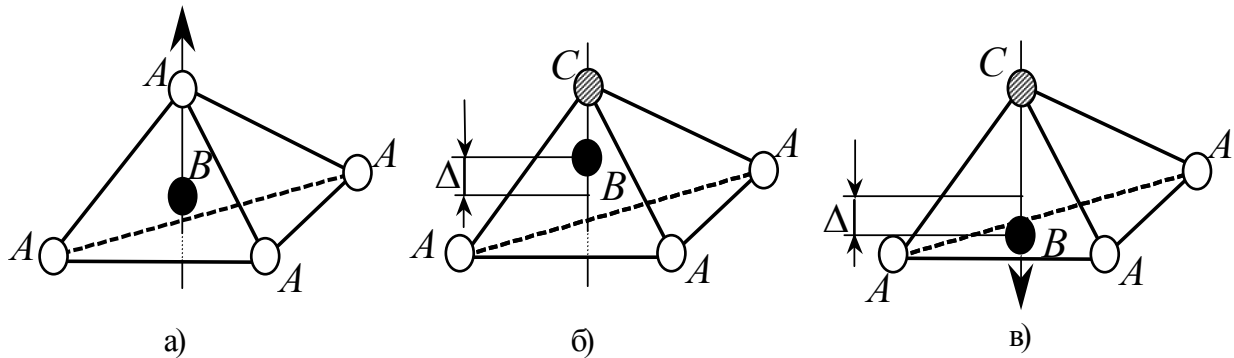


Рис. 2.9. Тетраедрична координація у структурі АВ без (а) та з ізовалентною домішкою при $y^* < 1$ (б) і $y^* > 1$ (в).

Зауважимо, що зміщення мале ($x \rightarrow 0$) тоді, коли ефективний заряд ІВД близький до e^* атома, який вона зміщує. Максимальне значення $x = \sqrt{3}/4$ досягається при нульовому ефективному заряді $e_{AC(CB)}^*$, що можливо за умовою однаковості електронегативностей елементів бінарної сполуки (за певних умов може мати місце). При $e_{AC(CB)}^* > e_{AB}^*$ атом $A(B)$ віддаляється від ІВД (рис. 2.9. в). За таких умов параметр y^* замінюється на інший $z^* = 1 - y^*$ внаслідок зміщення атома $A(B)$ з центра відповідного тетраедра у протилежну від атома C сторону. Це зрозуміло, оскільки у кристалі без ІВД деформація ґратки відсутня ($x=0$), а відносний ефективний заряд $y^*=1$.

Чисельні значення e_{AB}^* розраховувались за допомогою виразу

$$e_{AB}^* = 4I_{AB} = 4 \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta X_{AB}}{2}\right)^2 \right], \quad (2.7)$$

де I_{AB} – ступінь іонності сполуки, яка визначається різницею електронегативностей ΔX_{AB} елементів бінарної сполуки АВ. Необхідні параметри наведені у таблиці 2.3.

Електронегативності і ковалентні радіуси елементів II та VI груп

	Be	Mg	Ca	Zn	Cd	Hg	O	S	Se	Te	Cr	Mo	W
X	1,5	1,2	1,0	1,6	1,7	1,9	3,5	2,5	2,4	2,1	1,6	1,8	1,7
$r, \text{Å}$	0,96	1,38	1,74	1,27	1,43	1,45	0,74	1,04	1,17	1,37	1,19	1,24	1,30

Аналіз наведених у таблиці 2.3 даних дозволяє оцінити причини, внаслідок яких змінюється величина Δ . Вона може бути обумовлена рядом причин. По-перше, більшою різницею електронегативностей. Наприклад, для кристалів $ZnSe<Te>$ і $ZnSe<Cd>$ відповідні розрахунки дають значення $|X_{Te}-X_{Se}| = 0,3$ напроти $|X_{Cd}-X_{Zn}| = 0,1$. По-друге, відносні ковалентні радіуси ІВД і заміщуваних атомів істотно відрізняються, тобто для вище вказаних сполук $r_{Te}/r_{Se}=1,17$, що перевищує $r_{Cd}/r_{Zn}=1,13$, (табл. 2.). По-третє, атомні маси ІВД і кристалів кратки різняться, як і у другому факторі ковалентні радіуси. Це також впливає на величину Δ , хоча не враховується кулонівським наближенням.

Зазначені причини визначають результат впливу ІВД. Важливим є зсув основних атомів кристалу із центра тетраедра внаслідок введення ІВД. Тобто, легування напівпровідників ІВД обумовлює утворення об'ємних неоднорідностей нанометричного масштабу. Вони спричинені деформацією кристалічної ґратки базового матеріалу. Утворені напівпровідникові композити з об'ємною наноструктурою можуть бути використані в якості анізотропних елементів для відповідних спектральних діапазонів. Тому виправданим є подальше дослідження властивостей таких джерел випромінювання з відповідним набором незвичних, а іноді і унікальних властивостей. Їх дослідження дозволить визначитися з можливостями практичного використання враховуючи те, що за технологічним процесом ізовалентного заміщення можуть бути отримані різноманітні типи приладів [6, 80]. Результати відповідних досліджень наведені у розділах 4, 5, 6.

2.5. Виготовлення випростовуючих структур та контактів

2.5.1. Омічні контакти

Омічні контакти повинні мати якомога менший опір, а їхня ВАХ бути лінійною і симетричною по відношенню до величини і знаку прикладеної напруги, тобто бути неінжектуючими. Крім того, ОК повинні бути дешевими і простими у виготовленні, мати добру теплопровідність, пластичність тощо. Огляд основних матеріалів та технологій виготовлення омічних контактів можна знайти у відомих роботах [10, 11, 15, 40]. Зазначимо, що виконання всіх вказаних вимог повністю неможливе. Тому формувалися контакти більше або менше наближені до ідеального.

Виготовлені були наступні різновиди ОК. До *n*-типу найкращими виявились вплавлені індієві контакти, відома технологія виготовлення яких достатньо проста і відтворювана. Невеликі наважки *In* розташовувалися на травленій поверхні гетерошару чи підкладинки. У подальшому система розташовувалася на резистивному випаровувачі під ковпаком вакуумної системи ВУП-4. Після вакуумуванні до 10^{-4} Торр підкладинка нагрівалась до 300 °С і витримувалась 10-30 с. У подальшому температура різко скидалася. Такі контакти мають добру адгезію до підкладинки, характеризуються лінійністю та симетричністю, рис. 2.10, а. Відзначимо, що зазначені властивості індієвих ОК притаманні всім без виключення підкладкам II-VI сполук електронної провідності при її зміні у широкому діапазоні величин. До того ж, такі ОК практично не змінюють свого опору при зміні температури вимірів в інтервалі 300-480 К.

До матеріалів *p*-типу (як *CdTe*, так і *ZnTe*) використовувались кілька типів ОК. Найпростіші з них – мідні контакти. Вони створювались хімічним осадженням *Cu* з насиченого водного розчину мідного купоросу. У якості каталізатора використовувалася індієва голка. Такі контакти виготовлялись головним чином для базових *p*-підкладінок або товстих дифузійних гомо- чи гетерошарів. Показано, що для отримання щільного контакту металевої

плівки і напівпровідникової пластини останні ретельно оброблялися у розчині оцетної кислоти 9% концентрації на протязі 5-20 секунд [153]. Відповідно до конструкції приладу з випростовуючим контактом ОК створювався як на тій самій стороні (планарна конструкція), так і на протилежних поверхнях (крізна структура). При необхідності ОК формувался на як базовому матеріалі, так і на отриманому різними методами активному шарі, наприклад $n\text{-CdTe-p-ZnTe}$, ITO-p-CdTe та $p\text{-CdTe-n-ZnTe}$. Відповідні поверхні проходили попередню ретельну підготовку.

Типові темнові ВАХ омичних контактів зображені на рис. 2.10.

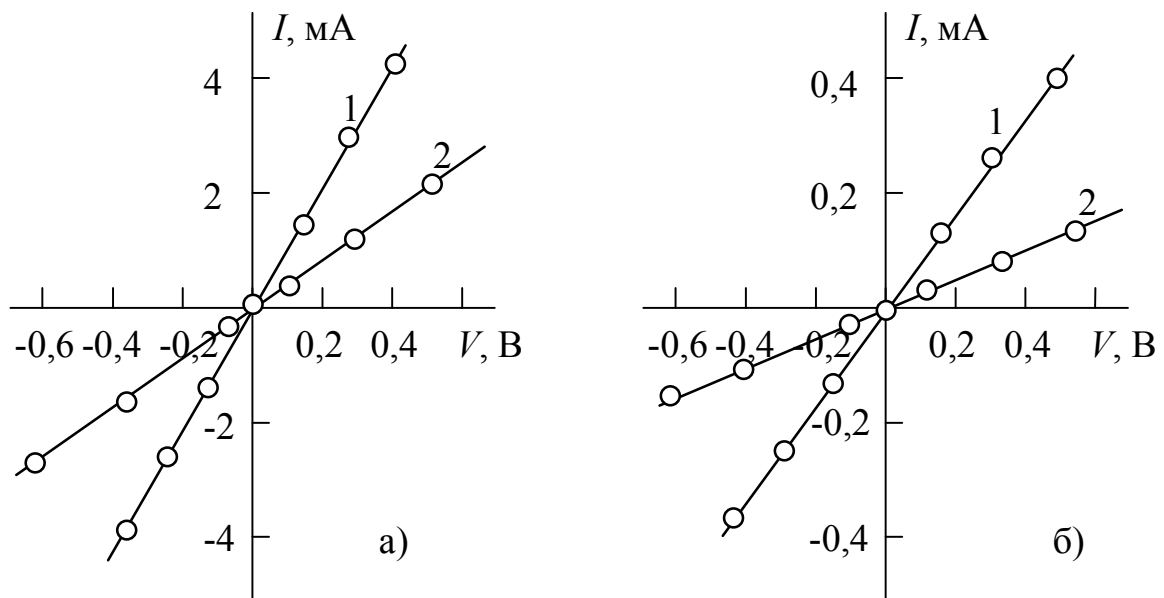


Рис. 2.10. ВАХ омичних контактів на n - (а) та $p\text{-CdTe}$ (б). 1 – низькоомні підкладинки, 2 – високоомні. $T=300\text{ K}$.

2.5.2. Випростовуючі та випромінювальні структури

Випростовуючі контакти (ВК) формувалися нанесенням металевих плівок у вакуумі чи хімічним осадженням (бар'єр метал-напівпровідник), виготовленням $p\text{-n}$ чи гетеропереходів. Останні отримувалися при легуванні базових підкладок II-VI сполук ізовалентними домішками Mg , Ca чи(та) відпалом у парах ізовалентного елемента. Отримані ВК характеризуються типовими ВАХ з нелінійністю і несиметричністю, коефіцієнт випрямлення

яких становить не менше 10^4 . Такі структури є фоточутливими. Характер оберненого фотоструму не залежить від прикладеної напруги, а його величина визначається тільки інтенсивністю опромінення.

Властивості отриманих структур залежать як від параметрів і характеристик базового матеріалу, так і від особливостей технологічного процесу їх отримання. Визначальну роль у формуванні характеристик, параметрів, властивостей і механізму проходження струму в отриманих різного типу приладах відіграють процеси ізовалентного заміщення відповідними елементами. У зв'язку з цим у подальшому наводяться результати відповідних досліджень. Зокрема, властивості поверхнево-бар'єрних фоточутливих структур вивчалися на гетерошарах $CdTe$, отриманих методом ІВЗ на підкладках $ZnTe$. Найвищий коефіцієнт корисної дії (к.к.д.) $\approx 13\%$, виготовлених сонячних елементів, отримано для структури $Au-n-CdTe$. Детальна інформація про результати проведених досліджень наведена у відповідному розділі 4. Для прикладу у таблиці 2.4 наведено основні характеристики деяких гетеропереходів.

Табл. 2.4
Фотодіоди

Структури	$\Delta\lambda$, мкм	S_{λ_m} , А/Вт	Примітка
$pCdTe-nCdS$	0,54-1,0	200	$p-i-n$ структури при $V = \pm 50$ В
$pCdTe-nCdSe$	0,65-0,85	100	$p-i-n$ структури при $V = - 10$ В
$pZnSe-nZnS$	0,3-0,47	10	$p-i-n$ структури при $V = + 10$ В

У наведеній таблиці використано загально прийняті позначення, а саме $\Delta\lambda$ – область спектральної чутливості, S_{λ_m} – максимальна монохроматична чутливість. Зазначимо, що для більшості отриманих фоточутливих структур притаманна лінійність чутливості у великому діапазоні при їх використанні в режимі короткого замикання і висока виявляюча здатність 10^{13} В⁻¹·см·Гц^{1/2} при 300К. Висока фоточутливість проявляє себе у режимі освітлення крізь широкозонний гетерошар.

Необхідно відзначити важливість легування ізовалентною домішкою. Спостерігається температурна і радіаційна стійкість, а також високий квантовий вихід випромінювання. Формування наноструктур дозволяє отримати його величину до $\eta \approx 16-25\%$ напроти $\eta \approx 0,1-0,4\%$ для базових матеріалів. Важливим для отриманих гетероструктур на основі матеріалів з нетиповою кристалічною модифікацією є зміна кольору люмінесценції внаслідок зміни температури відпалу T_B в межах $880-1040^\circ\text{C}$. До того ж, істотно змінюється спектральна область випромінювання у короткохвильовій області, яка узгоджується з діапазоном фоточутливості. При температурі відпалу $T_B = 880^\circ\text{C}$ максимум чутливості і спектр випромінювання припадає на фіолетово-синій діапазон. Місцезнаходження його максимуму при $\hbar\omega_m = 2,78$ еВ не змінюється при варіації умов збудження люмінесценції зовнішнім опроміненням. Збільшення T_B зумовлює зміну області чутливості і випромінювання світловипромінювачів і фотодетекторів на синю область з максимумом на $\hbar\omega_m = 2,60$ еВ. При збільшенні температури до $T_B = 1040^\circ\text{C}$ домінуючою стає зелена область з $\hbar\omega_m = 2,40$ еВ. При цьому інтенсивність випромінювання у максимумі може зменшуватися не більше $\approx 10\%$ від максимального значення. Виготовлені на них поверхнево-бар'єрні структури проявляють лінійну залежність фоточутливості від інтенсивності освітлення. Детально вказані структури, їх властивості, параметри та особливості розглядаються у розділах 3, 4, 5, 6.

2.6. Методи досліджень електрофізичних та фотоелектричних властивостей

Вимірювальна установка для досліджень електрофізичних властивостей дозволяла вимірювати електропровідність матеріалів та вольт-амперні характеристики (ВАХ) виготовлених на їх основі приладів з випростовуючими бар'єрами, а також отриманих методом ІВЗ різного типу гетероструктур. Принцип такого типу досліджень ґрунтується на загально

відомих експериментальних вимірюваннях [134, 142]. Вони проводилися на постійному струмі. Джерелом постійної напруги слугував блок живлення П-136 з високим коефіцієнтом стабілізації $\sim 0,2\%$. Діапазон вимірюваних значень напруги становив 10^{-2} - $5 \cdot 10^2$ В. Величина струму змінювалася у межах 10^{-11} - 10^{-1} А. Відповідними приладами для реєстрації напруги був цифровий вольт-амперметр В7-21А, а струм вимірювався мікроамперметром М-95, відповідно. Необхідні значення визначалися з точністю не меншою за $0,5\%$. Проводилися також дослідження температурних залежностей у діапазоні $T = 300$ - 570 К. Для цього зразки розташовувалися у спеціально сконструйованому електричному тримачі. Виготовлена на ньому електрична пічка за конструкцією котушки живилася стабілізованим джерелом струму. Це забезпечувало можливість підтримувати постійну температуру, а її контроль проводити за допомогою мідь-константанової термопари з подальшою фіксацією значень потенціометром ПП-63. За допомогою такого тримача досліджувалися як температурні залежності електрофізичних властивостей (R , σ) і параметрів фотодетекторів, так і вивчалися особливості зміни інтенсивності випромінювання отриманих світловипромінювачів. Останнє дозволяло додатково контролювати глибину залягання центрів. Ефективність фотодетекторів визначалась методом співставлення основних фотоелектричних параметрів з еталонним фотоелементом ІТО-Si, для якого к.к.д. $\approx 10\%$ за умов сонячного освітлення АМ2.

2.7. Методики досліджень оптичних процесів

Дослідження оптичних процесів дозволяє як визначити властивості матеріалу, так і встановити можливості його практичного використання. Важливою властивістю оптичного контролю властивостей є неруйнівний характер відповідних методик. За ними можливим постає багаторазове проведення досліджень з метою як встановлення характеристик, параметрів і відповідних механізмів формування оптичних процесів випромінювання,

поглинання і фоточутливості, так і визначення впливу технологічних процесів на властивості отриманих речовин, а головне, можливостей практичного використання матеріалів та виготовлення на його основі відповідних приладів твердотільної електроніки.

2.7.1. Оптичне пропускання

Оптичне пропускання є одним з базових методів діагностики властивостей отриманого матеріалу і приладів. Воно органічно пов'язано з відповідними процесами при оптичному поглинанні. Тому за отриманими результатами вивчення пропускання отримуються важливі відомості щодо базових властивостей матеріалу.

На даний час важливим є проведення швидких і, з до того ж, коректних досліджень оптичного пропускання. Одним з оптичних приладів для цього може бути спектрофотометр СФ-26. Він дозволяє проводити дослідження у спектральному діапазоні 0,186-1,1 мкм ($\sim 6,66$ -1,13 eV). Розрізна здатність (дисперсія) становить 0,025 eV/мм. Його оптична система є автоколімаційна. Відповідно до області досліджуваних довжин хвиль використовуються наступні джерела випромінювання суцільного спектра: 1) дейтерієва лампа (0,186÷0,350 мкм); 2) лампа розжарювання (0,34-1,10 мкм). Вони розташовуються перед вхідною щілиною СФ-26 і відповідні оптичні величини пропускання реєструються сурм'яно-цезієвим (для спектральної області 0,186-0,650 мкм) і киснево-цезієвим (в діапазоні 0,60-1,10 мкм) фотоелементами. Вимірювання проводиться за принципом співставлення інтенсивностей вихідного світлового потоку крізь вільний отвір пластини I_0 та опромінення через зразок I_d . Відповідно до вільного проходження світла регулюється ширина щілини СФ-26 і виставляється на вимірювальному приладі значення "100%". Досліджуваний зразок задає інтенсивність випромінювання, яка порівнюється з I_0 .

Досліджувалося оптичне поглинання в області довгохвильового краю. Для цього розроблена і виготовлена оптична установка, блок-схема якої наведена на рис. 2.11.

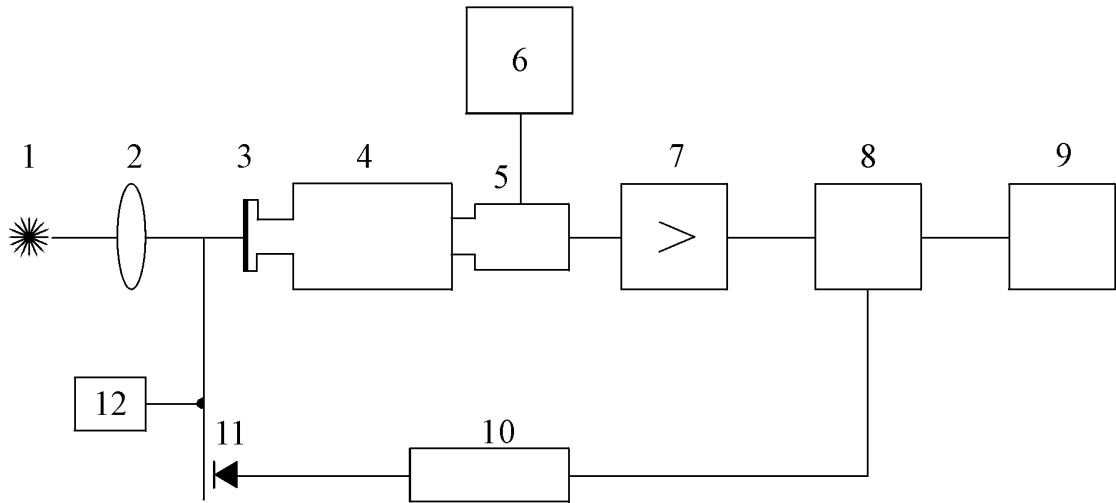


Рис. 2.11. Установка для вивчення оптичного поглинання

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 – джерело випромінювання; | 7 – підсилювач селективний У2-6; |
| 2 – кварцовий конденсор; | 8 – синхродетектор КЗ-2; |
| 3 – досліджуваний зразок; | 9 – самописець КСП-2; |
| 4 – монохроматор МДР-2; | 10 – підсилювач опорного сигналу; |
| 5 – фотопомножувач; | 11 – фотодіод; |
| 6 – блок живлення фотопомножувача; | 12 – обтюратор. |

В якості спектрального приладу використовувався монохроматор МДР-2 (4). Спектральний діапазон задавався відповідною дифракційною решіткою, зокрема 1200 шт/мм (обернена лінійна дисперсія $13 \text{ \AA}/\text{мм}$). На виході МДР-2 розташовувався фотоприймач (5). Для вимірювань слабого крайового випромінювання використовувався фотоелектронний помножувач ФЕП-79, або ФЕП-39А чи ФЕП-112 (з блоком живлення (6) ВС-23). Монотонний гладкий спектр випромінювання для оптичного поглинання отримувався від галогенної лампи ELC/C (1). Воно фокусувалося на досліджуваний зразок, який розташовувався перед МДР-2. При вимірюванні слабких сигналів використовувався обтюратор із стандартною системою

синхронного детектування. Сигнал реєструвався селективним підсилювачем У2-6 (8) і послідовно під'єданого синхродетектора КЗ-2 (9). Частота модуляції реєструвалася фотодіодом (11). Результуючий сигнал записувався на самописці КСП-2 (12). Похибка вимірів на зазначеній установці не перевищує 3 %.

Ширина забороненої зони E_g і тип оптичних переходів визначалася за відомою класичною методикою. Вона дозволяє отримати залежність коефіцієнта оптичного поглинання $\alpha(\hbar\omega)$. Експериментальна крива будувалася за аналітичним виразом відповідно до типу оптичних переходів. У випадку досліджуваних прямозонних II-VI сполук використовувався відомий вираз [41, 89]

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 (E_g - \hbar\omega)^{1/2} \quad (2.8)$$

де α_0 – параметр, що не залежить від $\hbar\omega$. Будувалася залежність $\alpha^2(\hbar\omega)$, екстраполяція лінійної області якої на вісь енергій фотонів дозволяє визначити величину E_g . Коефіцієнт поглинання α визначався за рівнянням

$$-\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left(\frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2} \right) \right\} \quad (2.9)$$

Величина T (пропускання) і R (відбивання) отримувалися за експериментальними дослідженнями і розраховувалися за їх результатами для двох зразків з різною товщиною d_1 і d_2 . Відповідні обчислення проводилися за програмою Mathcad і визначалася залежність $\alpha(R)$ при зміні R у діапазоні значень $(0 \div 1)$. Точка перетину розрахованих залежностей $\alpha(R)$ для d_1 і T_1 та d_2 і T_2 дозволяє визначити значення α і R . Аналогічні обчислення коефіцієнта поглинання α проводилися в усьому діапазоні енергій $\hbar\omega$ для відповідних експериментальних значень T за виразом (2.9). Зазначимо, що коефіцієнт пропускання T визначається як [89]

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (2.10)$$

де R – френелівий коефіцієнт відбивання.

2.7.2. Методика люмінесцентних досліджень

Дослідження люмінесценції дозволяє визначити важливі характеристики і властивості, які вказують на можливості отримання світловипромінювачів. Їх параметри вказують на можливі механізми формування випромінювання, а також умови і конструкційні особливості приладів електроніки.

Схему установки для досліджень люмінесценції наведено на рис. 2.12.

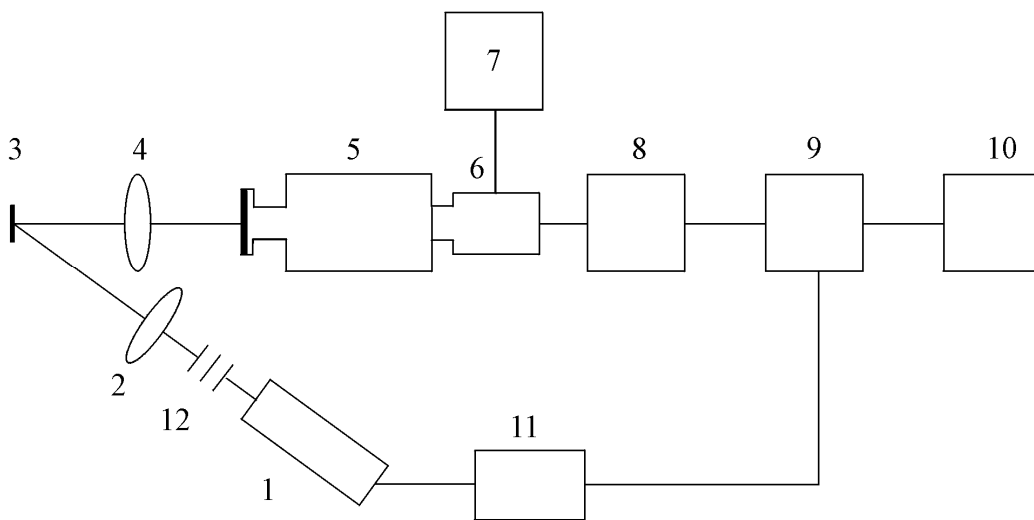


Рис. 2.12. Установка для дослідження люмінесценції

- | | |
|---------------------------|---|
| 1 – лазер ЛГН-21; | 7 – блок живлення фотопомножувача; |
| 2 – кварцова лінза; | 8 – підсилювач селективний У2-6; |
| 3 – досліджуваний зразок; | 9 – синхродетектор В9-2; |
| 4 – кварцовий конденсор; | 10 – самописець КСП-2; |
| 5 – монохроматор МДР-23; | 11 – блок живлення лазера; |
| 6 – фотопомножувач; | 12 – набір послаблюючих світлофільтрів. |

За своїми головними складовими вона подібна до установки для досліджень оптичного пропускання, зображену на рис. 2.11. Спектральний склад випромінювання визначається за допомогою монохроматора, наприклад МДР-23 (5). Випромінювання за інтенсивністю аналізується фотоприймачем

(6). Оскільки діапазон інтенсивності люмінесценції може змінюватися у широких межах, то використовується фотопомножувач, зокрема ФЕП-79, живлення якого проводиться високовольтним пристроєм ВС-22 (7).

Люмінесценція досліджуваних зразків збуджується азотним лазером ЛГН-21(1), довжина хвилі випромінювання якого становить $\lambda = 0,337$ мкм, що відповідає енергії фотонів 3,68 еВ. Передбачається можливість зміни інтенсивності збудження люмінесценції L за допомогою набору каліброваних світлофільтрів (12). Досліджуваний зразок (3), розташовується у фокусі лінзи (4), яка збирає випромінювання на вхідну щілину спектрального приладу (5). Отриманий при люмінесценції фотострум від фотопомножувача реєструється системою синхродетектування (8, 9).

З метою встановлення достовірного значення інтенсивності люмінесценції вимірювальна установка калібрувалася за випромінюванням еталонної лампи СИ-8-200. Така лампа паспортизувалася за кольоровою температурою, значення якої дозволяло провести розрахунок її спектру за відомою формулою Планка. Відповідні вимірювання дозволяли визначити спектральну чутливість установки A_ω . За таких умов спектри люмінесценції будувалися з урахуванням спектральної фоточутливості в координатах: число фотонів у одиничному інтервалі енергій N_ω – енергія фотона $\hbar\omega$. При цьому спектральна квантова чутливість установки A_ω враховується за виразом

$$N_\omega = \frac{i_\omega}{A_\omega} \quad (2.11)$$

де i_ω – сигнал фотоприймача, отриманий при відповідній інтенсивності люмінесценції при однакових енергіях фотонів $\hbar\omega$ (еВ). Для коректних вимірювань використовувалася спеціальна клиноподібна щілина. Вона послабляла інтенсивність не впливаючи на спектральний розподіл еталонної лампи, що дозволяло отримувати близькі умови вимірювань за умовою однаковості розмірів щілини спектрального приладу при вимірюваннях люмінесценції і визначення A_ω . Установка дозволяла проводити виміри при різних температурах зразка внаслідок його розташування на спеціально

сконструйованому тримачі. Температура контролювалася мідь-константановою термопарою, підключеною до потенціометра ПП-63.

2.7.3. Оптичне відбивання

Дослідження оптичного відбивання проводилося на установці, вказаній на рис. 2.12. Головною особливістю методики є використання замість лазера ЛГН-21 джерела світла з гладким однорідним спектром. Найбільш близькою до такої умови є спеціальна галогенна лампи ELC/C (1). Її випромінювання фокусувалося на досліджуваній зразок за допомогою кварцової лінзи (2). Отримання достовірної інформації забезпечується ретельним юстуванням відбитого променя на кварцовий конденсор (4), а у подальшому на вхідну щілину спектрального приладу (5). Вимірювання здійснювалася за методом λ -модуляції. Отримувалися характерні диференціальні криві, сингулярності, яких дозволяли визначитися з характером оптичних процесів у крайовій області і визначити енергетичну структуру та її параметри E_g , Δ_{CR} і Δ_{SO} . Дослідження в області енергій фотонів $\hbar\omega \leq E_g$ дозволяли провести інтерпретацію механізмів оптичних процесів за участю центрів. Зазначимо, що стан поверхні можливо було визначати на отриманих гетероструктурах і в такий спосіб надати першу характеристику їх досконалості. Особливої ретельності потребувало оптичне юстування при вивченні властивостей спеціально модифікованих поверхонь.

Передбачалася можливість проведення досліджень впливу поляризованого випромінювання на оптичні процеси. Для цього використовувався оптичний поляризатор, який розташовувався перед зразком після фокусуєчої кварцової лінзи. В такий спосіб визначалися властивості поляризованого відбивання, зумовленого оптичними міжзонними переходами і за участю локальних енергетичних центрів. Для цього, окрім ретельного юстування оптичного променя на зразку також розроблена конструкція і виготовлено тримач, який передбачав можливість обертання досліджуваного зразка у площині, що перпендикулярна до напрямку

поширення променя. Така методика дозволяла визначити положення зразка, що відповідає максимальній величині оптичного сигналу I_{max} . Зміна кутового положення зразка на 90° забезпечувала можливість вимірювання мінімального за величиною сигналу I_{min} . За їх відношенням відповідно певних аналітичних виразів отримувалися відомості щодо зміни стану поляризації оптичного випромінювання на відповідній довжині хвилі.

2.8. Методика виявлення складових смуг

Оптичні процеси поглинання, відбивання і люмінесценції обумовлені декількома різними механізмами генераційно-рекомбінаційних процесів. Як правило їх оптичні спектри характеризуються великою півшириною і становлять $\sim 0,2 \div 0,5$ еВ. Їх форма часто залежить від умов досліджень (рівня збудження, інтенсивності світла, що опромінює тощо). Такі ознаки вказують на наявність декількох складових у результуючому оптичному спектрі. Вдосконалення існуючих методик дослідження оптичних властивостей обумовило можливість безпосередньо спостерігати складові вихідного спектру. Разом з тим, велика кількість експериментальних результатів і характеристик виготовлених приладів свідчать про наявність декількох елементарних смуг. Зміна умов збудження (інтенсивність і поляризація світла, енергія опромінюючих квантів, величина струму тощо) дозволяє провести аналітичних розрахунки, які започатковані у методі Аленцева-Фока [154]. За вказаним методом є можливість визначити складові експериментальних вихідних спектрів.

Для зручності розглянемо приклад наявності тільки двох смуг $\phi_1(\lambda)$ і $\phi_2(\lambda)$ у вихідному спектрі люмінесценції $f_1(\lambda)$, тобто

$$f_1(\lambda) = \phi_1(\lambda) + \phi_2(\lambda) \quad (2.12)$$

Для спрощення розрахунку припустимо, що складові розташовуються у різних спектральних інтервалах

$$\begin{aligned} \varphi_1(\lambda) \neq 0 & \text{ при } \lambda_1 < \lambda < \lambda'_1 \\ \varphi_2(\lambda) \neq 0 & \text{ при } \lambda_2 < \lambda < \lambda'_2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

і тільки частково перекриваються і їх крайовій області при $\lambda_1 > \lambda_2$, рис.2.13, а.

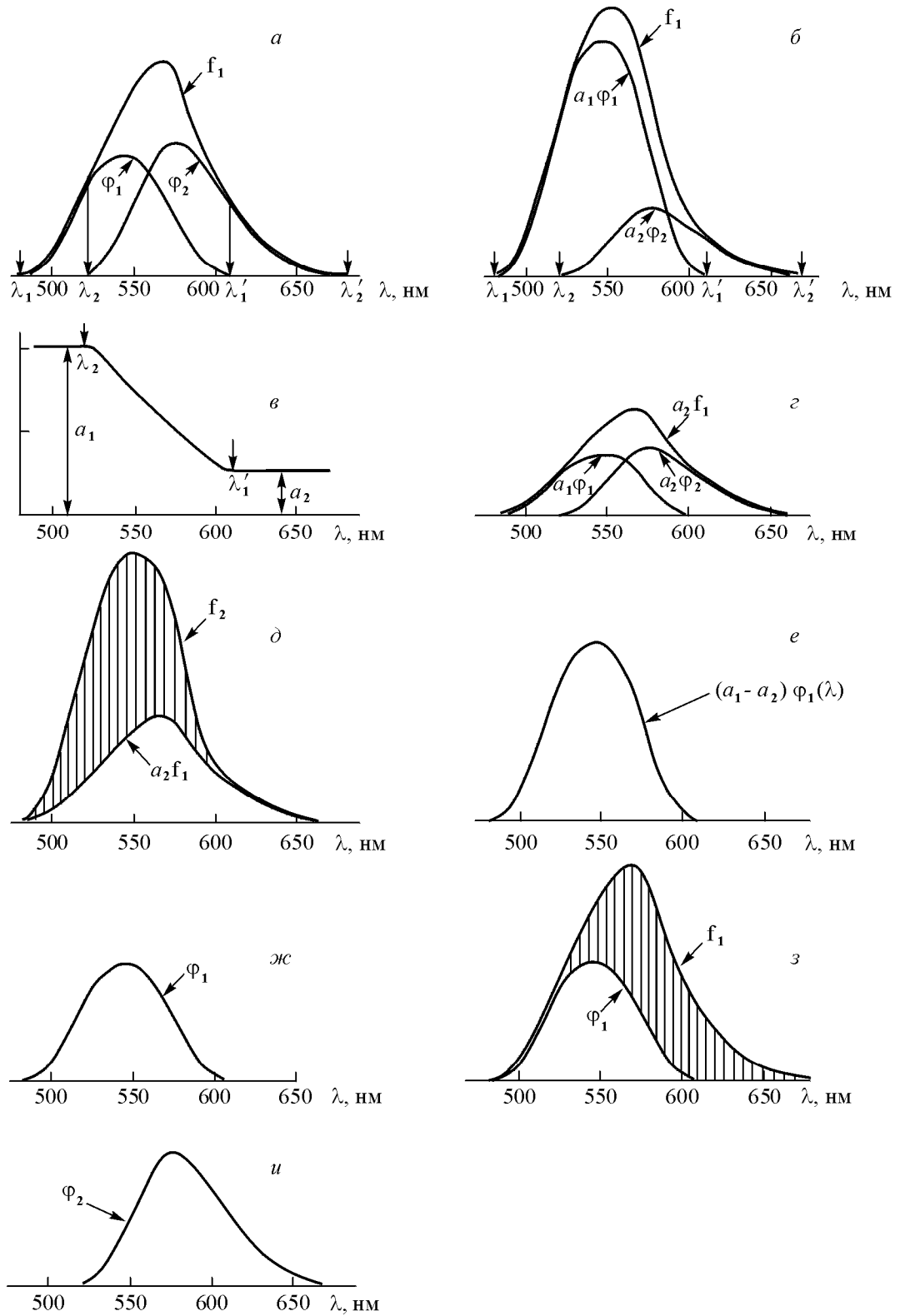


Рис. 2.13 Встановлення складових і етапи виявлення індивідуальних смуг:

$a, б$ – спектральні характеристики прирізних рівнях збудження; $в$ – відношення експериментальних кривих; $г$ – менший за інтенсивністю спектр нормований коефіцієнтом a_2 ; $д$ – вилучення складової $\varphi_2(\lambda)$; $е, ж$ – складова $\varphi_1(\lambda)$; $з$ – виявлення складової $\varphi_1(\lambda)$; $и$ – складова $\varphi_2(\lambda)$

На досліді практично завжди можливо створити умови, за яких отримується новий спектр. Він за формою відрізняється від початкового внаслідок зміни інтенсивності, поляризації опромінення тощо. Важливим є практична незалежність форми складових $\varphi_1(\lambda)$ і $\varphi_2(\lambda)$ від умов збудження. Відповідно новий спектр $f_2(\lambda)$, що відрізняється від вихідного $f_1(\lambda)$, таку відмінність буде описуватися функцією

$$f_2(\lambda) = a_1\varphi_1(\lambda) + a_2\varphi_2(\lambda) \quad (2.14)$$

Звідси очевидно, що відношення $f_2(\lambda)/f_1(\lambda)$ дозволить виявити складові. Таке відношення задають графічно і у відповідних областях $\lambda < \lambda_2$ і $\lambda > \lambda_1$ спостерігаються сукупності точок, що апроксимуються двома горизонтальними ділянками, рис.2. 13, в. Ордината першої складової $\varphi_1(\lambda)$ становить a_1 , а для $\varphi_2(\lambda)$ – дорівнює a_2 . Нагадаємо, що для проведення розрахунків справедливим є припущення, що амплітуди $\varphi_1(\lambda)$ і $\varphi_2(\lambda)$ у вихідному спектрі $f_1(\lambda)$ за виразом (2.12) прийняті за одиницю.

Оскільки $a_1 > a_2$, то множення $f_1(\lambda)$ на a_2 дозволяє отримати $a_2 f_1(\lambda) = a_2 \varphi_1(\lambda) + a_2 \varphi_2(\lambda)$. У отриманому виразі смуга $\varphi_2(\lambda)$ за амплітудою однакова із складовою у спектрі $f_2(\lambda)$. Звідси різниця їх значень

$$f_2(\lambda) - a_2 f_1(\lambda) = (a_2 - a_1) \varphi_1(\lambda) \quad (2.15)$$

відображає тільки складову $\varphi_1(\lambda)$ з коефіцієнтом $(a_1 - a_2)$, рис. 2.13, е.

За проведеними розрахунками значення a_1 і a_2 відомі. Відповідно за рівнянням (2.15) буде коректним розрахунок складової $\varphi_1(\lambda)$. Смугу $\varphi_2(\lambda)$ визначають за різницею ординат $f_1(\lambda)$ і $\varphi_2(\lambda)$ при відповідних значеннях λ .

При розгляді методики виявлення складових $\varphi_1(\lambda)$ і $\varphi_2(\lambda)$ ніяких припущень щодо форми індивідуальних смуг не вимагається. Відповідні аналітичні розрахунки можливо проводити зважаючи на спектри, що побудовані улюбій системі координат. Аналогічні розрахунки і отримані за ними результати отримуються при розгляді спектрів у системі $f_1(\hbar\omega)$ і $f_2(\hbar\omega)$. Важливим для проведення обчислень є використання безпосередньо отриманих експериментальних даних. Єдиною важливою для коректного співставлення отриманих результатів з аналогічними, отриманими на іншій експериментальній установці, є врахування апаратної функції [85]. Важливим є проведення вимірювань спектрів при однаковій температурі, оскільки вона впливає на форму смуги та її інтенсивність [154].

Наявність складових за експериментом можливо визначити за присутністю горизонтальних ділянок на графіку відношення вимірюваних спектрів f_1 і f_2 . Часто за їх кількістю можливо визначити склад вихідного спектру за умовою, що складові не зазнають істотного перекриття спектральних діапазонів.

2.9. Особливості методу λ -модуляції

Наведені методи досліджень спектрів оптичного пропускання, відбивання і люмінесценції є класичними і за результатами характеризуються доволі широкими і часто безструктурними кривими. Разом з тим, досліджувані гетерошари і виготовлені на їх основі прилади (фотодетектори, випромінювачі тощо) характеризуються певними оптичними процесами. Властивості пристроїв багато в чому визначаються досконалістю кристалічної ґратки базового матеріалу, його зонною структурою, обробкою і станом поверхні, особливостями конструкції тощо. Тому важливим постає виявлення смуг у спектрах, визначення їх природи і властивостей, а також встановлення можливостей керування ними з метою надання виготовленим приладам необхідних параметрів, характеристик і властивостей.

Складові спектри можливо встановити за ефективним способом модуляції певних параметрів (зовнішніх чи внутрішніх). Одним з них є періодична зміна довжини хвилі. Відповідний метод отримав назву λ -модуляція. За ним тонка структура спектрів (його складові) визначається при вимірюванні змін, які обумовлені періодичною дією незначного за величиною збурення [86, 155, 156]. Воно здійснюється спеціально розробленим модулятором. Внаслідок його дії випромінювання, що виходить з монохроматора, незначним чином змінює довжину хвилі за законом:

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda \cos \Omega t \quad (2.16)$$

В рівнянні (2.16) Ω це частота модуляції, а $\Delta\lambda$ амплітуда модуляції. Як наслідок, на виході з фотоприймача сигнал буде змінюватися відповідно:

$$I(\lambda) = I(\lambda_0 + \Delta\lambda \cos \Omega t) \quad (2.17)$$

Коли $\Delta\lambda$ малий такий сигнал буде розкладатись в наступний ряд [122]

$$\begin{aligned} I(\lambda) = & I(\lambda_0) + \left(\frac{dI}{d\lambda}\right)_{\lambda_0} \Delta\lambda \cos \Omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{d\lambda^2}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \cos^2 \Omega t + \\ & + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 I}{d\lambda^3}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^3 \cos^3 \Omega t + \dots = I(\lambda_0) + \frac{1}{4} \left(\frac{d^2 I}{d\lambda^2}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 + \\ & + \left[\left(\frac{dI}{d\lambda}\right)_{\lambda_0} + \frac{1}{8} \left(\frac{d^3 I}{d\lambda^3}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \right] \Delta\lambda \cos \Omega t + \frac{1}{4} \left(\frac{d^2 I}{d\lambda^2}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \cos 2\Omega t + \\ & + \frac{1}{24} \left(\frac{d^3 I}{d\lambda^3}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^3 \cos^3 \Omega t + \dots \end{aligned} \quad (2.18)$$

В отриманому рівнянні доданки з множниками $\cos \Omega t$, $\cos 2\Omega t$, $\cos 3\Omega t$ відповідатимуть за першу, другу та третю похідні диференціального спектра. Налаштовуючи систему синхронного детектування на частоту Ω , 2Ω і т.д. обирають відповідну складову (виключаючи решту). На строго обраній частоті Ω , 2Ω і т.д. вимірюють диференціальні криві. Отримані експериментальні похідні вихідного спектра надають характеристику відповідному механізму оптичних процесів.

На досліді λ -модуляція проводилася за найбільш поширеною методикою отримання періодичних механічних коливань відбиваючого дзеркала, що розташоване на вході монохроматора [96, 113, 157, 158]. Для цього було сконструйовано і виготовлено головний вузол для модуляції світла рис. 2.14. За своїми механічними властивостями він забезпечує істотний діапазон робочих частот модуляції від 10 до 200 Гц у порівнянні з відомими конструкціями, а також підвищує стабільність вимірювань.

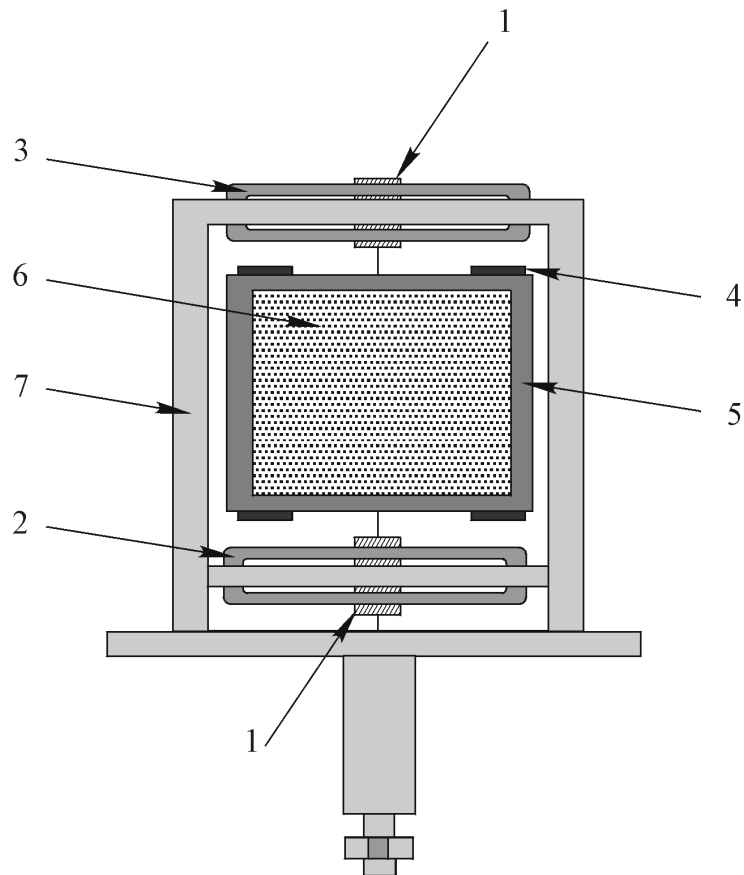


Рис. 2.14. Схема модулятора оптичного випромінювання

- 1 – підшипники; 2, 3 – електричні котушки; 4 – автономні постійні магніти;
 5 – внутрішня дерев'яна прямокутна рама; 6 – відбиваюче дзеркало;
 7 – зовнішня металева рама.

Оптичні спектри поглинання, відбивання і люмінесценції вимірювались на одній універсальній оптичній установці, рис. 2.15.

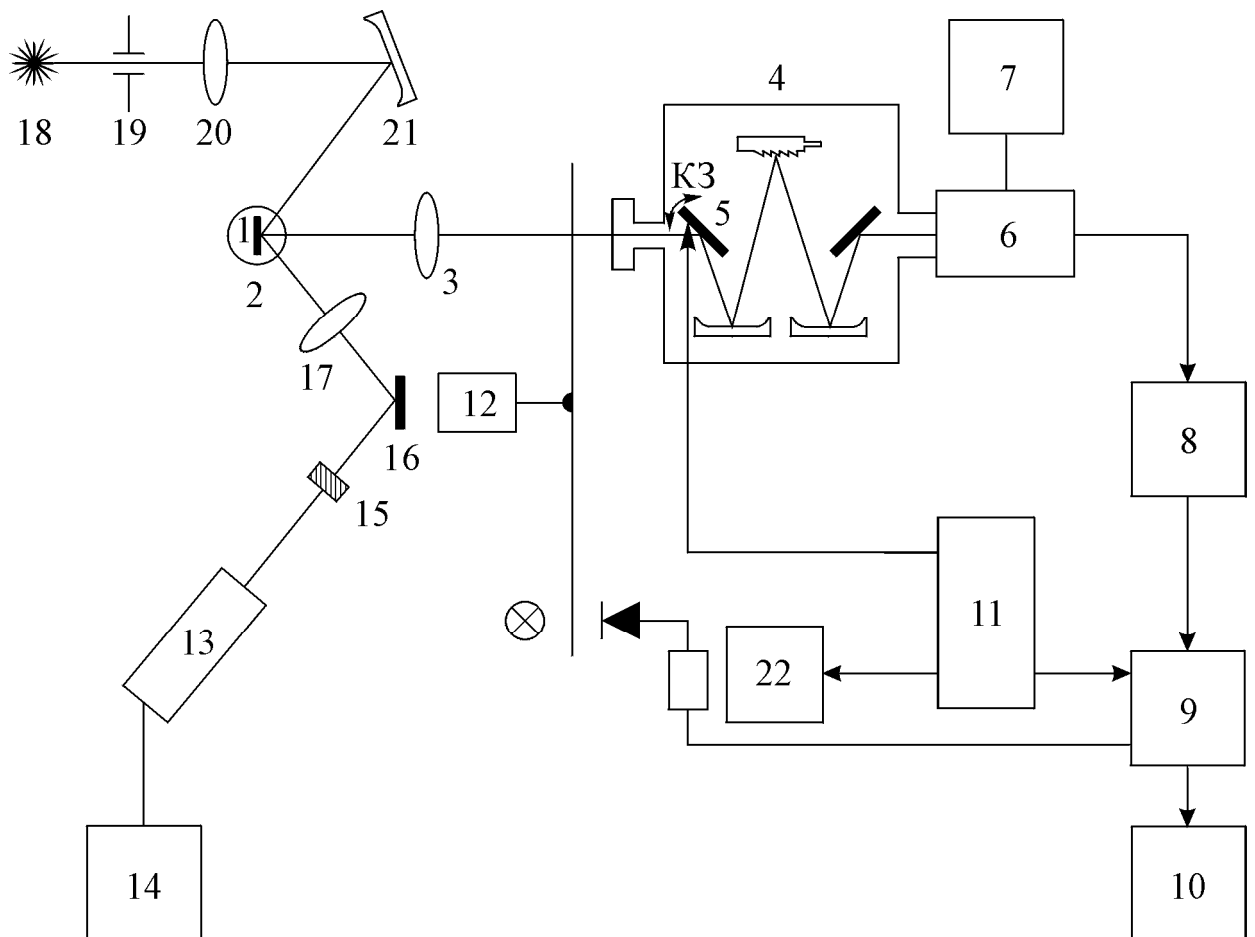


Рис. 2.15. Установа для дослідження λ -модульованих оптичних спектрів

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1 – досліджуваний зразок; | 11 – звуковий генератор ЗГ-10; |
| 2 – тримач зразка; | 12 – обтюратор; |
| 3, 17, 20 – фокусуєчі лінзи; | 13 – лазер ЛГН-21; |
| 4 – монохроматор МДР-23; | 14 – блок живлення лазера; |
| 5 – модулятор (коливне дзеркало); | 15 – система каліброваних світлофільтрів; |
| 6 – фотопомножувач; | 16 – відбиваюче плоске дзеркало; |
| 7 – блок живлення фотоприймача; | 18 – джерело випромінювання ELC/C; |
| 8 – селективний підсилювач В6-9; | 19 – діафрагма; |
| 9 – синхродетектор КЗ-2; | 21 – увігнуте обертальне дзеркало; |
| 10 – самописець КСП-2; | 22 – вольтметр. |

Зважаючи на однаковість характеристик приладів при різних дослідженнях можливо проводити коректне співставлення отриманих

результатів. Досліджувані зразки розташовувалися на тримачі (2) спеціальної конструкції. Вона забезпечувала можливість переміщувати зразок перпендикулярно напрямку оптичного випромінювання на спектральний прилад МДР-23. Також об'єкти досліджень можливо обертати навколо вертикальної вісі і змінювати кут у діапазоні $0 \div \pm 90^\circ$ з точністю 1° .

Також зразок можливо переміщувати як вертикально (догори чи донизу), так і горизонтально (перпендикулярно до оптичної рейки).

Важливим для оптичних вимірювань є їх подібність до досліджень за класичною методикою. За цим принципом від зразка (1) світловий потік збиральною лінзою (3) фокусується на вхідну щілину спектрального приладу (4). На його виході оптичне випромінювання реєструється фотоприймачем (6). Фотосигнал посиляється на систему синхронного детектування (8, 9). Вимірювання за принципом λ -модуляції аналогічні за послідовністю і характером дій (див. п.2.6). Для відповідних досліджень включається модулятор (коливне дзеркало) (5) електричним сигналом (напругою) звукового генератора ЗГ112-2 (11). З нього сигнал також подається на синхронізуючий вхід детектора (9). Модулятор розташовується на вході спектрального приладу, а тому при необхідності вимірювань звичайних (не модульованих) оптичних спектрів поглинання, відбивання, люмінесценції і фотопровідності він не включається.

Дослідження люмінесценції проводилося при збудженні лазером ЛГН-21 (13), промінь якого обертальним дзеркалом (16) фокусувався лінзою (17). При необхідності інтенсивність променя змінювалася за допомогою системи каліброваних світлофільтрів (15). При дослідженні оптичних процесів поглинання і відбивання використовувався світловий потік від лампи ELC/C (18). Він фокусувався кварцовою лінзою (20) на увігнуте дзеркало (21), а його інтенсивність можливо було регулювати діафрагмою (19). Досліджуваний зразок знаходився у фокусі дзеркала перед вхідною щілиною спектрального приладу. При вимірюванні оптичного відбивання важливим є забезпечення відповідного кутового положення зразка. Воно

здавалося тримачем (2) обертанням навколо вертикальної вісі і фокусуванням відбитого променя на вхідну щілину спектрального приладу. По можливості кут падіння змінювався в межах до $10-12^\circ$, що забезпечувало незначний вплив поляризації внаслідок відбивання.

За викладеною у п. 2.6.2 методикою проведено калібрування установки і визначено її спектральну чутливість A_λ . Вона враховується при дослідженні люмінесценції, особливо при дослідженні у широкій спектральній області. За таких умов чутливість може істотно змінюватися внаслідок варіації зміни спектральної чутливості фотопомножувача, залежності інтенсивності пропускання оптичних елементів і спектрального приладу на відповідних довжинах хвиль тощо. Відповідно загальна інтенсивність є добутком [96]

$$I = I_p \cdot A_\lambda \quad (2.19)$$

де I_p – інтенсивність випромінювання, A_λ – спектральна чутливість. При диференціюванні (2.19) отримується вираз

$$\frac{dI}{d\lambda} = A_\lambda \frac{dI_p}{d\lambda} + I_p \frac{dA_\lambda}{d\lambda}. \quad (2.20)$$

Другий доданок в (2.20) часто можливо не враховувати ($A_\lambda \approx \text{const}$ внаслідок монотонності розподілу у досліджуваній спектральній області).

Проведено контроль достовірності результатів при вимірюванні методом λ -модуляції. Для цього використовувалося випромінювання He-Ne – лазера, вузький спектр якого дозволяє оцінити графічне диференціювання спектру, як вихідної функції розподілу. Спостерігаються відомі класичні криві для першої і другої похідних функції $f(\lambda)$, рис. 2.16. При детектуванні на частоті Ω спектральна залежність відповідає першій похідній, а на 2Ω – другій похідній.

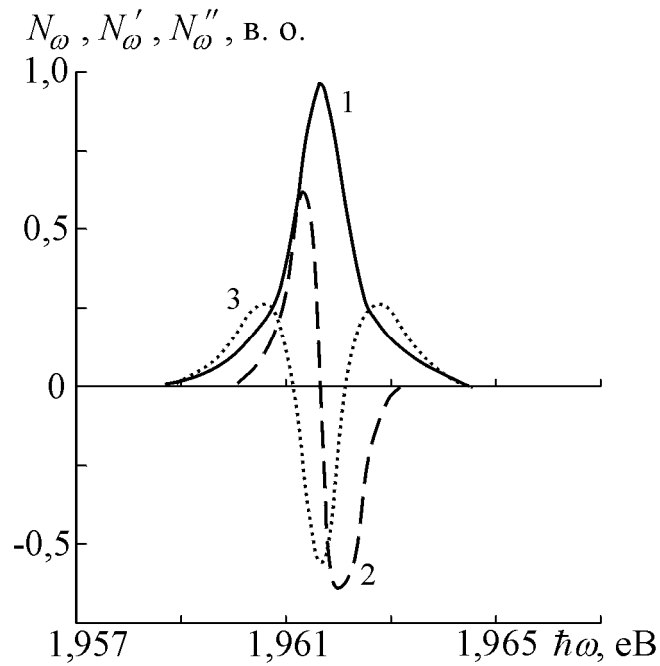


Рис. 2.16. Вихідний спектри випромінювання He-Ne лазера (1) та λ -модульований (2, 3). 2 – перша похідна (N'_ω) і 3 – друга похідна (N''_ω).

За таких умов можливо визначити складові. Наявно це спостерігається на одному з прикладів, а саме випромінювання $p\text{-ZnTe} - n\text{-CdTe}$ рис. 2.17 [159]. Вихідний широкий безструктурний спектр характеризується складовими, які проявляються як окремі смуги в спектрі другої похідної N''_ω .

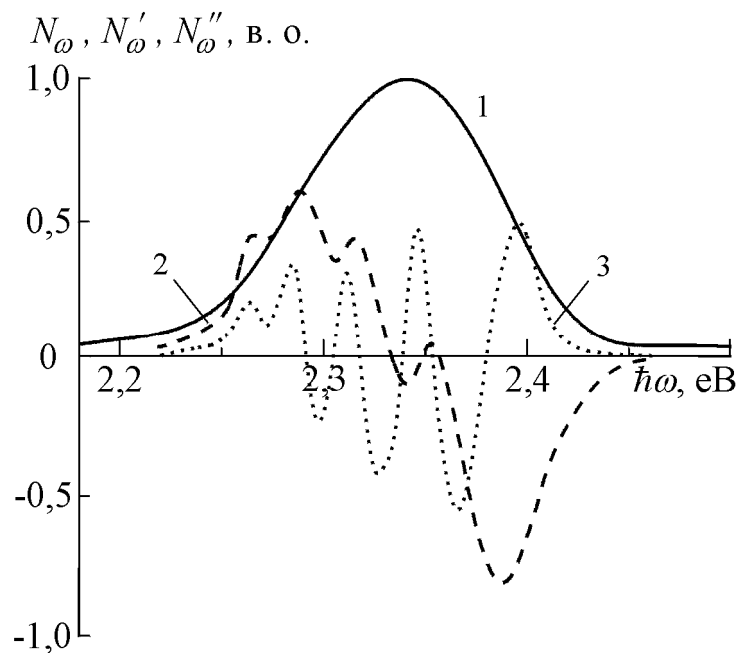


Рис. 2.17. Спектри випромінювання ГШ ZnTe: вихідний (звичайний) (1) і вимірянні при λ -модуляції на основній (2) та подвоєній (3) частотах.

ВИСНОВКИ ДО 2 РОЗДІЛУ

1. Проведено аналіз технологій виготовлення шарів II-VI сполук і показано, що вони є малоефективними для отримання гетероструктур через утворення власних точкових дефектів кристалічних ґраток. Проаналізована проблема отримання гетерошарів з типовою і нетиповою кристалічними ґратками і показана можливість отримання досконалих випростовуючих структур внаслідок узгодженості кристалічних і термічних параметрів підкладок і гетерошарів при використанні рівноважного відпалу кристалів у парі ізовалентних елементів в ізолюваному об'ємі, що надає важливі перспективні властивості використовуваним на їх основі приладам.

2. Обґрунтовано важливість і переваги методу дифузії у замкнутому об'ємі та показана можливість вибору оптимальних температур легування ізовалентними домішками (ІВД) для формування шарів II-VI сполук з високоефективним випромінюванням і фоточутливістю у крайовій області. Проведено аналітичний розрахунок і показано, що легування ІВД обумовлює зсув атомів з центра тетраедра. Утворені нанометричні неоднорідності в об'ємі обумовлюють радіаційну і температурну стійкості приладів внаслідок зменшення ймовірності фокусування динамічного краудіону.

3. Методом рівноважного ізотермічного заміщення при концентрації ізовалентних домішок більше за 0,1 ат. % отримані гетерошари халькогенідів кадмію і цинку на кристалах II-VI сполук. Встановлено технологічні режими відпалу і типи ізовалентних домішок (ІВД), що забезпечують утворення нової сполуки. В якості базових підкладок використовуються II-VI сполуки, кристалічна ґратка яких визначає і стабілізує структуру отриманих шарів, яка не зазнає фазового переходу типу сфалерит \vec{z} вюрцит. Залишкові (не повністю заміщенні) атоми базового кристалу з концентрацією до 10^{19} см⁻³ в ГШ відіграють роль ізовалентних домішок, які обумовлюють низку важливих позитивних ефектів по отриманню відтворюваних та стабільних властивостей гетерошарів II-VI сполук. Неузгодженість параметрів

кристалічних ґраток матеріалів повністю компенсується проміжковим варізонним твердим розчином.

4. Визначено матеріали, методи і режими формування за загальновідомими технологічними процесам омічних та випростовуючих контактів до отриманих методом ІВЗ шарів і виготовлених на їх основі структур та приладів. За вимірними електричними характеристиками і термо-е.р.с. отриманих шарів визначені тип провідності і глибина залягання центрів, утворених внаслідок легування.

5. Проведено узагальнення і поставлені методики неруйнівного контролю властивостей гетерошарів і базових підкладок за оптичними методами поглинання, відбивання і люмінесценції. Встановлено оптимальні режими діагностики властивостей використовуваних матеріалів.

6. Розроблена установка та методика комплексних досліджень звичайних і диференціальних (λ -модульованих) спектрів оптичного поглинання, відбивання та люмінесценції. За допомогою модуляційної спектроскопії встановлена можливість визначення індивідуальних смуг у вихідних оптичних спектрах отриманих шарів. Визначені складові не спостерігаються у спектрах при використанні класичних методів досліджень. Запропоновано спосіб розрахунку смуг у спектрах за аналітичним методом Алєнцева-Фока і визначено основні складові, що формуються відповідними генераційно-рекомбінаційними процесами у вихідному випромінюванні.

РОЗДІЛ 3 РОЗРОБЛЕННЯ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЧІВ НА БАЗІ II-VI СПОЛУК

3.1. Отримання і властивості випромінювачів на основі II-VI сполук з ізовалентною домішкою

Важливими приладами твердотільної електроніки є високоефективні випромінювачі [125]. Першочерговою задачею при їх виготовленні є формування тонкої активної області. Вибір оптимальних умов отримання активного шару для II-VI матеріалів передбачає встановлення температури росту T_p матеріалів, добір тиску пари взаємодіючих компонентів і ступеню їх очищення, а також характеру їх взаємодії при технологічному процесі. Важливим також є попередня підготовка поверхні підкладок, на яких виготовляються шари.

Класичним методом, який найбільше відповідає зазначеним вимогам є технологічний метод дифузії. Нагадаємо, що саме цей процес започаткував виготовлення високоефективних і швидкодіючих джерел оптичного випромінювання на основі GaP , легованого ізовалентними домішками Zn , O , Bi , N . У випадку непрямого $GaP:N$ отримано інтенсивне зелене випромінювання у крайовій області з максимумом $\lambda_m = 0,565$ мкм з чистотою кольору 99,6 % при видності 618 лм/Вт [12].

Досліджено можливість отримання ефективних випромінювачів у II-VI сполуках при легуванні ізовалентними домішками Mg і Ca [160 - 163]. В якості базових матеріалів використовувалися $CdTe$, $ZnSe$ і ZnO , енергетичні параметри яких охоплюють широку спектральну область – $\hbar\omega \approx E_g$ при 1,5 еВ – 3,25 еВ. Для легування виготовлялися підкладки розміром $4 \times 4 \times 1$ мм³ з об'ємних кристалів, вирощених з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу. Плівки ZnO осаджувалися на сапфірових підкладках методом магнетронного розпилення [164] чи отримувалися методом ізовалентного заміщення на кристалах $\beta-ZnSe$ [165]. Легування домішкою Mg

проводилося дифузією з парової фази у вакуумованих до 10^{-4} Торр. кварцових ампулах, а для введення *Ca* – термічна обробка у водних хімічних розчинах кальцію.

Вплив легування досліджувався як за класичними методиками, так і з використанням λ -модуляції. Енергетичні характеристики і параметри зонної структури легуваних матеріалів визначалися за результатами досліджень диференціальних спектрів оптичного пропускання T'_ω та відбивання R'_ω , рис. 3.1. Така методика вимірювань істотно підвищує чутливість і точність вимірювань порівняно з класичними методиками. Аналіз їх спектрального розподілу дозволив встановити, що енергетичне положення найбільш інтенсивних піків на кривих T'_ω та R'_ω узгоджуються з шириною забороненої зони E_g досліджуваних напівпровідників. Також проведені дослідження свідчать про відсутність утворення на поверхні іншої за хімічним складом речовини. Повторені з часом вимірювання виявили стабільність кристалічної структури отриманого матеріалу при легуванні. Положення головного піку диференціальних спектрів відбивання R'_ω відповідає E_g матеріалів ($E_g = 1,50$ еВ для *CdTe*, $E_g = 2,70$ еВ для *ZnSe* і $E_g = 3,25$ еВ для *ZnO*), а отримані сингулярності зумовлені зонною структурою. Для кубічних кристалів *CdTe* і *ZnSe* на кривих R'_ω спостерігаються піки, віддалені від E_g на 0,90 еВ і 0,45 еВ відповідно, як обумовлені спін-орбітальним розщепленням Δ_{so} в даних напівпровідниках [6, 41] і відповідають оптичним переходам $E_{vc} - E_c$, рис. 3.1, *a*. Для гексагональних шарів *ZnO* додатково спостерігаються оптичні переходи за участю підзони, відщепленої внаслідок дії кристалічного поля Δ_{cr} . Відповідно, крива R'_ω для *ZnO:Mg* містить три піки, енергетичне положення яких узгоджується з відповідними параметрами E_g , Δ_{cr} і Δ_{so} для оксиду цинку [41]. Дослідження виявили, що характер спектрального розподілу при пропусканні T'_ω та відбиванні R'_ω не змінюється при легуванні домішкою *Mg* з парової фази у температурному діапазоні 800-1150 °С [140, 166].

Отримані параметри вказують на високу структурну досконалість отриманих дифузійних шарів. Встановлено, що легування ізовалентними домішками *Mg* і *Ca* дозволяє виготовляти високоефективні та швидкодіючі джерела оптичного випромінювання в області крайового поглинання матеріалу на основі II-VI сполук [167 - 171]. Відповідно до величини енергії ширини забороненої зони такі прилади випромінюють світло у широкій спектральній області починаючи з ближньої інфрачервоної $\lambda = 0,885$ мкм і до ультрафіолетової $\lambda = 0,350$ мкм.

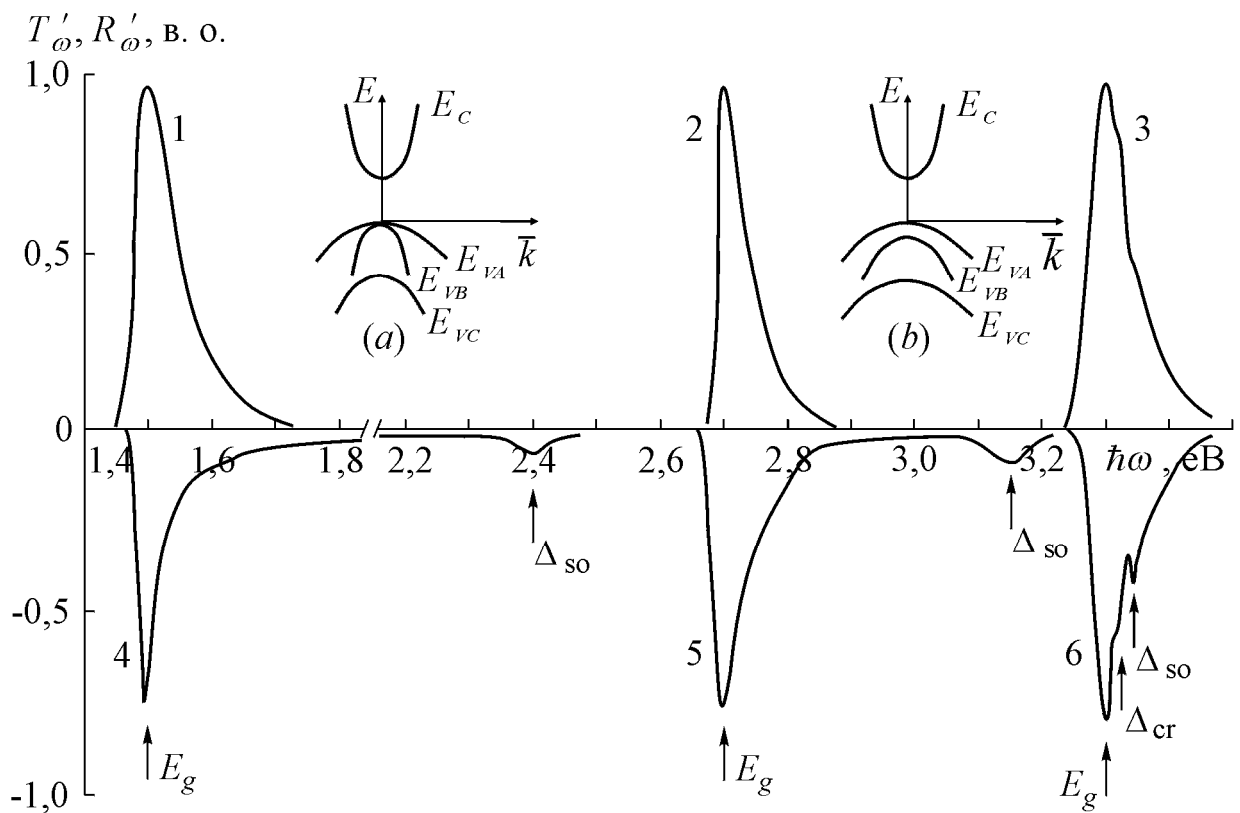


Рис. 3.1. Диференційні спектри оптичного пропускання T'_ω (1, 2, 3) і відбивання R'_ω (4, 5, 6), легуваних Mg напівпровідників $CdTe$ (1, 4), $ZnSe$ (2, 5) і ZnO (3, 6). На вставках - зонні структури кубічних (a) і гексагональних (b) кристалів.

Досліджено властивості і характеристики випромінювання телуриду кадмію, легуваного ІВД. Зазначимо, що енергетичні та електрофізичні параметри $CdTe$ дуже близькі до $GaAs$, який широко використовується в

якості інжекційних джерел спонтанного і вимушеного випромінювання [172]. Показано, що на нелегованому $CdTe$ люмінесценція практично не спостерігається, а при легуванні широко використовуваними донорними чи акцепторними домішками вона надзвичайно мала і при 300 К її ефективність не перевищує 0.1%.

Типовий спектр люмінесценції отриманих дифузійних шарів $CdTe:Mg$, становить широку асиметричну смугу [160, 168], рис. 3.2.

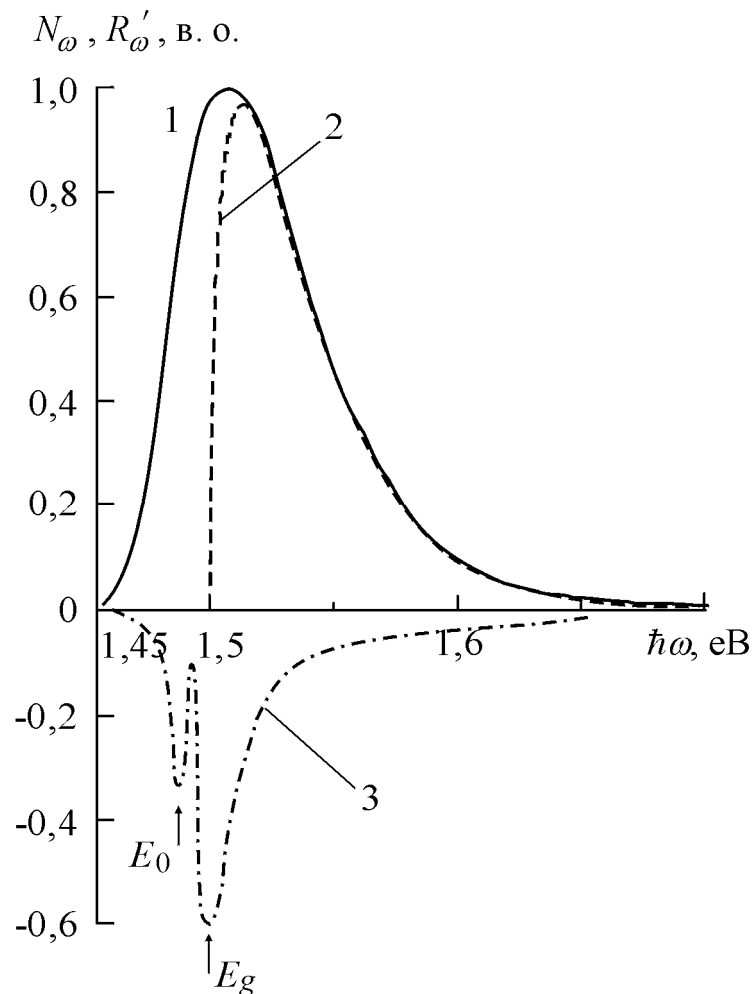


Рис. 3.2. Спектри фотолюмінесценції (1) і оптичного відбивання (3) шарів $CdTe: Mg$ при 300 К. Крива 2 розрахована за формулою (3.1).

Спостерігається випромінювання як в області $\hbar\omega > E_g$ ($E_g = 1,5$ eV), так і при $\hbar\omega \leq E_g$. Смуга при $\hbar\omega > E_g$ добре апроксимується відомим аналітичним виразом для міжзонної рекомбінації

$$N_{\omega} \sim (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right) \quad (3.1)$$

де k – стала Больцмана, T – температура. Наявність інтенсивного випромінювання у зазначеній області енергій фотонів пояснюється міжзонною випромінювальною рекомбінацією вільних електронів і дірок.

Випромінювання у діапазоні $\hbar\omega \leq E_g$ однозначно виявляє свою природу при дослідженнях за модуляційною спектроскопією [155]. Диференційний спектр випромінювання N'_{ω} за формою істотно відрізняється від розподілу за класичним методом на рис. 3.2. Він являє собою складну криву, характер якої залежить від рівня збудження L , рис. 3.3.

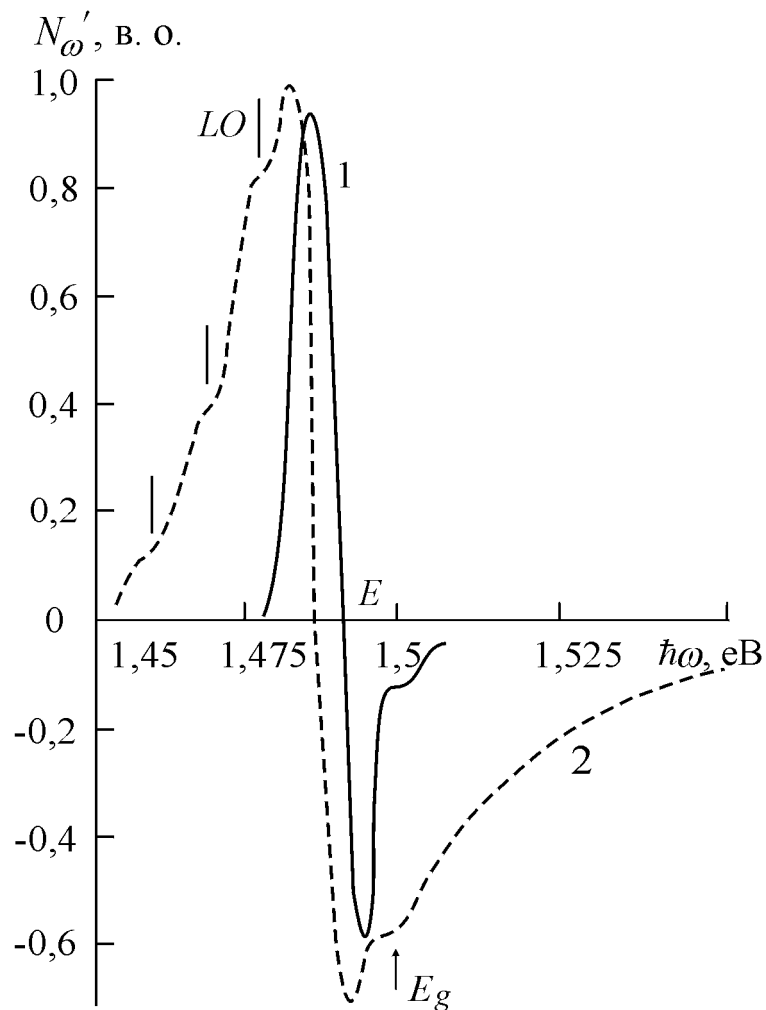


Рис. 3.3. Диференційні спектри фотолюмінесценції шарів $CdTe:Mg$ при різних рівнях збудження: 1 – $L = 4 \cdot 10^{17}$ фот/с, 2 – $L = 10^{19}$ фот/с. $T = 300$ К.

Спостерігаються наступні властивості. По-перше, точка E перетину кривої з віссю абсцис (характеризує максимум $\hbar\omega_m$ звичайної кривої N_ω) зміщується при збільшенні рівня збудження L в область менших енергій фотонів. По-друге, при великих L на низькоенергетичному «крилі» кривої N'_ω спостерігається ряд еквідистантних перегинів, енергетична відстань між якими дорівнює 21 меВ, що узгоджується з енергією LO -фонона в $CdTe$ [172]. І нарешті, інтенсивність I цієї низькоенергетичної смуги випромінювання з рівнем збудження змінюється за законом $I \sim L^{1,5}$.

Встановлені особливості характерні для анігіляції екситонів при їх непружному розсіянні на вільних носіях заряду [173]. Ними є дірки, оскільки досліджувані шари $CdTe:Mg$ внаслідок легування характеризуються дірковою провідністю. Зсув точки E в сторону менших енергій адекватно пояснюється зростанням концентрації вільних дірок зі збільшенням L , що призводить до зростання ймовірності розсіювання екситонів. Найімовірніше екситони зв'язані на ізовалентній домішці Mg .

Рівні за участю Mg проявляються на диференціальних кривих відбивання R'_ω . На енергії $\hbar\omega = 1,48$ еВ спостерігається пік, який формується оптичними переходами за участю рівнів Mg . Глибина залягання центрів Mg визнається за різницею $E_g - \hbar\omega = 20$ меВ. Якщо вважати, що це рівні донорного типу, то енергія зв'язку екситона з донорним центром становить $G_{0d}^{theor.} = 0,2E_d = 4$ меВ [18]. Така величина близька до $G_0^{exp.} = 5$ меВ, встановленої з експерименту. Відповідно, екситони найімовірніше зв'язані на ізовалентній домішці Mg . Її короткодійний потенціал [174] призводить до різкого збільшення ефективності екситонного випромінювання, а також його температурної стабільності. До того ж, різко збільшується ефективність екситонного випромінювання і його температурна стабільність. Як наслідок, спостерігається інтенсивне випромінювання при $T = 300$ К. Наведені у подальшому результати досліджень властивостей виготовлених світловипромінюючих приладів на основі отриманих шарів показали їх

слабку залежність від температури навіть при $T = 550\text{K}$. Зазначимо, що квантова ефективність випромінювання CdTe:Mg в області енергій фотонів 1,45-1,7 еВ може сягати $\eta = 7-8\%$ на відміну від 0,1% при легуванні звичайними донорними та(чи) акцепторними домішками.

Висока ефективність випромінювання джерел, виготовлених на шарах CdTe:Mg , обумовили аналогічні дослідження на дифузійних шарах на основі ZnSe і ZnO [175, 176]. Зазначимо, що вихідним матеріалам притаманна домінуюча люмінесценція в червоно-помаранчевій ($i\text{-ZnSe}$, $\text{ZnSe} \langle \text{Te} \rangle$) і жовто-зеленій ($\text{ZnSe} \langle \text{Al} \rangle$) областях спектру. Плівки ZnO також характеризуються слабким випромінюванням ($\eta = 0.5-0.7\%$) у зелено-блакитному діапазоні. Показано, що випромінювачі, отримані при легуванні ZnSe і ZnO ізовалентною домішкою Mg , характеризуються істотним збільшенням ефективності люмінесценції у короткохвильовому діапазоні і значним зменшенням її інтенсивності у довгохвильовій області. Спектри охоплюють значний діапазон енергій фотонів і характеризуються особливостями, які свідчать про складову природу випромінювання, рис. 3.4.

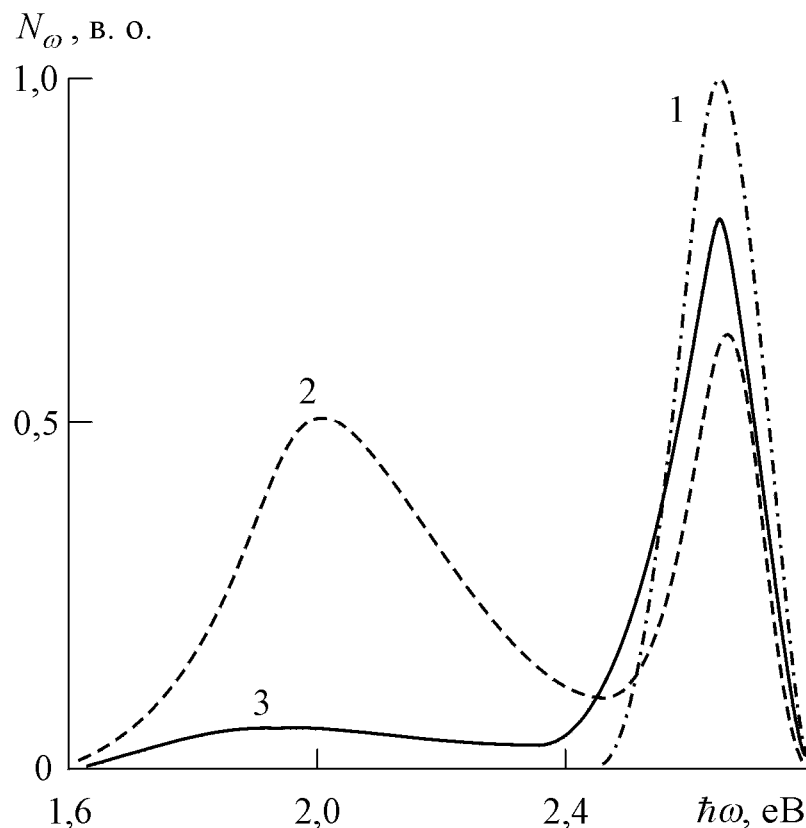


Рис. 3.4. Спектри люмінесценції шарів ZnSe: Mg , отриманих на $i\text{-ZnSe}$ (1),

$ZnSe <Al>$ (2), $ZnSe <Te>$ (3) кристалах. $T = 300$ К.

В області енергій фотонів $\hbar\omega \geq E_g$ випромінювання формується міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Це підтверджується ідентичністю експериментальної кривої з розрахованою за відомим теоретичним виразом (3.1). До того ж, інтенсивність змінюється з рівнем збудження L за характерною залежністю $I \sim L^2$, а положення максимуму не змінюється при варіації L в межах трьох порядків величини. У випадку шарів $ZnO:Mg$ крім переходів між головною валентною підзоною і зоною провідності (через заборонену зону) також спостерігається смуга, що формується оптичними переходами з участю валентної підзони, яка відщеплена під дією кристалічного поля $\Delta_{CR} = 0,08$ еВ [177].

Легування ІВД магнію в шарах ZnO також спричиняє нову смугу з максимумом при $\hbar\omega \approx 3,11$ еВ, яка на нелегованих шарах не спостерігалася, рис. 3.5.

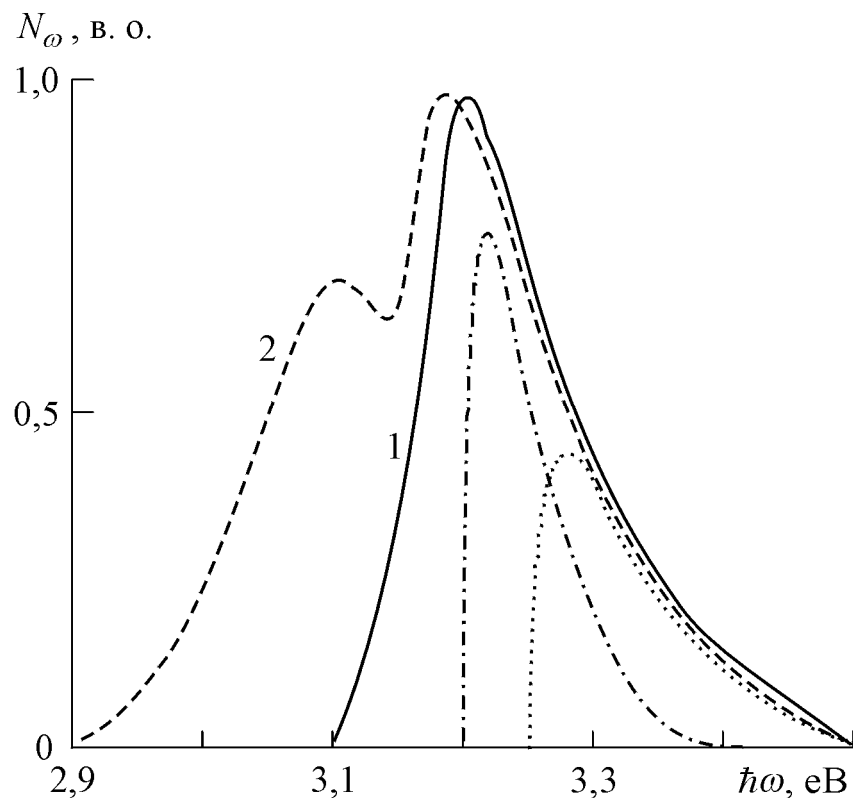


Рис. 3.5. Нормовані за інтенсивністю спектри фотолумінесценції нелегованих (1) та легуваних Mg (2) дифузійних шарів ZnO

Її природа пояснюється оптичними переходами за участю утворених акцепторних локальних рівнів Mg , як і у шарах $CdTe:Mg$. Зазначимо, що ізовалентна домішка Mg зумовлює перебудову ансамблю власних і домішкових дефектів заміщення Mg_{Zn} в кристалічній решітці, які відповідають за люмінесценцію дифузійних шарів. Непрямим підтвердженням цього є зміни в кривих дифракційного відбивання Х-променів, які досліджені, зокрема, для шарів $ZnSe:Mg$, рис. 3.6. Їх півширина змінюється від 45 кут.сек. для вихідних зразків $i-ZnSe$ до 67 кут.сек. для $ZnSe:Mg$, легованих при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [152]. Зазначене вказує на незначне локальне порушення періодичності розташування атомів тетраедричної конфігурації внаслідок дії ІВД.

Виготовлялися джерела випромінювання у короткохвильовій спектральній області на основі матеріалів, легованих ІВД Ca . При цьому підкладки оброблялися спеціальним відпалом у водних хімічних розчинах кальцію. Дослідження λ -модульованого оптичного відбивання R'_ω не виявило внаслідок легування утворення на поверхні матеріалу іншої природи.

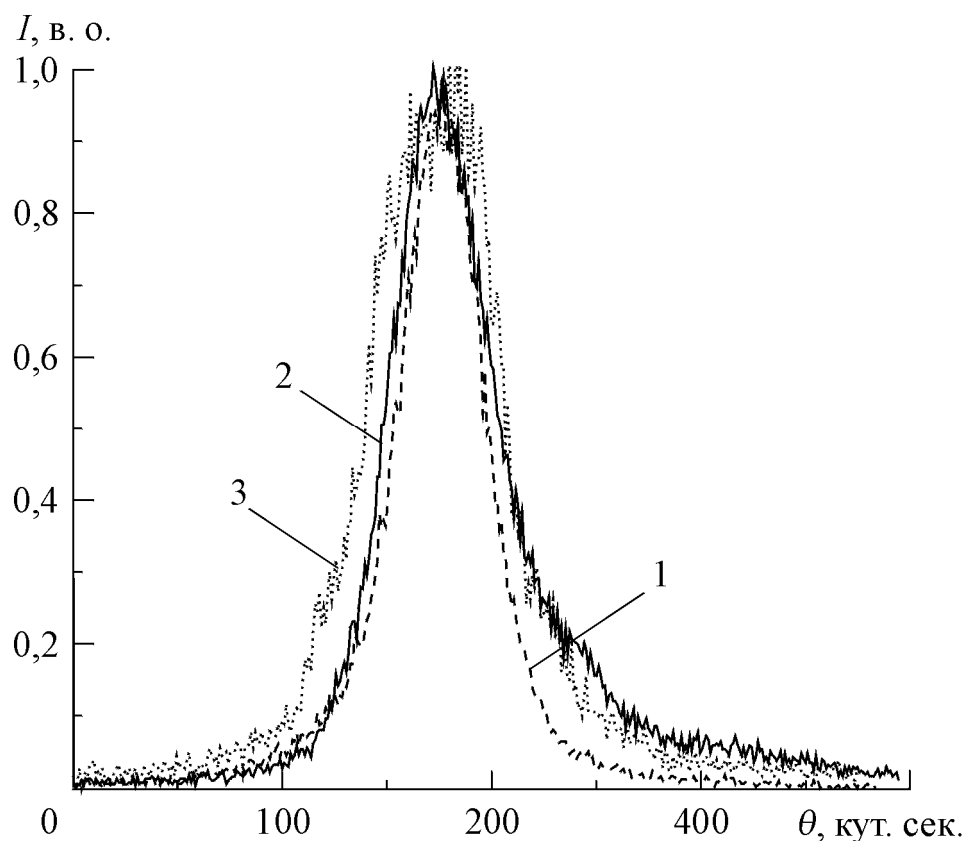


Рис. 3.6. Криві дифракційного відбивання вихідного (1) та легованого ІВД

магнію при $T_{\text{диф.}}$ 900 °C (2) та 1000 °C (3) кристалів $i\text{-ZnSe}$.

Про це свідчать визначені за R'_ω величини ширини забороненої зони ($E_g = 1,50$ еВ для CdTe:Ca , $E_g = 2,70$ еВ для $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle:\text{Ca}$) легованого і нелегованого матеріалу. Величини спін-орбітального розщеплення валентної підзони ($\Delta_{so} \approx 0,90$ еВ для CdTe:Ca , $\Delta_{so} \approx 0,45$ еВ для $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle:\text{Ca}$) корелюють з відомими. Вихідні кристали $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle$ отримані методом Чохральського з одночасним легуванням Al .

Для легованих ІВД Ca шарів характерна інтенсивна крайова люмінесценція [178]. Її квантова ефективність складає $\eta \sim 15\text{-}20\%$. Зауважимо, що на вихідних нелегованих кристалах CdTe випромінювання взагалі не спостерігається, а у випадку вихідного $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle$ спостерігається домінуюча зелена смуга ($\hbar\omega \approx 2,15$ еВ) з $\eta \sim 1\text{-}2\%$, яка визначається рекомбінацією на асоціативних центрах ($\text{Al}_{\text{Zn}}^{\bullet}\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime}$), рис. 3.7 [179, 180].

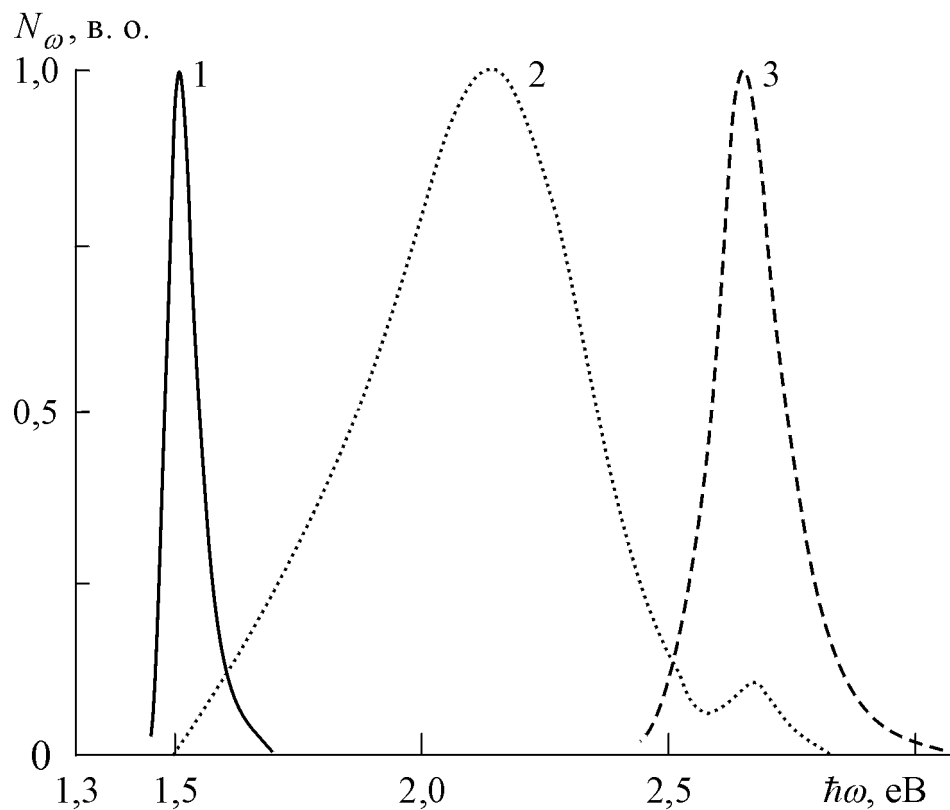


Рис. 3.7. Нормовані спектри фотолюмінесценції і шарів CdTe:Ca (1), $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle:\text{Ca}$ (3) і нелегованого монокристалу $\text{ZnSe}\langle\text{Al}\rangle$ (2). $T = 300$ К

Смуга у синьо-блакитній області випромінювання $ZnSe<Al>$ характеризується малою інтенсивністю. Проте при легуванні Ca її інтенсивність суттєво збільшується і характеризується розгоранням випромінювання у короткохвильовій області. При цьому люмінесценція у зеленій області спектра зазнає гасіння. Це може бути пояснено процесами захоплення ІВД Ca вакансіями цинку V_{Zn} , що істотно зменшує концентрацію асоціатів $(Al_{Zn}^{\bullet}V_{Zn}^{\prime\prime})$, утворених однозарядною домішкою заміщення Al_{Zn}^{\bullet} (донор) і двозарядної вакансії цинку $V_{Zn}^{\prime\prime}$ (акцептор). Спектри ФЛ $CdTe:Ca$ та виявлені складові ідентичні до рис. 3.2.

Природа випромінювання легованих ІВД Mg і Ca шарів у приладах на основі $CdTe$, $ZnSe$ і ZnO у діапазоні $\hbar\omega \leq E_g$ характеризується наступним властивостями: а) положення максимуму $\hbar\omega_m$ залежить від інтенсивності збудження L ; б) інтенсивність випромінювання визначається у відповідності до закону $I \sim L^{1,5}$. Вони притаманні екситонній люмінесценції при непружній екситон-електронній взаємодії [181]. Враховуючи те, що ІВД формує короткодійний потенціал, то він викликає незначне локальне порушення періодичності розташування атомів тетраедричної конфігурації [174]. Така "короткодійна неупорядкованість" зумовлює збільшення півширини екситонних смуг до $\Delta\hbar\omega_{1/2} \sim kT$ порівняно з класичними зв'язаними екситонами. Разом з тим, завдяки короткодійному потенціалу різко збільшується ефективність до $\eta \sim 15-20\%$ екситонного випромінювання та його слабка залежність від температури [182, 183].

Наведені у подальшому результати досліджень процесів виготовлення фоточутливих приладів на основі II-VI гетерошарів виявили узгодженість спектрів такого крайового випромінювання і домінуючої фоточутливості утворених внаслідок легування p - n -переходів. Діркова провідність матеріалу підтверджується вимірюваннями за допомогою термозонда, а також дослідженнями термо-ЕРС і ВАХ у великому діапазоні значень.

Спостерігаються прямі з лінійним характером та симетричність гілок у випадку мідних омичних контактів. Базовим підкладкам $CdTe$, $ZnSe$ і ZnO властивий n -тип провідності, який визначається власними точковими дефектами кристалічної ґратки. Легування ІВД зумовлює перерозподіл вказаних дефектів з утворенням домішкових станів, які визначають можливість виготовлення оптоелектронних приладів на основі досліджуваних матеріалів.

3.2. Світловипромінювачі на основі гетерошарів β - $ZnSe/\beta$ - ZnS

На даний час селенід цинку відіграє важливу роль у різного типу приладів електроніки. Разом з тим, існує низка важливих особливостей і вимог до технології виготовлення його шарів. Насамперед, необхідні відносно високі температури росту T_p структурно досконалих плівок. Важливою залишається проблема інверсії провідності при легуванні домішками різного типу. До того ж, актуальним залишається питання отримання інтенсивного короткохвильового випромінювання, хоча його прямозонність і велика ширина забороненої зони $E_g = 2,70$ еВ є важливою передумовою для вирішення саме цих завдань. Для нього, як і для більшості широкозонних II-VI сполук, відкритою залишається проблема фазового переходу структури типу сфалерит $\overleftrightarrow{\zeta}$ вюрцит при перевищенні критичної товщини шарів. Тому невирішеним залишається завдання отримання кубічної і гексагональної модифікацій з стабільними властивостями.

Як показали результати досліджень впливу ізовалентних домішок Mg і Ca на $CdTe$, $ZnSe$ і ZnO , на їх основі можливим є отримання світлових джерел з високою ефективністю випромінювання у крайовій області [151, 172, 177]. Оскільки при отриманні приладів оптоелектроніки важливим є створення тонкого активного шару, то першочерговою є задача вибору оптимальних умов отримання гетерошару (ГШ) методом твердофазного заміщення. Саме відпал базових речовин у парах ізовалентних елементів у замкнутому об'ємі

(як більш економічний порівняно з проточними системами) сприяє отриманню шарів з стабільною кристалічною структурою. Оскільки для твердофазного заміщення важливою умовою є концентрація ізовалентного елемента більше за 0,1 ат. %, то в утвореному ГШ залишкові (не заміщені) атоми є ізовалентними домішками, вплив яких істотний. Важливим є те, що підкладка буде визначати і стабілізувати кристалічну структуру ГШ. Тому метод ізовалентного заміщення (ІВЗ) постає як самостійний напрямок технології отримання шарів.

Отримано гетерошари селеніду кубічної модифікації (β) і досліджено властивості, створених на його основі джерел випромінювання. Вони отримувалися методом ізотермічного відпалу підкладок $\beta\text{-ZnS}$ у парах ізовалентного елемента Se . При температурах 900-1200 °C на поверхні базової підкладки утворювалися тонкі шари $\beta\text{-ZnSe}$ внаслідок ізовалентного заміщення атомів у аніонній підгратці [184, 185]. Їх кристалічна структура ідентична до широко використовуваних монокристалів $\beta\text{-ZnSe}$. Це підтверджується результатами досліджень оптичних властивостей. Ширина забороненої зони E_g гетерошарів $\beta\text{-ZnSe}/\beta\text{-ZnS}$ визначалася за відомою класичною методикою досліджень довгохвильового оптичного поглинання [142]. За спектральним розподілом оптичного пропускання T_ω визначена залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів $\hbar\omega$, яка добре корелює з відомим виразом для прямих міжзонних переходів [90]

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0(E_g - \hbar\omega)^{1/2} \quad (3.2)$$

де α_0 – параметр, що не залежить від $\hbar\omega$. Апроксимація прямої, побудованої у координатах $\alpha^2 \hbar\omega$, дозволила за перетином з віссю абсцис визначити величину $E_g=2,70$ еВ, крива 2 на рис. 3.8. Отримане значення узгоджується з максимумом при $\hbar\omega=2,70$ еВ, отриманому за оптичним пропусканням T'_ω , за методом λ -модуляції, крива 1 на рис. 3.8. Отримані значення $E_g = 2,70$ еВ при 300 К узгоджуються за значеннями енергій і корелюють з літературними даними.

Висока структурна досконалість отриманого матеріалу також підтверджується дослідженнями оптичного відбивання R'_ω , рис. 3.8, крива 3. За ним, головна особливість відповідає визначеному значенню $E_g = 2,70$ еВ.

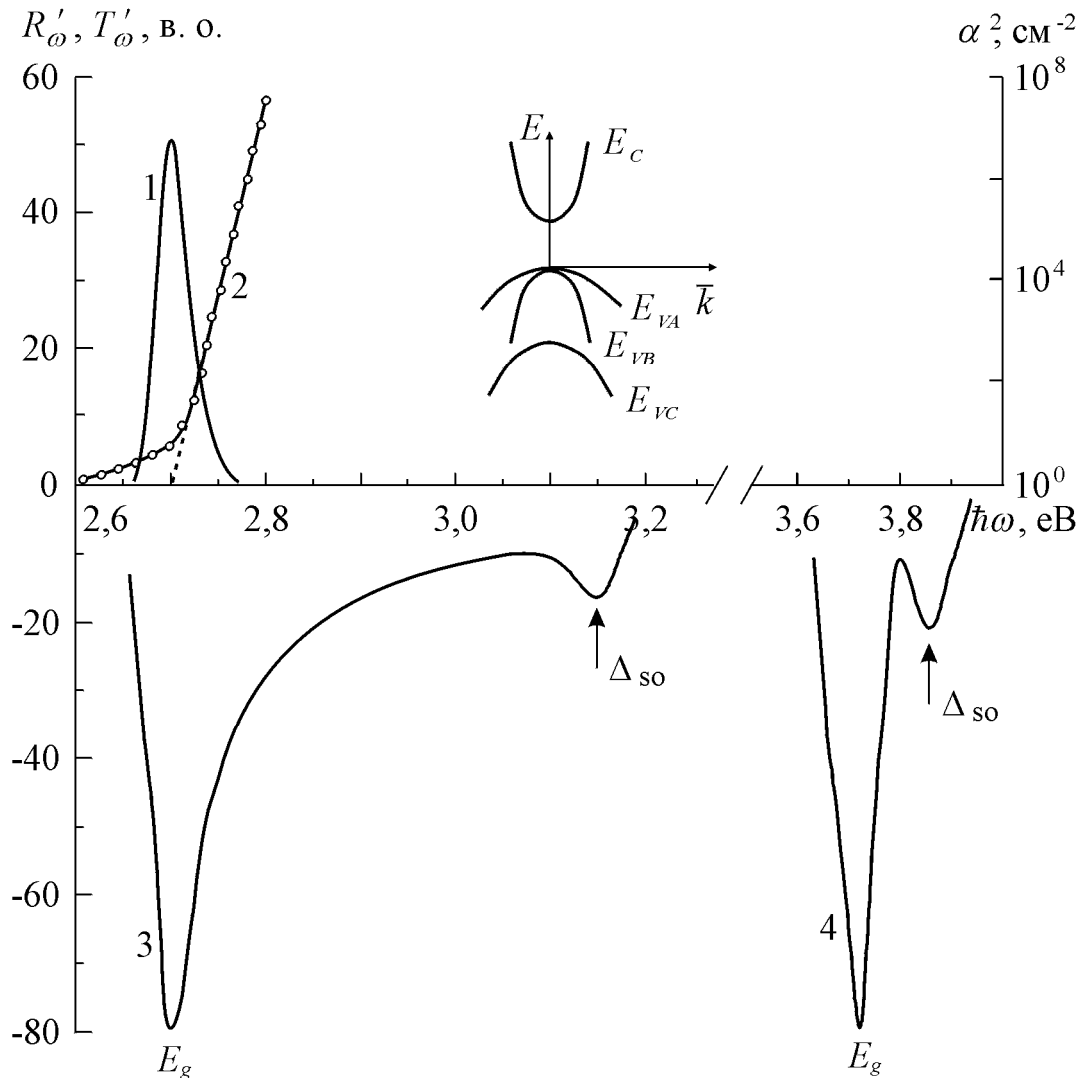


Рис. 3.8. Оптичні спектри λ -модульованого пропускання (1), поглинання (2) і диференційованого відбивання гетерошарів β -ZnSe (3) і монокристалів β -ZnS (4). На вставці представлено типову зонну енергетичну структуру напівпровідників з кубічною модифікацією кристалічної ґратки.

На диференціальній кривій R'_ω також спостерігається сингулярність при $\hbar\omega = 3,15$ еВ. Різниця отриманих значень $3,15 - 2,70 = 0,45$ еВ відповідає енергії спін-орбітальної взаємодії $\Delta_{so} = 0,45$ еВ сфалеритної структури β -ZnSe [41].

Висока якість отриманих гетерошарів $\beta\text{-ZnSe}$ також підтверджується їх інтенсивною фотолюмінесценцією, рис. 3.9. Проведене оцінювання її квантової ефективності за методом зіставлення з відомою ефективністю еталонних шарів GaAs ($\eta \sim 100\%$) (з урахуванням спектральної чутливості установки) дозволило встановити її величину [164]. Вона становить 12-15 % проти незначної ефективності випромінювання $\sim 0,1\%$ широко використовуваних монокристалів $\beta\text{-ZnSe}$.

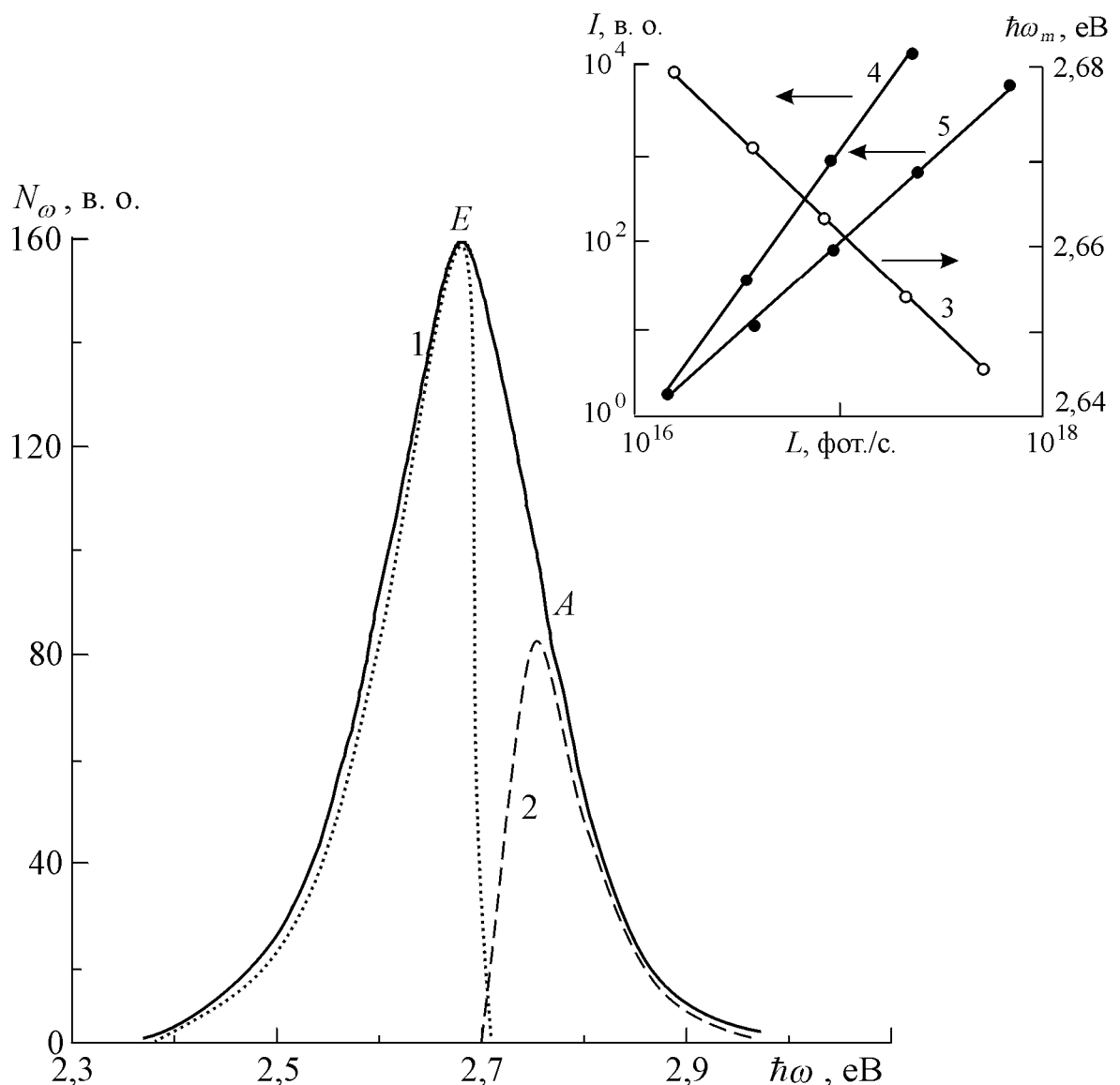


Рис. 3.9. Спектр ФЛ гетерошарів $\beta\text{-ZnSe}/\beta\text{-ZnS}$ (1) та розрахункова крива для міжзонної рекомбінації (2). На вставці залежність положення максимуму $\hbar\omega_m$ (3) та інтенсивності I (4, 5) ФЛ гетерошарів $\beta\text{-ZnSe}$ від рівня збудження L (4 – $I \sim L^{2,0}$; 5 – $I \sim L^{1,5}$). $T = 300$ К.

Виготовлені джерела випромінювання характеризуються інтенсивним випромінюванням у короткохвильовій синьо-блакитній області у діапазоні енергій $\hbar\omega = 2,40\text{-}3,00$ еВ ($\Delta\lambda = 0,413 \div 0,516$ мкм), на відміну від домінуючої інтенсивної люмінесценції нелегованих типових кристалів $\beta\text{-ZnSe}$ у жовто-червоній області $\hbar\omega = 1,70\text{-}2,30$ еВ ($\Delta\lambda = 0,836 \div 0,729$ мкм). Воно визначається рекомбінацією на донорно-акцепторних парах, утворених власними точковими дефектами.

Вплив ізовалентних домішок Mg і Ca на спектральний склад випромінювання $\beta\text{-ZnSe}$ розглянуто у попередньому параграфі. Разом з тим, отримані методом ІВЗ гетероструктури характеризуються близькими до них параметрами і властивостями, рис. 3.9. Спектр крайової ФЛ $\beta\text{-ZnSe}/\beta\text{-ZnS}$ формується двома основними смугами, умовно позначеними символами A та E . Складова A спостерігається в області енергій фотонів $\hbar\omega \geq E_g$ і властивості випромінювання притаманні міжзонним випромінювальним переходам вільних носіїв заряду. Зазначимо, що оптичне поглинання і відбивання не виявили утворення інших речовин чи твердих розчинів на $\beta\text{-ZnS}$.

Домінуюча смуга E з максимумом при $\hbar\omega_m = 2,68$ еВ є високоефективною і характеризується наступними головними властивостями: а) збільшення рівня збудження L призводить до зміщення максимуму $\hbar\omega_m$ смуги в область менших енергій фотонів; б) інтенсивність I залежить від L за законом $I \sim L^{1,5}$, вставка на рис. 3.9. Такі основні особливості є характерними для анігіляції зв'язаних екситонів при їх розсіянні на вільних носіях заряду [181]. При цьому, збільшення рівня збудження зумовлює збільшення екситон-фононої взаємодії, внаслідок зростання концентрації носіїв заряду. На досліді це підтверджується наявністю системи еквідистантних перегинів на диференційних спектрах ФЛ N'_ω . Відстань між ними відповідає енергії LO -фононів в $\beta\text{-ZnSe}$, а саме ~ 30 меВ.

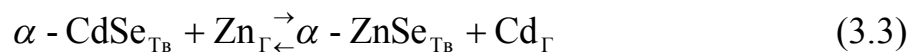
У випадку досліджуваних ГШ $\beta\text{-ZnSe}$ на $\beta\text{-ZnS}$, екситони зв'язуються на ізовалентних домішках, які утворюються залишковими атоми сірки (не повністю заміщені селеном при синтезі ГШ $\beta\text{-ZnSe}$ на підкладках $\beta\text{-ZnS}$).

Важливим для практичного використання отриманих джерел випромінювання є слабка залежність інтенсивності до дії високих температур, включаючи 540 К [186]. Це пояснюється істотним збільшенням (на 1-2 порядки) локалізації екситонів на глибоких енергетичних рівнях, утворених ізовалентними домішками.

Характеристики і властивості випромінювачів на основі $\beta\text{-ZnSe}/\beta\text{-ZnS}$ є стабільними за часом і повністю відтворюються при зміні температури. Визначена величина високої квантової ефективності ФЛ, короткохвильова спектральна область випромінювання і його природа вказують на перспективність використання отриманих джерел випромінювання у мало опанованому оптичному діапазоні коротких хвиль 0,41-0,51 мкм.

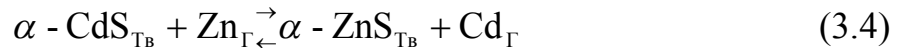
3.3. Джерела випромінювання на гетерошарах ZnSe гексагональної модифікації

Важливим є встановлення можливості отримання методом ІВЗ шарів нетипової гексагональної (α) модифікації [81]. Гетерошари $\alpha\text{-ZnSe}$ отримувалися на базових гексагональних підкладках $\alpha\text{-CdSe}$ і $\alpha\text{-CdS}$ [187 - 189]. Заміщення ізовалентних катіонів Cd на Zn у $\alpha\text{-CdSe}$ проводилось при $T = 960 \div 1040$ °С з тривалістю $t_B = 1 \div 3$ години. Заміщення відбувається відповідно до реакції [165]

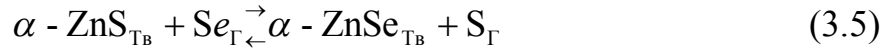


де індекси "Тв" і "Г" відповідають твердому і газоподібному станам реагентів. На поверхні $\alpha\text{-CdSe}$ чорного кольору утворюються гетерошари (ГШ) $\alpha\text{-ZnSe}$ з характерним для селеніду цинку жовто-червоним кольором. При отриманні ГШ на $\alpha\text{-CdS}$ проводиться послідовне твердофазне заміщення

при дифузії елементів II і VI групи. Першим етапом є процес заміщення Cd компонентом Zn у сполуках $\alpha-CdS$



На отриманому шарі гексагонального сульфїду цинку $\alpha-ZnS$ у подальшому проводиться заміщення в аніонній підгратці за реакцією



Контроль параметрів зонної структури отриманого $\alpha-ZnSe$ проводився за дослідженнями спектрів оптичного відбивання, оскільки коректне оптичне пропускання не можливе внаслідок вузьких зон підкладок $\alpha-CdSe$ і $\alpha-CdS$ (E_g 1,74 еВ і 2,53 еВ, відповідно). За диференціальними кривими відбивання R'_{ω} зонна структура ГШ $\alpha-ZnSe$ (на $\alpha-CdSe$ і $\alpha-CdS$) характеризується трьома сингулярностями, рис. 3.10.

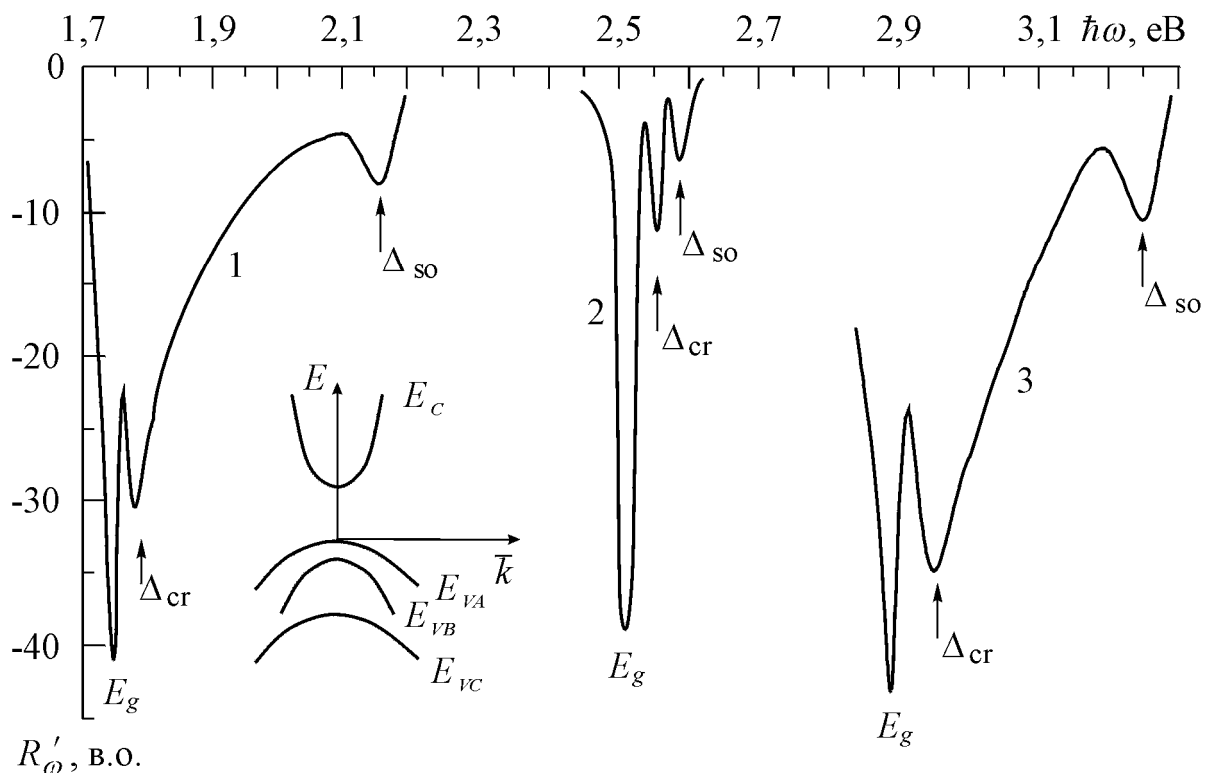


Рис. 3.10. Диференціальні спектри оптичного відбивання вихідних підкладок $\alpha-CdSe$ (1), $\alpha-CdS$ (2) та отриманого на їх основі $\alpha-ZnSe$ (3). На врізці – структура енергетичних зон напівпровідників з гексагональною кристалічною ґраткою.

Вони спричиняються характерною для гексагональних кристалів структурою і визначаються валентними підзонами, зумовленими розщепленням внаслідок впливу кристалічного поля Δ_{cr} і спин-орбітальної взаємодії Δ_{so} . Це відображено на діаграмі символами E_{VB} та E_{VC} відповідно, а основної валентної зони – E_{VA} , врізка на рис. 3.10. Енергетична відстань між E_{VA} та E_C (зони провідності) є шириною забороненої зони E_g , яка для α -ZnSe становить 2,89 еВ. Воно істотно відрізняється від базових підкладок α -CdSe і α -CdS, а також перевищує $E_g = 2,70$ еВ для β -ZnSe. Разом з тим, таке значення добре узгоджується з відомою величиною $E_g = 2,88$ еВ для гексагонального α -ZnSe [190]. Спостерігаються сингулярності також при 2,96 еВ і 3,26 еВ. За ними вперше визначено величини важливих енергетичних параметрів зонної структури α -ZnSe, а саме які $\Delta_{cr} = 0,07$ еВ і $\Delta_{so} = 0,37$ еВ. Наявність трьох валентних підзон (а не двох, у випадку β -ZnSe) є незаперечним доказом утворення гетерошарів селеніду цинку з гексагональною структурою.

Утворення гексагональної структури в осаджуваних шарах визначається аналогічною структурою підкладки. Ізовалентне заміщення зумовлює утворення іншої хімічної сполуки, а перехідний гетерошар відповідного твердого розчину узгоджує кристалічні і термічні параметри контактуючих матеріалів та їх стабілізує. Це підтверджується незмінністю параметрів, характеристик і властивостей отриманих матеріалів з часом.

Виготовлені випромінювачі на основі α -ZnSe/ α -CdSe і α -ZnSe/ α -CdS характеризуються інтенсивним випромінюванням у короткохвильовій крайовій області [189, 191]. Спектри їх ФЛ формуються декількома смугами, на що вказує залежність форми спектральних кривих, положення їх максимумів $\hbar\omega_m$ та інтенсивності I від рівня збудження L . Безпосередньо складові оптичних спектрів люмінесценції гетерошарів спостерігаються при вимірюванні диференціальних кривих (перша і друга похідні). Домінуюча смуга випромінювання отриманих шарів формується екситонною люмінесценцією при 300 К. Це підтверджується характерним для неї властивостями (як і β -ZnSe), врізка на рис. 3.11.

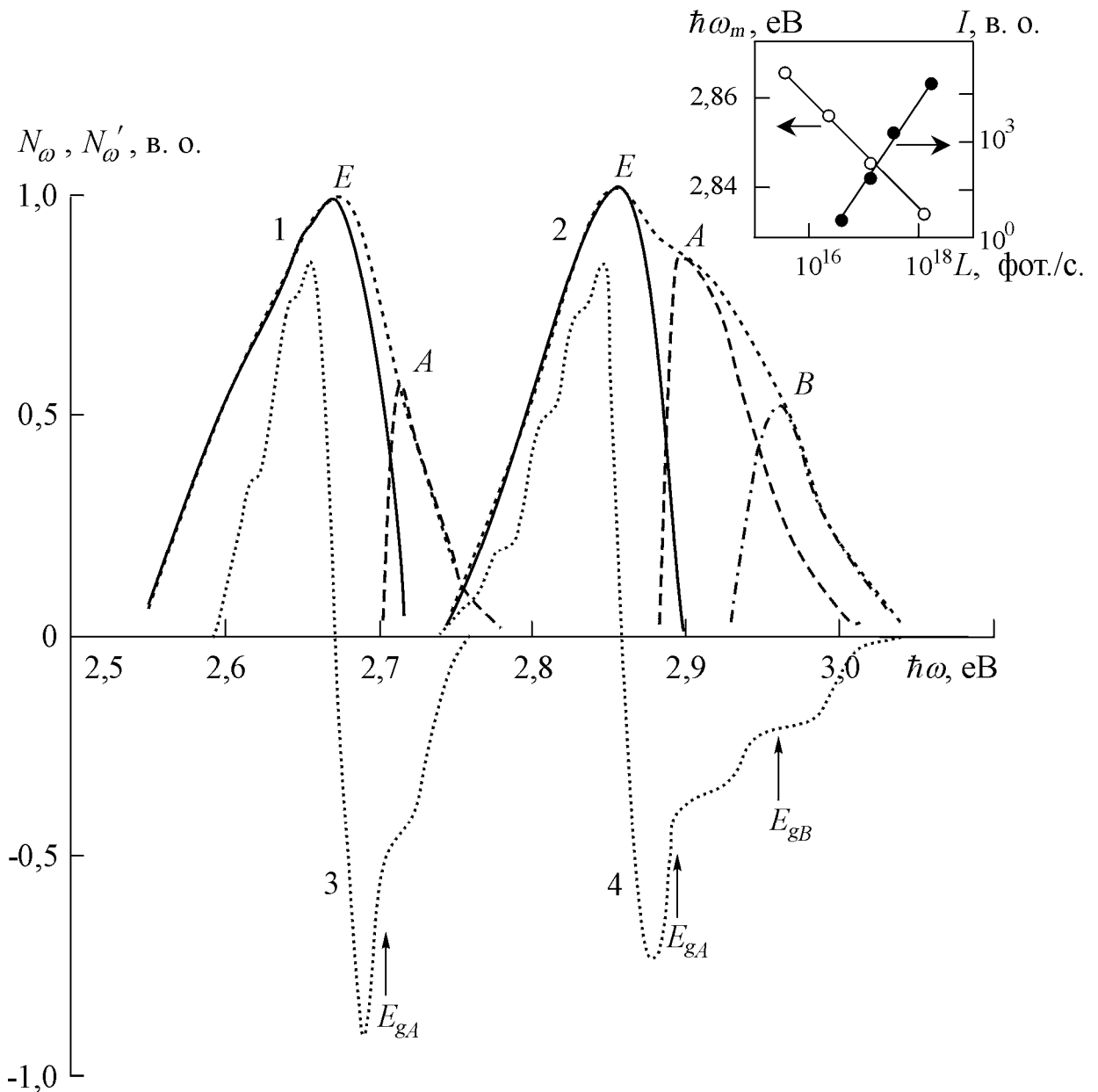


Рис. 3.11. Спектри звичайної (1, 2) та λ -модульованої (3, 4) люмінесценції шарів α - (2, 4) та β -ZnSe (1, 3). На врізці – залежність положення максимуму та інтенсивності E -смуги випромінювання шарів α -ZnSe від рівня збудження. $T=300$ К.

Зазначимо, що ця смуга характеризується сильно асиметричним контуром, що характерно для непружної екситон-електронної взаємодії [181]. Вона супроводжується багатократним розсіянням екситону і, як наслідок, передаванням частини енергії на прискорення електрону. Така складна взаємодія супроводжується екситон-фононою взаємодією. Її наявність

підтверджується дослідженнями диференціальних спектральних кривих, на яких спостерігаються еквідистантні перегини у кривих першої похідної N'_ω їх ФЛ, рис. 3.11.

Для шарів ізовалентного заміщення β -ZnSe відстань між ними становить ~ 30 меВ, що узгоджується з відомим значенням енергії LO-фононів у цьому матеріалі [7, 41]. У випадку α -ZnSe значення цього параметру отримано вперше і становить $\hbar\omega_0 \approx 21$ меВ [192, 193]. При енергіях фотонів $\hbar\omega \geq E_g$ спостерігається міжзонна рекомбінація вільних носіїв зоряду. Також проявляється складова B , яка обумовлена рекомбінацією за участю підзони, відщепленої кристалічним полем $\Delta_{cr} = 0,07$ еВ. Отримані результати та можливість безпосередньо спостерігати і досліджувати такі складні процеси свідчать про високу структурну досконалість отриманих методом ІВЗ гетероструктур β -ZnSe/ β -ZnS, α -ZnSe/ α -CdSe і α -ZnSe/ α -CdS [184, 194, 195]. Такий матеріал забезпечує високу якість виготовлених на їх основі джерел випромінювання.

Важливою характеристикою люмінесценції гексагональних гетерошарів (ГШ) α -ZnSe/ α -CdSe і α -ZnSe/ α -CdS є поляризація випромінювання [165]. Вона утворюється внаслідок анізотропії гексагональної кристалічної ґратки ГШ, які отримуються при відповідних температурах у межах $T_B = 880 - 1040$ °С [140]. Вона виявляється при певних характерних положеннях аналізатора. Виявлені орієнтації дозволяють поокремо спостерігати фіолетову, синю і зелену смуги, рис. 3.12. Вони обумовлені центрами, утвореними власними точковим дефектами (ВТД) [102]. Відповідне їх розташування у ГШ, зокрема V_{Se}^\bullet , зумовлює фіолетову смугу випромінювання з максимумом $\hbar\omega_m = 2,78$ еВ.

Гексагональна ґратка гетерошарів також спричиняє також відповідну орієнтацію розташувань її ВТД V'_{Zn} і Zn_i . Рекомбінація через утворені ними центри зумовлює формування смуг поляризованого випромінювання з максимумами 2,68 еВ і 2,47 еВ відповідно.

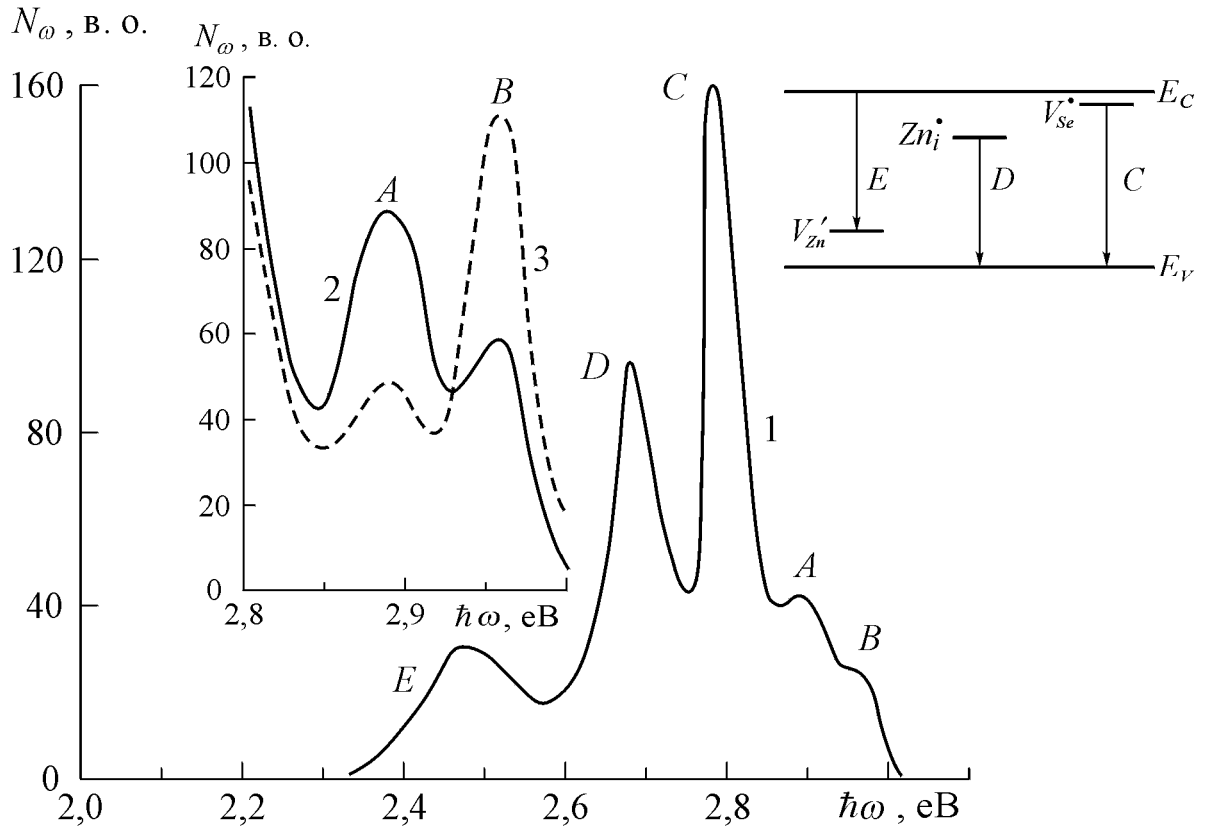


Рис. 3.12. Спектр поляризованої люмінесценції гетерошарів α -ZnSe (1). На врізці – залежність інтенсивності смуг крайового випромінювання від кута поляризації збуджуючого лазерного випромінювання: суцільна крива (2) 0° , а штрихова крива (3) 90° . На вставці – енергетична діаграма випромінювальних переходів.

Анізотропія кристалічної ґратки також впливає на випромінювальні переходи за участю підзон. Це визначає залежність характеру спектрального розподілу крайового випромінювання від орієнтації збуджуючого лінійно-поляризованого світла лазера. Зміна площин поляризації зумовлює перерозподіл інтенсивностей складових смуг, які визначаються міжзонними переходами вільних носіїв через головну валентну підзону (смуга A) і відщеплену під дією кристалічного поля Δ_{CR} (смуга B) вставка на рис. 3.12.

Зазначимо, що при відповідній початковій орієнтації променя лазера домінує складова A при $\hbar\omega_m = 2,89$ еВ. Зміна орієнтації на $\sim 90^\circ$ обумовлює

перевагу складової з $\hbar\omega_m = 2,96$ еВ. Різниця енергій становить $\sim 0,07$ еВ, що відповідає величині Δ_{CR} . Це визначає структурність спектра крайового випромінювання з особливостями на вказаних вище енергіях фотонів. Зазначимо, що аналогічна структурність також проявляється при дослідженні оптичного відбивання у поляризованому світлі з використанням λ -модуляції [196]. Така кореляція результатів вказує на визначальну роль симетрії поля іонів, що формують кристалічну ґратку.

Таким чином, випромінювачі з високим квантовим виходом $\eta = 8-12\%$ у діапазоні $\lambda=0,40-0,45$ мкм можуть бути отримані на гетероструктурах $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$ і $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$ високотемпературним відпалом гексагональних $\alpha\text{-CdSe}$ і $\alpha\text{-CdS}$ у парах ізовалентних елементів Zn і (чи) Se . Випромінювання охоплює короткохвильову синьо-фіолетову область і формується анігіляцією екситонів та міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Анізотропія ґратки при зміні температури ізовалентного заміщення у діапазоні $\Delta T=880-1020$ °С впливає на характер розподілу по кристалічній ґратці власних точкових дефектів (ВТД). Температурні дослідження інтенсивності випромінювання встановлених смуг дозволили визначити глибину залягання утворених ними центрів – 0,06 еВ, 0,135 еВ і 0,583 еВ. Отримані значення близькі до глибин залягання донорного V_{Se}^\bullet , акцепторного V_{Zn}' і глибокого акцепторного рівня, утвореного Zn_i , в кристалах $\beta\text{-ZnSe}$. Вони відповідним чином розподіляються у ґратці $\alpha\text{-ZnSe}$, що визначає характер орієнтації вказаних вище ВТД у ґратці, що зумовлює формування поляризації з стабільними характеристиками.

3.4. Світловипромінювачі на $\alpha\text{-ZnS}/\alpha\text{-CdS}$ і $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}/\alpha\text{-CdS}$

Як показано вище, за реакцією $\alpha\text{-CdS}_{T_B} + Zn_{\Gamma\leftarrow} \rightarrow \alpha\text{-ZnS}_{T_B} + Cd_{\Gamma}$ отримуються гетероструктури $\alpha\text{-ZnS}/\alpha\text{-CdS}$ з гексагональною модифікацією сульфїду цинку. Можливість виготовлення на їх основі світловипромінювачів на даний час залишається маловивченим. Показано,

що методом ІВЗ можливо отримати ГШ $\alpha\text{-ZnS}/\alpha\text{-CdS}$, на основі яких виготовлені джерела випромінювання на характеризуються інтенсивною ФЛ при 300 К з квантовою ефективністю $\eta = 7\div 8\%$. Спектр випромінювання охоплює широкий діапазон енергій фотонів 2,5 – 3,30 еВ ($\Delta\lambda = 0,375 \div 0,496$ мкм). Максимум $\hbar\omega_m = 2,90$ еВ ($\lambda_m = 0,427$ мкм) припадає на короткохвильову область, рис. 3.13.

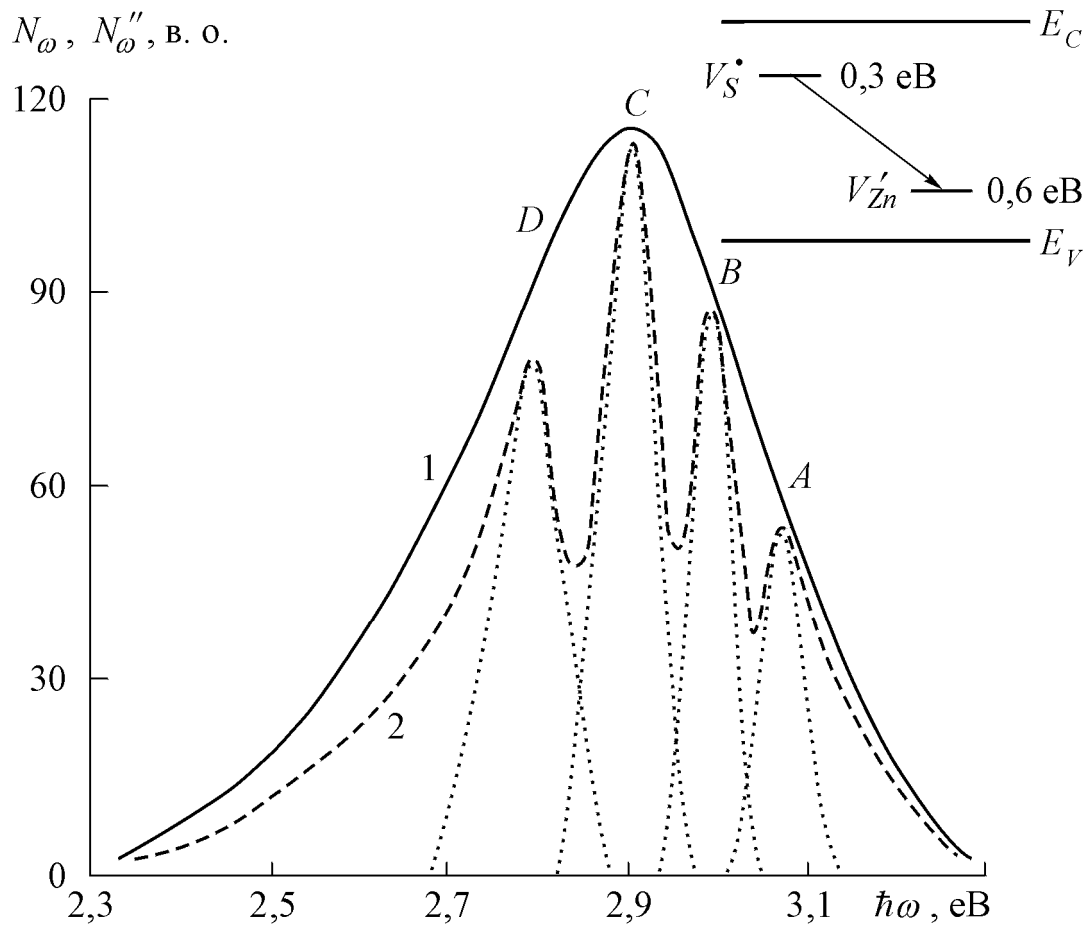


Рис. 3.13. Спектр звичайної фотолумінесценції (1) та диференційований на подвоєній частоті (2) гетерошарів $\alpha\text{-ZnS}$. На врізці – енергетична структура простих центрів. $T = 300$ К.

Широкий спектр, зсув максимуму в область більших $\hbar\omega$ при збільшенні L з 10^{16} фот/с до 10^{18} фот/с свідчать про рекомбінацію на донорно-акцепторних парах (ДАП) [129]. Друга похідна N_ω'' спектрів ФЛ виявила

головні складові спектра випромінювання, наявність яких підтверджується розрахунками за відомим методом Алєнцева-Фока [154], рис. 3.13.

Дослідження диференційних спектрів оптичного відбивання виявили особливості при енергіях 3,86 еВ; 3,56 еВ; 3,26 еВ і 2,90 еВ, рис. 3.14.

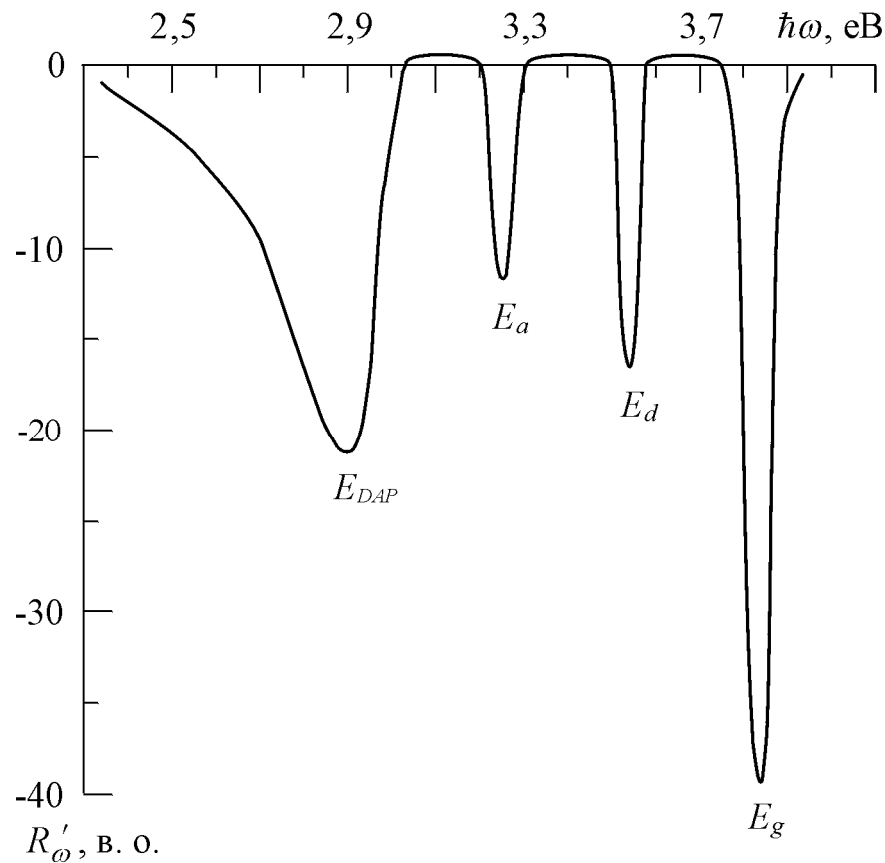


Рис. 3.14. λ -модульовані спектри оптичного відбивання гетерошарів α -ZnS. $T = 300$ К.

Значення 3,86 еВ відповідає E_g , а інші величини характеризують глибину залягання донорного E_d та акцепторного E_a станів. За визначеними параметрами розглянуто особливості і властивості спектрального розподілу люмінесценції за участю ДАП ($V'_{Zn} V_S^\bullet$) за відомим рівнянням [6, 25, 91, 129]

$$\hbar\omega = E_g - E_d - E_a + E_k = E_g - E_d - E_a + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R_i} \quad (3.4)$$

де ϵ_0 – діелектрична стала, ϵ – діелектрична проникність речовини (напівпровідника), R_i – відстань між партнерами ДАП. Виявлені складові

спектрів люмінесценції α -ZnS розташовані не еквідистантно з максимумами при енергіях фотонів 3.072 eV (A), 2.989 eV (B), 2.904 eV (C), 2.795 eV (D). За ними розраховані відповідні відстані 7 Å, 8.4 Å, 10.5 Å, 15.6 Å, за якими знаходяться партнери ДАП.

Край спектра ФЛ припадає на $\hbar\omega = 3,34$ eV. Йому відповідає ввідстань 3,94 Å, що узгоджується зі значенням величини постійної кристалічної ґратки α -ZnS – $a = 3,82$ Å. Це може бути одним з показників високої якості отриманих гетерошарів, а також коректність оцінок характеристик випромінювання ГШ α -ZnS [165].

Зазначимо, що розглянуті донорні і акцепторні центри утворюються однозарядними вакансіями сірки (V_S^\bullet) і цинку (V_{Zn}'), відповідно, які формують асоціативні центри типу ($V_{Zn}' V_S^\bullet$).

Встановлено, що варіація температурних умов ізотермічного відпалу α -ZnS_{T_B} + Se_Γ → α -ZnSe_{T_B} + S_Γ дозволяє отримувати випромінювачі на твердих розчинах заміщення α -ZnS_xSe_{1-x}. на короткохвильову область. Зміна складу у системі α -ZnSe– α -ZnS характеризується лінійною залежністю E_g від складу x . Відповідно зміна T_B до 1010±10°C дозволила отримати ГШ α -ZnS_{0,45}Se_{0,55}. Джерела на їх основі характеризуються випромінюванням у області $\Delta\lambda = 0,36$ -0,40 мкм з максимумом на $\lambda_m = 0,387$ мкм рис. 3.15. Його квантовий вихід становить $\eta = 6$ -8 %.

Дослідження випромінювання виявило його складову природу. Максимум домінуючої смуги $\hbar\omega_m$ зміщується в область менших енергій при збільшенні рівня збудження L , а інтенсивність I змінюється від L за закономірністю $I \sim L^{1.5}$. Відповідно, природа домінуючої смуги E , як і у випадку α -ZnSe визначається анігіляцією зв'язаних екситонів. В області енергій фотонів $\hbar\omega \geq E_g$ також спостерігається інтенсивне випромінювання α -ZnS_{0,45}Se_{0,55}, властивості якого свідчать про міжзонну рекомбінацію вільних носіїв заряду. Останнє підтверджується кореляцією експериментального спектра з кривою, обчисленою за аналітичним виразом (3.1) [91]. Висока

квантова ефективність і зазначені рекомбінаційні процеси свідчать про високу якість отриманих ГШ $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, як і у випадку базових бінарних сполук $\alpha\text{-ZnSe}$ і $\alpha\text{-ZnS}$.

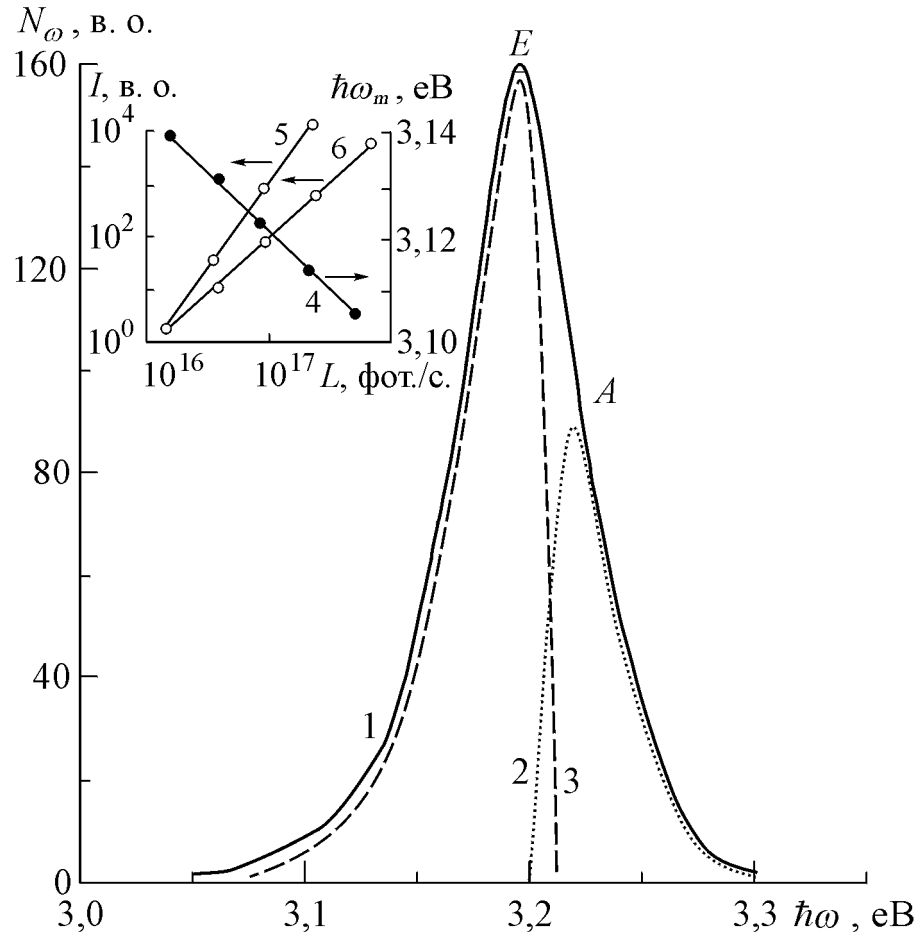


Рис. 3.15. Спектр фотолюмінесценції гетерошарів $\alpha\text{-ZnS}_{0,45}\text{Se}_{0,55}$ (1) та складова смуга A (2) міжзонної рекомбінації та смуга E (3) анігіляції екситонів. $T = 300$ К. На врізці – залежність положення максимуму $\hbar\omega_m$ (4) та інтенсивності

Дослідження λ -модульованого оптичного відбивання дозволило встановити гексагональну структуру кристалічної ґратки $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, рис. 3.16. Експериментально це підтверджується характерними сингулярностями Δ_{CR} і Δ_{SO} . Вони визначаються оптичними переходами носіїв заряду за участю відщеплених підзон валентної зони.

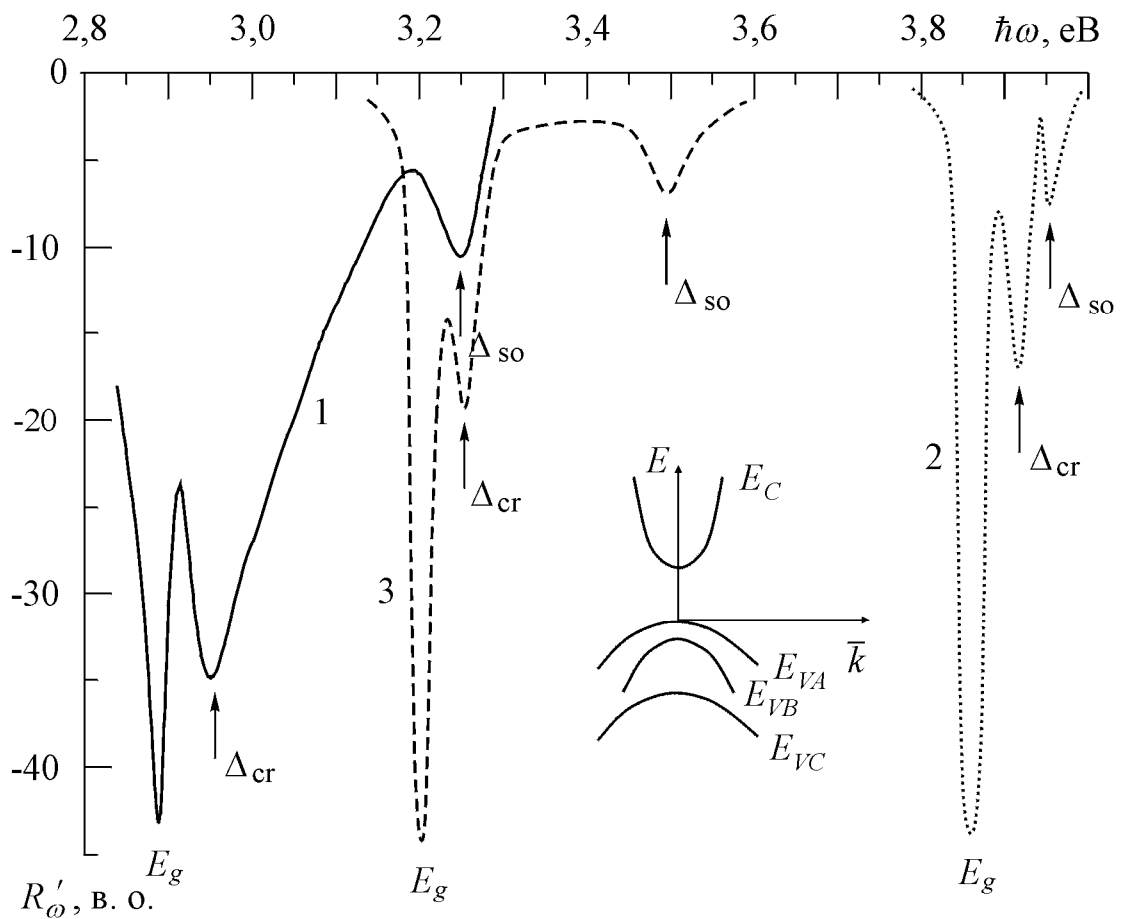


Рис. 3.16. Диференціальні спектри оптичного відбивання R'_ω гетерошарів $\alpha\text{-ZnSe}$ (1), $\alpha\text{-ZnS}$ (2) та $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ (3). На вставці зонна структура напівпровідників гексагональної модифікації. $T = 300$ К.

Для повноти інформації наведено також спектри R'_ω бінарних сполук $\alpha\text{-ZnS}$ і $\alpha\text{-ZnSe}$. Головна сингулярність диференціальної кривої R'_ω визначає ширину забороненої зони E_g і у випадку $\alpha\text{-ZnS}$ вона становить $E_g = 3,89$ еВ, а для $\alpha\text{-ZnSe}$ $E_g = 2,89$ еВ.

Значення величин розщеплень для бінарних сполук становлять $\Delta_{CR} = 0,055$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,092$ еВ, у випадку $\alpha\text{-ZnS}$, і $\Delta_{CR} = 0,07$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,37$ еВ для $\alpha\text{-ZnSe}$. Відповідні величини розщеплень валентної зони на підзони для отриманого твердого розчину становлять $\Delta_{CR} = 0,066$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,311$ еВ. Встановлено, що величини параметрів E_g , Δ_{CR} і Δ_{SO} зонної структури характеризуються лінійною залежністю від складу твердого

розчину заміщення. Це дозволило визначити його хімічну формулу, а саме $ZnS_{0,45}Se_{0,55}$, оскільки $x = 0,45$.

Джерела світла з ефективним випромінюванням у діапазоні $\Delta\lambda = 0,360$ - $0,413$ мкм з максимумом на $\lambda_m = 0,378$ мкм отримані на тонких плівках $ZnO_{1-x}Se_x$ при малих x , рис. 3.17. Інтенсивна люмінесценція, як і у попередньо розглянутих матеріалах, формується у крайовій області і визначається двома складовими [197].

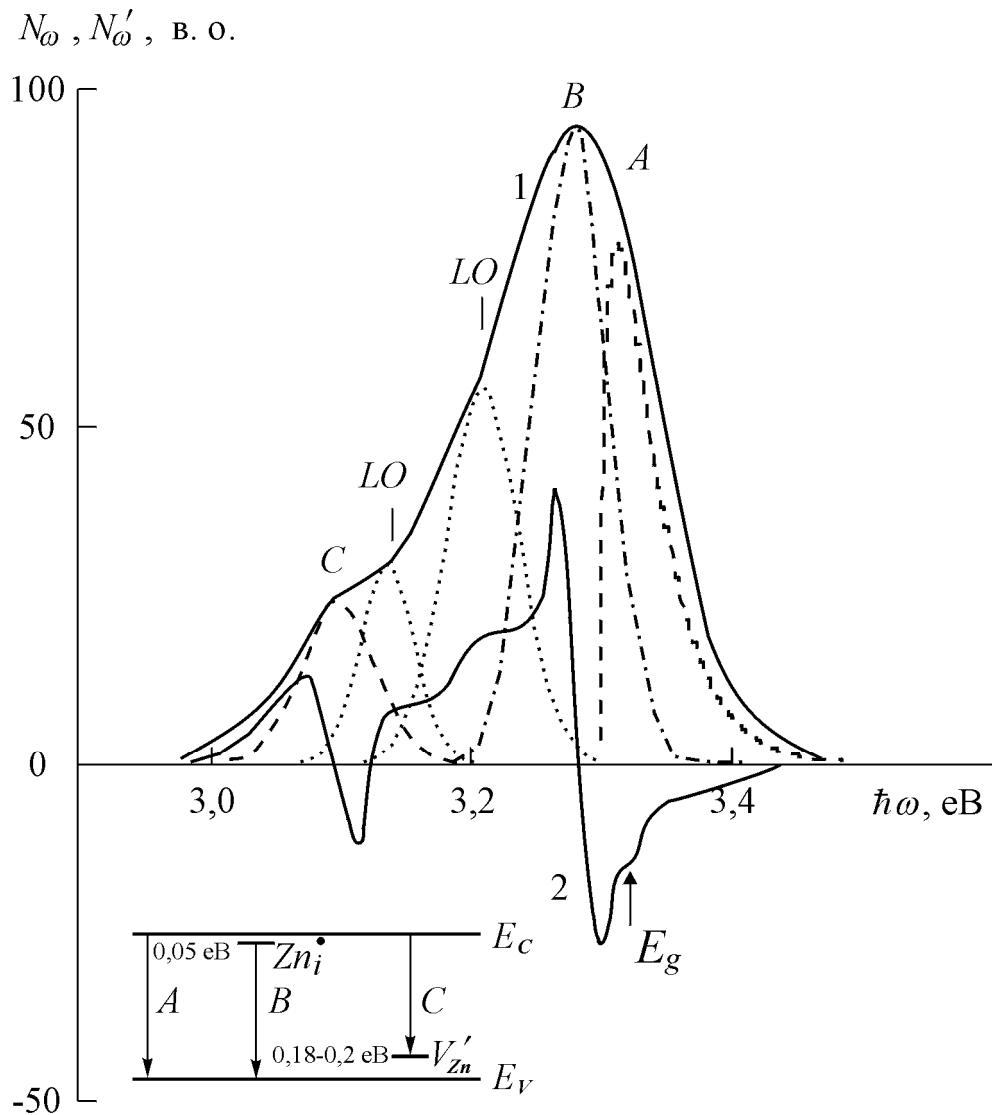


Рис. 3.17. Спектри нормальної N_ω (1) та λ -модульованої N'_ω (2) люмінесценції плівок ZnO отримані при $T=300$ К. На врізці – схема енергетичних рівнів випромінювальних переходів.

В області $\hbar\omega \geq E_g$ має місце міжзонна рекомбінація вільних носіїв зоряду. При $\hbar\omega \leq E_g$ випромінювання зумовлено анігіляцією зв'язаних екситонів. До того ж, має місце непружна екситон-електронна взаємодія, яка супроводжується передачею частини енергії на прискорення електрону. Така складна взаємодія супроводжується екситон-фононною взаємодією. Це пояснює формування системи еквідистантно розташованих смуг, відстань між якими становить енергію фонона $\hbar\omega_{LO} \approx 71$ меВ. Виявлені процеси свідчать про високі технічні можливості матеріалу.

Дослідження світловипромінюючих структур $ZnO_{1-x}Se_x$ на основі ZnO виявили практично не змінний за енергією фотонів спектр випромінювання при значеннях x менше 0,012 (леговані Se зразки ZnO) [197]. Відповідно, досліджено оптичне відбивання тонких плівок твердих розчинів $ZnO_{1-x}Se_x$ зі зміною x від 0 до 0,11 за λ -модуляцією з метою визначення впливу вмісту селену на оптичні властивості. Плівки $ZnO_{1-x}Se_x$ ($0 < x \leq 0,11$) осаджувались на сапфірові підкладки $c-Al_2O_3$ при $300^\circ C$ методом високочастотного магнетронного розпилювання в оточенні високочистого аргону і кисню (4:1) [164]. Спектри оптичного пропускання вирощених плівок сплавів $ZnO_{1-x}Se_x$ вимірювалися за методом λ -модуляції. Встановлено, що при значеннях x менших 0,012 (леговані Se зразки ZnO), ширина забороненої зони практично не змінюється. Це вказує на те, що домішка Se для складів $x \leq 0,012$ не приводить до змін енергетичної структури плівок $ZnO_{1-x}Se_x$. Відповідні особливості при енергіях фотонів 3,308 еВ і 3,348 еВ для ZnO , а також 3,305 еВ і 3,345 еВ для $ZnO_{1-x}Se_x$ ($x = 0,008$) визначаються оптичними переходами за участю підзон валентної зони, відщеплених кристалічним полем і спин-орбітальною взаємодією. Основний максимум для ZnO і $ZnO_{1-x}Se_x$ ($x = 0,008$) смуг T'_ω знаходиться при $\hbar\omega = 3,30$ еВ і 3,297 еВ відповідно. При збільшенні вмісту Se ($x > 0,012$) гексагональна структура змінюється на кубічну. Відповідно істотно змінюються параметри. Зокрема, для $ZnO_{1-x}Se_x$ з $x = 0,052$ встановлено параметри E_g і Δ_{so} , які становлять

2,91 еВ і 0,284 еВ відповідно. Визначені параметри добре корелюють з результатами досліджень за класичною методикою.

3.5. Спектральні характеристики випромінювачів на основі сульфоселенідів цинку

Проведені дослідження люмінесценції ГШ сульфоселенідів цинку, отриманих методом ІВЗ, свідчать про можливість отримання інтенсивного випромінювання у діапазоні $\Delta\lambda = 0,375 \div 0,540$ мкм, рис. 3.18. Головною властивістю ГШ $\alpha\text{-ZnSe}$, $\alpha\text{-ZnS}$, $\beta\text{-ZnSe}$, $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\beta\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ є інтенсивне випромінювання у короткохвильовій області оптичного діапазону [198, 199]. Вона визначається величиною $E_g = 2,70$ еВ для широко використовуваного $\beta\text{-ZnSe}$ і охоплює інтервал довжин хвиль $\Delta\lambda = 0,413 \div 0,539$ мкм, крива 1 на рис. 3.18.

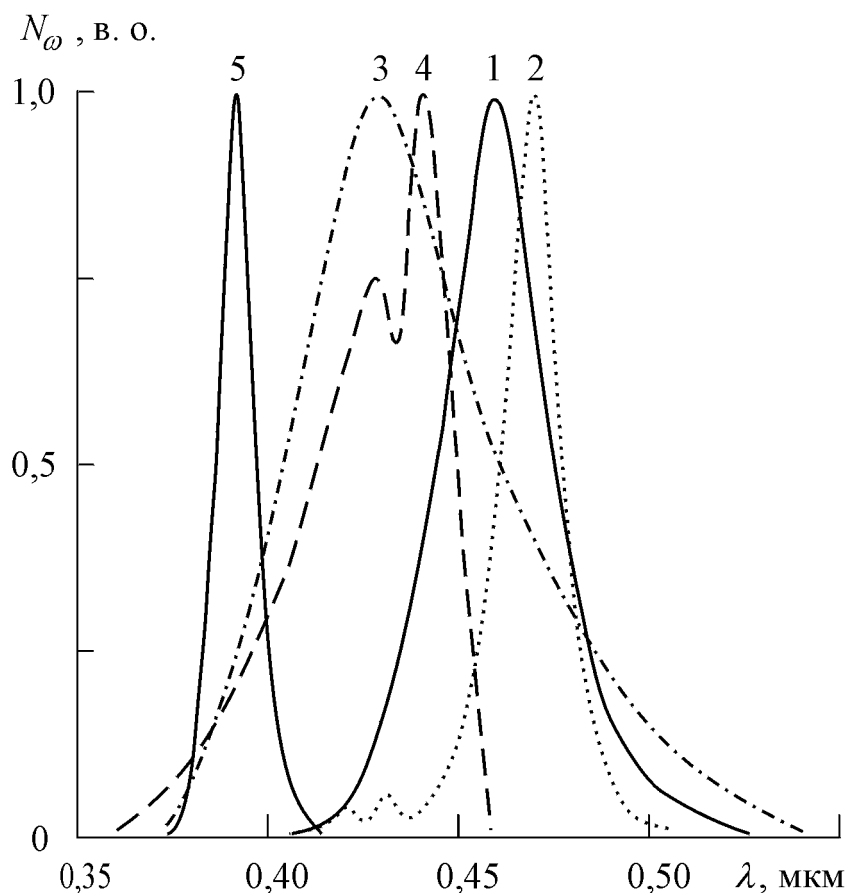


Рис. 3.18 Спектри ФЛ гетерошарів $\beta\text{-ZnSe}$ (1), $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$ (2), $\alpha\text{-ZnS}/\alpha\text{-CdS}$ (3), $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$ (4) та $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ (5). $T = 300$ К.

Для ГШ $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$ гексагональної модифікації максимум незначно зміщується, а спектральна область не зазнає істотних змін. Як попередньо показано, це зумовлено зв'язуванням екситонів на глибоких центрах, утворених ізовалентною залишковою домішкою Cd . Проте, перехід до ГШ підкладках $\alpha\text{-CdS}$ зумовлює для $\alpha\text{-ZnSe}$ істотне збільшення півширини з $\Delta\lambda_{1/2} = 16$ нм до $\Delta\lambda_{1/2} = 36$ нм і отримання максимуму в області менших довжин хвиль $\lambda_m = 0,440$ мкм. Нагадаємо, що перший етап отримання $\alpha\text{-ZnSe}$ на $\alpha\text{-CdS}$ призводить до утворення ГШ $\alpha\text{-ZnS}$. Їх спектр випромінювання охоплює область $\Delta\lambda = 0,376 \div 0,539$ мкм при максимумі $\lambda_m = 0,428$ мкм. Значна півширина $\Delta\lambda_{1/2} = 51$ нм смуги випромінювання у блакитно-фіолетовій області дозволяє використовувати джерела випромінювання у різних системах обробки і збереження інформації.

Основні спектральні характеристики випромінювання отриманих ГШ наведені в таблиці 3.1.

Табл. 3.1

Основні спектральні характеристики отриманих ГШ

Гетерошар	Положення максимуму λ_m , мкм	Півширина спектра $\Delta\lambda_{1/2}$, нм	Спектральний діапазон $\Delta\lambda$, мкм	Квантова ефективність, %
$\beta\text{-ZnSe}$	0,463	30	0,413÷0,539	12÷15
$\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$	0,468	16	0,400÷0,516	10÷12
$\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$	0,440	36	0,354÷0,458	11÷12
$\alpha\text{-ZnS}/\alpha\text{-CdS}$	0,428	51	0,376÷0,539	8÷10
$\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$	0,389	11	0,375÷0,413	5,8

Важливим результатом по дослідженню можливостей зміни спектра випромінювання є отримання твердих розчинів заміщення $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ при відповідних технологічних умовах. Зокрема, для $x = 0,47$ максимум спектра люмінесценції становить $\lambda_m = 0,389$ мкм, півширина – $\Delta\lambda_{1/2} = 11$ нм, а

квантова ефективність випромінювання в ближньому УФ діапазоні становить $\eta \approx 5,8 \%$.

Наведені результати вказують на перспективність напрямку отримання ГШ методом ІВЗ, а спектральні області їх випромінювання добре узгоджуються з діапазоном фоточутливості використовуваних детекторів у різного типу системах по реєстрації, обробці і передачі інформації оптичним методом, а також оптронах і транзисторних оптичних системах.

3.6. Джерела випромінювання на гетерошарах β -CdSe і β -CdS кубічної модифікації

На даний час важливу роль у приладах твердотільної електроніки відіграють II-VI сполуки $CdSe$ і CdS гексагональної модифікації. Вони є активними елементами у багатьох індикаторах, перетворювачах і приладах волоконної оптики внаслідок доброї узгодженості їх параметрів і характеристик з сенсорами на основі Si , Ge і $GaAs$. Разом з тим, розширення спектрального діапазону і можливість використання випромінювачів при нестандартних режимах експлуатації (високі температури, радіація тощо) вимагає отримання гетерошарів $CdSe$ і CdS з нетиповою кубічною (β) кристалічною ґраткою. Встановлено, що метод ІВЗ є важливим для отримання гетероструктур. Досконалість їх структури і відсутність фазового переходу сфалерит \rightarrow вюрцит є важливим для отримання стабільних властивостей у кубічній модифікації з симетричним розташуванням атомів і термодинамічно врівноваженими напруженнями ґратки.

Джерела випромінювання з ефективною люмінесценцією при 300 К отримано на основі гетероструктур (ГС) β -CdSe/ β -CdTe, β -CdSe/ β -ZnSe та β -CdS/ β -ZnS [200, 201]. На підкладках β -CdTe і β -ZnSe з кубічною структурою отримано джерела випромінювання зі спектральним складом у жовто-червоному діапазоні $\Delta\lambda = 0,57$ - $0,78$ мкм. ГШ β -CdSe отримано ізотермічним відпалом у парах Se на підкладках β -CdTe. На ГС β -CdSe/ β -CdTe виготовлено

джерела випромінювання, ефективність яких при 300 К може досягати 15%. Утворення нової хімічної сполуки на підкладках $\beta\text{-CdTe}$ підтверджується аналізом диференціальних спектрів оптичного відбивання R'_ω , рис. 3.19.

На наведених кривих R'_ω спостерігаються чітко виражені мінімуми, які відповідають ширинам заборонених зон E_g $\beta\text{-CdTe}$ ($\sim 1,5$ еВ крива 1) і кубічного селеніду кадмію ($\sim 2,02$ еВ крива 2) [201]. Встановлено, що зміна температури відпалу T_a в діапазоні 500-800 °С не впливає на величину E_g , крива 2 на вставці на рис. 3.19

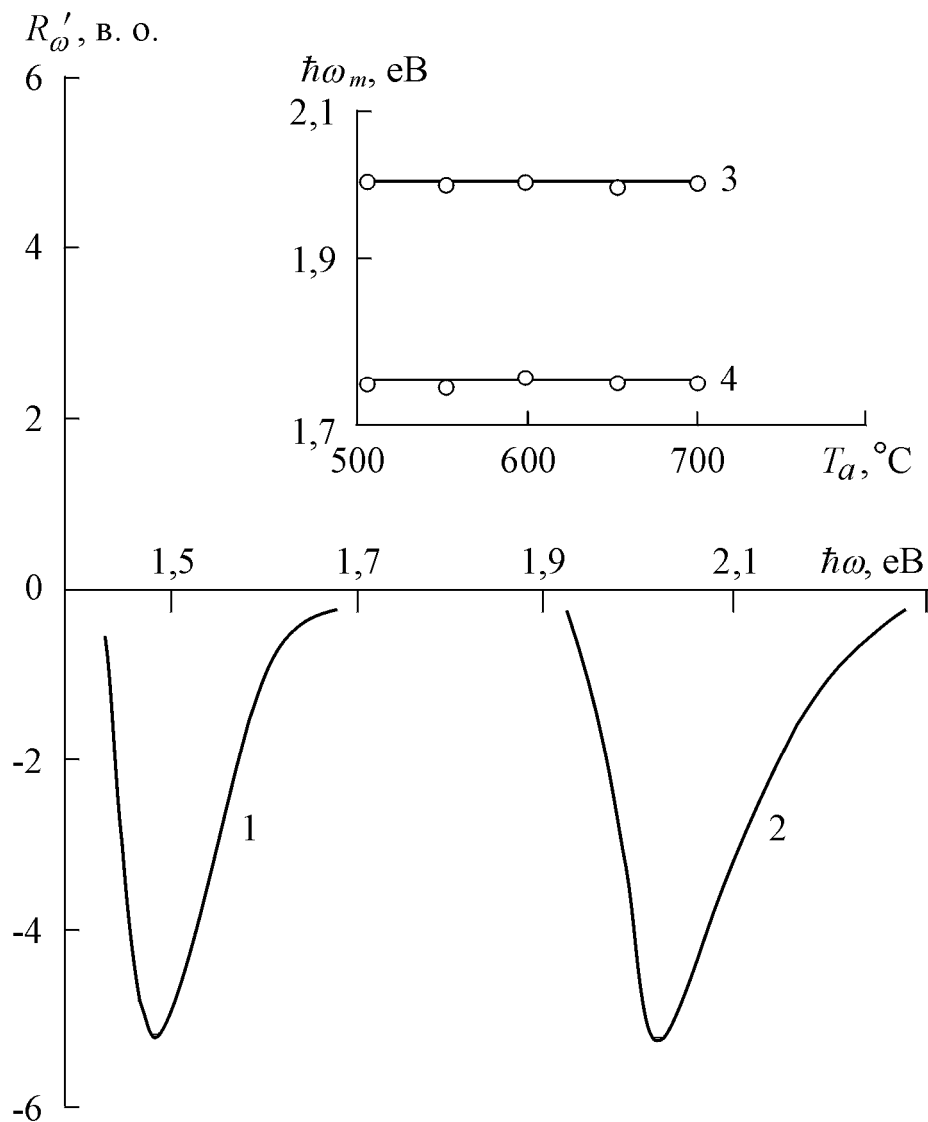


Рис. 3.19. Диференційні спектри відбивання підкладок $\beta\text{-CdTe}$ (1) і гетерошарів $\beta\text{-CdSe}$ (2) при 300 К. На вставці – залежність положення максимуму кривої оптичного пропускання (3) і максимуму спектра випромінювання (4) від температури синтезу.

Відзначимо, що збільшення T_a викликає ерозію поверхні підкладки, а при $T_a < 500$ °С поверхня має неоднорідну островну структуру. Товщина ж утвореного гетерошару $\beta\text{-CdSe}$ залежить тільки від температури і часу відпалу та обмежується процесами дифузії при ізовлентному заміщенні [202].

Спектр випромінювання отриманих джерел на ГС $\beta\text{-CdSe}/\beta\text{-CdTe}$ охоплює діапазон $\Delta\lambda = 0,563\text{-}0,775$ мкм з ефективністю $\eta \approx 15\%$ при 300 К. Він характеризується широкою смугою з максимумом на $\lambda_m = 0,712$ мкм ($\hbar\omega_m \approx 1,74$ еВ), рис. 3.20. Положення λ_m не залежить від температури відпалу, крива 4 на вставці рис.3.19. В той же час ефективність люмінесценції істотно залежить від T_a , досягаючи максимального значення при $T_a \approx 600$ С, вставка на рис. 3.20.

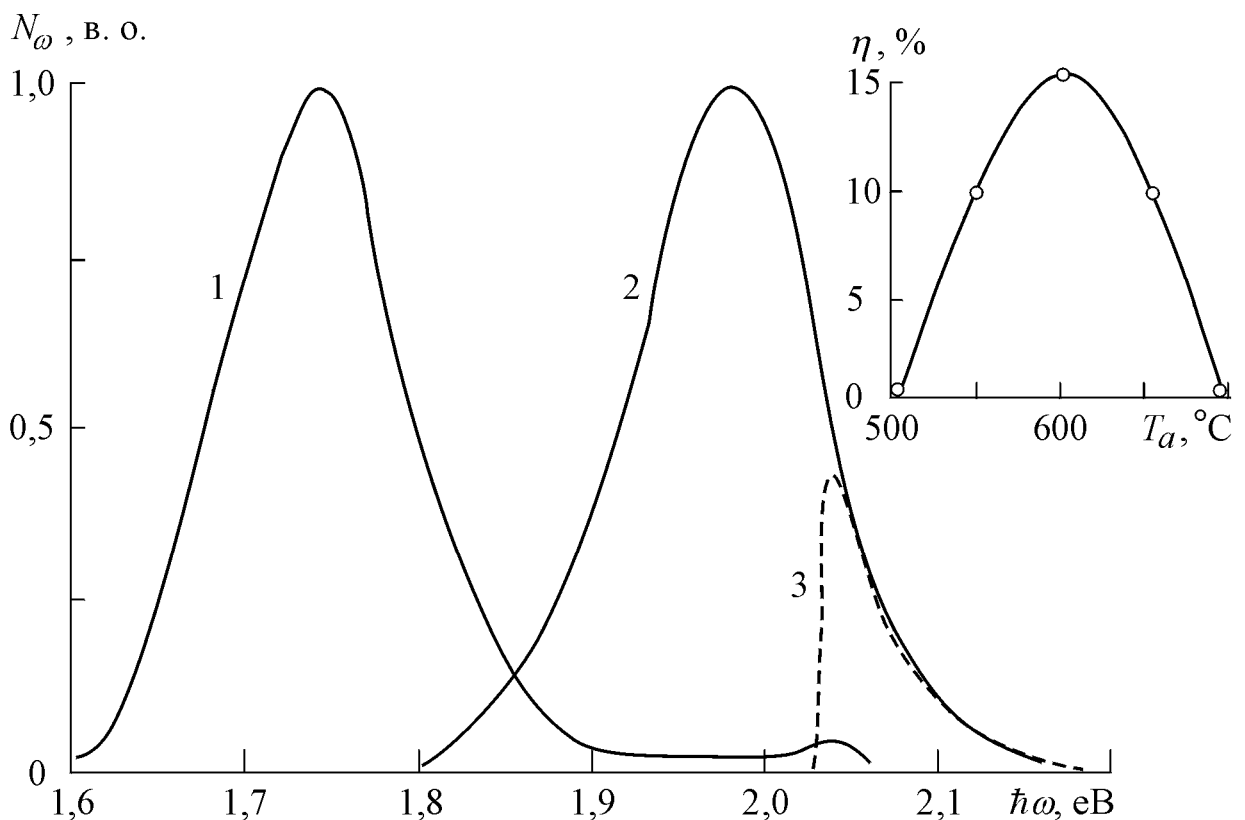


Рис. 3.20. Спектри люмінесценції гетерошарів $\beta\text{-CdSe}/\beta\text{-CdTe}$ (1) і $\beta\text{-CdSe}/\beta\text{-ZnSe}$ (2) при 300 К. На вставці – залежність ефективності випромінювання від температури синтезу.

Природа випромінювання визначається рекомбінацією за участю локальних центрів, оскільки $\hbar\omega_m$ ФЛ істотно менше за E_g гетерошару β -CdSe, півширина смуги $\Delta\lambda_{1/2} = 12.4$ мкм достатньо велика, а інтенсивність випромінювання слабо залежить від температури вимірювань. У першому наближенні глибину залягання рекомбінаційного рівня E_t можна визначити зі співвідношення $E_t = E_g - \hbar\omega_m$, що з урахуванням експериментальних значень E_g і $\hbar\omega_m$ призводить до величини $E_t \approx 0,26$ еВ. Відзначимо, що вона корелює з енергією активації $E_a \approx 0,24$ еВ, отриманої з температурної залежності інтенсивності I випромінювання. Випромінювання даної смуги внаслідок рекомбінації через глибокий центр також підтверджується визначеною великою ($\sim 0,1$ еВ) півшириною і лінійною залежністю $I(L)$. Природа такого центру, зважаючи на відсутність легуючих домішок, визначається тільки ВТД і залишкових атомів ІВД телуру. Остання стимулює генерацію Te_i і V_{Cd} , а збільшення концентрації останніх супроводжується зростанням концентрації Cd_i .

Нагадаємо, що в компенсованих кристалах $ZnSe\langle Te \rangle$ саме міжвузольні атоми металу (тобто Zn_i) зумовлюють інтенсивну смугу з максимумом $\hbar\omega_m$ значно менше за E_g [54]. Випромінювачі з квантовою ефективністю $\eta \approx 14\%$ виготовлено на гетероструктурах β -CdSe/ β -ZnSe. Гетерошари β -CdSe синтезовані на підкладках β -ZnSe методом ізовалентного заміщення.

Інтенсивне випромінювання з максимумом при $\hbar\omega_m \approx 2,02$ еВ формується у крайовій області при $E_g = 2,02$ еВ і складається з двох смуг, рис. 3.20. В області $\hbar\omega \geq E_g$ випромінювання визначається міжзонними переходами вільних носіїв заряду.

Асиметрична домінуюча смуга в області $\hbar\omega \leq E_g$ з максимумом при $\lambda_m = 0,623$ мкм ($\hbar\omega_m \approx 1,99$ еВ) характеризується властивостями екситонного випромінювання, а саме: а) при зміні збільшенні L максимум зміщується в область менших $\hbar\omega$; б) інтенсивність при зростанні L змінюється за законом $I \sim L^{1,5}$. Можна припустити, що екситони зв'язуються на ізовалентних центрах, утворених залишковими атомами Cd . Така рекомбінація зв'язаних

екситонів визначає природу домінуючого випромінювання. Таким чином, випромінювання джерел на основі гетерошарів $\beta\text{-CdSe}/\beta\text{-ZnSe}$ формується двома смугами, зумовленими міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду в області $\hbar\omega \geq E_g$ і анігіляцією зв'язаних екситонів при $\hbar\omega \leq E_g$. Зазначимо, випромінювання стандартного $\alpha\text{-CdSe}$ характеризується максимумом при $\lambda_m = 0,729$ мкм і охоплює діапазон $\Delta\lambda = 0,708\text{-}0,775$ мкм. Перехід до нетипової кубічної модифікації $\beta\text{-CdSe}$ обумовлює істотний зсув випромінювання у більш короткохвильову область.

Отримано випромінювачі з $\lambda_m = 0,457$ мкм на основі гетерошарів сульфїду кадмію кубічної модифікації. У випадку гексагонального $\alpha\text{-CdS}$ $\lambda_m = 0,495$ мкм. Для виготовлення $\beta\text{-CdS}$ проводився ізотермічний відпал у парах ізовалентного елемента Cd підкладок $\beta\text{-ZnS}$. Заміщення ізовалентним кадмієм компоненти цинку у підкладці, а також її кубічна кристалічна структура забезпечує умови утворення гетероструктур $\beta\text{-CdS}/\beta\text{-ZnS}$. Технологічні режими передбачають попередню механічну обробку і хімічне травлення підкладок $\beta\text{-ZnS}$ типорозміром $4 \times 4 \times 1$ мм³, їх розташування разом з наважкою кадмію у кварцовій ампулі і вакуумування до $\sim 2 \times 10^{-5}$ Торр. Ізотермічний відпал проводився при температурах 850-1000 °С (1000-1300 К).

Досліджено люмінесцентні та оптичні характеристики випромінювачів, виготовлених на ГС $\beta\text{-CdS}/\beta\text{-ZnS}$. При визначенні їх параметрів, характеристик і властивостей використовувалася λ -модуляція, яка забезпечувала високу чутливість та точність. Результати проведених досліджень наведено на рис. 3.20. За ними визначено ширину забороненої зони, яка становить $E_g = 2,90$ еВ при 300К. Дослідження оптичного відбивання виявило додатковий максимум при $\hbar\omega = 3,20$ еВ. Його наявність свідчить про кубічну структуру, яка характеризується оптичними переходами за участю валентної підзони, відщепленої внаслідок спін-орбітальної взаємодії Δ_{SO} . Відповідне значення даної величини становить $\Delta_{SO} = 0,30$ еВ.

Отримані методом ІВЗ гетероструктури $\beta\text{-CdS}/\beta\text{-ZnS}$ характеризуються інтенсивною фотолюмінесценцією з ефективністю $\eta \sim 6,5\%$. Спектр випромінювання складається з декількох смуги, рис. 3.21. Високоенергетична смуга характеризується максимумом при 2,90 еВ, що відповідає визначеній з оптичних досліджень E_g . Вказана смуга містить дві складові.

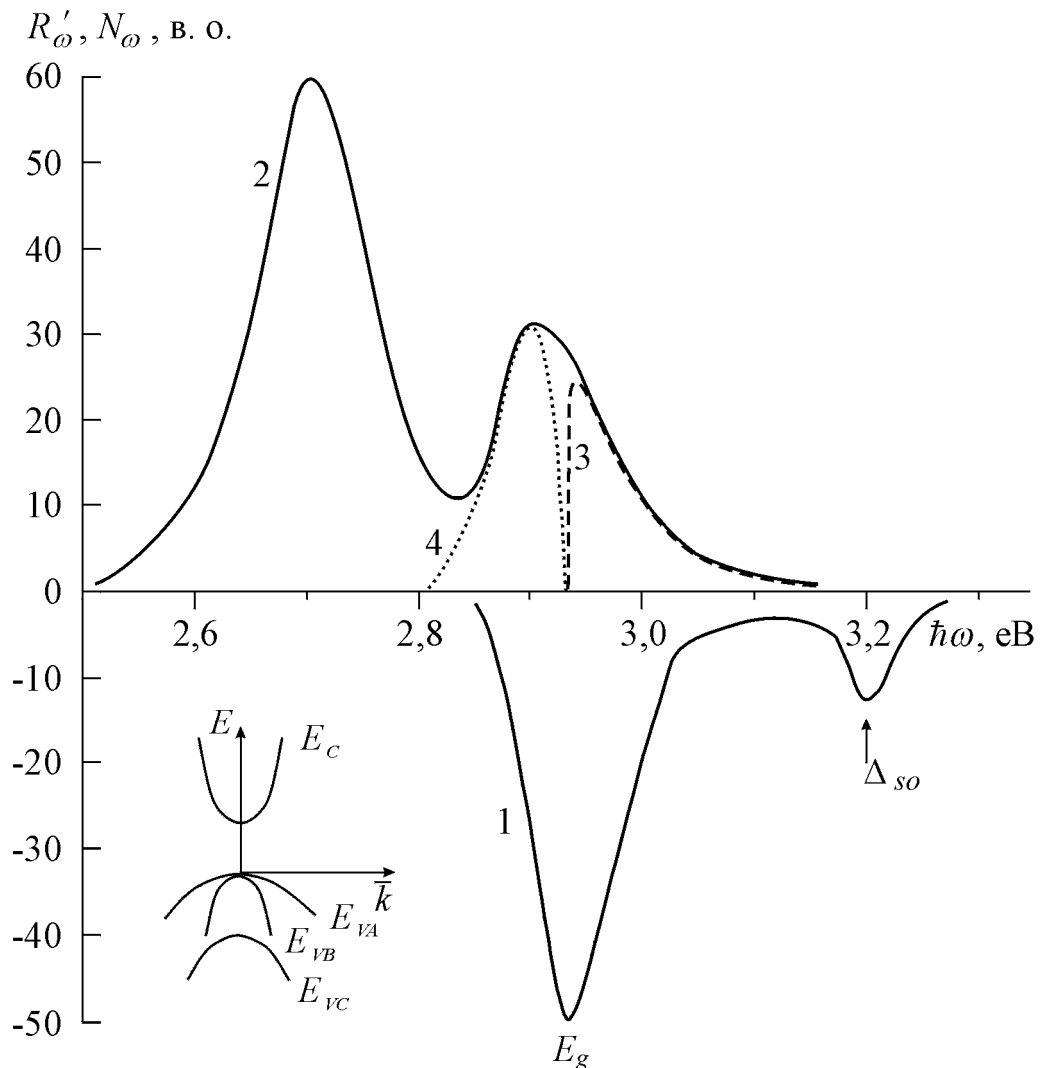


Рис. 3.21. Спектри диференційного відбивання (крива 1) та звичайної фотолюмінесценції (крива 2) гетерошарів $\beta\text{-CdS}/\beta\text{-ZnS}$. Крива 3 – складова випромінювання, що формується міжзонними випромінювальними переходами, а крива 4 – екситонна складова смуги люмінесценції. На вставці – структура енергетичних зон притаманна кубчній модифікації кристалічної ґратки.

У діапазоні енергій $\hbar\omega \geq E_g$ спостерігається кореляція експериментальної кривої з теоретичною кривою, яка розрахована за відомим рівнянням (3.1) для міжзонних випромінювальних переходів. До того ж, положення максимуму не залежить від рівня збудження L , а інтенсивність апроксимується залежністю $I \sim L^{2,0}$. Такі властивості вказують на природу випромінювання – міжзонна рекомбінація вільних носіїв заряду.

В області енергій фотонів $\hbar\omega \leq E_g$ спостерігається друга смуга з максимумом на $\hbar\omega_m = 2,85$ еВ. Її наявність підтверджується дослідженнями диференціальних спектрів, а також розрахунками за методом Алєнцева-Фока. Асиметричність форми, величина енергії зв'язку $E_g - \hbar\omega_m \approx 0,05$ еВ, а також залежність інтенсивності у максимумі $I \sim L^{1,5}$ та його положення від L свідчать про екситонний характер випромінювання [181]. Домінуюча смуга при $\hbar\omega_m = 2,71$ еВ зумовлена рекомбінацією через глибокі центри. Їх енергія зв'язку $\sim 0,19$ еВ і найбільш ймовірно ними є атоми металу, що залишаються при ізовалентному заміщенні, як і у випадку $\beta\text{-CdSe}/\beta\text{-ZnSe}\langle\text{Te}\rangle$.

3.7. Світловипромінювачі на основі ГС $\alpha\text{-CdTe}/\alpha\text{-CdS}$

Попердні дослідження встановили, що важливою умовою отримання джерел ефективного випромінювання є створення ізоелектронної ситуації. У випадку $\beta\text{-CdTe}$ легування ІВД Mg і Ca дозволили отримати ефективне крайове ІЧ випромінювання з $\lambda_m \approx 0,837$ мкм при $\eta = 7\text{-}8\%$ на відміну від $0,1\%$ при легуванні звичайними домішками. Разом з тим, при відпалі у парах ізовалентних елементів також відбувається легування ІВД залишковим атомами підкладок. До того ж, утворюються ГШ нетипової, проте стабільної модифікації, що істотно розширює сукупність матеріалів. За областю випромінювання вони близькі до широко використовуваного високоефективного $GaAs$. Тому важливим є виготовлення випромінювачів на основі плівок і шарів $\alpha\text{-CdTe}$ з стабільними властивостями. Зважаючи на незначну різницю енергій формування кристалічної ґратки U_β чи U_α

важливим є пошук метода отримання з стабільною ґраткою. Нагадаємо, що використовувані різні епітаксійні методи дозволяють синтезувати плівки α -CdTe лише при низьких температурах підкладки ($T_{\text{п}} \approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$) [29]. До того ж, їх товщина d не перевищує 0,3 мкм. Збільшення d , при виготовленні приладів, а також підвищення $T_{\text{п}}$, спричиняє часткове формування кубічної структури. Зазначимо, що тонкі ($d \leq 0,3$ мкм) плівки α -CdTe з часом переходять у β -CdTe навіть при кімнатних температурах.

Виготовлено світловипромінювачі на основі ГС α -CdTe/ α -CdSe. Стабільні у часі властивості отримуються при ізотермічному відпалі α -CdSe у насиченій парі ізовалентного (до Se) елементу Te у кварцовій ампулі, яка відкачується до 10^{-4} Торр і запаюється. Гетерошари утворюються при температурах $T_a = 600\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ при однаковому часу відпалу $t_a = 1$ год. для всіх T_a [203]. У результаті відпалу на поверхні α -CdSe утворюється нова хімічна сполука. Це підтверджується аналізом диференційних спектрів оптичного відбивання R'_ω , рис. 3.22.

Вперше експериментально визначено величину ширини забороненої зони $E_g = 1,56$ еВ і параметри зонної структури α -CdTe, що зумовлені розщепленням валентної зони на підзони за рахунок кристалічного поля Δ_{CR} і спин-орбітальної взаємодії Δ_{SO} , які становлять $\Delta_{cr} \approx 0,063$ еВ і $\Delta_{so} \approx 0,38$ еВ. Зазначимо, що енергетичні положення максимумів на R'_ω не залежать від температури відпалу α -CdSe при її зміні у діапазоні 600-900 $^\circ\text{C}$. При $T_a > 900^\circ\text{C}$ спостерігається ерозія поверхні підкладки, а при $T_a < 600 \text{ }^\circ\text{C}$ поверхня набуває острівну структуру.

Зауважимо, що товщина шару α -CdTe при $t_a = 1$ год. становить декілька мікрометрів навіть при найменшій T_a . Дослідження багатократного впливу температури в межах 20-200 $^\circ\text{C}$ показали, що форма і положення максимумів на кривих R'_ω шарів α -CdTe залишаються незмінними, як і тривалому зберіганні зразків (1-3 роки).

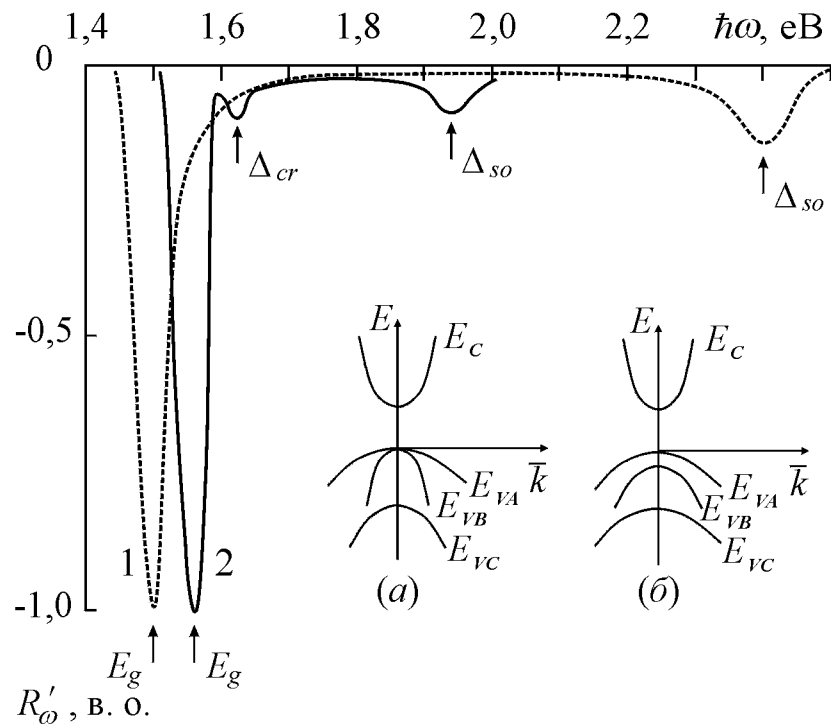


Рис. 3.22. Диференціальні спектри відбивання гетерошарів CdTe, отриманих на підкладках β -ZnSe (1) і α -CdS (2). $T = 300$ К. На врізці – зонна структура кристалів кубічної (a) і гексагональної (b) модифікацій

Для гетерошарів α -CdTe (крива 2 на рис. 3.22) спостерігаються три піки, що підтверджує його гексагональну структуру [204].

Зазначимо, що отримані на підкладках β -ZnSe при тих же технологічних умовах ізвалентно-заміщені шари β -CdTe характеризуються максимумом кривих диференційного пропускання T'_ω і відбивання R'_ω на $\hbar\omega_m \approx 1,50$ eV, крива 1 на рис. 3.22, що узгоджується з E_g телуриду кадмію кубічної модифікації [26]. Таким чином, отримані результати підтверджують ідентичність кристалічної структури ізвалентно-заміщених гетерошарів та базових підкладок.

Отримані джерела світла на гетероструктурах α -CdTe/ α -CdSe гексагональної модифікації характеризуються інтенсивним випромінюванням у ближній ІЧ-області, рис. 3.23. Квантова ефективність люмінесценції становить $\eta \approx 7-8$ %. Вона визначена за відомою методикою за еталонним зразком GaAs з $\eta \approx 100$ % [164]. Спектр випромінювання припадає

на область енергій фотонів $1,5 \div 1,65$ eV ($\Delta\lambda = 0,751-0,826$ мкм) з максимумом при $\hbar\omega_m = 1,55$ eV ($\lambda_m = 0,800$ мкм). Також спостерігається другий максимум при $\hbar\omega = 1,62$ eV ($\lambda_m = 0,765$ мкм) з незначною інтенсивністю.

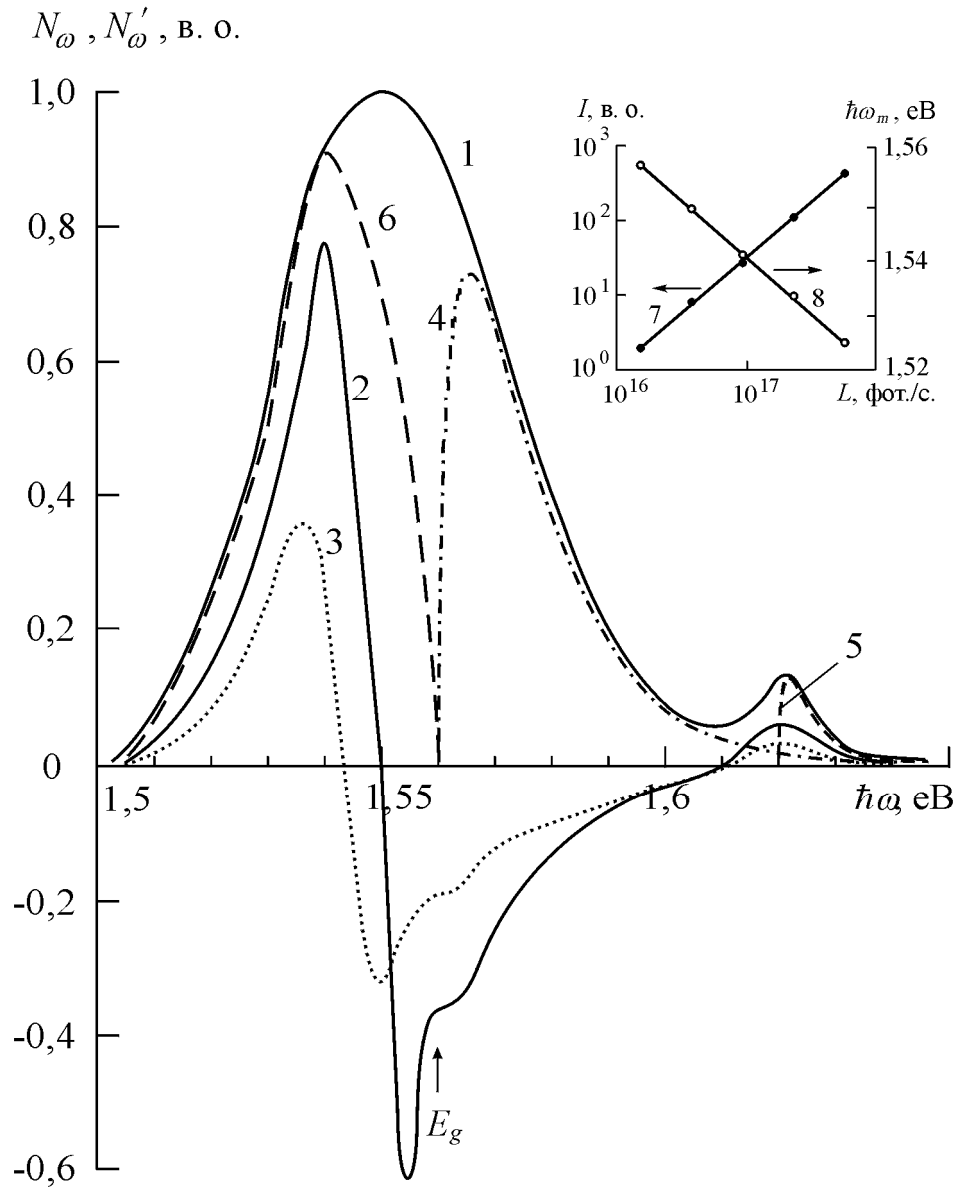


Рис. 3.23. Спектри звичайної (1) та модульованої (2, 3) фотолюмінесценції гетероструктур α -CdTe/ α -CdSe гексагональної модифікації, а також складові смуги випромінювання обумовлені міжзонними випромінювальними переходами вільних носіїв заряду (4, 5) та анігіляцією зв'язаних екситонів (6). На вставці – залежність інтенсивності (7) та положення максимуму (8) від рівня збудження L складової екситонної смуги випромінювання. $T = 300$ К.

Саме другий максимум визначається випромінювальною рекомбінацією за участю валентної підзони, відщепленої під дією кристалічного поля ($\Delta_{CR} = 0,06$ eV). Можливість спостерігати смуги спектра випромінювання джерела світла при $\hbar\omega > E_g$ може бути пояснена досконалістю кристалічної структури шарів внаслідок їх отримання методом ізовалентного заміщення. Зазначимо, що внаслідок ефекту самопоглинання випромінювання за участю відщепленої спін-орбітальною взаємодією валентної підзони, не виявляється. Зауважимо, що отримані джерела з складним спектральним складом випромінювання можуть бути використані для макетування окремих фрагментів зіркового неба, зокрема при виготовлення відповідних систем навігації.

Ізовалентний характер домішок не тільки сприяє “очищенню” від фонових домішок, які обумовлюють безвипромінювальну рекомбінацію. Короткодійний потенціал ІВД істотно змінює хвильову функцію електрона, що обумовлює його захоплення. Утворюються зв’язані на ІВД екситони. Вони визначають природу ефективного домінуючого випромінювання в області енергій фотонів $\hbar\omega \leq E_g$ досліджуваних джерел світла на основі гетероструктур $\alpha\text{-CdTe}/\alpha\text{-CdSe}$. Екситонна природа складової з максимумом на $\hbar\omega_m = 1,54$ eV ($\lambda_m = 0,805$ мкм) підтверджується відповідними властивостями: а) залежність I від L за законом $I \sim L^{1/2}$; б) зсув $\hbar\omega_m$ в область більших енергій фотонів при зменшенні L . В області $\hbar\omega \geq E_g$ ($E_g = 1,56$ eV) з також спостерігається випромінювання, максимум якого при $\hbar\omega_m = 1,575$ eV ($\lambda_m = 0,787$ мкм) не змінює положення при зміні L на 3 порядки величини. Воно пояснюється міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду. Отримані складові наявно спостерігається на диференціальних кривих, отриманих за дослідженнями люмінесценції з використанням λ -модуляції.

Таким чином, джерела інтенсивного випромінювання на ближню ІЧ область можливо виготовляти на основі гетероструктур $\alpha\text{-CdTe}/\alpha\text{-CdSe}$

нетипової гексагональної модифікації методом ізовалентного заміщення. Класичні методи вирощування не забезпечують отримання джерел випромінювання через їх незначну ефективність та нестабільність.

ВИСНОВКИ ДО 3 РОЗДІЛУ

1. Отримано світловипромінюючі прилади на основі гетероструктур, виготовлених методом ізотермічного відпалу II-VI сполук в парах ізовалентних домішок (ІВД). Використання реакцій твердофазного заміщення (РТЗ) при концентрації ІВД більше за 0,1 ат. % забезпечує утворення стабільних у часі гетерошарів з кубічною і гексагональною модифікаціями кристалічної ґратки. Неузгодженість їх кристалічних і термічних параметрів з базовими підкладками ліквідується перехідними шарами твердих розчинів контактуючих матеріалів. Низька концентрація дефектів на межі поділу дозволяє отримувати квантову ефективність випромінювання $\eta \approx 7-15\%$ і керувати його спектром у короткохвильовій області $\Delta\lambda = 0,35-0,48$ мкм.

2. Встановлено оптимальні режими дифузії ізовалентних домішок *Mg* і *Ca* та рідкоземельного елемента *Yb*, визначені головні оптичні параметри матеріалів і характеристики джерел випромінювання та отримано випромінювачі, висока квантова ефективністю $\eta \approx 7-15\%$ яких визначається легуванням II-VI сполук ізовалентними домішками. Відповідно до ширини забороненої зони випромінювання приладів на основі *ZnSe* і *ZnO CdTe* охоплює широку спектральну область починаючи з ближньої інфрачервоної $\lambda=0,885$ мкм до ультрафіолетової $\lambda = 0,350$ мкм.

3. На дифузійних шарах та структурах ізовалентного заміщення виготовлені джерела випромінювання, які характеризуються локалізованим у крайовій області випромінюванням. Воно визначається міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду і домінуючою анігіляцією зв'язаних на ізовалентних домішках екситонів. Отримані спектри крайового

випромінювання узгоджуються з фоточутливістю фотоприймачів, виготовлених на основі легованих ІВД II-VI сполук.

4. Отримані методом ізовалентного заміщення випромінювальні прилади на основі тонких гетерошарів (ГШ) $\beta\text{-ZnSe}/\beta\text{-ZnS}$ з квантовою ефективністю $\eta \approx 10\text{-}12\%$ випромінювання з $\lambda_m = 0,450$ мкм у крайовій області $\Delta\lambda = 0,41\text{-}0,51$ мкм. Воно формується міжзонними переходами носіїв заряду та анігіляцією екситонів на відміну від приладів, виготовлених на основі широко використовуваних кристалів $\beta\text{-ZnSe}$. У приладах на основі гетероструктур (ГС) $\beta\text{-CdTe}/\beta\text{-ZnSe}$, виготовлених методом ІВЗ, аналогічні рекомбінаційні процеси визначають природу високоефективного випромінювання в області $\Delta\lambda = 0,729\text{-}0,855$ мкм при $\lambda_m = 0,837$ мкм з $\eta \approx 7\text{-}10\%$.

5. Отримані ізотермічним відпалом у парах ізовалентних елементів Zn і Se підкладок $\alpha\text{-CdSe}$ і $\alpha\text{-CdS}$ прилади високоефективного випромінювання з $\eta \approx 12\text{-}15\%$. Виготовлено ГШ нетипових гексагональних модифікацій $\alpha\text{-ZnSe}$, $\alpha\text{-ZnS}$, $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ з інтенсивною люмінесценцією у короткохвильовій крайовій області $\Delta\lambda = 0,355 \div 0,535$ мкм. Вперше визначено параметри зонної структури $E_g = 2,89$ еВ, $\Delta_{cr} = 0,07$ еВ і $\Delta_{so} = 0,37$ еВ для $\alpha\text{-ZnSe}$, $E_g = 3,89$ еВ $\Delta_{CR} = 0,055$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,092$ еВ у випадку $\alpha\text{-ZnS}$. Характерною особливістю випромінювання гексагональних ГШ $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$ і $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$ є його поляризація, що обумовлено анізотропією гексагональної кристалічної ґратки, що формується шляхом відпалу при температурах у межах $T_B = 880\text{--}1040$ °С. За таких умов при зміні T_B утворюються ВТД V_{Se}^{\bullet} , V_{Zn}' , Zn_i , а рекомбінація через відповідні енергетичні центри обумовлює поляризацію випромінювання відповідних трьох смуг. Параметри і характеристики отриманого випромінювання є стабільними і повторюваними у часі.

6. Отримано світловипромінювачі на основі ГШ $\alpha\text{-ZnS}$ на $\alpha\text{-CdS}$. Їх спектр випромінювання охоплює область $\Delta\lambda = 0,376 \div 0,539$ мкм при максимумі $\lambda_m = 0,428$ мкм. Значна півширина $\Delta\lambda_{1/2} = 51$ нм смуги випромінювання у блакитно-фіолетовій області уможливорює використання джерел випромінювання у різних системах оброблення і передавання

інформації. При відповідних режимах ІВЗ у системі $\alpha\text{-CdS-}\alpha\text{-ZnS-}\alpha\text{-ZnSe}$ отримано джерела випромінювання на основі твердих розчинів заміщення $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$. Зокрема, при $x = 0,47$ максимум спектра люмінесценції припадає на $\lambda_m = 0,389$ мкм з півшириною смуги рівною $\Delta\lambda_{1/2} = 11$ нм. Випромінювання в ближньому УФ діапазоні характеризується $\eta \approx 5,8$ при параметрах зонної структури $E_g = 3,20$ еВ, $\Delta_{CR} = 0,066$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,311$ еВ. Стабільність параметрів, характеристик і властивостей $\alpha\text{-ZnS}$ і $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ забезпечуються перехідним шаром твердого розчину. Спектри випромінювання вказують на перспективність їх використання у різного типу системах реєстрації, оброблення і передавання інформації оптичним методом, а також оптронних і фототранзисторних оптичних системах.

7. Метод ІВЗ дозволяє отримувати високоефективні джерела випромінювання з $\eta \approx 15\%$ при 300 К на основі сульфоселенідів кадмію нетипової кубічної модифікації CdSe/CdTe , CdSe/ZnSe і CdS/ZnS . Виготовлені на основі структур $\beta\text{-CdSe}/\beta\text{-CdTe}$ джерела випромінювання характеризуються широкою смугою ФЛ з півшириною $\Delta\lambda_{1/2} = 12,4$ мкм і максимумом $\lambda_m = 0,712$ мкм, положення якого не залежить від температури синтезу шарів. Разом з тим, ефективність люмінесценції, що формується рекомбінацією за участю локальних центрів, істотно залежить від T_a , максимальне значення якої досягається при $T_a \approx 600$ °С. Перехід до підкладок $\beta\text{-ZnSe}$ обумовлює випромінювання з $\eta \approx 14\%$ для джерел на основі ГС $\beta\text{-CdSe}/\beta\text{-ZnSe}$ зі спектром $\Delta\lambda = 0,55 \div 0,64$ мкм при $\lambda_m = 0,613$ мкм, яке міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду в області $\hbar\omega \geq E_g$ та домінуючою анігіляцією зв'язаних екситонів при $\hbar\omega \leq E_g$.

8. Отримано випромінювачі з ефективністю $\eta \approx 6,5$ на основі сульфїду кадмію з нетиповою кубічною модифікацією кристалічної структури. Вперше визначені параметри зонної структури $\beta\text{-CdS}/\beta\text{-ZnS}$, які становлять $E_g = 2,90$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,30$ еВ. Спектр джерел випромінювання на гетероструктурах $\beta\text{-CdS}/\beta\text{-ZnS}$ припадає на діапазон $\Delta\lambda = 0,416 \div 0,496$ мкм і визначається двома складовими з λ_m при 0,435 мкм і 0,457 мкм.

РОЗДІЛ 4 ФОТОЧУТЛИВІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОШАРІВ II-VI СПОЛУК

4.1. Особливості фотоструктур

Фоточутливі структури широко використовуються у різних областях науки і техніки, а також при проведенні екологічних і медичних досліджень, проблем біотехнології тощо. Застосовувані сучасні фотоелектронні прилади можуть виготовлятися як окремі пристрої (фотодіоди, сонячні елементи тощо), так і у різного типу системах відображення інформації та приладах інтегральної оптики. Для цього широко використовуються класичні напівпровідники (*Si*, *Ge*, III-V сполуки), які за певних умов часто не забезпечують необхідні характеристики і параметри. Особливо важливим постає можливість використання фотоприладів при екстремальних умовах, зокрема, високих температурах і рівнях радіації. Тому актуальним при їх виготовленні є пошук нових матеріалів і технологій їх отримання та подальшої розробки і виготовлення фоточутливих структур.

У фотоелектронних приладах використовуються різного типу випрямляючі бар'єри. При виготовленні поверхнево-бар'єрних діодів (ПБД) використовують головним чином підкладки після їх ретельної хіміко-механічної обробки, оскільки сколоті поверхні напівпровідників часто важко отримати. Виготовлення ПБД у більшості випадків проводять термічним нанесенням різних металів у вакуумі. При цьому висота бар'єра залежить від ступеня легування базової підкладки, що дозволяє у певних межах керувати параметрами ПБД. Тому у кожному конкретному випадку проводять окремі дослідження з метою з'ясування загальних тенденцій поведінки основних параметрів ПБД. Р-n-гомопереходи у переважній більшості створюються шляхом дифузії з парової або твердої (з напилених плівок) фаз. Основні проблеми, що виникають при цьому, полягають у наступному: 1) велика енергія іонізація акцепторів та їх мала розчинність при температурах дифузії,

внаслідок чого необхідні великі часи дифузії (особливо при створенні високо провідних тонких р-типу шарів); 2) низька діркова провідність можливих підкладок обмежує вплив донорів III групи з їх малою енергією іонізації, високими розчинністю та коефіцієнтами дифузії; 3) великі коефіцієнти дифузії типових акцепторів I групи (*Ag*, *Cu*) компенсуються їх великою глибиною залягання, а також можливістю утворення нових сполук, зокрема *Ag₂Te* та *Cu₂Te* у *CdTe* [45]. Гетеропереходи (ГП) у принципі допускають найбільш широку варіацію фізичних та технічних параметрів бар'єрних структур. Разом з тим, для підвищення коефіцієнта фотоперетворення необхідним є вирішення цілої низки технологічних та конструктивних задач, пов'язаних із значною розбіжністю постійних ґраток $\Delta a\%$ і необхідністю зменшення концентрації поверхневих дефектів на межі поділу. В останньому випадку ГП можуть бути цікавими не тільки як фотоприлади, але й в інших прикладних областях напівпровідникової електроніки.

4.2. Фотоструктури ZnSe:Ca та CdTe:Ca

При виготовленні фотоприладів на основі II-VI сполук важливим є добір матеріалів, які за своїми базовими параметрами відповідають умові охоплення широкого спектрального діапазону [169]. Тому досліджувалися умови створення сенсорів на основі *ZnSe* ($E_g = 2,70$ eВ) і *CdTe* ($E_g = 1,50$ eВ) як напівпровідників, що охоплюють діапазон від ближнього інфрачервоного до синього. При цьому вивчався вплив на сенсорні властивості зазначених матеріалів як легування ІВД *Ca*, так і можливої модифікації поверхні внаслідок хімічної обробки.

Досліджувалися властивості шарів *ZnSe:Ca* та *CdTe:Ca*, отриманих спеціальною обробкою підкладок розміром $4 \times 4 \times 1$ мм у водному розчині *Ca*. Використовувалися базові кристали селеніду цинку та телуриду кадмію, які вирощувались методом Бріджмена. Хімічна обробка у зазначеному розчині проводилася при низьких температурах. Дослідження показали, що після

відпалу легуються зазначеною домішкою лише тонкі приповерхневі шари. Їх властивості визначаються ізовалентним характером домішки *Ca* відносно *Zn* чи (та) *Cd*.

Легування ізовалентною домішкою *Ca* не впливає на базові властивості вихідних матеріалів [205, 206]. Характер зонної структури та її тип не змінюються внаслідок введення ізовалентної домішки. Підтвердженням тому є незмінність характеру і енергетичних особливостей оптичного відбивання, рис. 4.1. Положення головних екстремумів відповідають значенням ширини забороненої зони матеріалів *ZnSe* та *CdTe*. Вони становлять $E_g = 1,50$ еВ для *CdTe* і $E_g = 2,70$ еВ для *ZnSe*. Друга особливість спостерігається при енергіях, що визначаються оптичними переходами за участю валентної підзони, відщепленої внаслідок спін-орбітальної взаємодії – $\Delta_{SO} = 0,9$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,45$ еВ для *CdTe* і *ZnSe* відповідно.

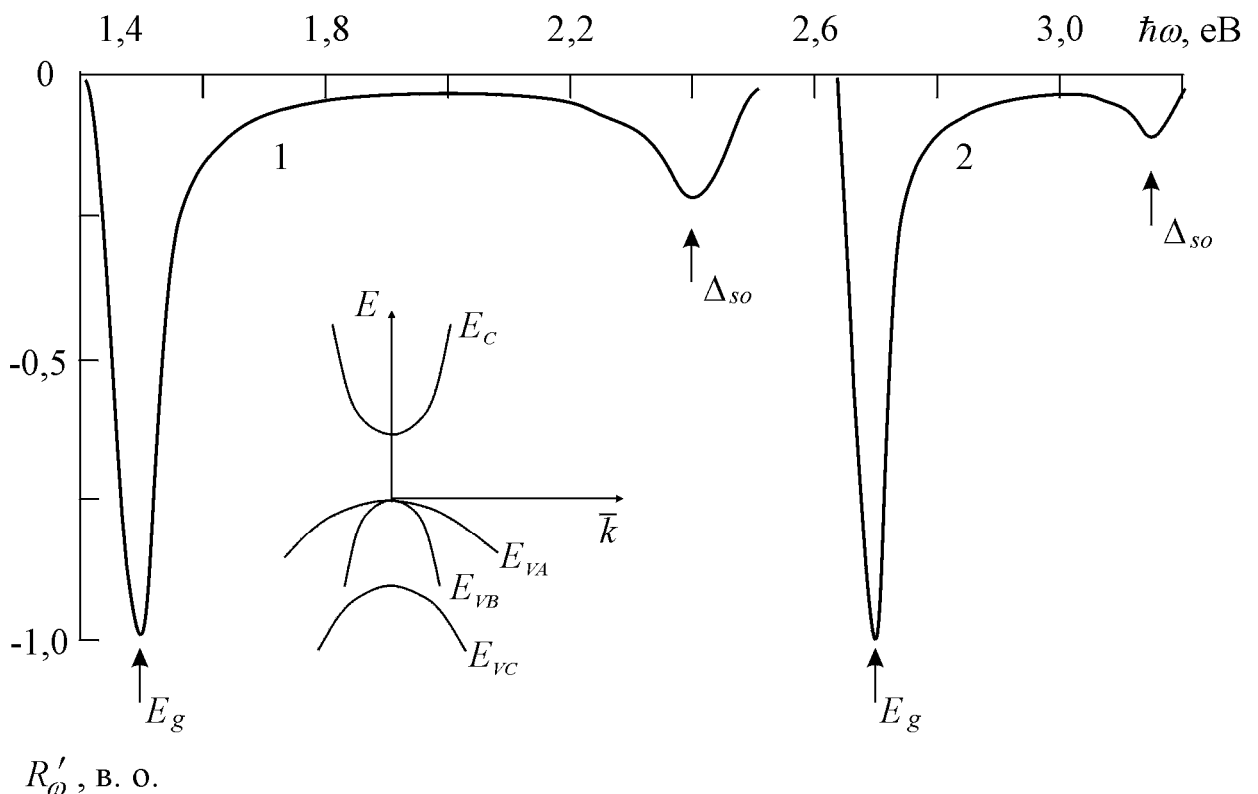


Рис. 4.1. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання кристалів *CdTe:Ca* (1) і *ZnSe:Ca* (2). На вставці – енергетична структура у центрі зони Брілюена. $T = 300$ К.

Термічна обробка у водному розчині $CaNO_3$ базових підкладок $ZnSe$ і $CdTe$ дозволив отримати інверсію типу провідності поверхневого шару. Такий результат є важливою передумовою утворення $p-n$ -перехіду. Хімічна взаємодія з $CaNO_3$ базових підкладок телуриду кадмію n -типу з питомим опором ~ 100 Ом·см обумовлює отримання поверхневого шару з опором 2,2 кОм p -типу провідності. Його утворення підтверджується результатами електрофізичних досліджень за широко відомим методом термозонда. До того ж, p -тип провідності підтверджується омичністю хімічно осаджених до нього мідних контактів. Вони демонструють внаслідок інверсії типу провідності лінійний характер вольт-амперної характеристики (ВАХ) у широкому інтервалі значень напруги і струму та симетричність прямої і оберненої віток.

Утворений $p-n$ -перехід характеризується коефіцієнтом випрямлення не менше 10^3 при напрузі $U = 1,2$ В. Виготовлені за класичною технологією структури є фоточутливими. Типовий спектр, виміряний у фотovoltaїчному режимі ($U = 0$ В), наведений на рис. 4.2.

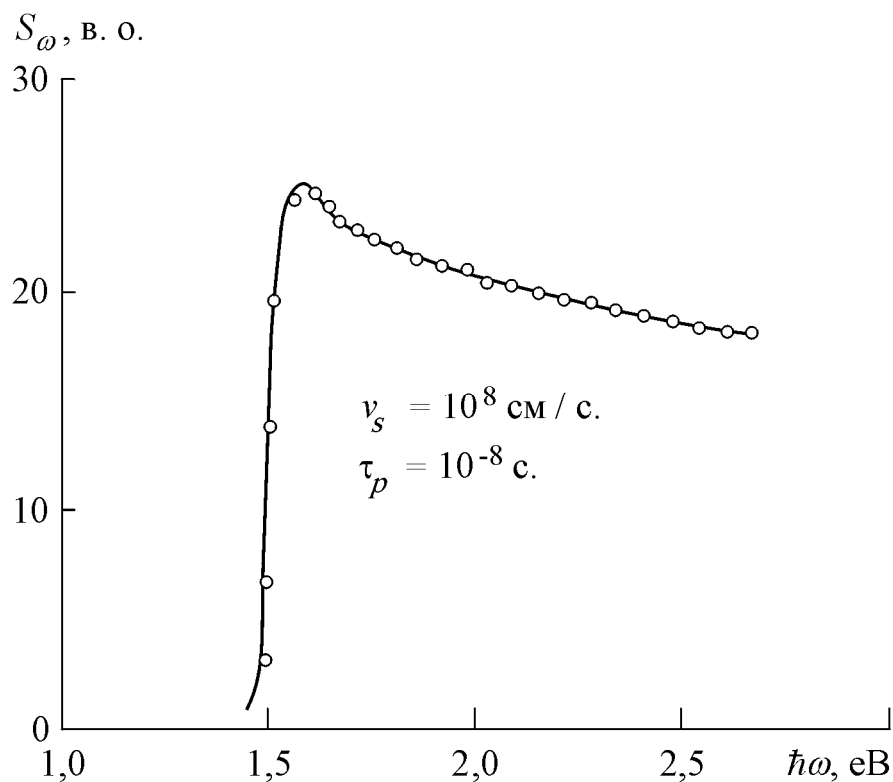


Рис. 4.2. Спектральна залежність фоточутливості n - $CdTe/p$ - $CdTe:Ca$ – діодів: о – експериментально отримані значення; суцільна крива – розрахована за виразом (4.1). $T = 300$ К.

У отриманому *p-n*-перехіді при термічній обробці у CaNO_3 підкладок CdTe важливими питаннями є товщина *p*-шару та його однорідність.. Зважаючи на особливості хімічних процесів найбільш достовірним буде вважати, що утворений легований шар є тонким. Достовірність такого припущення можливо перевірити за співставленням експериментальних результатів з відповідними теоретичними розрахунками. Зазначимо, що експериментальна крива на рис. 4.2 добре узгоджується зі спектральним розподілом фотоструму, розрахованим за наступним виразом при врахуванні дрейфової і дифузійної компонентів [207]

$$S_\lambda = \frac{1 + \frac{v_s}{D_n} \left(\alpha_\lambda + \frac{2}{d_0} \frac{\varphi_0}{kT} \right)^{-1}}{1 + \frac{v_s}{D_n} \frac{d_0}{2} \frac{kT}{\varphi_0}} \cdot \frac{\exp(-\alpha_\lambda \cdot d_0)}{1 + \alpha_\lambda L_p}, \quad (4.1)$$

де α_λ – коефіцієнт поглинання напівпровідника, який залежить від довжини хвилі λ ; D_n – коефіцієнт дифузії електронів; L_p – дифузійна довжина дірок; d_0 – ширина ОПЗ при нульовому зміщенні; v_s – швидкість поверхневої рекомбінації; φ_0 – висота потенціального бар'єру. Експериментальна залежність добре узгоджується з теоретичною кривою за наведеним виразом у випадку тонких поверхнево-бар'єрних структур. Значення коефіцієнтів дифузії $D_{n,p}$ визначалися через рухливості $\mu_{n,p}$ за співвідношенням Ейнштейна

$$D_{n,p} = \frac{kT}{e} \mu_{n,p}, \quad (4.2)$$

Величина дифузійної довжини $L_{n,p}$ визначається часом життя $\tau_{n,p}$ за виразом

$$L_{n,p} = (\tau_{n,p} \cdot D_{n,p})^{1/2}. \quad (4.3)$$

При величині параметрів $v_s = 10^8$ см/с, $\tau = 10^{-8}$ с у випадку відомих значень $\mu_n \approx 500$ см²/Вс і $\mu_p \approx 50$ см²/Вс, а також величині $\varphi_0 = 1,2$ еВ, визначеної за ВАХ, експериментальна залежність узгоджується з теоретичною кривою, розрахованою за (4.1). Визначені значення вказаних параметрів за експериментом добре узгоджуються з аналогічними у випадку

поверхнево-бар'єрних діодів $Au-CdTe$, що свідчить про тонкий легований Ca p -типу шар.

Встановлено, що легування ізовалентною домішкою кальцію дозволяє отримати низькоомні шари p -типу провідності. Це підтверджується дослідженнями впливу Ca на низькоомні кристали $ZnSe<Al>$, леговані домішкою Al під час вирощування $ZnSe$. При легуванні кальцієм базового $ZnSe<Al>$ на поверхні утворюється шар p -типу провідності, про що свідчать результати досліджень термозондом. Такі шари формують з базовим матеріалом p - n -структури. Типова вольт-амперна характеристика таких структур наведено на рис. 4.3. Коефіцієнт випрямлення становить не менше 10^4 . До того ж, такі структури є фоточутливими. Їх обернений фотострум не залежить від прикладеної напруги, а визначається тільки інтенсивністю опромінення, врізка на рис. 4.3.

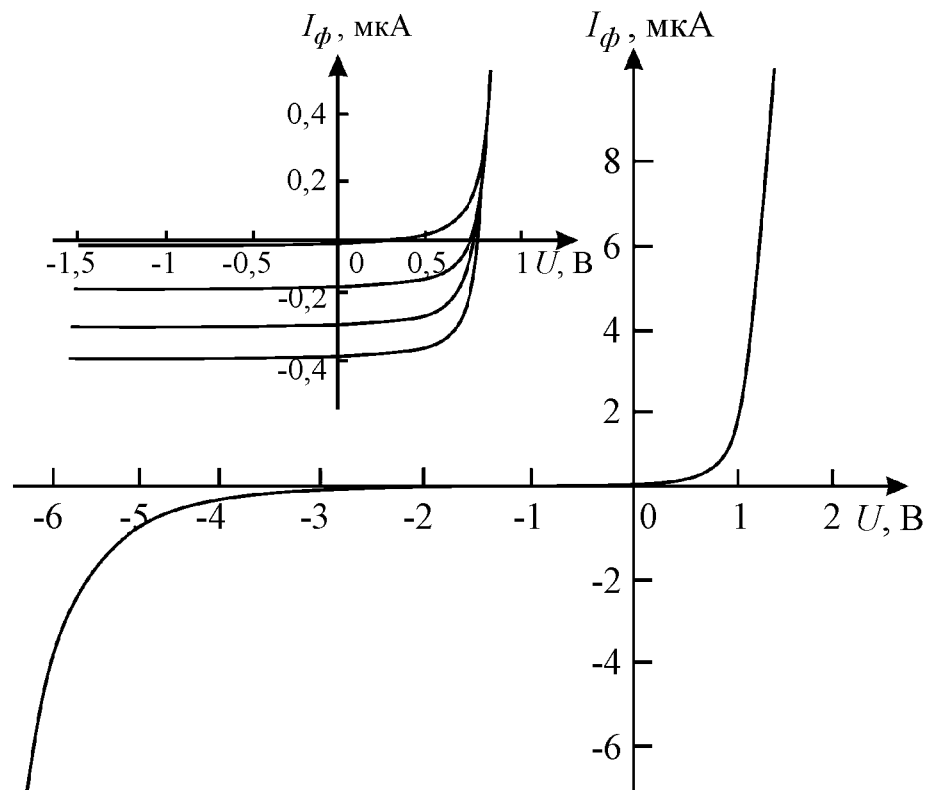


Рис. 4.3. Вольт-амперна характеристика p - n -переходу на основі $ZnSe<Al>:Ca$. На вставці – залежність оберненого фотоструму від інтенсивності опромінення

Спектр фоточутливості охоплює широкий діапазон енергій фотонів $\hbar\omega \sim 2,64\text{-}3,42$ еВ, включаючи ультрафіолетову область, рис. 4.4.

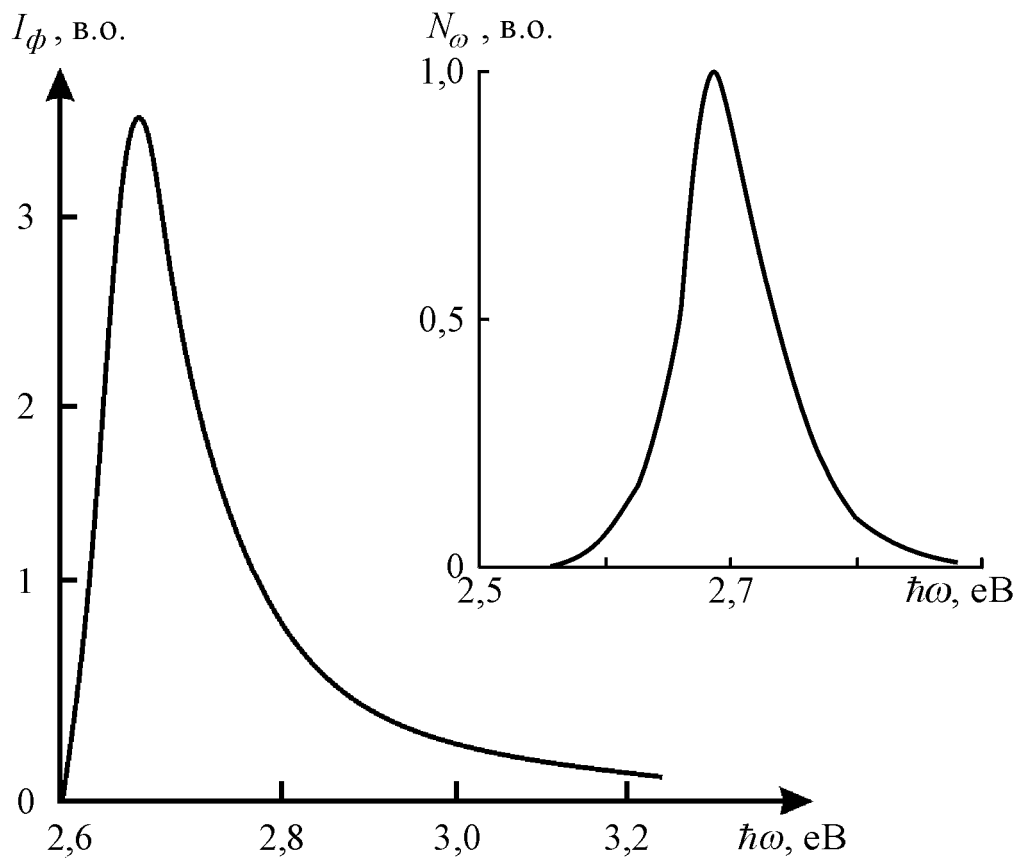


Рис. 4.4. Спектр фоточутливості p - n -переходу на основі $ZnSe\langle Al \rangle:Ca$. На вставці – спектр ФЛ поверхневих шарів $ZnSe\langle Al \rangle:Ca$

Максимум спектра фоточутливості виготовлених p - n структур припадає на енергію фотонів 2,689 еВ. Саме у цій синій області також спостерігається максимум спектра ефективної фотолюмінесценції поверхневих шарів $ZnSe\langle Al \rangle:Ca$ фотодіода. Така кореляція спектральних характеристик є важливим підґрунтям робіт щодо пошуку оптимальних технологічних умов по виготовленню і розробці можливої конструкції оптронів. Вони складаються з виготовленого фотоприймача і можливого випромінювача на основі $ZnSe\langle Al \rangle:Ca$. Останній виготовлявся на основі поверхневого шару, що утворювався на протилежній до фотоприймача поверхні. При її опроміненні випромінюванням з $\lambda_m = 0,337$ мкм від лазера

ЛГН-21 у $p-n$ – переході виникав інтенсивний фотострум. Його величина лінійно залежить від інтенсивності опромінення. Вона задавалася лазером за допомогою системи каліброваних світлофільтрів. Зменшення інтенсивності випромінювання зумовлювало аналогічну за величиною зміну фотоструму у $p-n$ – переході. Зазначимо, що зміна температурних умов експлуатації при $T=300-420$ К не впливало істотно на величину фотоструму. Його величина визначалася опроміненням. Як показано у розділі 5, люмінесцентний матеріал також характеризується слабкою температурною залежністю інтенсивності люмінесценції. Проведений комплекс досліджень дозволив встановити, що слабка залежність від температури визначається ізовалентним характером легуючої домішки. Вона формує глибокі енергетичні стани, генераційно-рекомбінаційні процеси через які зазнають малого впливу від температури.

4.3. Фотодіоди $Cd_xMg_{1-x}Te:Mg$

Класичним методом виготовлення фотодіодів є метод дифузії. Для нього розроблено низку технологічних прийомів і методи розрахунку відповідних структур. Разом з тим, залишається мало опанованим процес легування ізовалентними домішками. Показано [155], що у випадку бінарних II-VI сполук $CdTe$, $ZnSe$, ZnO легування ізовалентною домішкою (ІВД) істотно змінює властивості базової речовини. Особлива роль належить ІВД магнію [206]. Проведені дослідження виявили низку важливих результатів по впливу Mg на базові властивості матеріалів і формуванню фоточутливих структур та їх практичному використанні [100].

Особливу увагу серед II-VI сполук привертають телуриди, а особливо $CdTe$, як один з базових напівпровідників для виготовлення детекторів оптичного та іонізуючого випромінювання [26]. Зазначимо, що все більшого значення набувають сульфоселеніди і телуриди магнію, оскільки їх ширина забороненої зони E_g охоплює мало вивчений ультрафіолетовий (УФ)

діапазон. Зокрема, у випадку $MgTe$ ширина забороненої зони становить $E_g = 3,49$ еВ при 300 К. Проведені дослідження показали можливість отримання на їх основі ефективних гама-детекторів [208]. У зв'язку з цим актуальними постають дослідження можливостей використання для виготовлення фотосенсорів саме твердих розчинів у системі $CdTe-MgTe$ [209]. Варіація в них вмісту компонентів Mg і Cd дозволить змінювати властивості і параметри матеріалу та розширить номенклатуру сенсорів. Важливу роль при формуванні в них бар'єру відіграє легуюча домішка. Тому актуальним постає вивчення впливу ІВД Mg на властивості твердого розчину $Cd_xMg_{1-x}Te$ [209]. Твердий розчин у системі $CdTe-MgTe$ вирощувався за класичним методом Бріджмена. Зміна концентрації складових Cd і Mg дозволяє варіювати склад твердого розчину, який змінюється за лінійною залежністю [210], рис. 4.5.

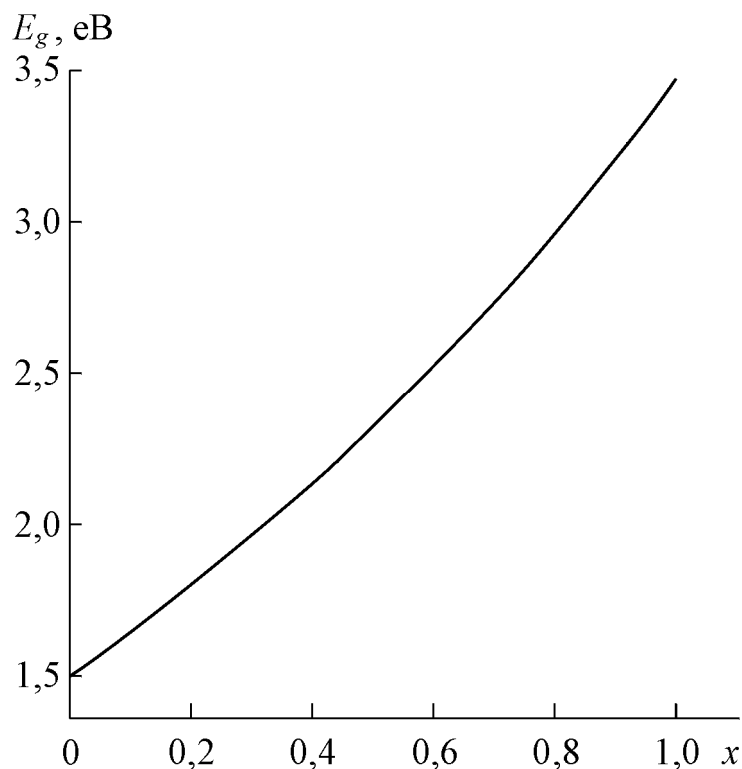


Рис. 4.5. Визначена ширина забороненої зони твердих розчинів заміщення $Cd_{1-x}Mg_xTe$ від концентрації компонентів. $T = 300$ К.

Визначення точного складу можливо проводити за результатами досліджень оптичного відбивання R_w . Його точність істотно збільшується

при використанні λ -модульованого оптичного відбивання R'_ω .

Проведені дослідження R'_ω зразків твердого розчину у системі $CdTe$ - $MgTe$ дозволили визначити зонну структуру, а за отриманими диференціальними кривими визначити головний екстремум, рис. 4.6. Він припадає на енергію 1,80 еВ, що вказує на величину ширини забороненої зони E_g . Отриманому значенню відповідає склад твердого розчину за хімічною формулою $Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te$, рис. 4.5.

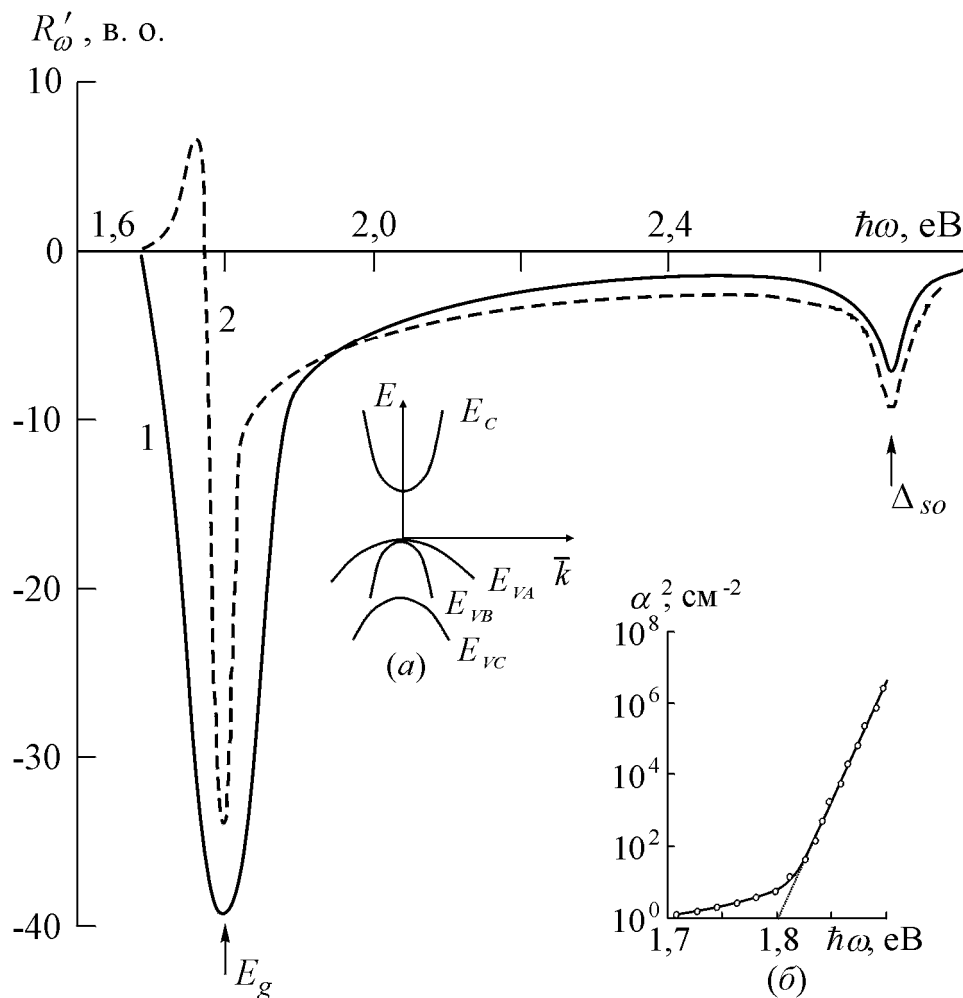


Рис. 4.6. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання кристалів $Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te$ (1) і легованих Mg дифузійних шарів (2). На вставках: (а) – енергетична структура у центрі зони Брілюена; (б) – спектр оптичного поглинання кристалів $Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te$. $T = 300$ К.

Можливість використання матеріалу у сенсориці багато у чому визначається типом і параметрами зонної структури. Оскільки при легуванні ІВД Mg на поверхні утворювався тонкий легований дифузійний шар, то актуальним є контроль його параметрів і типу зонної структури. Відповідні властивості матеріалу визначено з оптичного відбивання R'_ω [165]. На диференціальній кривій відбивання R'_ω спостерігається головна особливість при енергії фотонів 1,80 еВ, рис. 4.6. В області енергій $\hbar\omega \sim 2,70$ еВ виявляє себе другий екстремум. Різниця значень їх енергій 2,7-1,8 еВ становить 0,9 еВ і вона узгоджується з відомим значенням спин-орбітальної взаємодії у *CdTe* і *MgTe* [26, 33]. Це вказує на те, що оптичні властивості досліджуваного твердого розчину визначаються як міжзонними переходами, так і за участю відщепленої внаслідок спин-орбітальної взаємодії валентної підзони, вставка (а) на рис. 4.6. Такий характер оптичних процесів вказує на кубічну структуру утвореного розчину *Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te* з шириною забороненої зони $E_g = 1,80$ еВ і спин-орбітальною взаємодією $\Delta_{SO} = 0,9$ еВ.

Досліджувані кристали *Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te* характеризуються *n*-типом провідності і питомим опором $\rho \sim 10^8$ Ом·см. Для досліджень їх властивостей вирізалися підкладки типорозміром 4×4×1 мм і проводилася їх механічна і хімічна обробка. Легування ізовалентною домішкою Mg проводилося методом ізотермічного відпалу у парі магнію підкладок *Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te* у вакуумованих до 10^{-4} Торр. кварцових ампулах. Встановлено, що легування дифузією ізовалентною домішкою Mg спричинює утворення на поверхні базового матеріалу *n*-типу шару *p*-типу. Зазначимо, що дослідження оптичного відбивання від поверхневого легovanого Mg шару на *Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te* не виявили змін параметрів його зонної структури. Це вказує на те, що легування не призводить до утворення нового твердого розчину.

Інверсію типу провідності встановлено за дослідженнями термозондом, *P*-тип провідності підтверджується утворення омичного контакту до дифузійних шарів при хімічному осадженні на них мідних контактів загальновідомим методом. Відповідно до наведених вище на

рис. 2.7 електричних властивостей спостерігається лінійність залежності струму від прикладеної напруги, а пряма і обернена гілки симетричні у широкому діапазоні зміни значень електричних параметрів.

Важливим наслідком легування ІВД Mg є утворення на $Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te$ $p-n$ -переходу. Його вольт-амперна характеристика (ВАХ) узгоджується з класичними залежностями для такого типу бар'єрів, а коефіцієнт випрямлення при $U \approx 1,5$ В становить не менше 10^4 . Зазначимо, що утворені $p-n$ -структури характеризуються високою фоточутливістю. Спектральний розподіл фотоструму охоплює широкий оптичний діапазон енергії фотонів – $\hbar\omega = 1,7-3,3$ еВ, рис. 4.7.

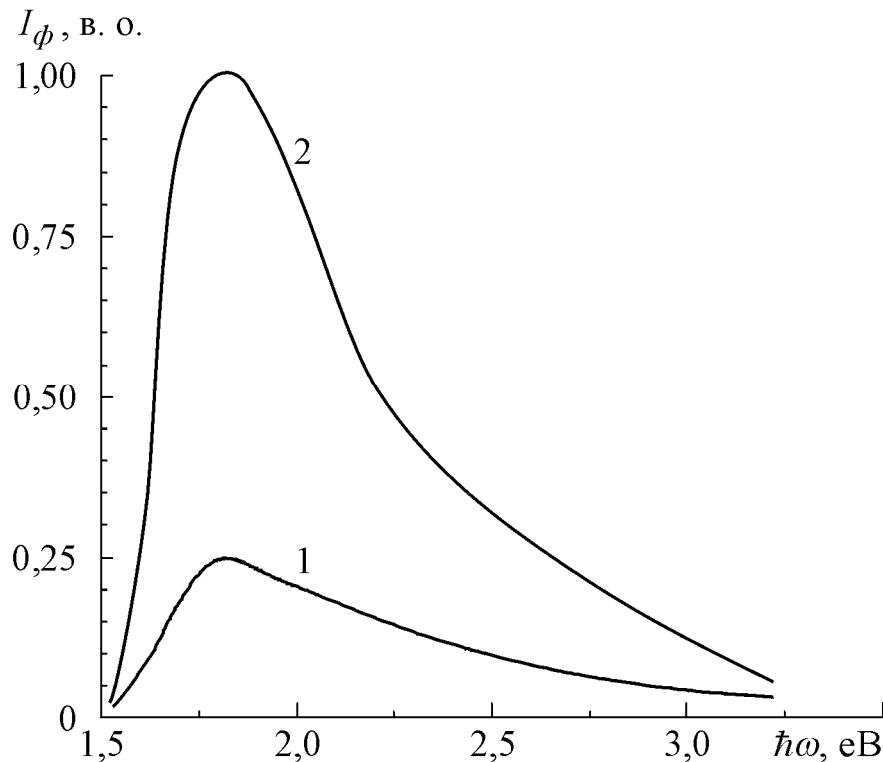


Рис. 4.7. Спектри фоточутливості $p-n$ -структур на основі $Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te:Mg$ виміряні при інтенсивності опромінення Φ_1 (1) та Φ_2 (2) при $\Phi_1 < \Phi_2$.

Максимум припадає на область $\hbar\omega_m \sim 1,82$ еВ, що узгоджується з визначеною величиною E_g для $Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te$. За конструкцією структури p -область формується на поверхні. Тому при освітленні саме в ній поглинається випромінювання. Відповідно генеровані електронно-діркові

пари мають можливість дістатися бар'єру при відстанях, що порівняні (чи менше) з дифузійною довжиною L_p . Фотострум визначається утвореними нерівноважними носіями заряду, генерованими зі швидкістю p_n/τ_n у шарі товщиною L_p . Відповідно фотострум становить $I_\phi = qS(\Delta p/\tau_p)W$ (Δp – концентрація фотоносіїв, W – товщина бази, яка $W < L_p$).

Відомо, що $\Delta p = \alpha\beta\Phi\tau_p$, де α -коефіцієнт поглинання, β -квантовий вихід, τ_p – ефективний час життя. Відповідно фотострум становить

$$I_\phi = q\alpha W\beta S\Phi = qc\beta S\Phi \quad (4.4)$$

де $c = \alpha W$ – безрозмірний коефіцієнт, який характеризує частку випромінювання, що поглинається у базі (часто менше 1). Вираз (4.4) свідчить про зменшення інтенсивності поглинутого світла при поширенні у глибину за відомим експоненціальним законом. Коефіцієнт c залежить від α , W , L_p , D_p і швидкості поверхневої рекомбінації s .

Важливим для практичного використання фотодетекторів на основі твердих розчинів є можливість при зміні умов дифузії отримати таку глибину p - n -переходу, яка узгоджується з величиною області просторового заряду (ОПЗ) обернено зміщеного бар'єру. Виконання таких умов забезпечує на досліді істотне збільшення фоточутливості (4-5 рази) без зміни характеру спектра внаслідок відповідних умов фотогенерації електронно-діркових пар і підвищення ефективності їх розділення на окремі носії заряду. Також не виключається істотне зменшення швидкості поверхневої рекомбінації і густини поверхневих станів, що обумовлено впливом на якість поверхні ефекту "очищення" при легуванні ізовалентною домішкою [3, 137, 202].

Зазначимо, що при оберненому включенні фотодіод може використовуватися як фотоприймач, струм якого залежить тільки від освітленості аналогічно на вставці рис 4.3. Перевірка температурних режимів формування фотодіоду дозволила встановити, що звичайна термообробка $Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te$ за будь-яких умов не дозволяє отримати p - n -перехід, а тільки внаслідок легування ІВД Mg .

4.4. Фотодетектори на гетерошарах сульфоселенідів цинку

Для отримання ефективних фотодетекторів важливим є надання використовуваному базовому матеріалу відповідних властивостей. У попередніх параграфах показана можливість отримання поверхневого шару *p*-типу провідності і утворення *p-n*-переходу на базових II-VI сполуках внаслідок легування ізовалентними домішками *Mg* і *Ca*. Проте проведені дослідження впливу аналогічних технологічних процесів легування гетерошарів II-VI сполук, отриманих ізовалентним заміщенням, показали, що повторна високотемпературна обробка при дифузії не забезпечує отримання необхідних властивостей. Така особливість може бути пояснена наявністю у них залишкових ізовалентних домішок, які забезпечують так званий ефект "очищення". Як наслідок, повторення температурних режимів навіть для іншої ізовалентної домішки, не забезпечує легування. Тому для такого типу гетерошарів отримання фотодетекторів можливе при створенні структур типу метал-напівпровідник. Найбільш важливим при цьому є вивчення можливостей отримання фотоструктур на основі α -*ZnSe*, оскільки використання гексагональної (α) модифікації є не достатньо вивченим питанням. Вирішення цієї задачі дозволить виявити нові властивості порівняно з широко використовуваним кубічним *ZnSe*.

Отримання α -*ZnSe* за класичними методами отримання шарів і монокристалів, включаючи епітаксію, не забезпечують стабільності параметрів і характеристик шарів. Як показано [187, 196], для отримання стабільної гексагональної структури α -*ZnSe* ефективним виявився метод ізовалентного заміщення. Ізотермічний відпал підкладок гексагональних кристалів α -*CdS* чи(та) α -*CdSe* у парі ізовалентних домішок *Zn* і *Se* призводить до утворення на їх поверхні гетерошарів α -*ZnS* чи (та) α -*ZnSe*. Їм притаманна стабільна у часі гексагональна кристалічна ґратка. На відміну від кубічної вони зумовлює сильну анізотропію властивостей. Вона виявляє себе починаючи з досліджень оптичного відбивання. Відповідно на

диференціальних кривих R'_ω спостерігається зміна інтенсивності відбитого поляризованого променя для оптичних переходів, що формуються як міжзонними переходами (E_g), так і за участю підзон, відщеплених кристалічним полем Δ_{CR} і спин-орбітальною взаємодією Δ_{SO} . Вказану залежність оптичних процесів від поляризації падаючого оптичного опромінення наведено на рис. 4.8.

Спостерігається перерозподіл інтенсивності складових у R'_ω шарів $\alpha\text{-ZnSe}$ при зміні орієнтації лінійної поляризації світлового променя. Спостерігається зростання активності переходів за участю підзон, відщеплених спин-орбітальною взаємодією Δ_{SO} і кристалічним полем Δ_{CR} . До того ж, зменшується внесок переходів за участю головної підзони.

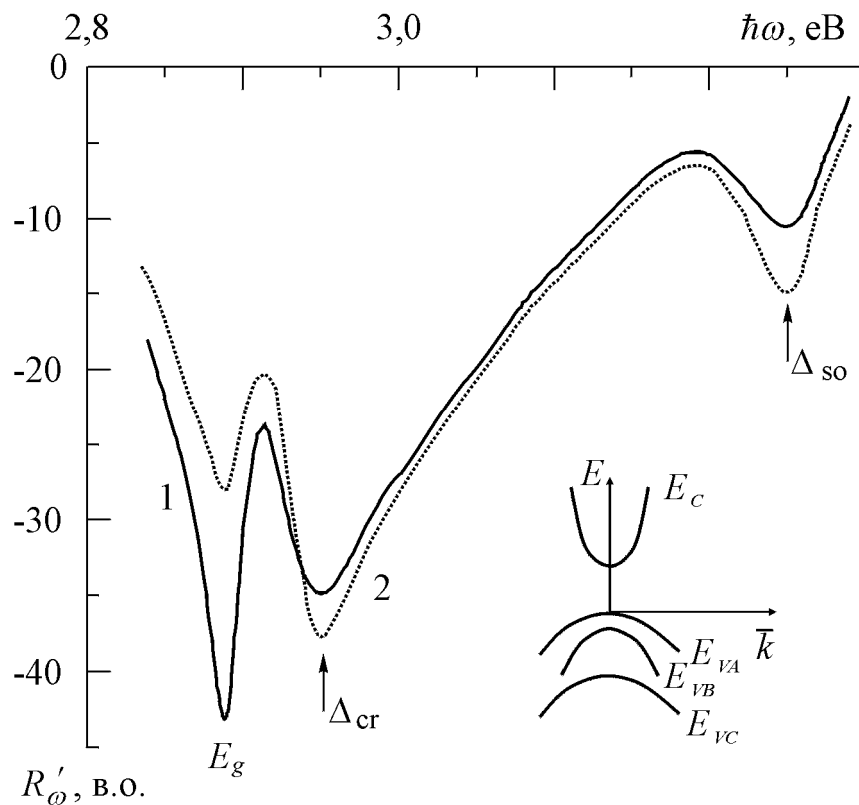


Рис. 4.8. Диференціальні спектри оптичного відбивання в області міжзонних переходів на гетерошарах $\alpha\text{-ZnSe}$ при різних орієнтаціях лінійно поляризованого променя: 1 – паралельно до головної вісі кристалічної ґратки; 2 – перпендикулярно до головної вісі.

Такі переходи відповідають за міжзонні оптичні переходи E_g . Зазначимо, що аналогічні дослідження впливу поляризації на оптичне відбивання для кристалів і гетерошарів β - $ZnSe$ кубічної модифікації не виявили змін у характері та інтенсивності вказаних оптичних процесів. Для них оптичні міжзонні переходи $E_g = 2,70$ еВ і через відщеплену спін-орбітальною взаємодією $\Delta_{SO} = 0,45$ еВ валентну підзону за інтенсивністю залишаються незмінними. Зазначимо, що розглянута вище люмінесценція α - $ZnSe$ також є поляризованою, що впливає на інтенсивність міжзонної і екситонної рекомбінацій, що відповідають за природу крайового випромінювання, а також випромінювання за участю центрів, що утворюються ВТД.

Важливою властивістю виготовлених приладів фотосенсоріки на основі ГШ α - $ZnSe$ є чутливість до поляризації падаючого оптичного випромінювання. Отриманим поверхнево-бар'єрним структурам Ni - α - $ZnSe$ властива залежність фотоструму від поляризації оптичного випромінювання, що реєструється.

Відповідні детектори виготовлялися за відомою технологією вакуумного розпилення плівки Ni [50]. Коефіцієнт пропускання плівок, нанесених за відповідними технологічними режимами, становив 25-30%. Це забезпечувало можливість реєстрації оптичного випромінювання у широкому спектральному діапазоні чутливості ГШ анізотропного α - $ZnSe$. Омичними контактами слугували вплавлені кульки In , електропровідність між якими характеризується лінійністю і симетричністю прямої та оберненої віток вольт-амперної характеристики (ВАХ). Дослідження електричних властивостей бар'єру Ni - α - $ZnSe$ виявили сильну асиметричність прямої та оберненої віток ВАХ, рис. 4.9. Визначений за дослідженнями коефіцієнт випрямлення становить 10^4 при $U = 1,5$ В.

Реєстрація оптичного випромінювання фотодетекторами з бар'єрною структурою Ni - α - $ZnSe$ виявила істотну залежність їх фотоструму від орієнтації лінійно поляризованого світла від оптичного джерела у широкому

спектральному діапазоні, вставка на рис. 4.9. Визначалося відношення величин фотострумів I/I_{\max} при зміні орієнтації поляроїда. Встановлено його положення, за яких спостерігається відповідність фотострумів I та I_{\max} величинам інтенсивності оптичного відбивання R'_{\parallel} і R'_{\perp} при зміні орієнтації поляроїда (за якими досліджено оптичні спектри). Відповідно проведена оцінка зміни значення коефіцієнта фотоструму згідно відомого виразу [193, 194]

$$P = \frac{I_{\phi}^{\parallel} - I_{\phi}^{\perp}}{I_{\phi}^{\parallel} + I_{\phi}^{\perp}}. \quad (4.5)$$

Визначена величина коефіцієнта, яка становить $P \sim 33\%$. Така величина вказує на істотній вплив анізотропії гексагональної ґратки гетерошарів $\alpha\text{-ZnSe}$ на властивості фотодетектора.

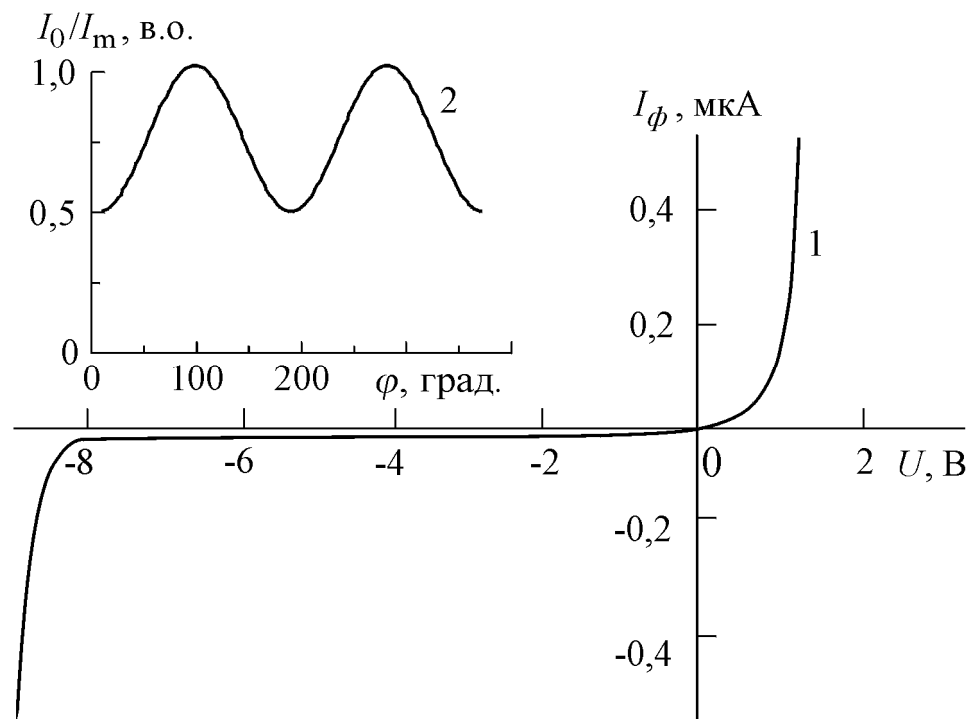


Рис. 4.9. Вольт-амперна характеристика структур $Ni\text{-}\alpha\text{-ZnSe}$ (1). На вставці – залежність відношення величин фотострумів I_0/I_m при зміні орієнтації поляроїда (2).

Спостережувана залежність величини фотоструму поверхнево-бар'єрних структур від поляризації опромінення вказує на істотний вплив гексагональної кристалічної структури на анізотропію fotocутливості, виготовлених на основі ГШ $\alpha\text{-ZnSe}$ фотодетекторів. Зазначимо, що спектральна область їх fotocутливості охоплює діапазон 2,70–3,75 eV з максимумом при $\hbar\omega_m \sim 2,85$ eV, рис. 4.10.

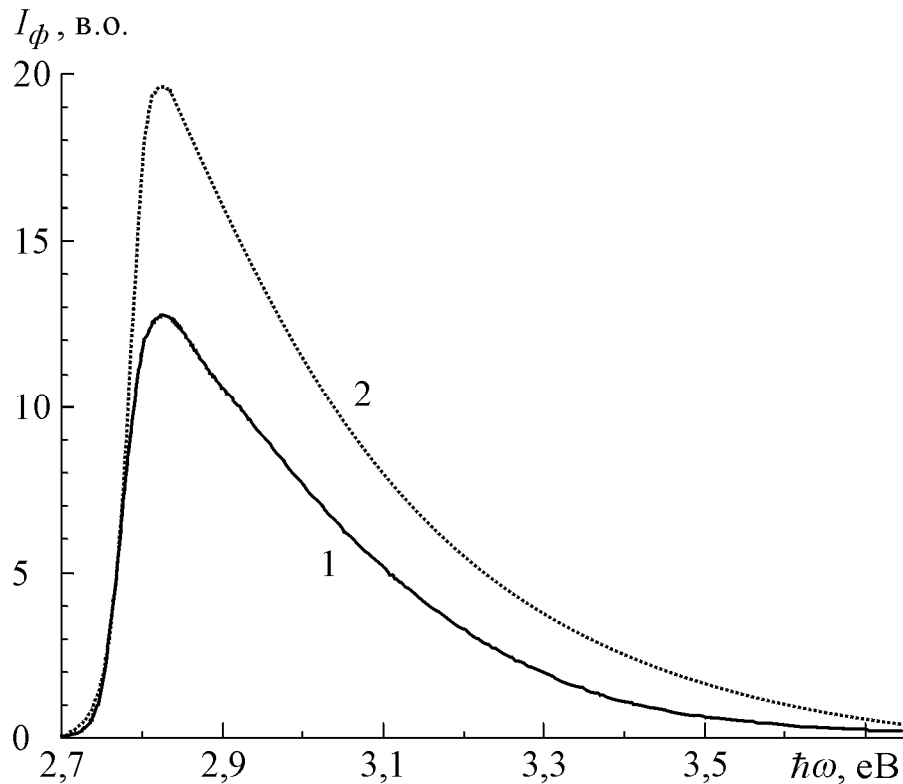


Рис. 4.10. Спектри fotocутливості структур $Ni\text{-}\alpha\text{-ZnSe}$ виміряні при інтенсивності опромінення Φ_1 (1) та Φ_2 (2) при $\Phi_1 < \Phi_2$.

Ефективні сенсори оптичного випромінювання на основі поверхнево-бар'єрних структур можуть бути виготовлені також гетерошарах гексагонального типу $\alpha\text{-ZnS}$. Вони отримуються ізовалентним заміщенням на $\alpha\text{-CdS}$, див п.2.3. Як показано, інтенсивна люмінесценція таких гетерошарів формується випромінювальними переходами за участю комплексних центрів (ДАП). Характер розташувань партнерів ДАП у гексагональній структурі обумовлює сильну залежність інтенсивності фотолюмінесценції складових

смуг, зумовлених різною відстанню між партнерами, при опроміненні поляризованим світлом.

Нанесення у вакуумі металевої напівпрозорої плівки Ni на $\alpha-ZnS$ зумовлює утворення поверхнево-бар'єрних структур $Ni-\alpha-ZnS$. Вони характеризуються типовою ВАХ, подібною до $Ni-\alpha-ZnSe$ на рис 4.8. Спектр fotocутливості таких фотодіодів наведено в подальшому на рис. 4.11. Максимум спектральної чутливості припадає на енергію $\hbar\omega_m \sim 3,84$ еВ, що добре узгоджується з власним поглинанням $\alpha-ZnS$, дослідження якого за оптичним відбиванням дало значення $E_g = 3,86$ еВ.

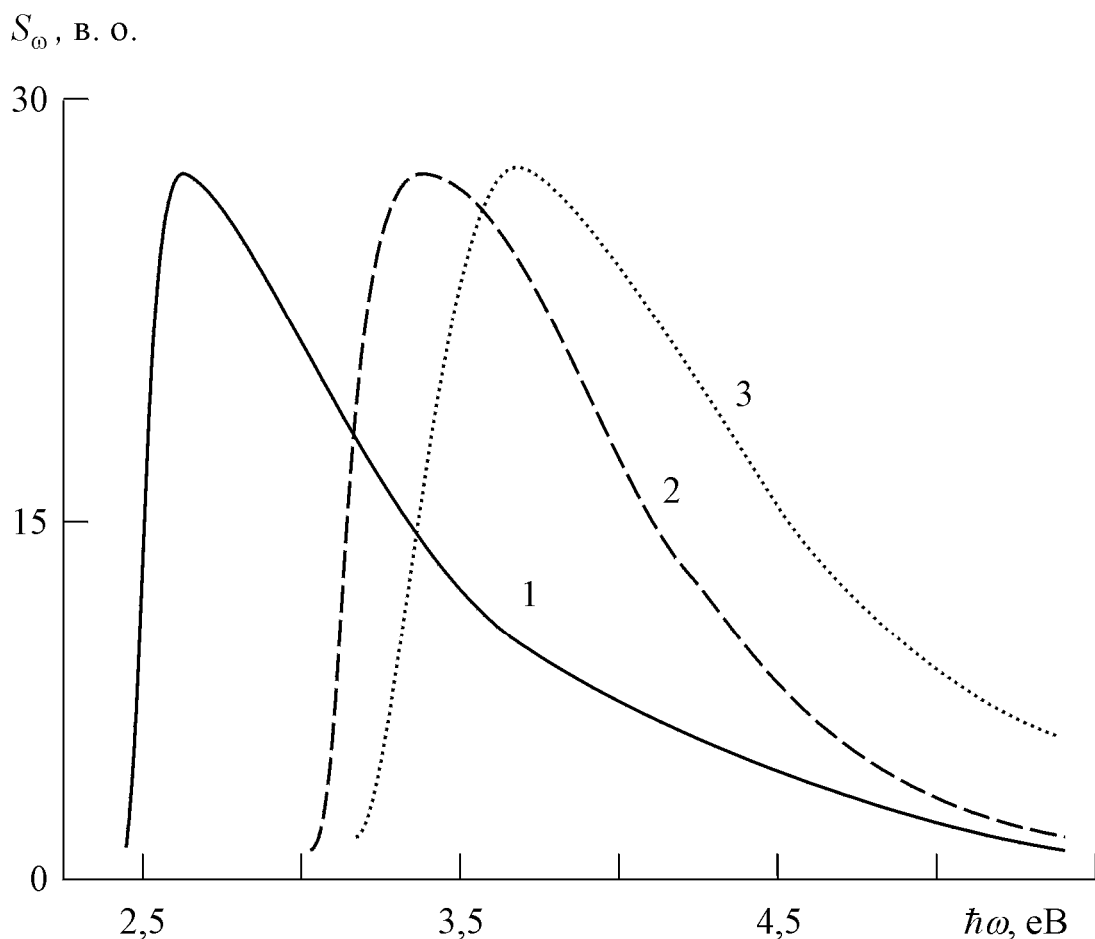


Рис. 4.11. Спектри fotocутливості контактів: $Ni-\beta-ZnSe$ (1), $Ni-GaN$ (2) та $Ni-\alpha-ZnS$ (3) при 300 К.

Виготовлено fotocутливі $Ni-\beta-ZnSe$ на основі гетерошарів $\beta-ZnSe$. Такі гетерошари були отримані відпалом у насиченій парі Se

монокристалічних пластин $n\text{-ZnS}$ кубічної модифікації [165]. Процес ізовалентного заміщення проводився у вакуумованій до 10^{-4} Торр. запаяній кварцовій ампулі. Внаслідок відпалу поверхня базових підкладок набувала характерного жовто-зеленого кольору, який властивий селеніду цинку. Утворення такої сполуки підтверджується зміною положення довгохвильового краю поглинання у високоенергетичній області. Дослідження диференціальних спектрів пропускання виявили зсув максимуму з 3,6 еВ для базової підкладки кубічного сульфїду цинку до 2,7 еВ для зразків, отриманих після відпалу. Отримана величина узгоджується з E_g селенїду цинку при 300 К.

Досліджено спектральну область фоточутливості виготовлених структур $\text{Ni-}\beta\text{-ZnSe}$. Вона припадає на діапазон енергій фотонів $\hbar\omega = 2,60\text{-}3,95$ еВ. Максимум чутливості становить $\hbar\omega_m = 2,68$ еВ, що добре корелює з максимумом крайової фотолюмінесценції отриманих гетерошарів. Випромінювання формується двома смугами, які обумовлені міжзонною рекомбінацією і анігіляцією екситонів при їх непружному розсіянні на вільних носіях заряду [181]. Це обумовлено процесом легування синтезованого гетерошару залишковими атомами S базового $\beta\text{-ZnS}$ при ізовалентному заміщенні легуючими атомами Se (концентрація яких на перевищує $10^{19}\cdot\text{см}^{-3}$). Утворюється гетерошар ZnSe:S .

Зазначимо, що виготовлені на усіх гетерошарах фоточутливі структури метал-напівпровідник характеризуються високою фоточутливістю, що може бути пояснено істотним зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації і густини поверхневих станів внаслідок ефекту "очищення" при легуванні ізовалентною домішкою [3]. Їх спектри фоточутливості наведено в подальшому на рис. 4.11. Для порівняння також приведено криву фоточутливості фотодїодів, виготовлених на епітаксійних шарах GaN . Наведені спектральні розподіли фоточутливості виготовлених фотодїодів охоплюють також ультрафіолетову (УФ) область і характеризуються

максимумами, що відповідають оптичним переходам в області фундаментального поглинання.

4.5. Фотоприймачі на твердих розчинах заміщення

Спектральний діапазон фоточутливості (як головної характеристики приладів) може бути розширено при використанні твердих розчинів заміщення. Використовувані бінарні напівпровідникові матеріали за своїми властивостями не забезпечують їх ефективне використання у синьо-фіолетовій та ультрафіолетовій (УФ) областях оптичного діапазону. Тому актуальним є вивчення можливостей використання твердих розчинів при варіації вмісту їх компонентів, зокрема, у системах $ZnSe-MgSe$ і $ZnSe-ZnS$. Зокрема, для $Zn_{1-x}Mg_xSe$ величина E_g істотно змінюється від 2,7 еВ (при $x = 0$) для $ZnSe$ до 4,5 еВ (при $x = 1$) для $MgSe$. Прямозонність зазначених матеріалів сприяє високій ефективності генераційно-рекомбінаційних процесів. Тому важливим є виготовлення на їх основі джерел фотодетекторів на короткохвильовий діапазон. Така оптична область відіграє важливу роль у сучасних системах реєстрації і обробки оптичної інформації. Для фотодетекторів на їх основі важливим постає висока фоточутливість.

Як показано [24, 201, 211, 212], істотне підвищення ефективності генерації електронно-діркових пар у короткохвильовій області можливо отримати при легуванні ізовалентними домішками (ІВД). Воно може проводитися класичним методом дифузії на відміну від складних епітаксійних технологій для III-V матеріалів. Тому важливим постає вивчення можливості виготовлення фотосенсорів на основі $ZnMgSe$, легованого ізовалентною домішкою. Запропоновано спосіб отримання фотодетекторів, що включає відпал кристалів $ZnMgSe$ у вакуумі не гірше 10^{-4} Торр., який відрізняється тим, що кристали твердого розчину $ZnMgSe$ відпалюють у парі магнію при температурі 800-950 °С [213].

Досліджено вплив ізовалентної домішки (ІВД) Mg на властивості твердих розчинів $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$. Базові кристали n -типу провідності отримувались методом Бріджмена. З них вирізалися підкладки розміром $4 \times 4 \times 1$ мм і проводилася їх механічна та хімічна обробка. Легування здійснювалося методом дифузії у насиченій парі магнію у вакуумованих до 10^{-4} Торр. кварцових ампулах. Встановлено, що ізовалентний характер легуючої домішки Mg обумовлює інверсію типу електропровідності [107]. Базовий матеріал характеризується n -типом провідності з питомим опором $\rho \sim 10^4$ Ом·см. Внаслідок легування на поверхні базової речовини $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ утворюється дифузійний шар p -типу з $\rho \sim 10^2$ Ом·см. Інверсія типу провідності підтверджується дослідженнями методом термозонда. Додатковим підтвердженням інверсії типу провідності є те, що мідні контакти до легованого Mg шару, хімічно осаджені за відомою методикою, проявляють лінійний характер вольт-амперної характеристики і симетричність прямої та оберненої віток у широкому інтервалі значень напруги та струмів.

Встановлені режими легування ізовалентною домішкою дозволяють отримати інверсію типу електропровідності без зміни базових оптичних властивостей матеріалу. Це підтверджується, зокрема, дослідженнями оптичного відбивання з використанням методу λ -модуляції [155]. За отриманими диференціальними спектрами R'_ω вихідного і легованого матеріалів встановлено, що значення ширини забороненої зони не змінюється внаслідок легування ІВД магнію і становить 2,78 еВ. Виявлено за спектральними розподілами особливість в області енергій фотонів $\hbar\omega \approx 3,21$ еВ. Вона може бути пояснена оптичними переходами за участю валентної підзони, відщепленої внаслідок спін-орбітальної взаємодії. Її величина становить $\Delta_{so} \sim 0,43$ еВ. Отримані значення Δ_{so} і E_g , добре узгоджуються з відомими літературними даними, що свідчить про оптимальність режимів легування магнієм і відсутність їх впливу на кубічну структуру $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$.

Отриманий дифузійний шар p -типу формує p - n -перехід. Його властивості характеризуються класичною статичною вольт-амперною характеристикою для p - n -переходів, рис. 4.12.

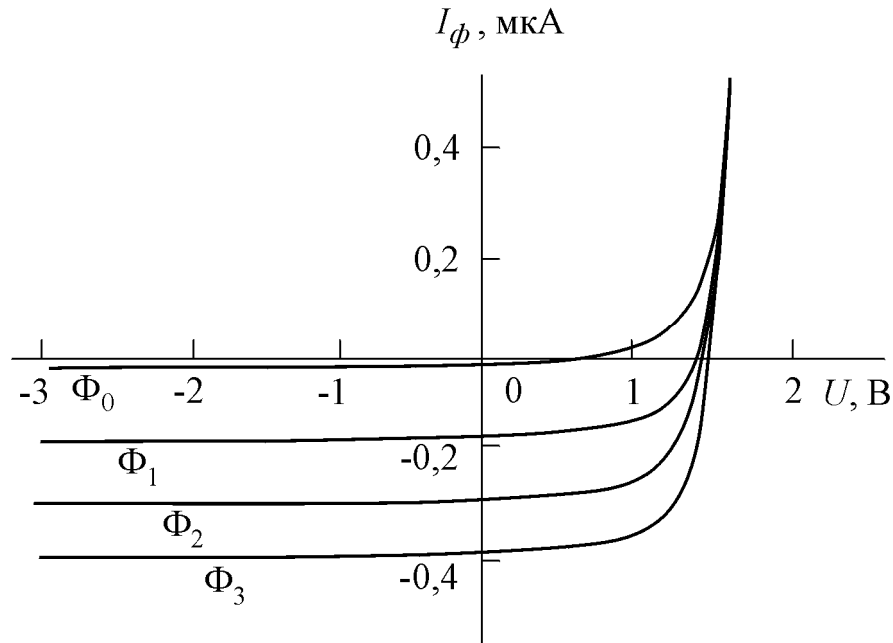


Рис. 4.12. Вольт-амперна характеристика p - n -переходу на $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se:Mg$ при різних освітленостях: $\Phi_3 > \Phi_2 > \Phi_1$.

Коефіцієнт випрямлення таких структур становить не менше 10^4 при $U = 1,2 \text{ В}$. Відмітимо, що при достатньо великій оберненій напрузі величина фотоструму визначається тільки інтенсивністю світла, а не умовами живлення структури. Для отриманих сенсорів на основі p - n -структур, сформованих на $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ внаслідок легування ІВД Mg , характерним є висока фоточутливість у короткохвильовій області $\hbar\omega = 2,6 - 4,0 \text{ eV}$ [107]. Зазначимо, що спектральна область і положення максимуму не залежить прикладеної напруги в області її невеликих значень. До того ж, така область є достатньо широкою, що важливо для практичного використання.

Максимум спектрального розподілу фоточутливості $\hbar\omega_m = 2,786 \text{ eV}$ припадає на енергії фотонів у крайовій області розчину $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se:Mg$, рис. 4.13.

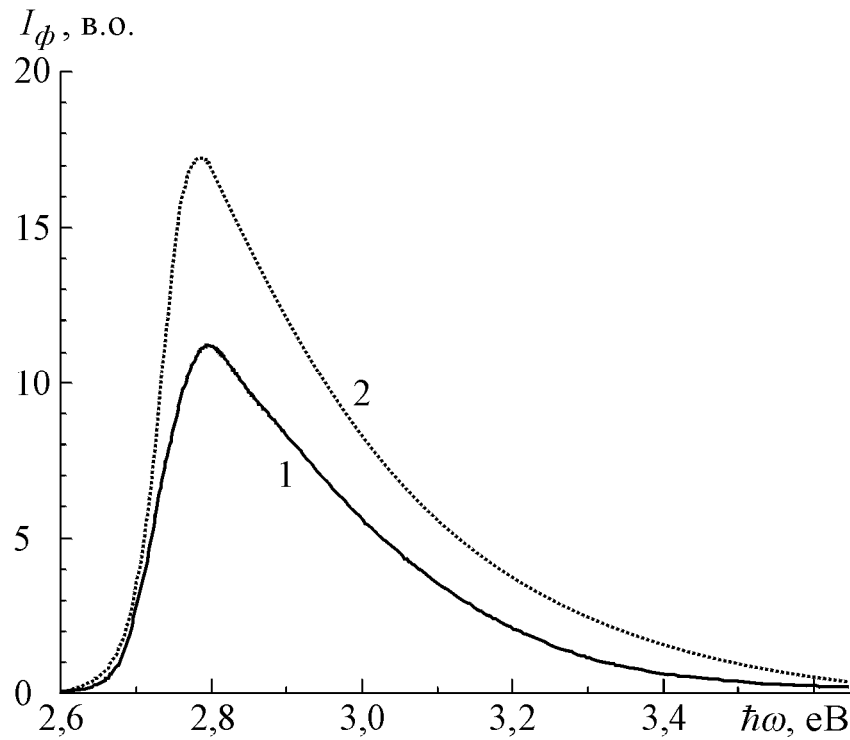


Рис. 4.13. Спектральна характеристика фоточутливості $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se:Mg$ при різних освітленостях.

Такий характер спектральної чутливості вказує на характерну для ізовалентної домішки домінуючу роль глибоких рівнів, утворених ІВД магнію. Висока фоточутливість узгоджується з високою ефективністю люмінесценцію з квантовим виходом $\eta \sim 15-18\%$. Отримане вказує на досконалість структури шарів p -типу провідності. Відповідно, формування p - n -переходів дозволяє виготовляти фотосенсори на короткохвильову область з максимумом спектрального розподілу фоточутливості на $\hbar\omega_m = 2,786$ eV, висока фоточутливість яких визначається впливом на досконалість кристалічної структури ізовалентної домішки [137].

Аналогічні за характером результати отримуються при дослідженні можливості виготовлення фотодіодів у системі $ZnSe-ZnS$. При відповідних температурах відпалу T_B у парі ізовалентної домішки отримуються тверді розчини заміщення ZnS_xSe_{1-x} [165].

Дослідження λ -модульованого оптичного відбивання R'_ω вирощених ГШ дозволило встановити характер їх енергетичної структури, який свідчить

про гексагональну модифікацію ґратки. Вона характеризується визначеними головними параметрами, які становлять $E_g = 3,20$ еВ, $\Delta_{cr} \approx 0,066$ еВ, $\Delta_{so} \approx 0,311$ еВ, рис. 4.10. Властивості твердих розчинів свідчать про лінійну залежність зміни E_g від вмісту компонентів (величини x) у системі $\alpha\text{-ZnSe-}\alpha\text{-ZnS}$. Це дозволило визначити склад досліджуваного розчину, який відповідає вмісту $x = 0,47$ при відповідній температурі $T_B = 960$ °С його отримання. Важливим є повна повторюваність режимів синтезу і висока стабільність встановлених властивостей.

Отриманим ГШ властива інтенсивна ФЛ у короткохвильовому фіолетовому і ультрафіолетовому діапазонах. Випромінювання формується двома основними смугами, що визначаються міжзонними переходами і анігіляцією зв'язаних на ізовалентних домішках екситонів. Короткодіючий потенціал ІВД спричиняє високу ефективність випромінювання і його температурну стабільність [94, 214]. На досліді спостерігається інтенсивна фотолюмінесценція при температурі 400 К, рис. 4.11. Проведено оцінювання квантової ефективності, яка становить $\eta \approx 5,8$ %. Це свідчить про достатньо високу досконалість кристалічної структури. Тому у подальшому за вказаною вище технологією нанесено напівпрозору плівку Ni . В такий спосіб утворено поверхнево-бар'єрну структуру, яка при наявності виготовлених омичних контактів In характеризується коефіцієнтом випрямлення не менше 10^3 при $U = 1,5$ В. Отриманий фотодіод характеризується високою фоточутливістю у спектральному діапазоні $\hbar\omega = 3,08 - 5,0$ еВ з максимумом при $\hbar\omega_m = 3,16$ еВ, рис. 4.13. Характер спектрального розподілу фоточутливості не зазнає істотних змін при варіації інтенсивності опромінення в межах трьох порядків величини. При цьому величина фотоструму визначається тільки інтенсивністю світла, а не умовами живлення структури при достатньо великій оберненій напрузі аналогічно зображеному на рис. 4.12.

Вона може бути пояснена оптичними переходами за участю валентної підзони, відщепленої внаслідок спін-орбітальної взаємодії. Її величина

становить $\Delta_{so} \sim 0,43$ еВ. Отримані значення Δ_{so} і E_g , добре узгоджуються з відомими літературними даними [7], що свідчить про оптимальність режимів легування магнієм і відсутність їх впливу на кубічну структуру $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$.

Отриманий дифузійний шар p -типу формує p - n -перехід. Його властивості характеризуються класичною статичною вольт-амперною характеристикою для p - n -переходів, рис. 4.12. Коефіцієнт випрямлення таких структур становить не менше 10^4 при $U = 1,2$ В. Відмітимо, що при достатньо великій оберненій напрузі величина фотоструму визначається тільки інтенсивністю світла, а не умовами живлення структури. Для отриманих сенсорів на основі p - n -структур, сформованих на $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ внаслідок легування ІВД Mg , характерним є висока фоточутливість у короткохвильовій області $\hbar\omega = 2,6 - 4,0$ еВ. Максимум спектрального розподілу фоточутливості $\hbar\omega_m = 2,786$ еВ припадає на енергії фотонів у крайовій області розчину, рис. 4.13. Це вказує на характерну для ізовалентної домішки домінуючу роль глибоких рівнів, утворених ІВД магнію. Висока фоточутливість узгоджується з високою ефективністю люмінесценцію з квантовим виходом $\eta \sim 15-18$ %. Отримане вказує на досконалість структури шарів p -типу провідності. Відповідно, формування p - n -переходів дозволяє виготовляти фотосенсори на короткохвильову область з максимумом спектрального розподілу фоточутливості на $\hbar\omega_m = 2,786$ еВ, висока фоточутливість яких визначається впливом на досконалість кристалічної структури ізовалентної домішки.

Аналогічні за характером результати отримуються при дослідженні можливості виготовлення фотодіодів у системі $ZnSe-ZnS$. При відповідних температурах відпалу T_B у парі ізовалентної домішки отримуються тверді розчини заміщення ZnS_xSe_{1-x} [165]. Вони, як зазначалося у п.3.4, характеризуються ефективною люмінесценцією, яка охоплює короткохвильовий діапазон. Дослідження λ -модульованого оптичного відбивання R'_ω вирощених ГШ дозволило встановити характер їх

енергетичної структури, який свідчить про гексагональну модифікацію ґратки. Вона характеризується визначеними головними параметрами, які становлять $E_g = 3,20$ еВ, $\Delta_{cr} \approx 0,066$ еВ, $\Delta_{so} \approx 0,311$ еВ, рис. 4.10. Властивості твердих розчинів свідчать про лінійну залежність зміни E_g від вмісту компонентів (величини x) у системі $\alpha\text{-ZnSe-}\alpha\text{-ZnS}$. Це дозволило визначити склад досліджуваного розчину, який відповідає вмісту $x = 0,47$ при відповідній температурі $T_B = 960$ °С його отримання. Важливим є повна повторюваність режимів синтезу і висока стабільність встановлених властивостей.

Отриманим ГШ властива інтенсивна ФЛ у короткохвильовому фіолетовому і ультрафіолетовому діапазонах. Випромінювання формується двома основними смугами, що визначаються міжзонними переходами і анігіляцією зв'язаних на ізовалентних домішках екситонів. Короткодіючий потенціал ІВД спричиняє високу ефективність випромінювання і його температурну стабільність [94, 214]. На досліді спостерігається інтенсивна фотолюмінесценція при температурі 400 К, рис. 4.11. Проведено оцінювання квантової ефективності, яка становить $\eta \approx 5,8$ %. Це свідчить про достатньо високу досконалість кристалічної структури. Тому у подальшому за вказаною вище технологією нанесено напівпрозору плівку Ni . В такий спосіб утворено поверхнево-бар'єрну структуру, яка при наявності виготовлених омичних контактів In характеризується коефіцієнтом випрямлення не менше 10^3 при $U = 1,5$ В. Отриманий фотодіод характеризується високою fotocутливістю у спектральному діапазоні $\hbar\omega = 3,08 - 5,0$ еВ з максимумом при $\hbar\omega_m = 3,16$ еВ, рис. 4.13. Характер спектрального розподілу fotocутливості не зазнає істотних змін при варіації інтенсивності опромінення в межах трьох порядків величини.

Для фотодетекторів на основі твердих розчинів заміщення ZnS_xSe_{1-x} величина фотоструму визначається тільки інтенсивністю світла, а не величиною оберненої напруги при достатньо великому її значенню аналогічно до ВАХ, зображених на рис. 4.12.

4.6. Фотоприймачі на гетеропереходах

Проведені дослідження дозволили встановити можливість виготовлення фотодіодів на основі гетеропереходів. Вони отримувалися методом ізотермічного відпалу базових підкладок II-VI сполук у насиченій парі ізовалентних елементів. На поверхні утворювався шар іншого хімічного складу, а утворений гетероперехід характеризується відповідними до випрямляючого бар'єру властивостями. Залишкові атоми відіграють роль ізовалентної домішки (ІВД) і обумовлюють істотне підвищення ефективності генераційно-рекомбінаційних процесів. Вони характеризується температурною і радіаційною стійкістю [215, 216].

У отриманих фотодіодах виготовлені гетеропереходи забезпечують чутливість у діапазоні 0,38-0,82 мкм з високою виявляючою здатністю при 300 К. Деякі з основних виготовлених приладів і пристроїв наведені у таблиці 4.1, у якій також наведено їх головні параметри. У ній отриманий ізовалентним заміщенням гетерошар вказано першим.

Табл. 4.1
Параметри фотодіодів

Структури	$\Delta\lambda$, мкм	S_{λ_m} , А/Вт
<i>pZnTe-nZnSe</i>	0,51-0,68	0,3
<i>nCdTe-pZnTe</i>	0,56-0,83	0,4
<i>pCdTe-nCdS</i>	0,54-1,0	0,4

$\Delta\lambda$ це область спектральної чутливості, а S_{λ_m} – максимальна монохроматична чутливість.

Максимум спектрального розподілу припадає на область енергій фотонів, яка відповідає ширині забороненої зони матеріалу. Струм короткого замикання отриманих діодів I_{sc} лінійно залежить від потужності опромінення P в широкому інтервалі зміни. При збільшенні P напруга холостого ходу V_{oc} прямує до насичення, а максимальне значення визначається головним чином

висотою бар'єра φ_0 і густиною темнового струму I_0 . Відмітимо, що фотодіоди характеризуються великим діапазоном лінійності при експлуатації в режимі короткого замикання і виявляючою здатністю при 300 К не менше $10^{13} \text{ В}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2}$.

Характеристики гетероструктур визначаються конструкцією діода і суттєво залежать від технології його створення. Спектральний розподіл fotocутливості визначається складом гетероструктури і внаслідок цього є достатньо різноманітним. Разом з тим існують деякі загальні особливості. Головна з них є обмеження положення кривих S_ω ГП енергіями фотонів, які відповідають E_g компонент гетероструктури. Також положення максимуму $\hbar\omega_m$ визначається областю домінуючої генерації фотонів, яка у свою чергу відповідає області локалізації ОПЗ. Дані рис. 4.14 свідчать про те, що вони зосереджені у шарі твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Виходячи з лінійної залежності ширини забороненої зони для них рис.4.3 можна стверджувати, що для кривої 1 $x \approx 0,3$, а кривої 2 $x \approx 0,8$.

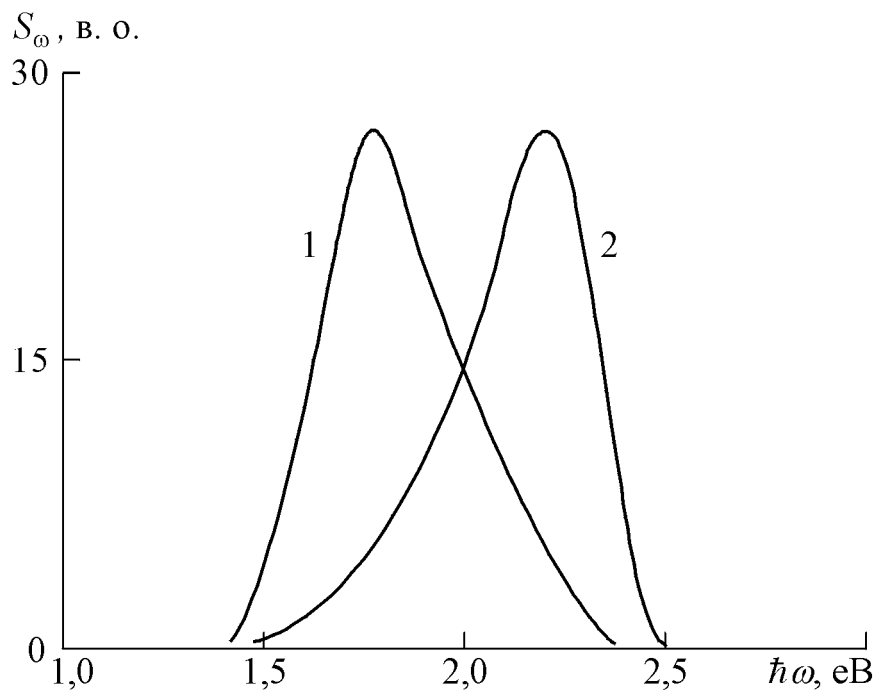


Рис. 4.14. Спектри fotocутливості ГП $n\text{-CdTe-p-ZnTe}$ (1) і $p\text{-ZnTe-n-CdTe}$ (2).
 $T = 300 \text{ К}$

Положення $\hbar\omega_m$ змінюється при зміні температури відпалу T_B і параметрів базових підкладок. Відповідно, збільшення T_B у випадку ГП $n\text{-CdTe-p-ZnTe}$ на підкладках з $\rho \approx 1\text{-}10$ Ом·см приводить до зміщення максимуму фоточутливості у більш високоенергетичну область. Таким чином, положенням $\hbar\omega_m$ можливо керувати технологічно, змінюючи температуру відпалу та параметри базових підкладок. При варіації температур відпалу у діапазоні 800-1100 К $\hbar\omega_m$ змінює положення від 1,6 еВ до 2,1 еВ [217, 218].

Можливим поясненням такого зсуву може бути зміщення області максимальної генерації фотоструму у напрямку від CdTe до ZnTe . Підтвердженням цього є відсутність ефекту при заміні низькоомної підкладки $p\text{-ZnTe}$ високоомною ($\rho \approx 3 \cdot 10^3$ Ом·см). За таких умов ОПЗ локалізується головним чином у ZnTe . Відповідно максимум фоточутливості пересувається ближче в область енергій, які корелюють з $E_g \text{ ZnTe}$.

Положення максимуму залежить від T_B також і у гетеропереходах $p\text{-ZnTe-n-CdTe}$. Проте, залежність $\hbar\omega_m(T_B)$ має протилежний характер. Зумовлено це тим, що при збільшенні температури відпалу T_B найбільш ймовірно зменшується питомий опір $p\text{-ZnTe}$, а провідність базових підкладок $n\text{-CdTe}$ практично не змінюється. Відповідно, область максимальної генерації зсувається у напрямку CdTe , а $\hbar\omega_m$ – відповідно у бік менших енергій.

Характер зміни спектрів фоточутливості з температурою наведено на прикладі ГП $p\text{-ZnTe-n-CdTe}$, рис. 4.15. Спостерігається зсув спектрів фоточутливості (криві S_ω) у напрямку менших значень енергій $\hbar\omega$ при збільшенні температури вимірів. Це зумовлено зменшенням E_g з ростом T як компонент ГП, так і твердих розчинів. Це підтверджується отриманими температурними залежностями на рис. 4.15 (вставка). До того ж, температурні коефіцієнти зміни відповідних відсічок різні і складають $\gamma_{\hbar\omega}^H \approx 5 \cdot 10^{-4}$ еВ/К і $3 \cdot 10^{-4}$ еВ/К.

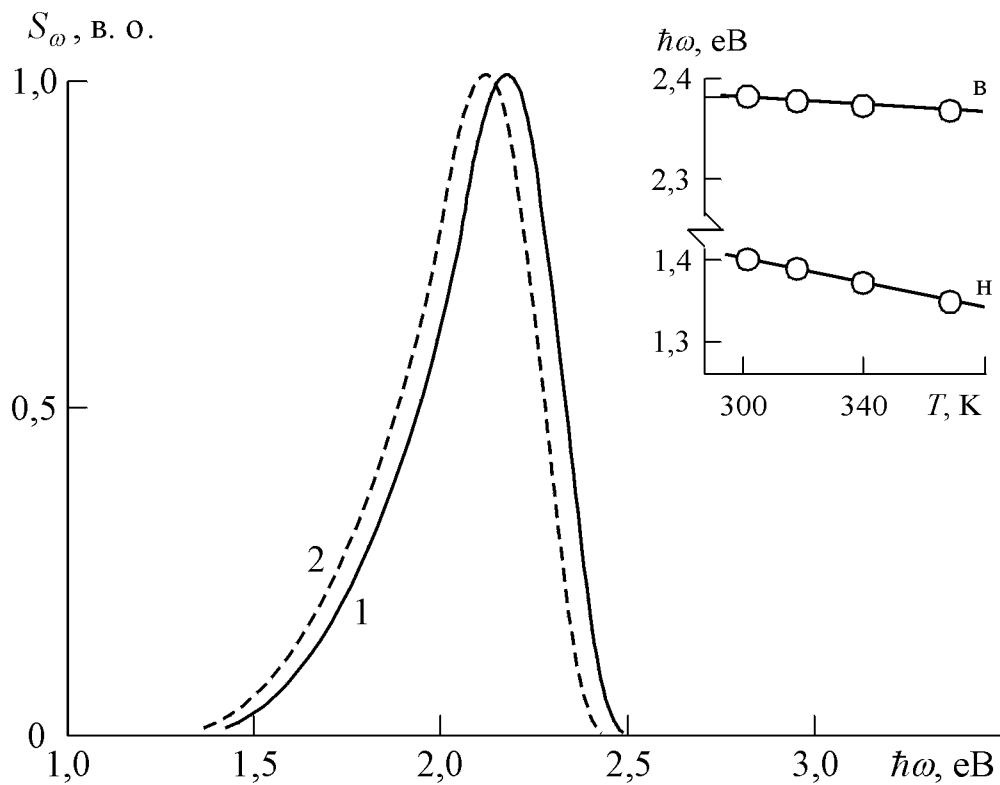


Рис. 4.15. Спектри фоточутливості ГП $p\text{-ZnTe-n-CdTe}$ при різних температурах: 300 (1) і 370 К(2). На врізці – температурні залежності низько- (н) та високоенергетичного (в) "хвостів" кривих S_ω .

Отримані величини узгоджуються з відомими значеннями γ_{Eg} телуридів кадмію та цинку [7]. Більше значення середнього коефіцієнту $4 \cdot 10^{-4}$ еВ/К за спостережуване $\gamma_{h\omega}^{max} \approx 9 \cdot 10^{-4}$ еВ/К значення зміни максимуму S_ω можна пояснити додатковим зсувом $h\omega_m$ за рахунок зміни локалізації області максимальної генерації.

Для порівняння виготовлялися на матеріалах компонентів наведених гетеропереходів (ГП) $p\text{-n}$ -переходи, зокрема на $CdTe$. Вимірний спектр чутливості істотно більше за розглянуті діапазони для ГП і охоплює область енергій 1,3-5,0 еВ, рис. 4.16. Найменше значення енергій спектра фоточутливості зумовлене фундаментальним поглинанням із врахуванням можливих переходів за участю локальних центрів у забороненій зоні за відповідних технологічних умов і досконалості кристалічної структури.

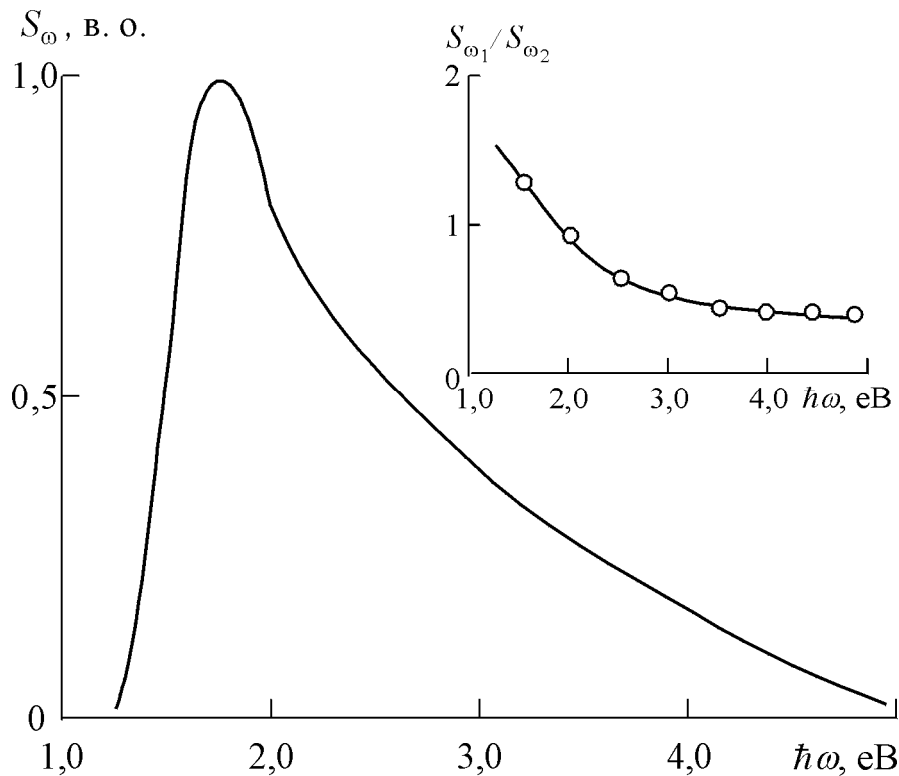


Рис. 4.16. Спектр фоточутливості p - n -переходу на $CdTe$ при 300 К. На врізці – спектральна залежність відношення $S_{\omega_1}/S_{\omega_2}$ при $T_1=300$ К і $T_2=370$ К.

Верхня межа визначається впливом декількох факторів, а саме, пропусканням T_{ω} , товщиною p -області та поверхневими рівнями. Чутливість у низькоенергетичній області підвищується при збільшенні температури, оскільки зменшується E_g . Це ілюструється даними на врізці рис. 4.16. Разом з тим, зміна температури T практично не впливає на характер S_{ω} при $\hbar\omega > 3$ еВ. Це може бути свідченням слабого впливу поверхневих рівнів, які є основними факторами, що визначає S_{ω} у цій області. Таким чином, з приведених даних можна зробити висновок, що основними параметрами, що визначають спектр чутливості p - n -переходу, є його глибина залягання та спектр пропускання поверхневого шару.

Дослідження структур на основі p - n -переходу з точки зору їх використання як сонячних елементів показали, що вони істотно поступаються поверхнево-бар'єрним діодам (ПБД). Так, зокрема, отримані максимальні величини к.к.д. для ГП при 300 К при умові освітлення AM2 становлять усього 5%, що значно менше за теоретичне $\sim 14\%$ [18, 219]. Така

розбіжність значень зумовлена, головним чином, малою величиною фактора заповнення навантажувальної характеристики та неузгодженістю спектрів fotocутливості і сонячного випромінювання.

Зазначимо, що виготовлені методом ізовалентного заміщення гетероструктури $n\text{-CdTe-p-ZnTe}$ і $p\text{-CdTe-n-ZnTe}$ також можуть бути ефективними детекторами лазерного випромінювання, особливо He-Ne -лазера [26, 207]. Як відомо, такі джерела відіграють важливу роль як у різного типу екологічних і біологічних системах, так і при дослідженні різноманітних оптично-анізотропних шарів. Останні вимірювання дозволяють детектувати особливості структури за методом диференціальної Мюллер-матричної поляризації.

4.7. Сонячні елементи на основі поверхнево-бар'єрних діодів

Ефективні сенсори оптичного випромінювання можуть бути виготовлені на основі поверхнево-бар'єрних структур. Тому важливим питанням постає вивчення можливості використання поверхнево-бар'єрних діодів (ПБД), як фотоперетворювачів.

Важливим для використання виготовлених фотоелементів є питання базового матеріалу. Зважаючи на відповідність спектральної області fotocутливості діапазону сонячного випромінювання таким матеріалом є телурид кадмію. Він отримувався методом ІВЗ на підкладках ZnTe [220]. Отримані гетерошари CdTe використовувалися як базовий матеріал. На ньому за класичною технологією виготовлялися поверхнево-бар'єрні діоди (ПБД) [50].

На початку виготовлення діодів всі сторони підкладки ZnTe (крім однієї великої) ретельно шліфувалися, полірувалися і на останку проводилась хімічна обробка у відповідному травнику з невеликою тривалістю [50, 141]. У подальшому формувалися омичні контакти на підкладці і вирощеному гетерошарі. Їх розташування на протилежних

сторонах дозволяло забезпечити відповідний характер проходження струму., Схематично будова фотодіода з гетеропереходом зображена на рис. 4.17, б. ПБД формувалися при нанесенні металевих напівпрозорих (~20%) плівок *Au* та *Ni* широко відомим методом вакуумного напилення [42, 47, 50].

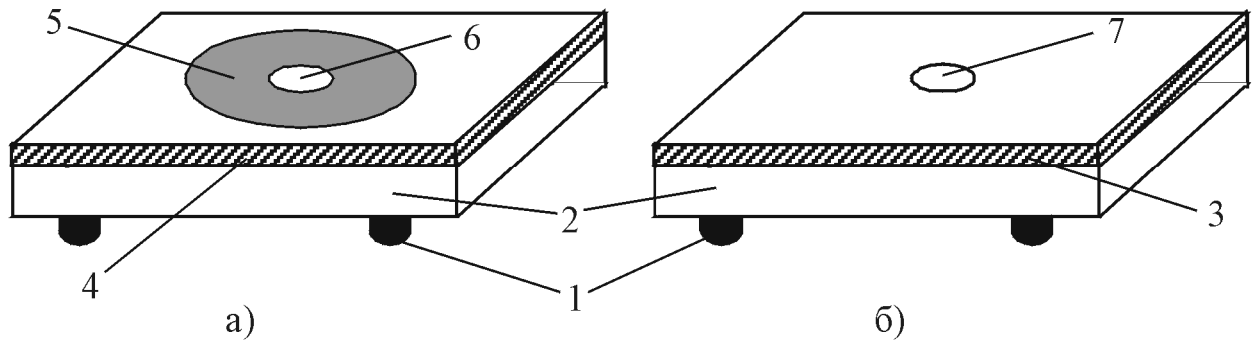


Рис. 4.17. Схематична будова діодів: ПБД (а) та анізотипних гетеропереходів (б). Цифрами позначено: 1 – Омічний контакт (In); 2 – підкладка; 3 – гетерошар, 4 – модифікований шар; 5 – випрямляючий контакт (Au); 6 – Ag; 7 – омічний контакт (Au або Ni).

Для співставлення характеристик і параметрів сонячних елементів і якості отриманих на підкладках *ZnTe* шарів *CdTe* також виготовлялися шари ІТО. Вони осаджувалися на розігріті до 400-550 °С підкладки *CdTe* *n*- та *p*-типу провідності відомим методом пульверизації з подальшим піролізом [138]. При відповідних режимах також отримувалися поверхневі тверді розчини $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Для істотного зменшення струмів втрат бічні поверхні структури зазнавали спеціальної хімічної обробки [60, 150].

При умовах сонячного освітлення AM2 при 300 К отримано головні параметри діодів, які наведено в табл. 4.2. Для порівняння вказані такі самі параметри сонячного елементу, який виготовлено на основі структури ІТО-*nSi* [138]. Він використовувався як еталонний. Виготовлення таких фотоелементів проводиться на базових підприємствах.

Основні параметри сонячних елементів на базі ПБД

Структура	J_{sc} , мА/см ²	V_{oc} , В	ff	к.к.д., %	S , см ²
ІТО-nSi	50	0,45	0,5	10	0,3
Au-nCdTe<O>	52	0,51	0,5	12	0,1
ІТО-pCdTe	30	0,4	0,3	4	0,1

тут J_{sc} - густина струму короткого замикання, а S - ефективна площа діода.

Зазначимо, що у таблиці наведені середні значення параметрів з типового діапазону отриманих значень. Самий більший к.к.д. ~13 %. отримано на структурі Au-nCdTe<O>. Зауважимо, що ця величина отримана без використання просвітлюючих покриттів та оптимізації конструкції фотоелемента. Його типова навантажувальна характеристика наведена на рис. 4.18. Вона показує, що фактор заповнення досить низький $ff \approx 0,6$ навіть для кращих елементів.

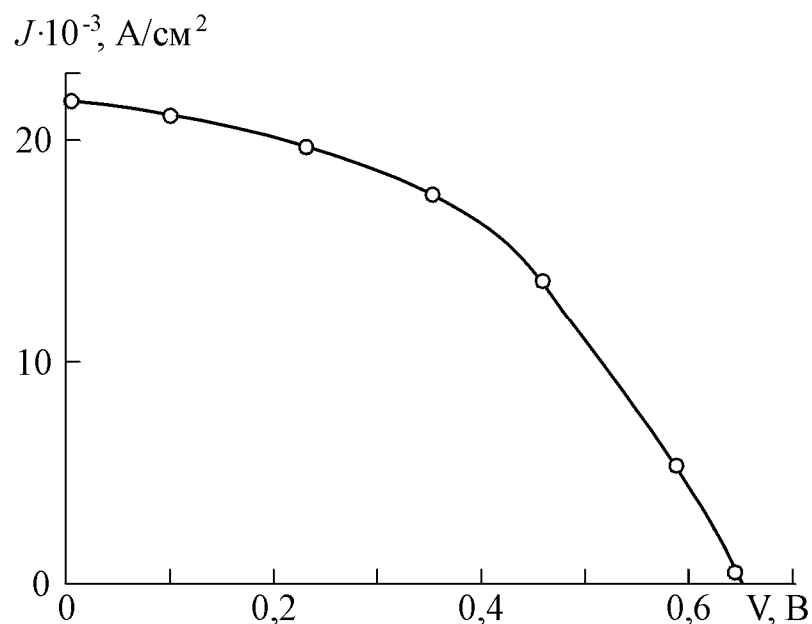


Рис. 4.18. Навантажувальна характеристика сонячного елемента з к.к.д.≈13 % на базі структури Au-nCdTe<O>. $T = 300$ К

Отриманий результат може бути пояснений насамперед значним послідовним опором базового матеріалу, який за умовою денного освітлення становить ~ 160 Ом. Збільшення ff можливо отримати внаслідок зменшення величини опору матеріалу чи внаслідок збільшення шунтуючого опору ($R_{ш} \approx 3$ кОм), що сприятиме також зростанню к.к.д. Його підвищення також можна досягнути при використанні відповідних просвітлюючих покриттів. На завершення зазначимо, що збільшення к.к.д. також можливе при створенні більш високоомного шару ($\rho \approx 40-60$ Ом·см) того ж типу провідності, проте на низькоомних ($\rho \leq 0,1$ Ом·см) підкладках n -CdTe. У подальшому такого типу структури можливо використовувати як базові при виготовленні діодів Au-nCdTe<O> за відомою технологією. Плівки ІТО можуть використовуватися як просвітлюючі покриття, які бажано наносити на випрямляючий золотий електрод низькотемпературним методом магнетронного розпилення [65, 128, 138].

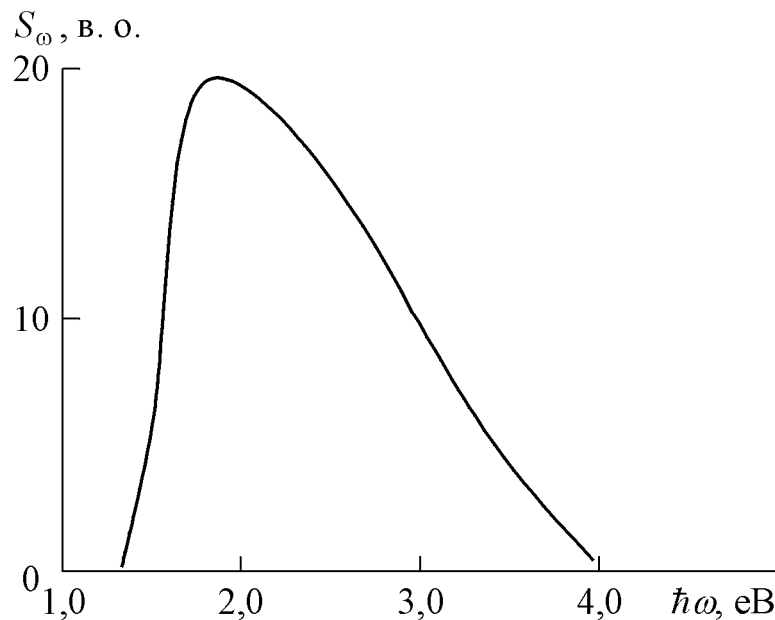


Рис.4.19. Спектр фоточутливості контакту ІТО- n -CdTe. $T = 300$ К.

Відмітимо, що велика висота потенціального бар'єру ($\phi_0 \geq 1,2$ eV при 300 К) досліджуваних структур при генераційно-рекомбінаційному механізмі проходження струму забезпечують низькі темнові струми [221, 222]. За таких

умов зростає відношення сигнал/шум, що є надзвичайно важливим при роботі фотоприймачів при високих температурах. Струм короткого замикання отриманих діодів I_{sc} лінійно залежить від потужності опромінення P в широкому інтервалі зміни. При збільшенні P напруга холостого ходу V_{oc} прямує до насичення, а максимальне значення визначається головним чином висотою бар'єра ϕ_0 і густиною темного струму I_0 [219, 222].

ВИСНОВКИ ДО 4 РОЗДІЛУ

1. Фотодіоди на основі низькоомного ZnSe<Al> можливо отримати при легуванні ізовалентною домішкою кальцію. Інверсія типу провідності обумовлює утворення p - n -переходу з спектром fotocутливості в діапазоні $\Delta\lambda = 0,360$ - $0,470$ мкм (2,60-3,70 eV). Він узгоджується з спектральною областю і максимумом люмінесценції з квантовою ефективністю ~ 12 -15 % легованих шарів ZnSe<Al>:Ca. Виготовлені на одному базовому матеріалі люмінесцентні шари і фотодіоди формують ефективну оптронну систему.

2. Ефективні фотодіоди отримано на базі CdTe:Ca. Із врахуванням дрейфової і дифузійної компонентів спектр fotocутливості $\Delta\lambda = 0,354$ - $0,855$ мкм добре узгоджується з розрахованим розподілом чутливості тонких шарів поверхнево-бар'єрних діодів Au-CdTe. Значення поверхневої рекомбінації $v_s = 10^8$ см/с, висоти бар'єру $\phi_0 = 1,2$ eV та часу життя $\tau = 10^{-8}$ с при відомих значеннях рухливості μ_n і μ_p свідчать про утворення тонкого поверхневого шару p -типу провідності, який формує p - n -перехід з базовим матеріалом.

3. Отримано фотодіоди шляхом легування ІВД Mg кристалів $Cd_{0,8}Mg_{0,2}Te$. Спектральний діапазон fotocутливості становить $\Delta\lambda = 0,375$ - $0,729$ мкм з максимумом при $\lambda_m = 0,681$ мкм. Встановлені режими дифузії, що забезпечують глибину залягання p - n -переходу близьку до товщини області просторового заряду, що сприяє збільшенню fotocутливості у 4-5 разів без зміни її спектрального розподілу.

4. Виготовлено фотодетектори на гетерошарах сульфосенідів цинку. Отримані поверхнево-бар'єрні структури характеризуються чутливістю у діапазоні $\Delta\lambda = 0,206-0,480$ мкм з максимумами при $\lambda_m = 0,430$ мкм для Ni- α -ZnSe, $\lambda_m = 0,321$ мкм для Ni- α -ZnS і $\lambda_m = 0,462$ мкм для Ni- β -ZnSe. Висока чутливість до поляризованого оптичного випромінювання фотодетекторів обумовлена гексагональною структурою кристалічної ґратки α -ZnSe.

5. Отримано фотоприймачі на основі систем твердих розчинів заміщення ZnSe-MgSe і ZnSe-ZnS і CdTe-ZnTe. Варіація складу компонентів і зміна температур відпалу T_B у діапазоні 800-1100 К уможливають зміну спектральної області чутливості $\Delta\lambda$ і положення їх максимумів λ_m . Досліджено вплив ізовалентної домішки (ІВД) Mg на властивості твердих розчинів Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se. Встановлені режими легування ізовалентною домішкою дозволяють отримати інверсію типу електропровідності без зміни базових властивостей матеріалу. Спектральні області чутливості становлять $\Delta\lambda = 0,310-0,476$ мкм для p - n -структур на основі Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se і $\Delta\lambda = 0,248-0,402$ мкм для Ni- α -ZnS. При цьому величина фотоструму визначається тільки інтенсивністю світла, а не напругою оберненого зміщення структури.

6. Отримано фотодіоди на виготовлених ізотермічним відпалом гетеропереходах n -CdTe- p -ZnTe і p -ZnTe- n -CdTe зі спектральною чутливістю у діапазоні 0,38-0,82 мкм, великим діапазоном лінійності при експлуатації в режимі короткого замикання, виявляюча здатність яких при 300 К є не меншою 10^{13} В⁻¹·см·Гц^{1/2}. Виявлено можливість зміни положення максимуму $\hbar\omega_m$ фоточутливості гетероструктур n -CdTe- p -ZnTe від $\lambda_m = 0,775$ мкм (1,6 еВ) до $\lambda_m = 0,590$ мкм (2,1 еВ) при варіації температур відпалу у діапазоні 800-1100 К. Положення $\hbar\omega_m$ визначається зміщенням області максимальної генерації фотоструму у гетеропереходах у напрямку від CdTe до ZnTe. Встановлений ефект визначається параметрами базових підкладок. При електричному опорі високоомних базових підкладок p -ZnTe з $\rho \approx 3 \cdot 10^3$ Ом·см положення максимуму близьке до E_g матеріалу 2,28 еВ і не залежить від режимів відпалу. Отримано фотодіоди з p - n -переходом на основі CdTe.

Спектр його чутливості істотно більше за ГП і охоплює область $\Delta\lambda = 0,248-0,953$ мкм.

7. Виготовлені сенсори можуть бути ефективними детекторами лазерного випромінювання, особливо He-Ne-лазерів. Як відомо, такі джерела відіграють важливу роль як у екологічних і біологічних системах, так і при дослідженні різноманітних оптично-анізотропних шарів. Вимірювання останніх дозволяють детектувати особливості структури за методом диференціальної Мюллер-матричної поляризації.

РОЗДІЛ 5 РОЗРОБЛЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРО ТА РАДІАЦІЙНОСТІЙКИХ СВІТЛОВИХ ПРИСТРОЇВ НА ГЕТЕРОШАРАХ ZnSe

5.1. Випромінювачі різного спектрального діапазону на основі гетерошарів α -ZnSe

Актуальним питанням твердотільної електроніки є виготовлення джерел ефективного випромінювання. Для цього потрібні відповідні матеріали і розробка технології їх отримання. Проведені дослідження виявили можливість синтезу гетерошарів, максимум випромінювання яких істотно змінюється від $\lambda_m = 0,517$ мкм (зелена область) до $\lambda_m = 0,446$ мкм (фіолетова область). Така суттєва варіація кольору люмінесценції у короткохвильовій області отримується внаслідок зміни технологічних умов вирощування ГШ α -ZnSe методом ІВЗ на підкладках α -CdSe [140]. Головним параметром виявилася температура відпалу T_B при незмінності ступеня вакуумування (10^{-4} Торр) та складу реагентів, а також їх концентрації.

При зміні температури відпалу T_B в межах 880-1040 °С максимум змінює положення з $\hbar\omega = 2,78$ еВ (фіолетово-синій діапазон) при $T_B = 880$ °С до $\hbar\omega = 2,40$ еВ (зелена область) при $T_B = 1040$ °С, рис. 5.1. При цьому інтенсивність випромінювання у максимумі може зменшуватися не більше 10 % її максимального значення у синій області при енергії фотонів $\hbar\omega_m \sim 2,6$ еВ. Візуально випромінювання сприймається як інтенсивне.

Експериментально показано, що форма спектрів та інтенсивність випромінювання практично не залежать від часу відпалу t_B , починаючи з $t_B \geq 20$ хв. Вони визначаються процесом заміщення дифундуючими атомами Zn ізовалентних атомів Cd у базових підкладках α -CdSe. При цьому починаючи з $t_B \approx 20$ хв, утворюється однорідний шар α -ZnSe.

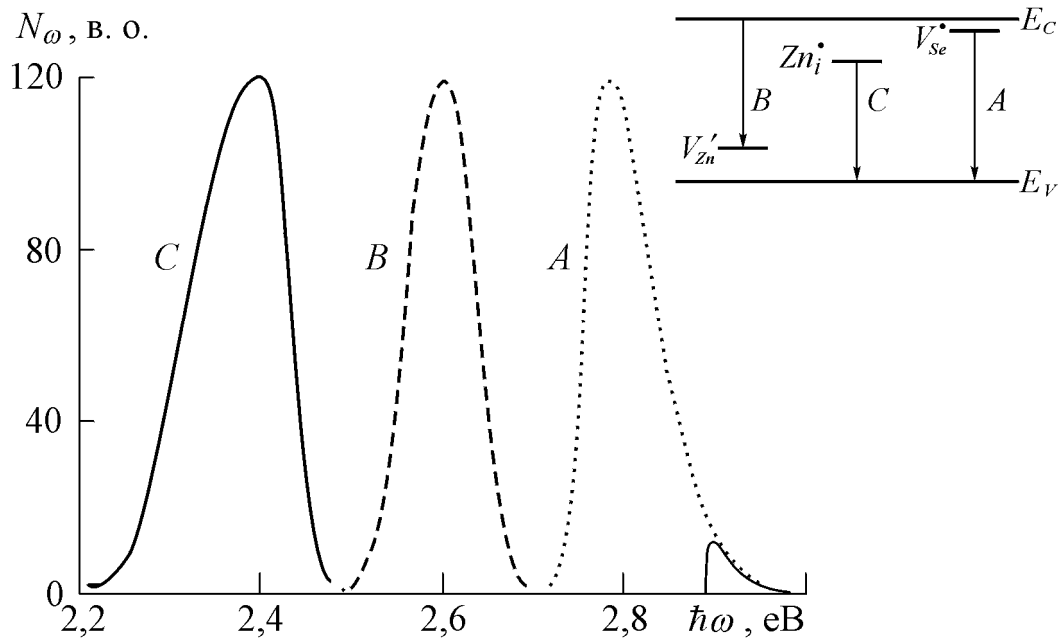


Рис. 5.1. Фотолюмінесценція ГШ α -ZnSe, які отримано при $T_B = 880 - 1040$ °С. $T = 300$ К. На вставці представлено схему випромінювальних переходів.

Зазначимо, що при більших за 1040 °С температурах на поверхні підкладок α -CdSe утворюються пошкодження, внаслідок яких підкладки стають непридатними для проведення технологічного процесу, особливо при збільшенні тривалості t_B відпалу.

Аналіз можливої природи різної за кольором інтенсивної люмінесценції ГШ α -ZnSe виявив вплив температури на процеси генерації власних точкових дефектів у нелегованому спеціально матеріалі. Розглянемо рекомбінаційні процеси, що визначають формування.

Відповідно до встановлених оптимальних T_B спостерігаються спектри з максимумами при енергіях фотонів $2,78$ еВ, $2,60$ еВ і $2,40$ еВ, які умовно позначено символами A , B і C відповідно, рис. 5.1. У випадку спектрів A та B спостерігаються їх наступні властивості: а) положення максимуму $\hbar\omega_m$ не залежить від рівня збудження L ; б) розташування максимумів відповідає різниці енергій $\hbar\omega_m = E_g - E_i + kT/2$; в) форма смуг адекватно апроксимується відомим розподілом Гауса [41, 129].

$$N_{\omega} = N_{\omega_n} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_m)^2}{\sigma^2}\right], \quad (5.1)$$

де $\hbar\omega$ – енергія випромінених фотонів. Параметр σ^2 кількісно зв'язаний з півшириною смуги $\hbar\omega_{1/2}$ наступним виразом

$$\sigma^2 = \frac{(\hbar\omega_{1/2})^2}{8\ln 2}, \quad (5.2)$$

і складає $\sim 0,0001127 \text{ eV}^2$. Зазначені властивості притаманні рекомбінації носіїв через локальний мілкий рівень. У нелегованому спеціально матеріалі склад ВТД кристалічної кратки зумовлює можливу природу центрів. Їх енергія іонізації E_i визначалася за температурними дослідженнями електропровідності отриманих ГШ. За ними виявлено енергетичні центри з енергією іонізації при 0,05 еВ, 0,135 еВ і 0,583 еВ відповідно до вище вказаних спектрів.

Аналіз і зіставлення отриманих значень E_i в α -ZnSe з відомими величинами глибини залягання простих центрів, утворених ВТД у нелегованих кристалах β -ZnSe, дозволяє припустити їх можливу природу. Так, величина 0,05 еВ близька до положення донорного рівня, утвореного додатньо зарядженою однозарядною вакансією селена V_{Se}^{\bullet} з $E_d = 0,03 \text{ eV}$. Значення 0,135 еВ близьке до положення акцептора, утвореного від'ємно зарядженою однозарядною вакансією цинку V_{Zn}' . Відповідно, люмінесценція у фіолетовій області формується внаслідок рекомбінації за моделлю Ламбе-Кліка через центри, утворені V_{Se}^{\bullet} . Переходи за участю V_{Zn}' обумовлюють випромінювання у синій області за моделлю Шена-Клазенса.

При $T_B = 1040 \text{ }^{\circ}\text{C}$ формується інтенсивна люмінесценція у зеленій області з $\hbar\omega_m = 2,40 \text{ eV}$, смуга С. Положення її максимуму відповідає умові $E_i = E_g - \hbar\omega_m - \Delta$, де $\Delta = a^2\hbar\omega$ – зсув Франка-Кондона [129]. Визначене значення $E_i = 0,583 \text{ eV}$ у α -ZnSe близьке до глибини залягання акцепторного рівня, утвореного міжвузловинним цинком Zn_i^{\bullet} у β -ZnSe (0,6 еВ). Тому у випадку α -ZnSe припустима подібна інтерпретація походження можливого

ВТД. Таке припущення базується на наступних властивостях люмінесценції, що притаманні рекомбінації через глибокі центри. Відповідно до моделі Копилова-Піхтіна такими є наступні особливості: а) сильна асиметричність контуру з крутим високоенергетичним спадом; б) велика півширина $\hbar\omega_{1/2}$, яка збільшується при зростанні рівня збудження L ; в) незалежність положення $\hbar\omega_m$ від L . Зазначимо, що вказані особливості випромінювальних переходів за участю глибокого локального центра властиві при його сильній взаємодії з фононами [91, 223]. За певних умов на диференціальних кривих люмінесценції шарів α -ZnSe можливо спостерігати еквідистантні перегини з інтервалом ~ 20 меВ, що відповідає енергії LO -фонону.

Ефективне випромінювання ГШ α -ZnSe з $\hbar\omega_m = 2,40$ еВ характеризується високою температурною стабільністю. При нагріванні, починаючи з 300 К до 480 К, інтенсивність зеленої люмінесценції у максимумі зменшується тільки на 50-55% початкового значення, рис. 5.2, крива 2.

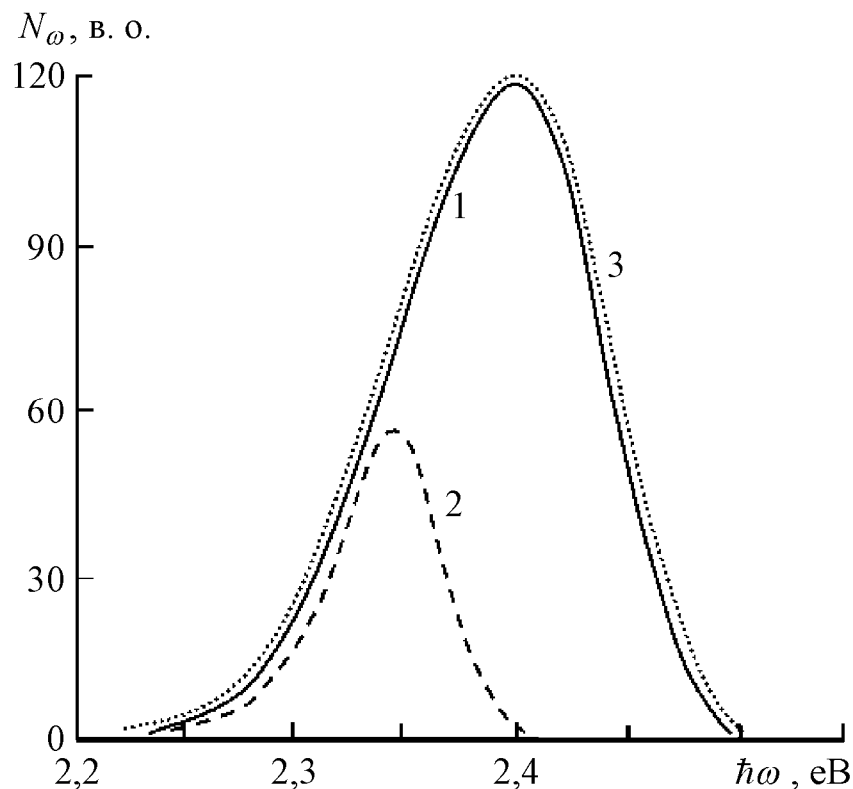


Рис. 5.2. Спектр зеленої фотолюмінесценції гетерошарів α -ZnSe при 300 К (крива 1), 480 К (крива 2) та після охолодження при 300 К (крива 3).

Величина зсуву добре узгоджується зі значенням визначеного температурного коефіцієнта зміни ширини забороненої зони, а саме $dE_g/dT = 5,1 \cdot 10^{-4}$ еВ/К. Оцінка величини енергії kT внаслідок нагрівання дає значення $\sim 0,047$ еВ при 480 К. Воно набагато менше глибини залягання центра, утвореного міжвузловинним атомом Zn_i^\bullet ($E_i = 0,583$ еВ). Тому процеси рекомбінації через вказані центри не зазнають інтенсивного температурного гасіння.

Зазначимо, що охолодження зразків та їх повторний розігрів не змінюють характеристик випромінювання, зокрема зеленого кольору, рис. 5.2, крива 3. Положення максимуму, характер спектрального розподілу і півширина смуги випромінювання не змінюються. Це вказує на високу температурну і часову стабільності, що обумовлює повторюваність властивостей і параметрів.

За відомою методикою, описаною в п. 2.4.7, визначено домінуючу довжину хвилі (тональність) та чистоту (насиченість) кольорів випромінювання ГШ α -ZnSe, отриманих при температурах відпалу в діапазоні $T_B = 880 \div 1040$ °С.

Отримані результати наведені в табл. 5.1.

Табл. 5.1.

Параметри кольорів випромінювання ГШ α -ZnSe

Смуги	Довжина хвилі максимуму λ_m , нм	Тональність λ_d , нм	Спектральна чистота кольору, %
Зелена	517	526	92,3
Синя	477	474	97,6
Фіолетова	446	430	98

Наведені відомості про кольорові тональності і насиченості випромінювання α -ZnSe свідчать про наступні важливі для практичного

використання результати. По-перше, висока ефективність випромінювання отримується при відповідних технологічних умовах отримання ГШ за методом ІВЗ. По-друге, склад ВТД визначається процесами при утворенні речовини. При відповідних температурах відпалу домінують центри, зумовлені V_{Se}^{\bullet} і V_{Zn}' , а її збільшення спричиняє формування глибоких центрів, утворених Zn_i^{\bullet} . Останні визначають рекомбінаційні процеси, що формують інтенсивне випромінювання у зеленій області.

5.2. Температуростійкі випромінювачі при $\Delta T = 300 \div 480$ К на ГШ ZnSe кубічної модифікації

Актуальною проблемою твердотільної електроніки є розширення функціональних можливостей використовуваних приладів. Для них важливим є стабільність і повторюваність характеристик та властивостей при екстремальних умовах експлуатації. На даний час використовувані напівпровідникові матеріали забезпечують надійне використання приладів при $T \leq 420$ К. Тому актуальним питанням є отримання матеріалів, що забезпечують надійність використання пристроїв з розширеними функціональними можливостями ладам при екстремальних умовах.

Одним з широко використовуваних матеріалів є ZnSe кубічної модифікації. Тому ізовалентним заміщенням отримувалися гетерошари (ГШ) β -ZnSe на β -ZnS. Показано, що ГШ зберігають свої властивості при високих температурах. Їх вплив на ФЛ ГШ β -ZnSe/ β -ZnS досліджувався в діапазоні 300-480 К, рис. 5.3. Проводилося співставлення їх характеристик з властивостями широко використовуваних кристалів β -ZnSe.

Проведені вимірювання показали, що при нагріванні від кімнатної температури 300 К до 480 К інтенсивність випромінювання ГШ β -ZnSe/ β -ZnS зменшується на 50-60 %. За аналогічних умов, люмінесценція широко використовуваних кристалів β -ZnSe зазнає практично повного гасіння. При збільшенні T максимум спектра випромінювання ГШ β -ZnSe зміщується в

область менших енергій, а саме з $\hbar\omega_m = 2,68$ еВ на $\hbar\omega_m = 2,62$ еВ при $T = 480$ К.

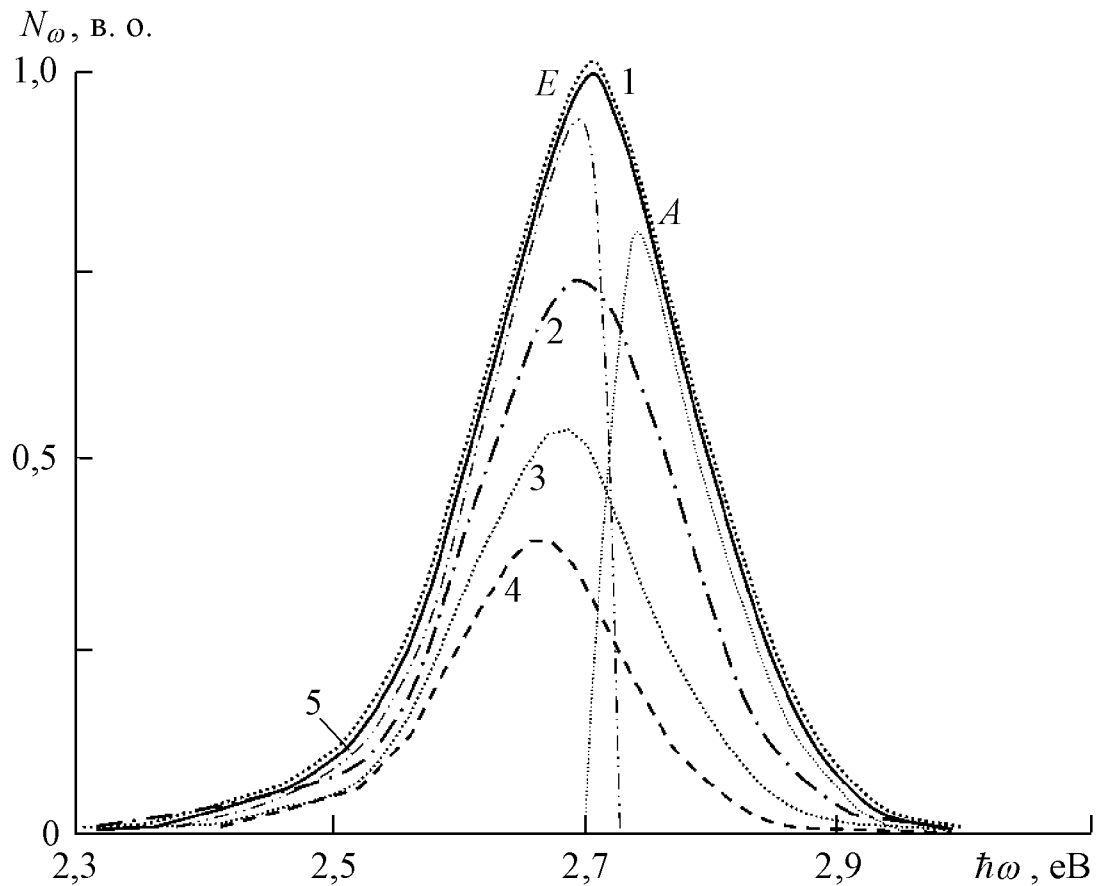


Рис. 5.3. Спектри фотолюмінесценції ГШ β -ZnSe/ β -ZnS при 300 К (1), 340 К (2), 410 К (3) і 480 К (4) та після охолодження при 300 К (5).

Для встановлення впливу температурних умов аналогічно досліджувалося оптичного пропускання T'_ω , рис. 5.4. За ним визначено положення максимуму T'_ω і встановлено величину температурного зсуву ширини забороненої зони отриманих ГШ – $7,19 \cdot 10^{-4}$ еВ/К. Отримане значення добре узгоджується з відомою величиною температурного коефіцієнта зміни ширини забороненої зони селеніду цинку кубічної модифікації, а саме $dE_g/dT = 7,2 \cdot 10^{-4}$ еВ/К [7, 33]. Це свідчить про високу якість отриманих тонких шарів, що визначається перехідними шарами відповідних твердих розчинів між підкладкою і ГШ.

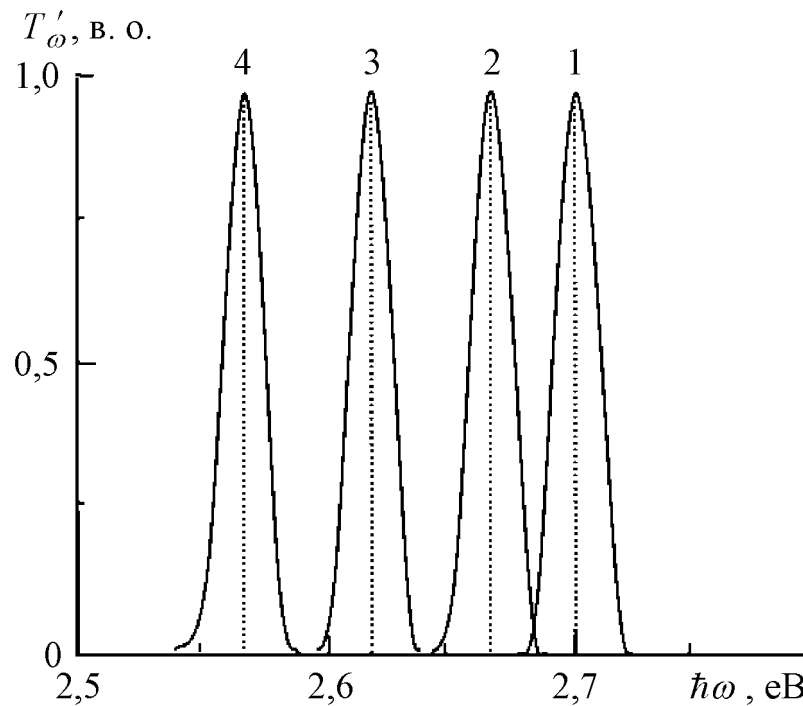


Рис. 5.4. Нормовані за інтенсивністю диференційні спектри оптичного пропускання T'_ω гетерошарів β -ZnSe/ β -ZnS при 300 К (1), 340 К (2), 410 К (3) та 480 К (4).

Важливою властивістю β -ZnSe/ β -ZnS є формування інтенсивного випромінювання у крайовій області. Як показано у п.3.2, люмінесценція гетерошарів (ГШ) β -ZnSe формується двома складовими, обумовленими міжзонною рекомбінацією і домінуючою анігіляцією екситонів, зв'язаних на ізовалентній домішці Cd [224]. Їх наявність підтверджується розрахунками за відомим методом Алєнцева-Фока [154]. Складові наведені на рис. 5.3. Зміна положення максимуму при нагріванні може бути пояснений перерозподілом інтенсивностей складових внаслідок впливу температури на відповідні рекомбінаційні процеси. Це підтверджується проведеною оцінкою температурного ефекту за виразом $dE_g/dT \times \Delta T = 7,2 \cdot 10^{-4} \times 180 = 0,129$ еВ проти 0,06 еВ за експериментом. Відповідні розрахунки смуги міжзонної випромінювальної рекомбінації виявили добру узгодженість теоретичної кривої (3.1) з експериментальною залежністю. Встановлено домінуючу роль екситонної смуги E , а її висока стійкість до температури пояснюється тим, що ізоелектронні пастки формують глибокі рівні [3, 164]. Гасіння

люмінесценції за ними відбувається при температурах більших за використувані при зміні температури у діапазоні 300-480 К. Тому спектральний склад і роль домінуючої смуги не змінюються, що важливо для практичного використання. До того ж, після охолодження до кімнатної температури $T = 300$ К спектральний склад та інтенсивність випромінювання практично повністю відновлюються. Така незмінність параметрів і властивостей вказують на можливість використання виготовлених різного типу приладів для реєстрації зміни температури.

5.3. Випромінювачі температуростійкі при $\Delta T = 300 \div 550$ К на ГШ *ZnSe* гексагональної модифікації

Встановлено, що як і у випадку гетерошарів β -ZnSe, гетерошарам α -ZnSe властива стійкість характеристик ФЛ при дії високих температур. Дослідження показали, що при нагріванні від кімнатної температури 300 К до 400 К, інтенсивність люмінесценції зменшується лише на 20 %, рис. 5.5.

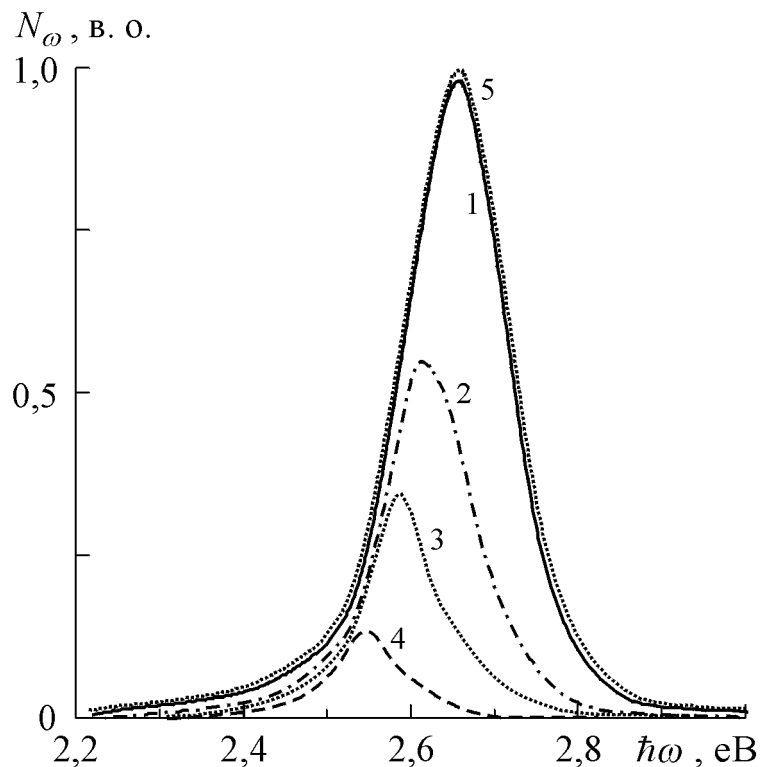


Рис. 5.5. Спектри фотолюмінесценції ГШ α -ZnSe/ α -CdSe отримані при

300 К (1), 440 К (2), 490 К (3) і 540 К (4) та після охолодження при 300 К (5).

Зазначимо, що для кристалів β -ZnSe і переважаючої більшості II-VI сполук при 410 ÷ 430 К випромінювання згасає на 90%. Це обумовлено температурним гасінням рекомбінаційних процесів через прості локальні рівні [129]. Напроти, залишкова інтенсивність люмінесценції шарів α -ZnSe становить близько 18% від початкової і спостерігається при $T = 500 \div 550$ К. Це вказує на те, що як і у випадку ГШ β -ZnSe у формуванні такого випромінювання домінуючу роль відіграють ізоелектронні пастки [137]. Вони формують глибокі рівні, на яких локалізуються екситони. Природа центрів визначається характером процесів при ІВЗ, які відповідають за утворення ГШ α -ZnSe. Найбільш ймовірним є присутність в них залишкових атомів Cd базової підкладки α -CdSe.

При такому характері епітаксії “всередину речовини” важливим є можливість зв’язування на ізовалентній домішці електрона (чи дірки) [6]. Короткодіючий потенціал ІВД обумовлює його локалізацію в межах однієї комірки кристалічної ґратки та істотну деформацію хвильової функції і її локалізацію поблизу ІВД таким чином, що максимум радіальної частини практично співпадає з межею потенціальної ями [137]. Зазначимо, що більш строгий розгляд таких процесів є складним внаслідок відсутності строгої теорії електронного спектра глибоких домішок [223]. Це потребує спеціальних комплексних досліджень. Проте, стійкість таких станів до впливу високих температур відіграє важливу роль при практичному використанні матеріалів.

Важливим для практичного використання отриманих гетерошарів є їх висока температурна стабільність, яка не залежить від типу підкладки. У випадку отриманих ГШ, отриманих на α -CdS, тобто структур α -ZnSe/ α -CdS, характер спектрального розподілу не змінюється з температурою, рис. 5.6.

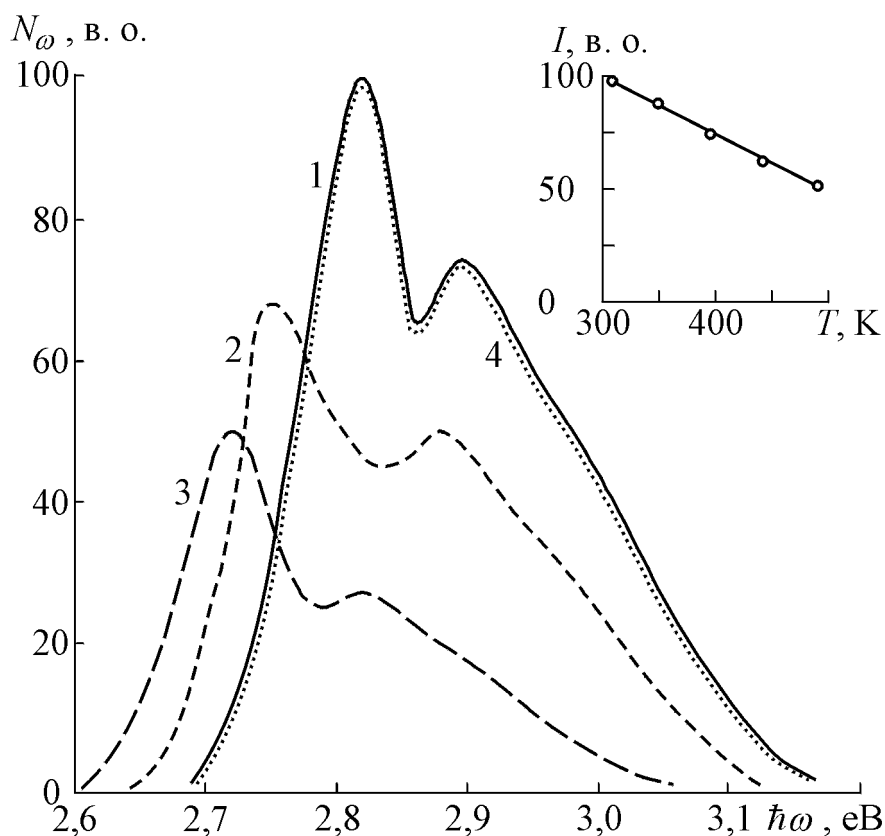


Рис. 5.6. Спектри фотолюмінесценції α -ZnSe при 300 К (1), 410 К (2), 490 К (3) і після охолодження при 300 К (4). На вставці – залежність інтегральної інтенсивності випромінювання від температури.

Комплексне дослідження показало, що максимум інтенсивності їх люмінесценції зменшується не більше ніж в 2 рази при нагріванні від кімнатної температури до $T = 480$ - 500 К. Причому характер спектрального розподілу випромінювання практично не змінюється при нагріванні у вказаному діапазоні температур. Експериментальні типові залежності їх інтенсивності та спектру для α -ZnSe представлено на рис. 5.6. Зазначимо, аналогічний характер залежностей вище вказаних характеристик від температури також спостерігається у випадку ГШ α -ZnS, отриманих на підкладках α -CdS.

Зазначимо, що довжина хвилі у максимумі вимірених спектрів випромінювання α -ZnSe при нагріванні до 490 К змінює своє положення від $\lambda_m = 0,439$ мкм до $\lambda_m = 0,455$ мкм відповідно. Таке значення зсуву добре узгоджується з експериментально визначеним температурним коефіцієнтом

зміни ширини забороненої смуги селеніду цинку з гексагональною модифікацією кристалічної решітки, а саме $dE/dT = 5,3 \cdot 10^{-4}$ еВ/К. У випадку гетерошарів α -ZnS положення максимуму змінюється від $\lambda_m = 0,427$ мкм до $\lambda_m = 0,440$ мкм, що відповідає загальновідомому значенню його коефіцієнта зміни ширини забороненої $dE/dT = 3,8 \cdot 10^{-4}$ еВ/К.

Необхідно зазначити, що зміна температури не впливає на спектральний діапазон випромінювання. Спектри люмінесценції досліджуваних гетерошарів охоплюють крайову область отриманих матеріалів. Вона припадає на діапазон 0,37-0,46 мкм. Необхідно відмітити, високу температурну стійкість характеристик та параметрів випромінювання отриманих матеріалів.

Досліджувався вплив високих температур на оптичні властивості ГШ α -ZnSe. Зважаючи на меншу величину параметра E_g підкладок, на яких формувалися гетероструктури α -ZnSe/ α -CdS і α -ZnSe/ α -CdSe, досліджувалося оптичне відбивання. Відповідні диференціальні криві R'_ω наведено на рис. 5.7.

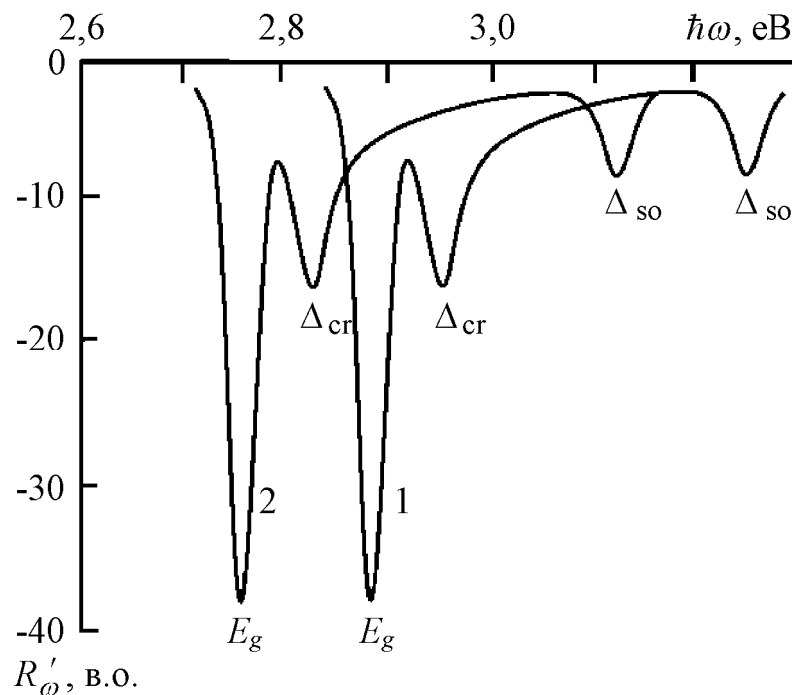


Рис. 5.7. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання R'_ω гетерошарів α -ZnSe, виміряні при 300 К (1) та 540 К (2).

За їх головними максимумами встановлено величину ширини забороненої зони α -ZnSe. За отриманими залежностями значень E_g від T визначено величину температурного зсуву, яка становить $5,1 \cdot 10^{-4}$ еВ/К. Вона добре узгоджується з температурним коефіцієнтом зміни ширини забороненої зони селеніду цинку гексагональної модифікації, а саме $5,3 \cdot 10^{-4}$ еВ/К [7, 33].

Дослідження впливу температури на люмінесценцію ГШ α -ZnSe виявили наступні важливі властивості. По-перше, півширина спектра зменшується з 0,14 еВ при 300 К до 0,10 еВ при 570 К. По-друге, спектральна область випромінювання при цих температурах змінюється з $2,25 \div 3,0$ еВ до $2,35 \div 2,65$ еВ. І, насамкінець, характер спектрального розподілу не змінюється, а в області енергії фотонів, більших за E_g , ($\hbar\omega > E_g$), інтенсивність випромінювання, обумовленого міжзонними переходами носіїв заряду, зазнає більш стрімкого спаду порівняно з низькоенергетичним діапазоном ($\hbar\omega < E_g$), який формується внаслідок анігіляції зв'язаних екситонів. Візуально колір випромінювання змінюється при збільшенні температури від синього ($\lambda \sim 0,46$ мкм) до зеленого ($\lambda \sim 0,505$ мкм). Така властивість може бути використана у різного типу сенсорах, зокрема при реєстрації зміни температури. Також, важливим для практичного використання є встановлена експериментально повторюваність характеру зміни спектрів та інтенсивності у максимумі при багаторазових повторних вимірюваннях. До того ж, характеристики і властивості ГШ α -ZnSe/ α -CdSe та α -ZnSe/ α -CdS, отриманих методом ІВЗ, характеризуються відновлюваністю при повторних дослідженнях на протязі 2 років.

5.4. Випромінювачі на основі ZnSe:Yb

При виготовленні випромінюючих приладів електроніки важливим питанням є встановлення можливостей використання базових кристалів, зокрема II-VI сполук. За аналогією до отриманих ГШ β -ZnSe на β -ZnS така

задача може бути розглянута для широко використовуваних кристалів ZnSe кубічної модифікації. Попередні дослідження показали можливість отримання випромінювання у крайовій короткохвильовій області при легуванні вихідних кристалів домішкою ітербію [225]. Такий рідколузний елемент обраний як одна з важливих домішок при отриманні матеріалів для виготовлення приладів твердотільної функціональної оптоелектроніки.

Селенід цинку залишається одним з найбільш перспективних напівпровідників для створення на його основі синьо-блакитних джерел спонтанного [226] і вимушеного випромінювання [227]. Проте при його легуванні різними домішками під час вирощування кристалів їх люмінесценція є малоефективною і супроводжується інтенсивним довгохвильовим випромінюванням [226, 227]. Разом з тим, легування кристалів ZnSe з парової фази елементами I групи (Li, K, Na) [226], оловом [228], магнієм [229] и селеном [230] дозволило отримати домінуюче крайове випромінювання при 300 К. Важливим є отримання аналогічного результату при дифузії рідколузних елементів [231, 232]. Тому важливим є вивчення можливостей підвищення ефективності люмінесценції у крайовій області і забезпечення термічної стійкості параметрів матеріалу та випромінювання кристалів ZnSe:Yb при високих температурах [233, 234].

Базові об'ємні кристали селеніду цинку отримувалися при вирощуванні з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу [43, 46]. З кристалу вирізалися підкладки розміром $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$, які проходили поетапні механічне і хімічне полірування у травнику складу $\text{CrO}_3:\text{HCl} = 2:3$. Внаслідок такої обробки поверхня зразків була дзеркальною і в них спостерігалася об'ємна люмінесценція. Легування ітербієм проводилося у вакуумованій до 10^{-4} Торр і запаяній кварцовій ампулі, на протилежних кінцях якої знаходилися підкладка і подрібнені Yb та Se. Останній створює протидіючий можливому випаровуванню тиск, що сприяє переважаючому входженню домішки Yb в катіонну (цинкову) підгратку ZnSe, а також забезпечує дзеркальність поверхні підкладок. Температура відпалу T_a становить 1400 К,

а час процесу t_a визначається товщиною d дифузійного шару, яка розраховувалася за формулою $t_a \approx d^2 / D$. Експериментальне значення коефіцієнта дифузії D при 1400 К становило $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ см²/с, а визначення величини часу дифузії на відстань половини товщини підкладки ($d \approx 0,5$ мм) призвело до величині $t_a \approx 2,5$ години, оскільки дифузія відбувається з усіх боків зразка.

Досліджувалися люмінесцентні властивості отриманих зразків ZnSe:Yb. Вимірювання спектрів випромінювання N_ω проводилися за класичною методикою і у диференційному режимі. Люмінесценція збуджувалася N_2 -лазером з довжиною хвилі $\lambda_m \approx 0,337$ мкм і досліджувалася в температурному діапазоні 300-470 К.

Спектри фотолюмінесценції базових підкладок при 300 К характеризуються двома смугами – червона (R) і блакитна (B). Співвідношення їх інтенсивностей визначається рівнем фотозбудження L . Природа червоної смуги визначається рекомбінацією за участю донорно-акцепторних пар (ДАП). Такі комплексні центри утворюються двозарядними негативно зарядженими вакансіями цинку V_{Zn}'' і однозарядними позитивними вакансіями селену V_{Se}^\bullet [143]. Крайова B -смуга формується двома складовими, з яких в області $\hbar\omega > E_g$ випромінювання є результатом рекомбінації вільних електронів і дірок, а при $\hbar\omega < E_g$ відбувається рекомбінація вільних дірок з електронами, локалізованими на мілких донорних центрах V_{Se}^\bullet з глибиною залягання $\sim 0,02$ еВ [235].

Внаслідок легування отримані зразки характеризуються відсутністю R -смуги, яка домінує у спектрах випромінювання базових підкладок. Такий результат обумовлений "заліковуванням" атомами ітербію вакансій цинку, які входять до складу ДАП. Певні зміни спостерігаються у крайовій люмінесценції (рис. 5.8). У досліджуваному температурному діапазоні вона характеризується наступними властивостями.

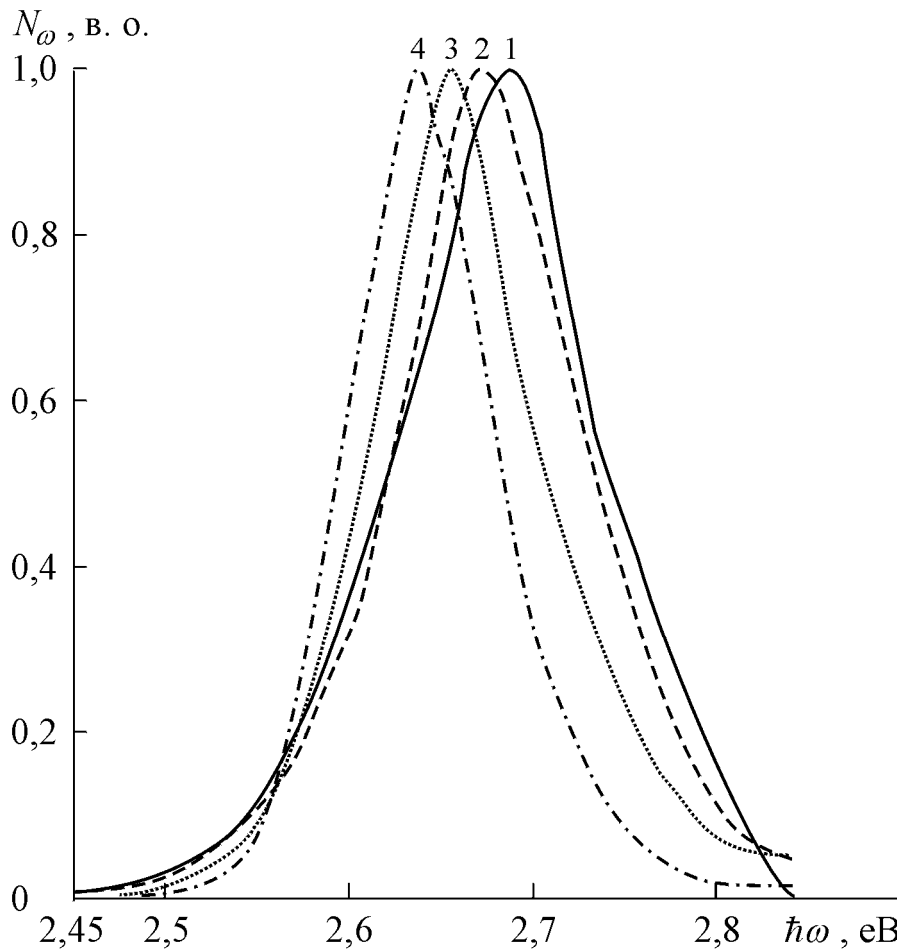


Рис. 5.8. Спектри фотолюмінесценції кристалів $ZnSe:Yb$ при різних температурах: 1 – 295 К, 2 – 350 К, 3 – 410 К, 4 – 470 К.

По-перше, максимум випромінювання $\hbar\omega_m$ знаходиться при енергіях фотонів, які ближче до ширини забороненої зони E_g , а різниця $E_g - \hbar\omega_m$ менше за 0,2 еВ, на відміну від базових підкладок. По-друге, положення максимуму залежить від рівня збудження L і він зміщується в область менших енергій фотонів при збільшенні L . По-третє, інтенсивність випромінювання I крайової смуги залежить від L за степеневим законом, а саме, $I \sim L^{1,5}$. Також спостерігається збільшення інтенсивності випромінювання у низько енергетичній області В-смуги при зростанні L . Вказані особливості характерні для анігіляції екситонів при їх непружному розсіянні на вільних носіях заряду [181]. Таким чином, крайова люмінесценція зразків $ZnSe:Yb$ крім смуги міжзонної рекомбінації має

домінуючу за інтенсивністю складову екситонної природи. Вона відіграє домінуючу роль аж до 470 К, що стимульовано домішкою ітербію.

Ще однією особливістю крайової люмінесценції кристалів ZnSe:Yb є її високі ефективність ($\sim 25\%$ при 300 К) і слабка температурна залежність інтенсивності. Зокрема, I_b блакитної смуги у діапазоні 300-470 К в першому наближенні описується виразом $I_b \sim \exp(-E_a/kT)$ з $E_a \approx 0,11$ еВ, рис. 5.9. При цьому відношення I_b^{300} / I_b^{470} не перевищує 2, що узгоджується з даними, отриманими для кристалів ZnSe, легованих ізовалентною домішкою Mg [229]. Зазначимо, що для базових підкладок таке співвідношення практично на порядок більше.

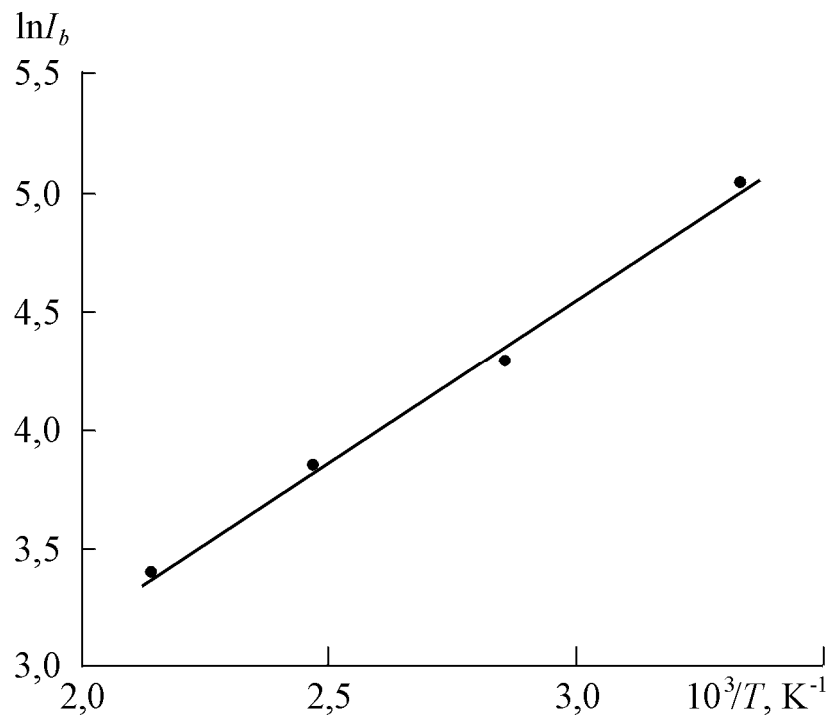


Рис. 5.9. Температурна залежність інтенсивності B -смуги кристалів ZnSe:Yb

Таким чином, домішки Yb (рідкоземельний елемент) і Mg (ізовалентна домішка) в селеніді цинку незважаючи на їх різну природу обумовлюють істотне зростання температурної стабільності [225]. Зазначене у сукупності з екситонним характером B -смуги являють практичний інтерес при отриманні в таких кристалах високотемпературного лазерного випромінювання в

блакитній області спектра при електронному збудженні. До того ж, дифузійний шар $i\text{-ZnSe:Yb}$ у $m\text{-i-n}$ – структурах з низькоомними підкладками $n\text{-ZnSe}$ робить таку конструкцію основою блакитних світлодіодів при успішному вирішенні проблеми створення ефективного інжектуючого контакту.

5.5. Джерела поляризованого випромінювання

Одним з важливих напрямків твердотільної електроніки є отримання джерел світла з ефективним поляризованим випромінюванням. Дослідження поляризаційних діаграм отриманих методом ІВЗ гетероструктур (ГС) дозволили встановити, що на відміну від з кубічною структурою для гексагональних ГС $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$ і $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$, $\alpha\text{-ZnS}$ та їх твердих розчинів характерним є залежність оптичних властивостей від поляризації оптичного опромінення. Це особливо явно проявляється при оптичному відбиванні R'_ω , рис. 5.10. Зміна орієнтації лінійної поляризації опромінюючого світлового променя призводить до перерозподілу інтенсивностей оптичних переходів у крайовій області за участю підзон валентної зони, відщеплених спін-орбітальною взаємодією Δ_{SO} і кристалічним полем Δ_{CR} . Істотна зміна переходів на R'_ω визначається гексагональною структурою кристалічної ґратки. Відповідно до поляризації опромінення зменшується внесок переходів, які відповідають за міжзонні оптичні переходи E_g . Як вище вказано, аналогічні дослідження впливу поляризації на оптичне відбивання для гетерошарів $\beta\text{-ZnSe}$ кубічної модифікації не виявили змін у характері та інтенсивності оптичних процесів. Отримані значення $E_g = 2,70$ еВ і $\Delta_{SO} = 0,45$ еВ узгоджуються з літературними даними [7, 33]. Таким чином, гексагональний характер кристалічної ґратки для структур $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$ та $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$ є важливим для отримання поляризованого випромінювання Δ_{CR} і Δ_{SO} .

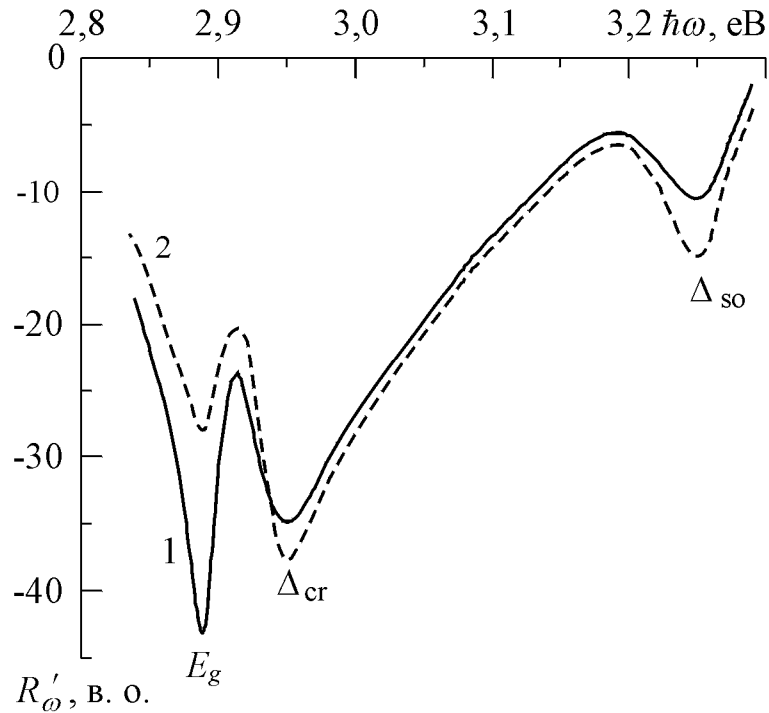


Рис. 5.10. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання гетерошарів α -ZnSe при орієнтації лінійної поляризації променя паралельно (1) та перпендикулярно (2) до площини

Встановлено, що люмінесценція гетерошарів α -ZnSe охоплює спектральну область $\Delta\lambda = 0,4\text{--}0,56$ мкм. Зміна температурних режимів у діапазоні $\Delta T = 880\text{--}1060$ °C дозволяє отримувати інтенсивне випромінювання у фіолетовій з $\lambda_m = 0,442$ мкм, синій $\lambda_m = 0,467$ мкм та зеленій $\lambda_m = 0,516$ мкм областях, рис. 5.11. Півширина $\Delta\lambda$ отриманих спектрів становить 0,049 мкм, 0,0112 мкм і 0,041 мкм відповідно. Як показав аналіз, процеси формування випромінювання визначаються рекомбінацією через локальні центри, утворені власними точковими дефектами (ВТД) V'_{Zn} , V^{\bullet}_{Se} і Zn^{\bullet}_i . Розглянемо основні передумови формування поляризації випромінювання зазначених складових смуг.

Як відомо [91, 154], люмінесценція формується внаслідок процесів поглинання енергії, її міграції по речовині і безпосередньо випромінюванням, рис. 5.11.

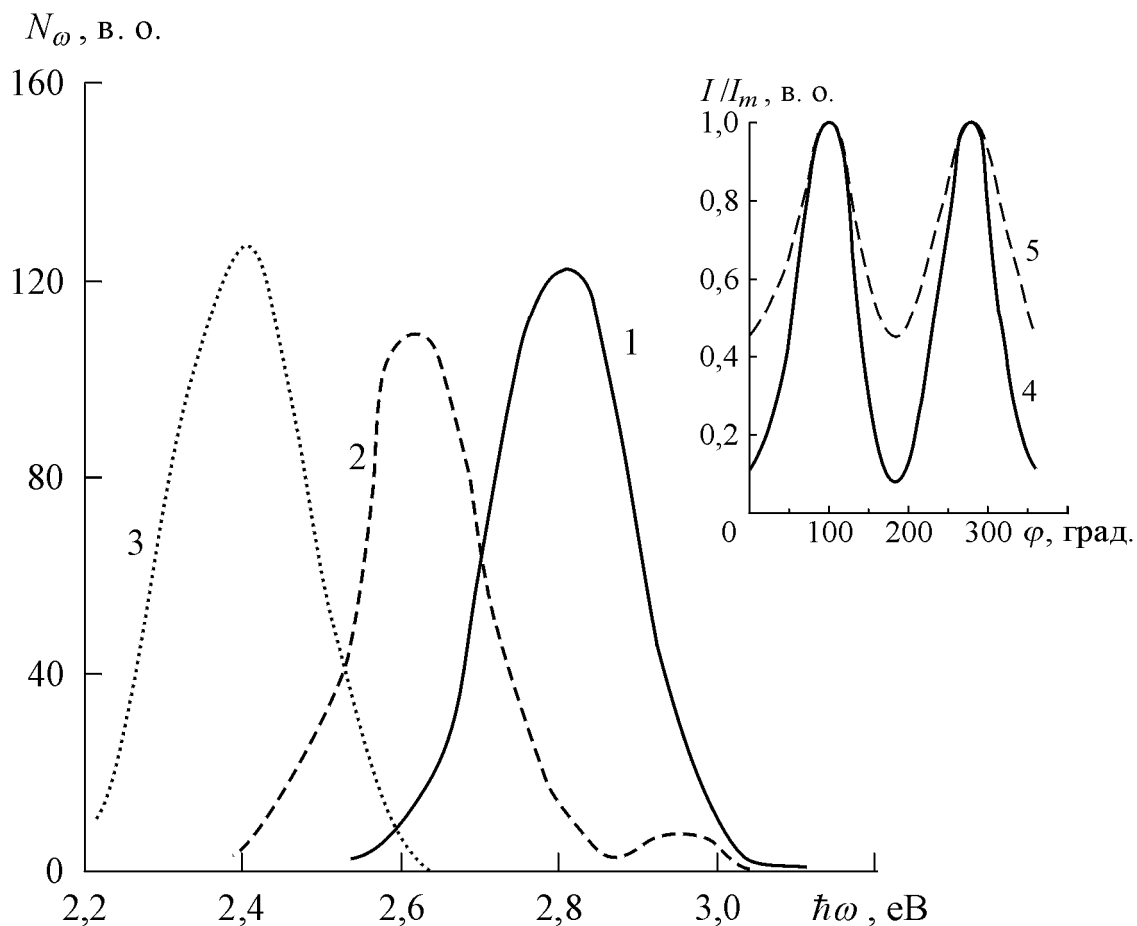


Рис. 5.11. Спектри поляризованої люмінесценції гетерошарів α -ZnSe з фіолетовим (1), синім (2) та зеленим (3) кольорами випромінювання. На врізці – залежності інтенсивності поляризованих смуг з фіолетовим і синім (4) та зеленим (5) кольорами свічення від кутового положення поляризатора.

Анізотропія кристалічної ґратки обумовлює залежність крайового поглинання від поляризації опромінення. Внаслідок цього спостерігається вказана на рис. 5.10 зміна оптичного відбивання у крайовій області при $\hbar\omega > 2,89$ еВ. Отримана енергія передається утвореними ВТД центрам, електронні переходи у яких описуються осциляторами. Вони мають різну орієнтацію відносно вісей анізотропної кристалічної ґратки. Відповідно інтенсивність випромінювання за їх участю істотно залежить від характеру розподілу ВТД. Вони по різному орієнтовані, проте з певною закономірністю. Це підтверджується істотною зміною інтенсивності люмінесценції при зміні орієнтації аналізатора, вставка на рис. 5.11. Зміна

кута на 90° супроводжується зменшенням інтенсивності від максимального 1,0 значення до 0,1 його величини. Положення відповідних мінімумів і максимумів відрізняються на 180° . Осцилюючий характер зміни інтенсивності випромінювання вказує на еліптичну поляризацію. Зазначимо, що для люмінесценції синього кольору зміна її інтенсивності змінюється від 1,0 до 0,5. Це може бути обумовлено відповідною орієнтацією осциляторів відносно вісей ґратки, а також концентрацією ВТД V'_{Zn} . До того ж, закономірно орієнтовані центри V'_{Zn} , V_{Se}^\bullet і Zn_i^\bullet будуть по різному поглинати енергію і переходити у збуджений стан з відмінною ймовірністю. Як наслідок, випромінювання внаслідок рекомбінації носіїв заряду характеризується різною поляризацією. Також анізотропія кристалічної ґратки впливає на крайову люмінесценцію з випромінювальними переходами за участю підзон, які формуються головною підзоною (смуга A) і відщепленою під дією кристалічного поля Δ_{CR} (смуга B), рис. 5.12.

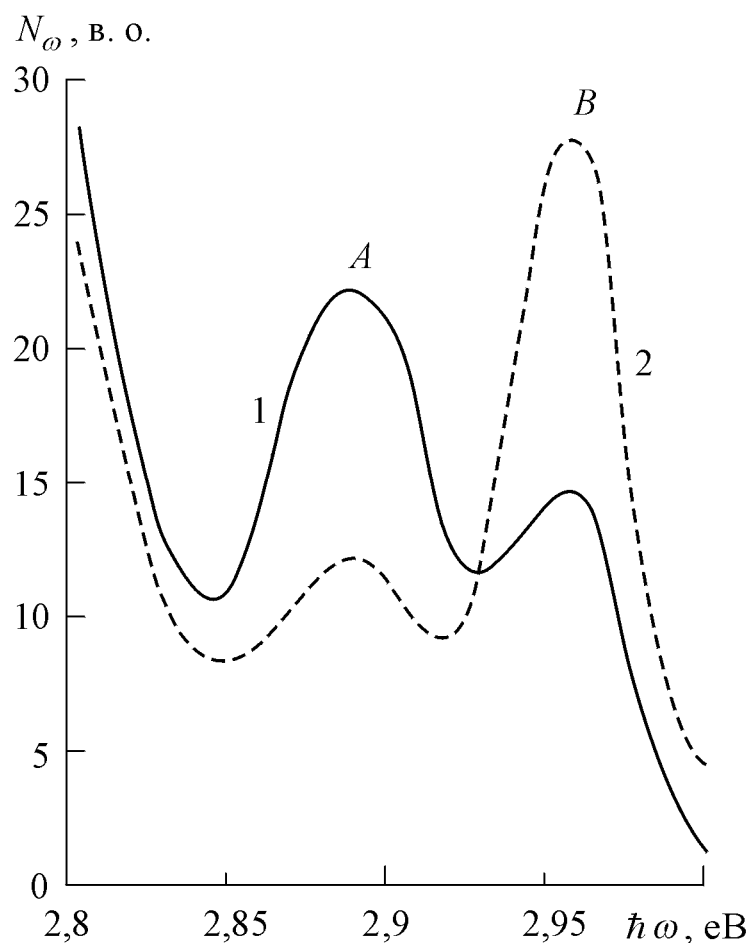


Рис. 5.12. Залежності інтенсивності смуг міжзонної поляризованої

люмінесценції від кута поляризації збуджуючого лазерного випромінювання: суцільна крива (1) 0° , а штрихова крива (2) 90° .

Це зумовлює структурність спектра крайового випромінювання, яка визнається відповідними смугами з вказаними вище енергіями фотонів. Спостерігається добра кореляція характеристик спектрів поляризованого випромінювання і спектрів оптичного відбивання (у поляризованому світлі) при дослідженні з використанням λ -модуляції, рис. 5.10. Така кореляція результатів вказує на визначальну роль симетрії поля іонів, що формують кристалічну ґратку [43, 137].

5.6. Радіаційна стійкість до β -випромінювання випромінювачів на основі α -ZnSe

Дослідження показали, що отримані методом ІВЗ гетерошари α -ZnSe характеризуються стійкою до радіаційного опромінення люмінесценцією. Характерною властивістю гетерошарів при опроміненні потоком електронів густиною $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$ електрон/см² з енергією $E \sim 2$ МеВ є стабільність зонної структури і величин її відповідних енергетичних параметрів. Визначені з досліджень диференціальних спектрів оптичного відбивання Δ_{CR} і Δ_{SO} для їх гексагональної структури не змінюються рис. 5.13. Це може бути пояснено стабільністю кристалічної структури, яка визначається базовою підкладкою, на поверхні якої утворюється гексагональна кристалічна структура. Інакше кажучи, гетерошари α -ZnSe ростуть у глибину внаслідок дифузійного характеру процесу заміщення.

Встановлено радіаційну стійкість люмінесценції ГШ α -ZnSe. Це є важливим для практичного використання як матеріалу, так і приладів твердотільної електроніки, виготовлених на їх основі. Попередній аналіз характеристик, параметрів і властивостей отриманих методом ІВЗ гетерошарів виявив істотне збільшення інтенсивності крайового

випромінювання у синьо-блакитній області. Його квантова ефективність, визначена за відомою методикою, становить $\eta = 8-10\%$ [165].

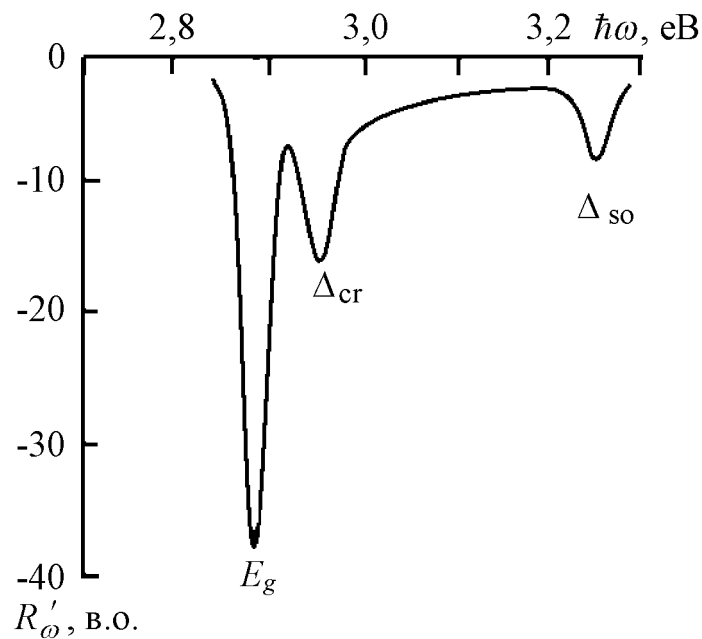


Рис. 5.13. Спектр λ -модульованого оптичного відбивання R'_ω опромінених електронами гетерошарів α -ZnSe. $T = 300$ К.

Зазначимо, що для широко використовуваних кристалів β -ZnSe η не перевищує 0,1 %. Відмітимо, що спектр ФЛ α -ZnSe характеризується максимумом при $\hbar\omega_m = 2,649$ еВ і охоплює область енергій фотонів $\hbar\omega$ як більше, так і менше за E_g . Випромінювання має складовий характер, а тому потребує поокремого розгляду впливу опромінення електронами на кожен зі смуг різної природи.

Показано, що випромінювання в області $\hbar\omega > E_g$ формується міжзонними переходами вільних носіїв заряду. Встановлено, що опромінення електронами не впливає на характер міжзонного випромінювання. При цьому, не змінюється кристалічна структура та енергетичні параметри, визначені з оптичного відбивання. Це є додатковим підтвердженням радіаційної стійкості отриманих методом ІВЗ гетерошарів α -ZnSe. Разом з тим, спостерігається незначне зменшення інтенсивності міжзонного випромінювання. Це може бути спричинено тим, що відбувається

формування нового рекомбінаційного каналу за участю простих центрів у забороненій зоні. Як показано [159], утворення центрів чи (та) збільшення їх концентрації може зумовлюватися радіаційним опроміненням матеріалу. Тому важливим постає розгляд змін у властивостях домінуючої смуги випромінювання при $\hbar\omega_m = 2,649$ еВ.

Як показали дослідження, для зразків до опромінення люмінесценція при $\hbar\omega_m = 2,649$ еВ формується внаслідок анігіляції екситонів, зв'язаних на ізоелектронних центрах, рис. 5.14, крива 1. Спостерігається характерне для нього зміщення максимуму $\hbar\omega_m$ в область більших енергій, при зменшенні рівня збудження L і зростання інтенсивності I при збільшенні L за законом $I \sim L^{1,5}$ [181].

Характер розглянутих рекомбінаційних процесів змінюється після опромінення електронами, рис. 5.14, крива 2. Асиметричність контуру, велика півширина, залежність форми від рівня збудження L вказують на складовий характер.

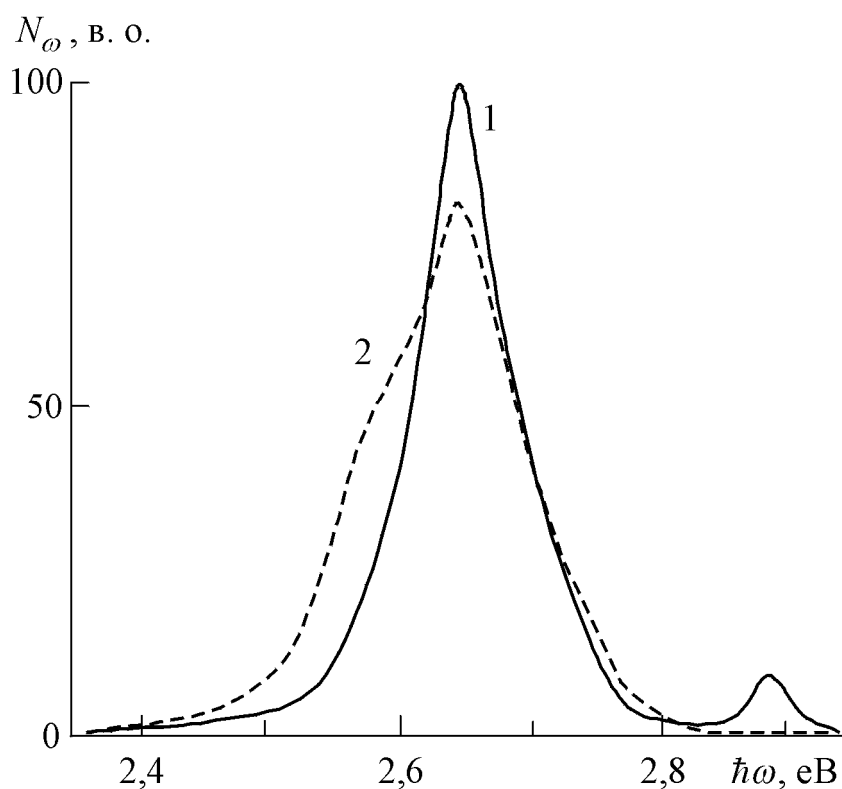


Рис. 5.14. Фотолюмінесценція ГШ α -ZnSe до (1) та після (2) опромінення потоком електронів. $T = 300$ К.

Для його встановлення досліджувалася друга похідна спектра випромінювання, рис. 5.15.

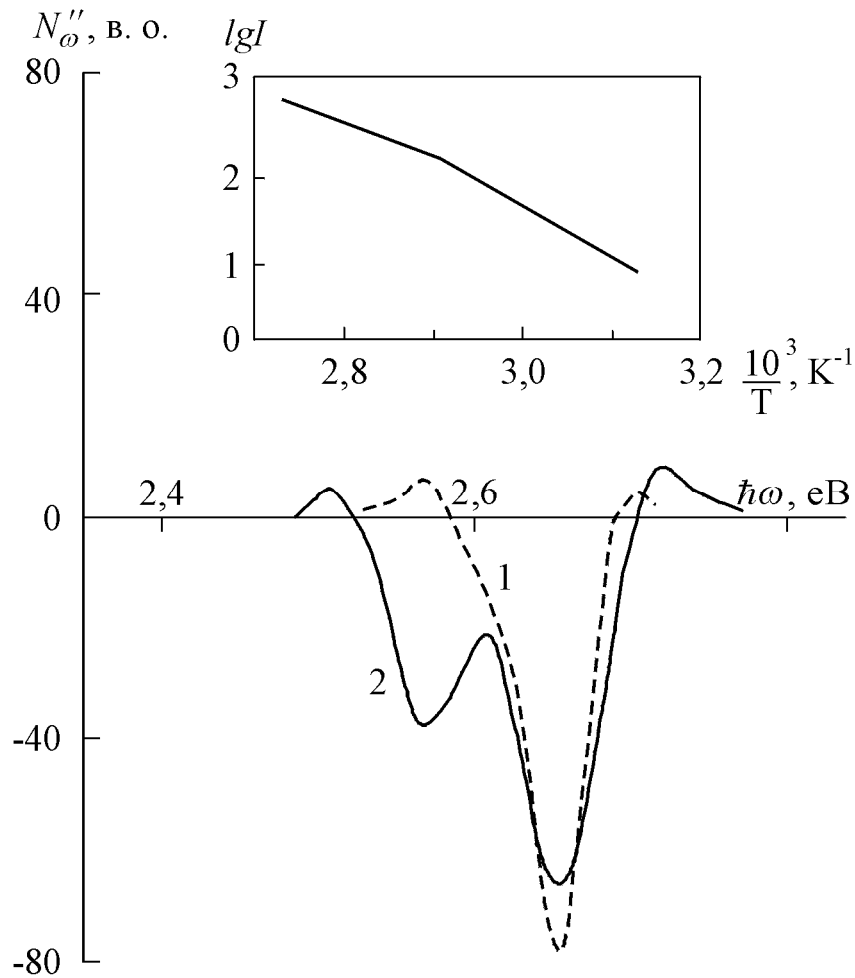


Рис. 5.15. Диференціальні спектри другої похідної ФЛ вихідних (1) та опромінених (2) гетерошарів α -ZnSe. $T = 300$ К. На вставці – залежність електропровідності опромінених зразків від температури.

Спостерігаються дві смуги з максимумами при енергіях 2,649 еВ та 2,575 еВ, за участю яких формується випромінювання. При зміні рівня збудження з 10^{18} фот./с до $9 \cdot 10^{16}$ фот./с інтенсивність складової при 2,649 еВ зменшується на порядок величини, а смуга на 2,575 еВ повністю загасає. Формування таких складових внаслідок опромінення електронами підтверджує висловлене вище припущення про формування нових центрів у досліджуваних ГШ α -ZnSe. При цьому, ймовіріше за все, змінюється як їх концентрація, так і природа.

Для встановлення можливого походження центрів проводилися електрофізичні дослідження, вставка на рис. 5.15. Аналіз наведених температурних залежностей електропровідності підтверджують попередні відомості щодо її прямування до власної під дією опромінення [26, 57, 137].

Це підтверджується зменшенням величини струму після опромінення на порядок величини при $T \sim 300$ К (з 10^{-4} мкА до 10^{-5} мкА при 220 В). Зазначимо, що на температурній залежності спостерігаються дві ділянки. Розрахунок енергії іонізації на них дає значення 35 меВ при T до 340 К і 49 меВ в області $T \sim 340-380$ К. Отримані результати добре узгоджуються з температурними дослідженнями інтенсивності люмінесценції в максимумі, за якими енергія термічної активації рекомбінаційного центра становить $E_T \sim 28$ меВ.

Зважаючи на те, що досліджувані зразки нелеговані, можна припустити, що їх властивості багато в чому визначаються власними точковими дефектами кристалічної ґратки. Домінуючий тип ВТД можливо прийняти з того, що вихідні і опромінені зразки мають близьку до n -типу провідність ($\sigma \sim 10^{-9}-10^{-10}$ Ом·см). Отримане значення E_i в α -ZnSe близьке до величини енергії іонізації донорних рівнів у β -ZnSe, утворених однозарядною вакансією селену $V_{Se}^{\bullet} - E_a = 30$ меВ. Тому можливо припустити, що саме вона визначає властивості досліджуваних ГШ α -ZnSe після опромінення електронами.

Зазначимо, що опромінення електронами не викликає зовнішніх змін гетерошарів. За таких обставин можливо припустити, що радіаційна стійкість отриманих методом ізовалентного заміщення ГШ α -ZnSe обумовлена особливостями перебудови ґратки [3, 137]. За ним заміщення ізовалентним атомом Se атома підкладинки S обумовлює зміну фокусування опромінення. Така зміна обумовлена двома причинами: а) генерацією додаткових ВТД ізовалентною домішкою; б) зсувом одного з основних атомів з центру тетраедра внаслідок ізовалентного легування. Вияснення цих питань потребує подальших окремих досліджень. Проте ізовалентне заміщення

обумовлює локалізацію носіїв в межах однієї комірки кристалічної ґратки, що визначає високу квантову ефективність $\eta = 8-10\%$ випромінювання з $\lambda_m = 0,48-0,49$ мкм опромінених ГШ. Тому такий матеріал є перспективним для практичного використання. Проведені температурні та часові вимірювання виявили стійкість і повторюваність властивостей, параметрів і характеристик отриманих шарів α -ZnSe.

ВИСНОВКИ ДО 5 РОЗДІЛУ

1. Показано, що ефективні випромінювачі можуть бути отримані високотемпературним відпалом гексагональних α -CdSe і α -CdS у парах ізовалентних елементів Zn і (чи) Se. Для виготовлених тонких шарів сульфоселенідів цинку характерною є інтенсивна люмінесценція у синьо-фіолетовій області з квантовим виходом $\eta = 8-12\%$. Зміна температури ізовалентного заміщення зумовлює можливість варіації кольору випромінювання. Це визначається зміною умов утворення ВТД V_{Se}^* , V_{Zn}' і Zn_i . Параметри і характеристики отриманого випромінювання є стабільні і повторювані у часі. Насиченість кольору випромінювання у фіолетовій, синій і зеленій областях становить 92,3-98 %.

2. Встановлена можливість виготовлення джерел інтенсивного випромінювання у короткохвильовій області основи α -ZnSe/ α -CdSe. Зміна температури відпалу T_B в межах 880-1040 °С дозволяє змінювати положення кольору випромінювання з фіолетово-синього з $\hbar\omega = 2,78$ еВ при $T_B = 880$ °С до зеленого з $\hbar\omega = 2,40$ еВ при $T_B = 1040$ °С. При цьому інтенсивність випромінювання у максимумі для різного кольору змінюється не більше ніж на 10 % її максимального значення у синій області при енергії фотонів $\hbar\omega_m \sim 2,6$ еВ. При зміні температури оточуючого середовища у діапазоні 300–480 К інтенсивність люмінесценції зменшується тільки на 50-55% початкового значення. Спектральна область випромінювання в цьому температурному діапазоні змінюється з $2,25 \div 3,0$ еВ до $2,35 \div 2,65$ еВ.

Візуально колір випромінювання змінюється при збільшенні температури з синього ($\lambda \sim 0,46$ мкм) до зеленого ($\lambda \sim 0,505$ мкм). Така властивість може бути використана у різного типу сенсорах при реєстрації зміни температури. Також, важливим для практичного використання є експериментально встановлена повторюваність характеру зміни спектрів та інтенсивності у максимумі при багаторазових повторних вимірюваннях на протязі 2 років.

3. Показано, що на основі гетерошарів $\beta\text{-ZnSe}/\beta\text{-ZnS}$ можливе створення джерел ефективного випромінювання у короткохвильовій синій області з квантовим виходом $\eta = 8\text{-}10\%$. При зміні температури від 300 К до 480 К, інтенсивність випромінювання зменшується на 50-60%, в той час як люмінесценція широко використовуваних кристалів $\beta\text{-ZnSe}$ зазнає практично повного гасіння. Із ростом T максимум спектра випромінювання ГШ $\beta\text{-ZnSe}$ зміщується в область менших енергій, а саме з $\hbar\omega_m = 2,68$ еВ на $\hbar\omega_m = 2,62$ еВ при $T = 480$ К.

4. На основі нетипових гетероструктур $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$ та $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$ гексагональної модифікації отримано вискоефективні випромінювачі у спектральному діапазоні 0,37-0,46 мкм. Важливим для практичного використання є експериментально встановлена повторюваність характеру зміни спектрів та інтенсивності у максимумі при багаторазових повторних вимірюваннях. До того ж, характеристики і властивості ГШ $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$ та $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdS}$, отриманих методом ізовалентного заміщення, характеризуються повторюваністю експериментальних результатів, отримуваних на протязі 2 років.

5. Показано, що ефективні випромінювачі в короткохвильовому діапазоні $\lambda = 0,435\text{-}0,506$ мкм можуть бути створені на основі кристалів $\beta\text{-ZnSe}$ при їх легуванні рідкоземельним елементом етербію Yb. Незважаючи на різну природу домішки Yb (рідкоземельний елемент) і Mg (ізовалентна домішка) в селеніді цинку обумовлюють істотне зростання температурної стабільності в діапазоні $T = 300\text{-}470$ К. Така властивість і екситонний характер домінуючого випромінювання представляють практичний інтерес

при отриманні високотемпературного лазерного випромінювання в блакитній області спектра при електронному збудженні. Дифузійний шар i -ZnSe:Yb у $m-i-n$ – структурах з низькоомними підкладками n -ZnSe дозволяє виготовляти блакитні світлодіоди.

6. Отримані методом ізовалентного заміщення гетероструктури α -ZnSe/ α -CdSe характеризуються інтенсивною поляризованою люмінесценцією. Виготовлені випромінювачі визначаються спектрами зі смугами з $\hbar\omega_m = 2,78$ eV, 2,68 eV і 2,47 eV. Інтенсивність їхнього випромінювання істотно залежить від поляризації збуджуючого променя лазера. Анізотропія гексагональної кристалічної ґратки матеріалу визначає розташування в ній ВТД V'_{Zn} , V^*_{Se} , Zn^*_i і відповідних утворених ними центрів. Встановлено вплив анізотропії кристалічної ґратки на крайову люмінесценцію. Вона формується складовими, що визначаються міжзонними переходами вільних носіїв заряду через головну валентну підзону (смуга A) і відщеплену під дією кристалічного поля Δ_{CR} .

7. Досліджено вплив радіаційного опромінення потоком електронів густиною до $D \leq 7,5 \cdot 10^{15}$ ят/см² на оптичні властивості гетерошарів α -ZnSe. Встановлено, що кристалічна будова і структура енергетичних зон при опроміненні не змінюється. Висока квантова ефективність фотолюмінесценції отриманих гетерошарів $\eta = 8-10\%$ практично не змінюється під дією випромінювання. Встановлено основні механізми випромінювання, обумовлені центрами рекомбінації у опромінених матеріалах, обумовлених точковими дефектами структури.

РОЗДІЛ 6 ФОРМУВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР

6.1 Наноструктури і властивості приладів електроніки

Надання нових властивостей приладам твердотільної електроніки базується як на вдосконаленні їх конструкцій, так і покращенні характеристик і параметрів використовуваного базового матеріалу [236]. Проведені дослідження останнього виявили важливість поверхневих станів. Їх істотне покращення можливе шляхом модифікації поверхні, яка суттєво змінює на краще електричні, оптичні, фотоелектричні і люмінесцентні параметри і характеристики виготовлених приладів [237, 238].

Опанування принципів і методик створення наноструктур та виготовлення на їх основі приладів дозволило встановити низку важливих особливостей. Перш за все, це є відносна нескладність технології їх отримання у порівнянні з технологією вирощування базових напівпровідникових матеріалів. По-друге, отриманий в них розвинутий рельєф поверхні можливо достатньо просто змінювати. Разом з тим, цілеспрямована варіація геометричних параметрів рельєфу від мікро- до нано- розмірів потребує відповідної технології, що є складним завданням при отриманні прогнозованих властивостей різного типу пристроїв, зокрема, високоефективних електродів для батарей, спеціальних медичних систем, термоелектричних елементів, а особливо сонячних комірок і нового типу електронних, оптичних та сенсорних систем [1, 239 - 241].

Проблеми високої потужності фотоенергетики зумовили активні розробки конструкцій і технологій виготовлення сонячних елементів на основі кремнію та різних сполук на його основі [242]. Поширеність у природі і низька вартість матеріалу зумовили виготовлення на його основі різного типу фотоелектричних перетворювачів. Інтенсивний розвиток матеріалознавства дозволило отримати InP ($E_g = 1,28$ eV), який за своїми

енергетичними параметрами є одним з найближчих до Si ($E_g = 1,11$ eV). У подальшому важливого значення набуває $GaAs$, технологія отримання якого та виготовлення на його основі електронних приладів у багатьох випадках робить їх еталоном за відповідними параметрами. У цілому III-V сполуки стали особливим етапом у становленні наноелектроніки, що зумовлено істотними перевагами виготовлених на їх основі приладів з наноструктурованою поверхнею з відповідними функціональними властивостями.

Для виготовлення наноструктур найбільш широке застосування знайшли методи хімічної і електрохімічної обробки [243]. В останньому випадку у якості електроліту використовуються галогенідні, сульфатні, фосфатні, нітратні водні та безводні розчини. При значних густинах струмів застосовуються розчини лугів. Внаслідок відповідних хіміко-фізичних властивостей для електролітичного травлення III-V сполук використовуються розчини HCl в етанолі або воді. Розгляд хіміко-технологічних процесів можливо проводити у широких межах зважаючи на комплексний характер методик (додаткове освітлення, зміна кристалічної орієнтації поверхні тощо). Така увага призвела до істотного покращення параметрів і характеристик приладів, зокрема збільшення К.К.Д сонячних елементів, отримання широкого спектрального діапазону, високої фоточутливості тощо.

На даний час значна увага приділяється також формуванню наноструктурованої поверхні на II-VI сполуках. Серед них важливим для пошукових і конструкційних робіт займає $CdTe$ внаслідок близьких до сонячного спектру оптичних параметрів, зокрема значення E_g (1,42 eV) у поєднанні з прямозонною енергетичною структурою. Проведено дослідження можливостей отримання наноструктурованих поверхонь на різних твердих розчинах заміщення, наприклад $CdMnTe$, $CdZnTe$. Активно вивчаються умови створення наночасток $CdSe$ і CdS у пористій матриці SiO_x [244, 245]. Проведені вибірккові дослідження дозволили встановити можливість

отримання інтенсивної люмінесценції внаслідок електрохімічної обробки *ZnSe* [246]. У цілому розроблення технологічних процесів отримання наноструктур і дослідження їх відповідних властивостей є одним з важливих завдань приладобудування у твердотільній електроніці.

6.2. Наноструктуровані випромінювачі на халькогенідах кадмію

Актуальним для приладобудування є вивчення можливості отримання поверхневих наноструктур на широко використовуваних II-VI матеріалах, зокрема халькогенідах кадмію. Поверхневі наноструктури (ПНС) отримувалися на монокристалічних пластинках *CdTe*, *CdSe* и *CdS* з електронною провідністю [247, 248]. Для цього проводився відпал на повітрі підкладок халькогенідів кадмію типорозміром $4 \times 4 \times 0,5$ мм³. Вони вирізалися з об'ємних кристалів, які вирощувалися методом Бріджемена. Встановлено, що для формування поверхневої структури необхідно проводити попередню обробку пластинок послідовно механічним шліфуванням, поліруванням і хімічним травленням у відповідному травнику. Завершувалася підготовка пластин ретельною відмивкою у дистильованій воді.

Ретельна обробка дозволяла отримувати дзеркальну чисту поверхню. У подальшому проводився відпал на повітрі при температурах у діапазоні $T_a \approx 550-650^\circ\text{C}$ при тривалості 20 хвилин.

Типовий фрагмент AFM –топограм вказано на рис. 6.1. Наведена картина відображає морфологію поверхні у випадку *CdTe*. Аналогічний характер структурованості також спостерігається у випадку *CdSe* и *CdS*. На вихідних підкладках халькогенідів кадмію спостерігається характерна для вказаних матеріалів мікрозерністість. Після відпалу поверхня істотно змінює свою морфологію і спостерігається формування різних за розмірами пірамід, що хаотично рознесені по поверхні.

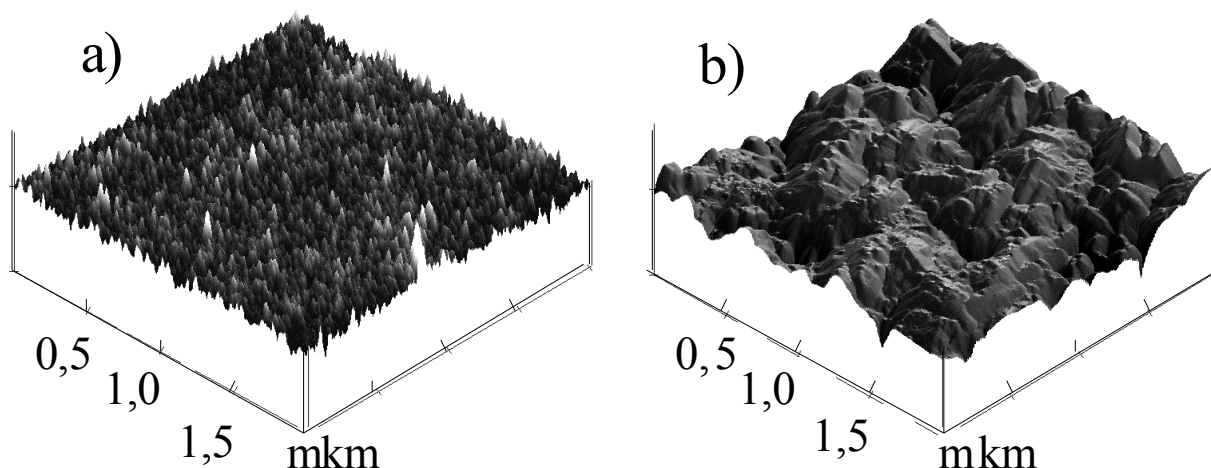


Рис. 6.1. Фрагмент AFM –топограм поверхні підкладки CdTe і CdTe:Li – а, та CdTe:O₂ – б

Зміна характеру поверхні зразків *CdTe*, *CdSe* и *CdS* обумовлює істотну зміну властивостей матеріалу. Зокрема, спостерігається зміна величини оптичного пропускання у крайовій області, рис. 6.2. Зазначимо, що на вихідних підкладках (до термічного відпалу) спостерігається інтенсивне поглинання в області енергій фотонів, близьких до відомих значень величини енергії ширини забороненої зони E_g [7, 33, 41]. У випадку *CdTe* вона складає 1,5 еВ, а для *CdSe* та *CdS* – 1,74 еВ и 2,43 еВ, відповідно. Формування на поверхні наноструктури приводить до зсуву довгохвильового краю поглинання в область менших за E_g енергій фотонів, рис. 6.2. Такий зсув внаслідок відпалу особливо позначається на положеннях максимуму диференційного спектра пропускання [111, 113]. Зокрема, у випадку *CdTe* відпал зумовлює зміну положення максимуму досліджуваного диференційного спектра пропускання T'_ω до $\sim 1,3$ еВ. Разом з тим, на диференційних кривих оптичного відбивання R'_ω положення максимуму не змінюється. Для *CdSe* и *CdS* спостерігаються аналогічні зміни в оптичних спектрах. Наведені на рис. 6.2 криві їх оптичного пропускання отримані на вихідних зразках (крива 1) і після їх термічного відпалу (крива 2).

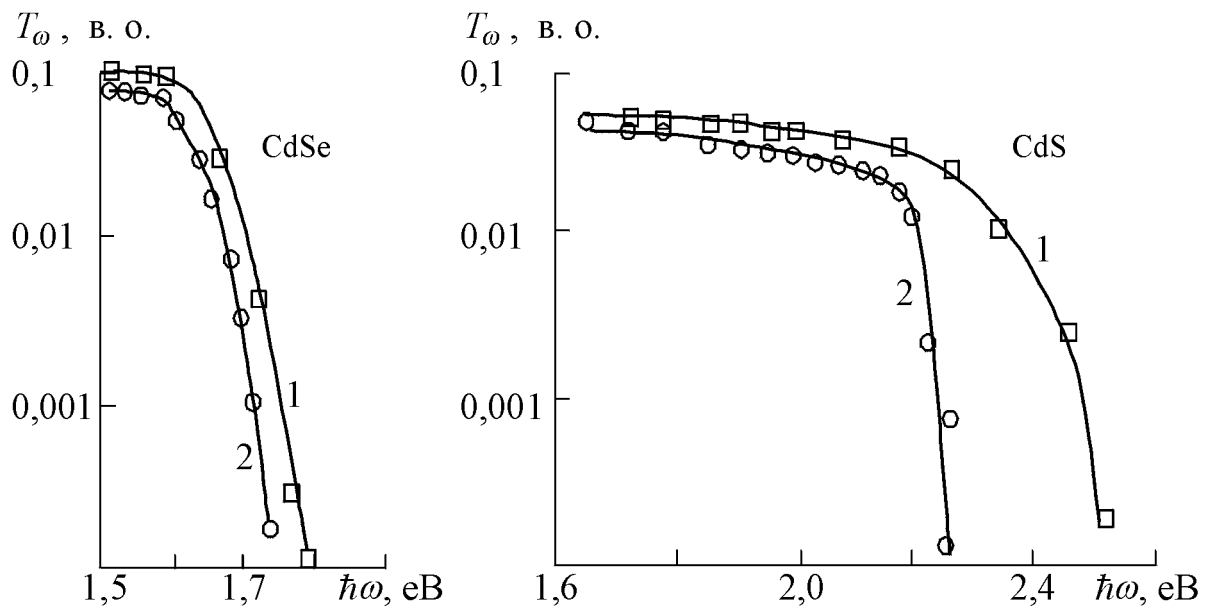


Рис. 6.2. Спектри оптичного пропускання T_ω $CdSe$, CdS : криві 1 – вихідні зразки; криві 2 – зразки після термічного відпалу

За формальним оцінюванням пропускання у крайовій області зменшується в 10^{22} разів. Внаслідок цього спостерігається зсув краю поглинання. Виявлені зміни T_ω зумовлені оптичними процесами на модифікованій наноструктурованій поверхні. Відповідно до закону Бугера інтенсивність світла після проходження шару товщиною d послаблюється в $\exp(-\alpha_\omega d)$ раз. У нашому випадку $d \approx 0,05$ см, а коефіцієнт поглинання α_ω змінюється на три порядки.

Також проявляють себе ефекти розсіяння світла на пірамідах поверхні різних розмірів d , у тому числі й з $d \leq 0,1-0,2\lambda_0$. Довжина хвилі λ_0 відповідає краю поглинання і визначається за формулою $\lambda_0 = 1,24/E_g$ і для досліджуваних зразків змінюється у межах 600-800 нм. Для структурних елементів з такими d у першому наближенні можна вважати, що інтенсивність розсіяного світла I_d змінюється за законом Релея $I_d \sim \omega^4$, що викликає збільшення поглинання і спостережуване зміщення $\hbar\omega_m^T$. Зменшення ординат кривих T'_ω підкладок з ПНС порівняно з невідпаленими зумовлено збільшенням коефіцієнта поглинання, що пов'язано з процесами багатократного відбивання на пірамідах з $d_0 \approx 1-5$ мкм. Подібні ефекти

спостерігаються, зокрема, у текстурованих *Si*-фотоелементах [249], а також у контактах *Au-CdTe* з модифікованою поверхнею [250], і у кінцевому результаті викликають значне покращення їх фотоелектричних параметрів.

Важливим для практичного використання ефекту утворення ПНС є зменшення швидкості поверхневої рекомбінації. Як результат температурного відпалу халькогенідів кадмію є збільшення ефективності крайової фотолюмінесценції, рис. 6.3. Формується інтенсивна люмінесценція.

Необхідно підкреслити, що у випадку *CdTe* таке випромінювання не спостерігалось до формування наноструктури. Зазначимо, що для вихідних *CdS* и *CdSe* ФЛ спостерігається в спектральному діапазоні енергій фотонів менше за крайову область, тобто $\hbar\omega \leq E_g$. Випромінювання в області $\hbar\omega \geq E_g$ на усіх халькогенідах кадмію зумовлене утворенням наноструктурованої поверхні. Воно характеризується наявністю двох смуг, рис. 6.3.

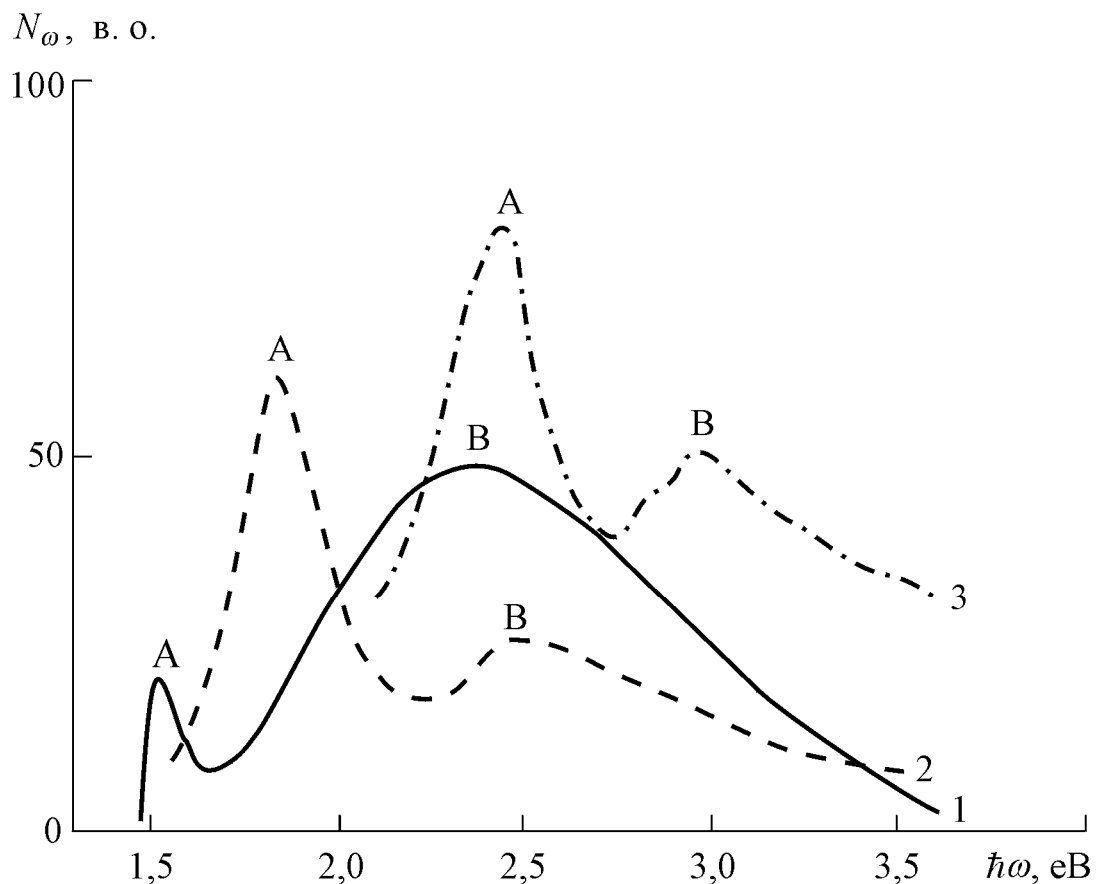


Рис. 6.3. Спектри фотолюмінесценції кристалів із модифікованою поверхнею: 1 – *CdTe*, 2 – *CdSe*, 3 – *CdS*. $T = 300$ K

Вузька складова, позначена символом A , має максимум в області $\hbar\omega$ близьких до E_g . Форма цієї смуги добре апроксимується відомим аналітичним виразом, що описує міжзонну випромінювальну рекомбінацію [91]

$$N_\omega \approx (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right), \quad (6.1)$$

де k – постійна Больцмана, T – температура. Присутність високоенергетичної B -смуги пояснюється розмірним квантуванням енергії носіїв заряду внаслідок утворення наноструктури. Зміна енергії переходу внаслідок розмірного квантування описується рівняння [38, 208, 237, 251]

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) \quad (6.2)$$

де m_n^* , m_p^* – ефективні маси електрона и дірки, d – розмір нанооб'єкта.

Глибина потенційної ями для таких об'єктів складає

$$\Delta E = \hbar\omega_m - E_g \quad (6.3)$$

Підставляючи відомі значення m_n^* , m_p^* и E_g для халькогенідів та значення $\hbar\omega_m$ з отриманих спектрів ФЛ у вирази (6.2) и (6.3) можливо провести оцінку величини d . Відповідне значення припадає на область латеральних розмірів пірамід 10-50 нм. Їх зміна з малих значень на вершині до значних близько основи обумовлює розмірне квантування енергії носіїв заряду в наноструктурах [251]. Саме це зумовлює спостережувану на досліді розтягнутість максимуму B -смуги та її велику півширину. Зменшення розмірів наноструктур зумовлює збільшення енергії фотонів.

Важливою особливістю зразків з ПНС є значна ефективність η їх крайового випромінювання. Ефект збільшення η обумовлюється зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації. Це викликано утворенням наноструктури. Зазначимо, що саме більші нанопіраміди (100-300 нм) беруть участь в процесах розсіяння і багаторазового відбивання опромінення, що призводить до зменшення абсолютної величини оптичного пропускання. При

цьому також зміщується його спектральний край в область більш низьких енергій у порівнянні з E_g базового матеріалу.

6.3. Випромінювачі на наноструктурованих кристалах твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Кристали твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ є одним з перспективних перспективних матеріалів для використання у різних областях функціональної електроніки [252, 253]. Серед них особливу увагу привертають прилади з випрямляючим бар'єром, виготовлені на основі поверхнево-бар'єрних діодів (ПБД). За своїми параметрами і характеристиками вони мають низку переваг перед випрямляючими структурами з p - n -гомо- або гетеропереходами [253]. До того ж, при виготовленні оптоелектронних приладів на базі $Cd_{1-x}Mn_xTe$ збільшення концентрації Mn сприяє істотному збільшенню ширини забороненої зони E_g . Це сприяє як розширенню спектрального діапазону, так і підвищенню температурної та радіаційної стійкостей пристроїв. Проте збільшення x супроводжується зменшенням структурної досконалості кристалів, хоча твердий розчин вважається однорідним аж до $x \approx 0,77$ [254]. Структурні дефекти можуть суттєво погіршувати експлуатаційні параметри приладів на основі ПБД та їх часову стабільність, оскільки їх властивості значною мірою визначаються станом поверхні. У зв'язку з цим, важливим є пошук методів і режимів обробки напівпровідникових підкладинок, спрямованих на оптимізацію основних параметрів поверхні. Один з перспективних шляхів – створення поверхневої наноструктури (ПНС), яка може не тільки покращити характеристики ПБД, але й суттєво змінити властивості підкладинок твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Для цього важливим для встановлення результатів впливу створених ПНС на властивості монокристалів є використання не руйнуючих оптичних методів досліджень [255].

Зазначимо, що на даний час поширеним способом отримання ПНС на підкладках $Cd_{1-x}Mn_xTe$ є їх обробка імпульсним випромінюванням рубінового лазера. Так, зокрема, у роботах [254, 256, 257] було показано, що опромінення зразків $CdTe$ і $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ імпульсами з густиною енергії нижче порогу абляції приводить до утворення на поверхні нанорозмірних упорядкованих структур. Середньоарифметична шорсткість та однорідність островків визначаються енергією та часом опромінення і загалом мають складний характер шершавості, що пояснюється дефектно-деформаційним механізмом фазового переходу на поверхні кристалів.

Набагато простіша технологія створення ПНС успішно проявила себе при виготовленні контактів $Au-CdTe$ з ефективністю фотоперетворення \sim (13-15) % при 300 К в умовах освітлення AM1,5 [159]. Вона ґрунтується на процесах самоорганізації, які реалізуються у вузьких температурному та часовому інтервалах відпалу на повітрі напівпровідникових підкладок. Разом з тим, виявилось, що просте повторення режимів для $CdTe$, які наведені у роботі [252], не виправдалося для зразків $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Відповідно оптимальні значення температур T_a і часу t_e відпалу визначались експериментально за подібністю АСМ-топограм кожного складу твердих розчинів до АСМ-топограми телуриду кадмію, рис. 6.4. Остання добиралася за критерієм максимальної ефективності фотолюмінесценції $CdTe$ [252]. Дослідження показали [258], що для $Cd_{1-x}Mn_xTe$ такими режимами є температура $T_a \approx 650 \pm 20$ °С. Час t_e залежить від молярного складу і непогано описується емпіричною формулою $t_e = 35 + 1,3 \cdot x$, хв., рис. 6.5. Експериментально встановлено, що саме температура $T_a \approx 650 \pm 20$ °С є оптимальною, оскільки при $T < T_a$ поверхня практично залишається дзеркальною, а при $T > T_a$ має тенденцію до формування блочної структури.

Морфологія поверхні вивчалась за допомогою атомно-силового мікроскопу типу NT-206, а АСМ-топограми відпалених при оптимальних умовах зразків $CdTe$ і $Cd_{1-x}Mn_xTe$ представлені на рис. 6.4.

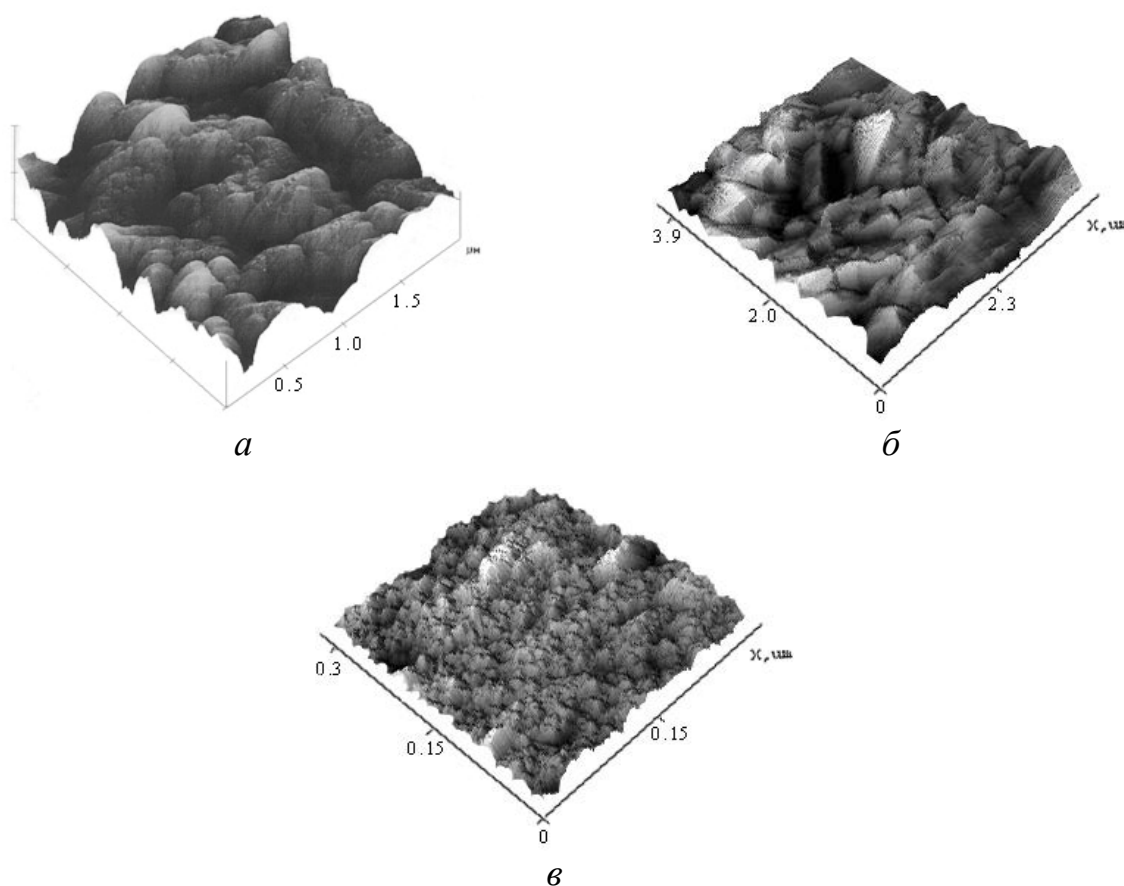


Рис. 6.4. АСМ-топограми поверхні підкладок $CdTe$ (а) та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (б) відпалених при оптимальних режимах.

Дослідження показали, що утворення ПНС на підкладках $Cd_{1-x}Mn_xTe$, як і у випадку $CdTe$, обумовлює істотне збільшення ефективності люмінесценції.

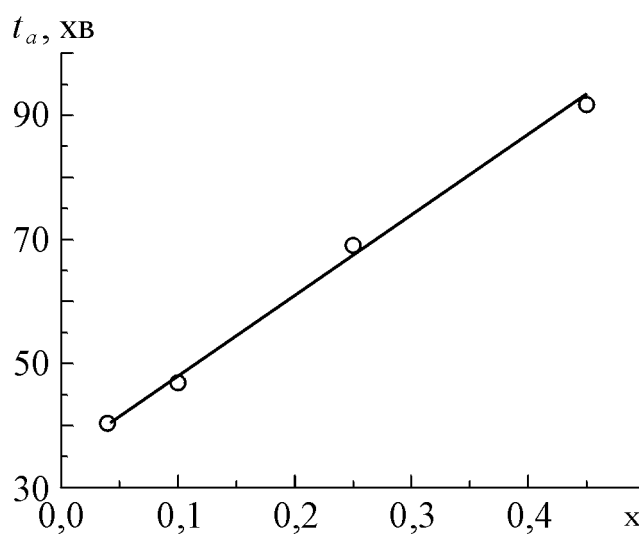


Рис. 6.5. Залежність часу відпалу t_b від молярного складу x кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, відпалених при $T_b \approx 620$ °С.

Найбільш характерною особливістю випромінювання підкладинок $Cd_{1-x}Mn_xTe$, відпалених при оптимальних умовах, є поява B -смуги (рис. 6.6), якій притаманні наступні властивості. По-перше, вона має досить велику півширину ($\Delta\hbar\omega_{1/2} \approx 0,8$ еВ), яка практично не залежить від молярного складу x підкладинок і рівня збудження L . По-друге, енергетичне положення максимуму $\hbar\omega_m^B$ значно перевищує E_g базового матеріалу і зростає у міру збільшення x , врізка на рис. 6.6. По-третє, її інтенсивність I_B лінійно залежить від рівня збудження в межах чотирьох порядків. Визначені властивості виключають можливу участь у формуванні B -смуги кластерів β - $MnTe$, випромінювання яких у складі $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при 300 К характеризується наступними параметрами – $\hbar\omega_m \approx 3,24$ еВ, $\Delta\hbar\omega_{1/2} \approx 0,06$ еВ і $I \sim L^2$ [91]. Також люмінесценція кластерів β - $MnTe$ спостерігалась лише при рівнях збудження на 3-5 порядків більших за максимальне значення L , яке зумовлює інтенсивне випромінювання $Cd_{1-x}Mn_xTe$. І насамкінець зауважимо, що B -смуга не може бути обумовлена оптичними переходами між зоною провідності та відщепленою за рахунок спіно-орбітальної взаємодії валентною підзоною.

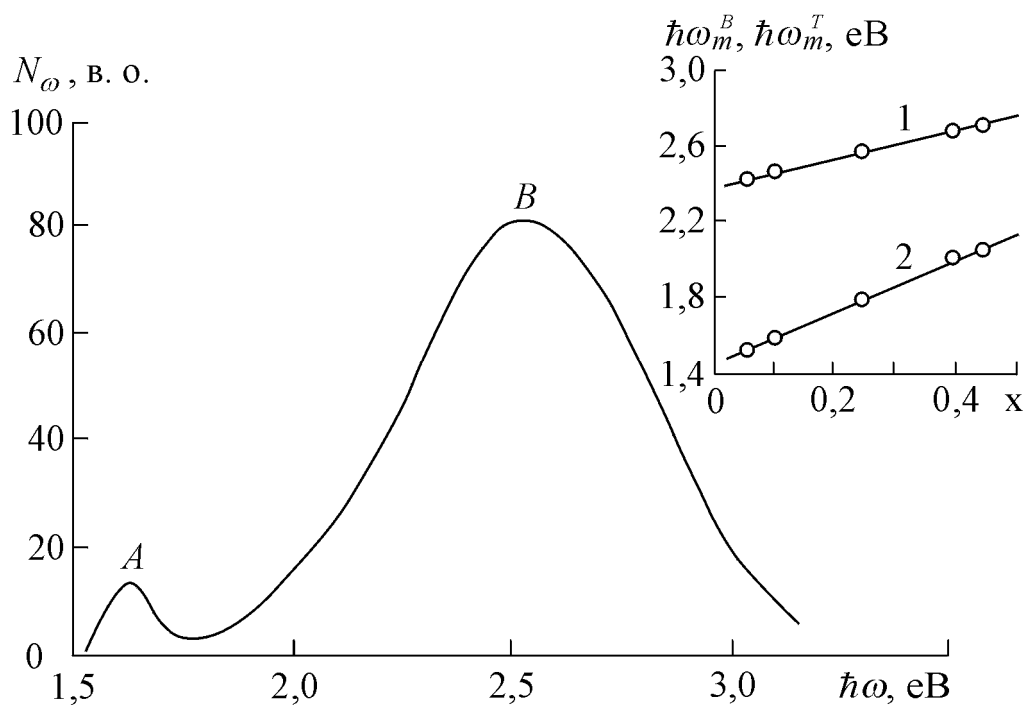


Рис. 6.6 Спектр фотолюмінесценції зразка $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$. $T = 300$ К. На врізці – залежність положення максимумів B -смуги та диференційного спектра оптичного пропускання від молярного складу.

При міжзонних оптичних переходах у даному випадку параметр $\Delta\hbar\omega_{1/2}$ становив би $\sim 0,05$ еВ, а залежність $I(L)$ підпорядковувалась закону $I \sim L^2$ [181].

Враховуючи викладене, найбільш вірогідною причиною появи B -смуги, є ПНС, яка утворюється у результаті відпалу підкладинок при оптимальних умовах. Саме у ній реалізується квантово-розмірний ефект, який проявляється у збільшенні ширини забороненої зони сферичного кристалу порівняно з безмежним. Якщо вважати, що люмінесценція зумовлена набором осциляторів, то найбільше їх число відповідає за випромінювання з енергією $\hbar\omega_m$, яка може бути представлена виразом [240]

$$\hbar\omega_m^B = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d_0} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right). \quad (6.4)$$

тут d_0 – діаметр сферичного нанокристалу, а m_n^* і m_p^* – ефективні маси електрона і дірки відповідно. Оскільки ширина забороненої зони твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ є лінійною функцією x [253], то згідно (6.4) у першому наближенні $\hbar\omega_m^B$ також має бути подібною до залежності $E_g(x)$. Дійсно, експериментальна залежність $\hbar\omega_m^B(x)$ апроксимується прямою при зміні x у межах 0,04-0,45, однак її нахил відрізняється майже у два рази за залежність $E_g(x)$, врізка на рис. 6.6. Розглянемо можливі причини таких відмінностей.

Формула (6.4) дозволяє оцінити середній розмір нанокристалів, що визначають максимум B -смуги. У зв'язку з відсутністю інформації про залежності $m_{n,p}^*(x)$ для твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ і, враховуючи оціночний характер розрахунків, скористаємось для цього відомими значенням $m_n^* = 0,11m_0$ і $m_p^* = 0,35m_0$ для $CdTe$ [7]. Приймаючи середнє значення різниці $\hbar\omega_m^B - E_g \approx 0,7$ еВ, після підстановки величин $m_{n,p}^*$ отримаємо для $d_0 \approx 5$ нм. Натомість, аналіз збільшеного фрагменту АСМ-топограми показує, що мінімальний розмір нанопірамід ПНС складає ~ 10 нм, що у два рази перевищує розрахункову величину d_0 , рис. 6.4 в. Така неузгодженість є

формальною, оскільки випромінювання в околі максимуму B -смуги формується вершинами цих нанопірамід з меншими за розрахункові розмірами. Побічним доказом цього слугує наявність у спектрі люмінесценції фотонів з енергіями $\hbar\omega > \hbar\omega_m$, які обумовлені нанооб'єктами з розмірами меншими за $d_0 \approx 5$ нм. Відповідно така розбіжність розмірів визначає аномально велику півширину B -смуги. Вона викликана значною дисперсією розмірів (10-100 нм) мілких нанокристалів, що входять до складу більших пірамід з розмірами основи 1-5 мкм, рис. 6.4 в.

Разом з тим, структурні елементи ПНС більших розмірів не приймають участі у формуванні обговорюваної B -смуги, проте викликають суттєві зміни оптичного пропускання. Вони спостерігаються у диференційних спектрах пропускання T'_ω , за якими визначався характер залежності $E_g(x)$ базових підкладинок $Cd_{1-x}Mn_xTe$, врізка на рис. 6.7.

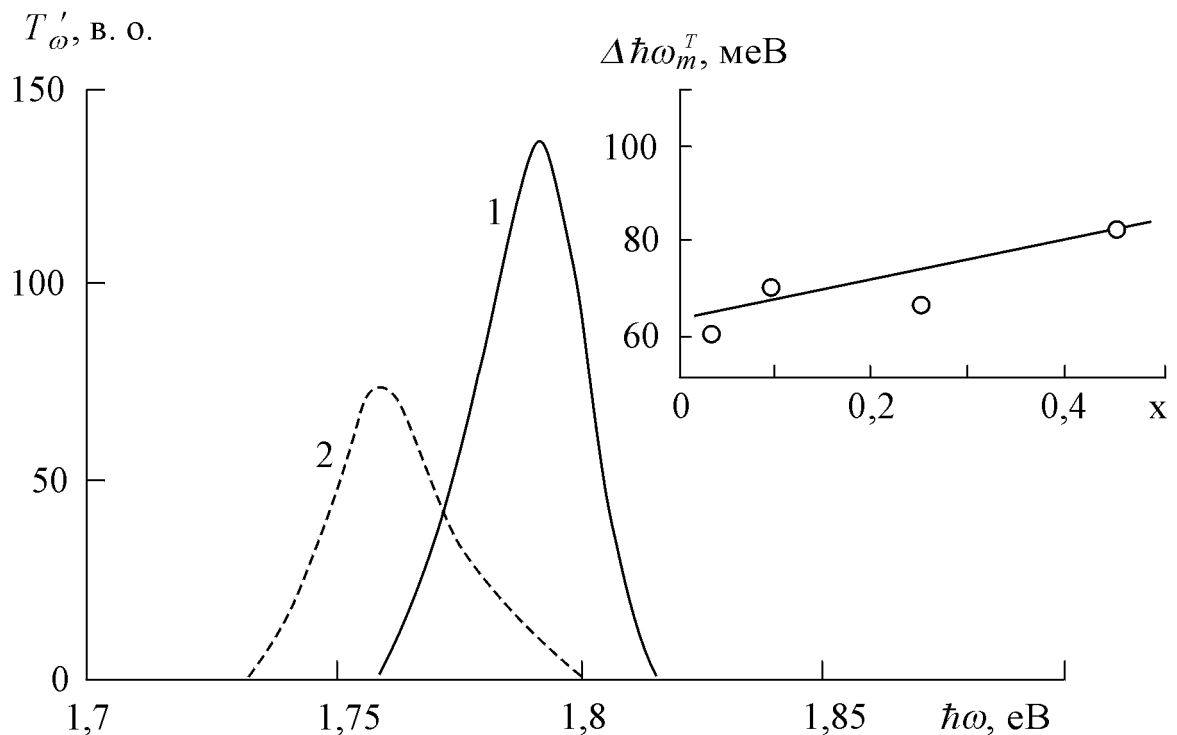


Рис. 6.7. Диференційні спектри оптичного пропускання підкладинок $Cd_{0.75}Mn_{0.25}Te$: з ПНС (2) і без неї (1). На врізці – залежність різниці положення максимумів кривих T'_ω базових зразків та з ПНС від молярного складу.

Значення E_g для відповідного складу встановлювалася за енергетичним положенням максимуму $\hbar\omega_m^T$ диференціальних кривих T'_ω . Для зразка $Cd_{0,75}Mn_{0,25}Te$ її форма наведена на рис. 6.7, крива 1. Такий вигляд є типовим для такого типу спектрів.

Оскільки розташування $\hbar\omega_m^T$ (а відповідно і величина E_g) визначаються як величиною x , так і товщиною зразка l , то товщина всіх базових підкладинок добиралася однаковою і становила 200 мкм. Як наслідок зазначеного відповідні дослідні значення $E_g(l)$ будуть відрізнятись від істинного $E_g(0)$. Зазначимо, що різниця $\Delta E_g = E_g(l) - E_g(0)$ також буде залежати від l і зростатиме по мірі збільшення товщини. Натомість, проведені дослідження для підкладинок $CdTe$ товщиною ~ 200 мкм, що також є прямозонним напівпровідником як і твердий розчин, розбіжність величини ΔE_g становить ~ 30 меВ [259]. До того ж, відносна похибка $\Delta E_g/E_g$ при визначенні ширини забороненої зони за кривими T'_ω підкладинок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,04 \leq x \leq 0,45$) не перевищує 0,02. За таких умов вона практично не впливає на абсолютне значення E_g та її залежність від x . Відповідно можливо стверджувати, що відмінність у нахилах прямих (врізка на рис. 6.6) обумовлена залежністю від x величин $m_{n,p}^*$ і d_0 . Їх встановлення є окремою складною задачею.

Проведені вивчення впливу створених на підкладках ПНС дозволили встановити, що наноструктури обумовлюють зменшення величини ординати кривої T'_ω , а також зміщення її максимуму $\hbar\omega_m^T$ у сторону менших енергій, рис. 6.7. Відзначимо, що цей факт спостерігається для всіх досліджуваних зразків. До того ж, для дзеркальної і матової поверхонь різних зразків відповідна різниця $\Delta\hbar\omega_m^T$ між максимумами кривих T'_ω зростає по мірі збільшення x , врізка на рис. 6.7. Вказані результати обумовлені ефектом розсіяння світла на різних за розміром d пірамідах, у тому числі й з $d \leq 0,1-0,2\lambda_0$. Тут довжина хвилі λ_0 відповідає краю поглинання і визначається за формулою $\lambda_0 = 1,24/E_g$. Для досліджуваних зразків λ_0 змінюється у межах 600-

800 нм. Для структурних елементів з такими d у першому наближенні можна вважати, що інтенсивність розсіяного світла I_d змінюється за законом Релея $I_d \sim \omega^4$, що викликає збільшення поглинання і спостережуване зміщення $\hbar\omega_m^T$.

Зменшення ординат кривих T'_ω підкладинок з ПНС порівняно з не відпаленими (рис. 6.7) обумовлено збільшенням коефіцієнта поглинання, що пов'язано з процесами багатократного відбивання на пірамідах з $d_0 \approx 1-5$ мкм. Аналогічні ефекти мають місце також у текстурованих *Si*-фотоелементах [260] і у контактах *Au-CdTe* з модифікованою поверхнею [159]. Вони обумовлюють значне покращення фотоелектричних параметрів фотодіодів. Також, як і у випадку *CdTe* [252], ПНС приводить до зменшення швидкості поверхневої рекомбінації, внаслідок чого істотно зростає квантова ефективність крайової фотолюмінесценції, рис. 6.6.

6.4. Світловипромінювачі на плівках телуриду кадмію

Прилади електроніки є складним системами, що формуються напівпровідниковими плівками чи (та) шарами. Для них важливим питанням є забезпечення високої ефективності. У випадку сонячної енергетики одним з базових матеріалів є плівки *CdTe*. Як відомо [259], для отримання різного типу фоточутливих приладів і поверхнево-бар'єрних фотоелементів з ефективністю 13-15 % важливим є процес відпалу плівок на повітрі у діапазоні температур 700-1000 К. Як показано вище, за таких умов утворюється модифікована поверхня з відповідними геометричними параметрами. Тому постає важливим проведення температурного відпалу і дослідження властивостей поверхневих плівок *CdTe*. Зазначимо, що їх властивості істотно змінюються.

Плівки *CdTe* отримувалися на підкладках із слюди методом гарячої стінки [260]. Підкладки розташовувалися у вакуумованій камері із наважкою наперед синтезованої сполуки *CdTe*. Температура її випаровування становила $T_B = (400 \div 500)^\circ\text{C}$, а стінка камери розігрівалася до температур більших на

50 °С. Підкладки, на які осаджувалася плівка, знаходилася при $T_{II} = 200$ °С. Товщина плівки телурида кадмію задавалася часом напilenня $t = (60-300)$ °сек., і контролювалася оптичним методом (за інтерференційною картиною спектрів оптичного пропускання). Властивості отриманих плівок $CdTe$ контролювалися за методом неруйнівних оптичних досліджень. Для цього використовувалася універсальна оптична установка, на якій за попередньо вказаною методикою вимірювалися оптичне пропускання T_{ω} , відбивання R_{ω} і люмінесценція N_{ω} . Дослідження проводилися за відомою класичною методикою [142] і з використанням високочутливого методу λ -модуляції [155].

Обраний метод отримання плівок $CdTe$ є одним з перспективних процесів серед парофазних вакуумних технологій осадження у квазізамкненому об'ємі. Дослідження його особливостей показали, що підбір температур випарника, стінки і підкладки забезпечують постійний градієнт температур. Тому плівки вирощуються в умовах, що максимально наближені до рівноважних. За таких обставин морфологія поверхні визначається умовами кристалізації, при яких розмір і розміщення зерен по поверхні є рівномірним, рис. 6.8.

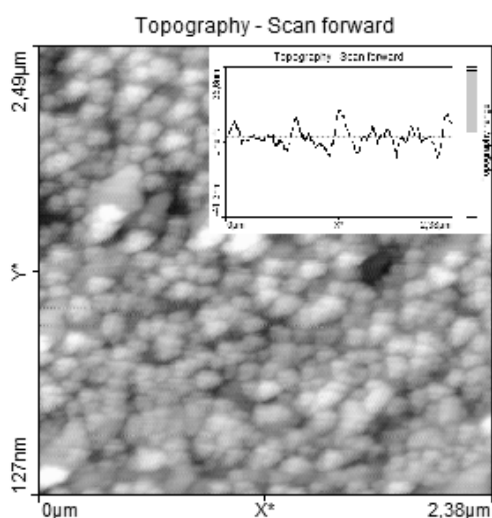


Рис. 6.8. AFM-топограма поверхні тонких плівок $CdTe$. $T = 300$ К

Досліджувалися спектри оптичного пропускання з використанням методу λ -модуляції. На диференціальних кривих спостерігаються максимуми, які змінюють положення відповідно до технологічних умов отримання матеріалу рис. 6.9.

Їх положення характерні для оптичних процесів поглинання довгохвильовому краї. На вихідних плівках (крива 1) спостерігається максимум при $\hbar\omega_m = 1,5$ eV, що узгоджується з шириною забороненої зони $CdTe - E_g = 1,5$ eV [7, 33]. Проте максимум T_ω плівок, отриманих після відпалу, зміщується до $\sim 1,3$ eV, крива 2 на рис. 6.9. При цьому дослідження оптичного відбивання відпалених плівок $CdTe$ не виявили зміни величини ширини забороненої зони.

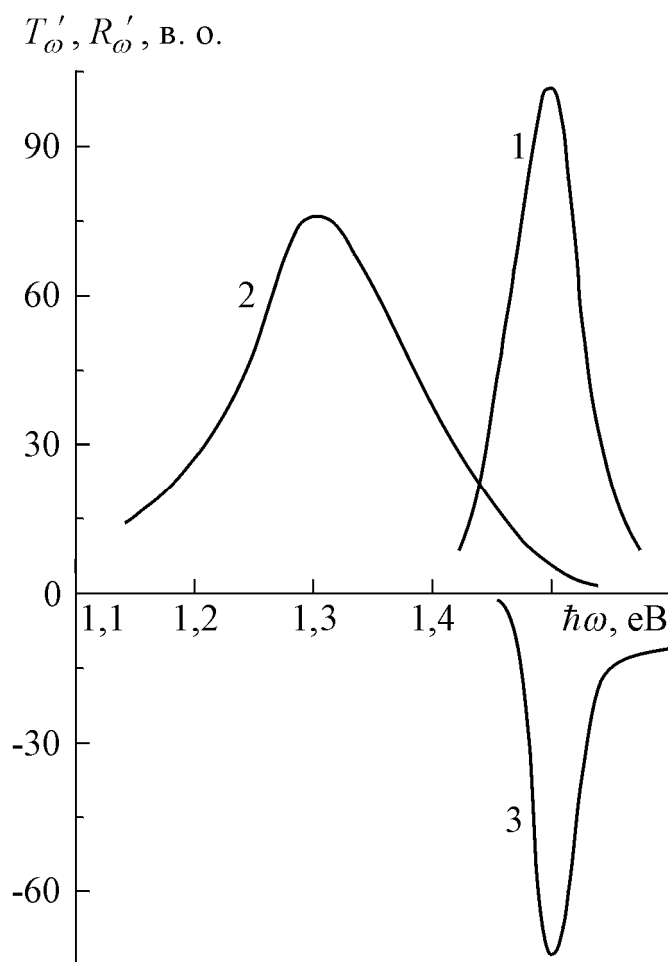


Рис. 6.9. Спектри λ -модульованого оптичного пропускання T'_ω (1, 2) та відбивання (3) вихідних (1, 3) і відпалених (2) плівок CdTe. $T = 300$ К.

На характерних диференціальних кривих спостерігається особливість при $\hbar\omega \sim 1,5$ eV, крива 3, рис. 6.9. Вона відповідає значенню $E_g = 1,5$ eV телуриду кадмію. За таких обставин спостережуваний зсув у оптичному поглинанні визначається утворенням модифікованої поверхні, на якій збільшується розсіяння оптичного випромінювання при дослідженні пропускання T'_ω .

Важливим результатом температурного відпалу плівок *CdTe* є поява достатньо інтенсивної фотолюмінесценції, яка не спостерігається у відсутності термообробки вихідних зразків. Її спектр визначається двома смугами, умовно позначеними символами *A* та *B*, рис. 6.10.

Характер люмінесценції добре узгоджується з випромінюванням квантово-розмірних структур широкозонних II-VI сполук із модифікованою поверхнею, яка складається з двох різних за латеральними розмірами груп зерен [261]. За таких обставин максимум смуги *B* припадає на область енергій фотонів $\hbar\omega \sim 1,5$ eV.

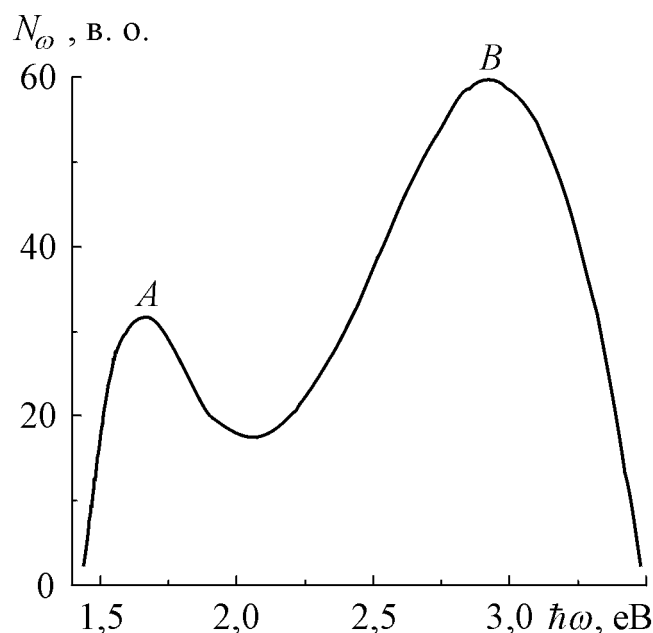


Рис. 6.10. Спектри фотолюмінесценції плівок телуриду кадмію відпаленого на повітрі. $T = 300$ К

Відповідно природа випромінювання може бути пояснена міжзонною рекомбінацією і анігіляцією екситонів. Вказані механізми рекомбінації притаманні кристалам, а тому проявляються на великих за розміром зернах. Відповідно при дослідженні оптичного пропускання T'_ω спостерігається особливість при $\hbar\omega \sim 1,5$ eV, рис. 6.8. Поява інтенсивної люмінесценції після термообробки, як і у випадку кристалів, вказує на істотне зменшення ролі безвипромінювальних процесів за участю поверхневих дефектів. Тому такий результат є важливим для отримання детекторів різного роду, оскільки в них будуть зменшуватися поверхневі струми втрат і рівень шумів та істотно (на ~ 2 порядки) зростати фоточутливість [262].

Високоенергетична смуга B пояснюється особливостями випромінювання модифікованої поверхні отриманої внаслідок термообробки. Велика півширина смуги і розтягнутий максимум зумовлені дисперсією розмірів і форми малих зерен. Аналогічна картина спостерігалася у випадку відпалу при певних умовах на повітрі низькоомних підкладинок $n\text{-CdTe}$ [263]. Проведений термічний відпал тонких плівок телуриду кадмію спричинив утворення зерен різноманітної форми пірамід. Зміна їх розмірів від малих на вершині до значних у основі викликає розмірне квантування енергії носіїв заряду на утворених наноструктурах. Це підтверджується наявністю у спектрі випромінювання фотонів з енергією, яка відповідає певним розмірам зерен [208]. Саме зменшення розміру наноструктур обумовлює збільшення енергії фотонів. Зазначимо, що утворені структуровані поверхні не тільки покращують фоточутливість можливих отриманих фотодетекторів, але й розширюють спектральний діапазон їх фоточутливості.

6.5. Випромінювачі на наноструктурованих гетерошарах $\alpha\text{-ZnSe}$

Отримання поверхневих структур є актуальним питанням для синтезованих гетерошарів ZnSe гексагональної (α) модифікації. При

попередньому розгляді умов формування такого типу структур у випадку II-VI сполук встановлено, що відповідний рельєф поверхні утворюється внаслідок температурної обробки матеріалу. У випадку досліджуваних ГШ $\alpha\text{-ZnSe}$ при температурній обробці поверхня не змінюється. До того ж, такі гетерошари характеризуються температуростійкістю люмінесценції. На відміну від них люмінесценція халькогенідів кадмію при $T = 400\text{-}420\text{ K}$ зазнає повного гасіння. Разом з тим, формування поверхневої наноструктури на $\alpha\text{-ZnSe}$ обумовлює формування властивостей, які обумовлені квантово-розмірними процесами. Зокрема, спостерігається істотне збільшення квантового виходу люмінесценції. Тому отримання на $\alpha\text{-ZnSe}$ поверхневої наноструктури може бути важливим для практичного використання отриманих гетерошарів.

Гетерошари $\alpha\text{-ZnSe}$ отримувалися при ізотермічному відпалі підкладок монокристалів $\alpha\text{-CdSe}$ у насиченій парі цинку за вказаним у п.2.3. процесом ізовалентного заміщення. Утворення $\alpha\text{-ZnSe}$ на поверхні $\alpha\text{-CdSe}$ підтверджується як візуально, так і комплексними дослідженнями оптичних властивостей – пропускання, відбивання, фотолюмінесценція [264]. Їх важливою перевагою є неруйнуючий характер взаємодії з речовиною. Зокрема, на диференціальних кривих R'_ω спостерігаються характерні для зонної структури гексагональної ґратки $\alpha\text{-ZnSe}$ особливості, рис. 6.11. Вони визначаються розщепленням валентної зони на підзони внаслідок впливу кристалічного поля $\Delta_{CR} = 0,07\text{ eV}$ і спин-орбітальної взаємодії $\Delta_{SO} = 0,37\text{ eV}$ при $E_g = 2,89\text{ eV}$. Зазначимо, що отримана ІВЗ гексагональна структура шарів є стабільною і не зазнає фазового переходу типу вюрцит→сфалерит, який має місце при отриманні монокристалів ZnSe відомими класичними технологічними процесами [94].

Стабільність структури визначає можливість формування поверхневої наноструктури гетерошарів $\alpha\text{-ZnSe}$ і дослідження їх властивостей. З метою отримання модифікованої поверхні проводилася хімічна обробка гетерошарів $\alpha\text{-ZnSe}$ у хімічному травнику $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2 = 3\text{:}1$ [265].

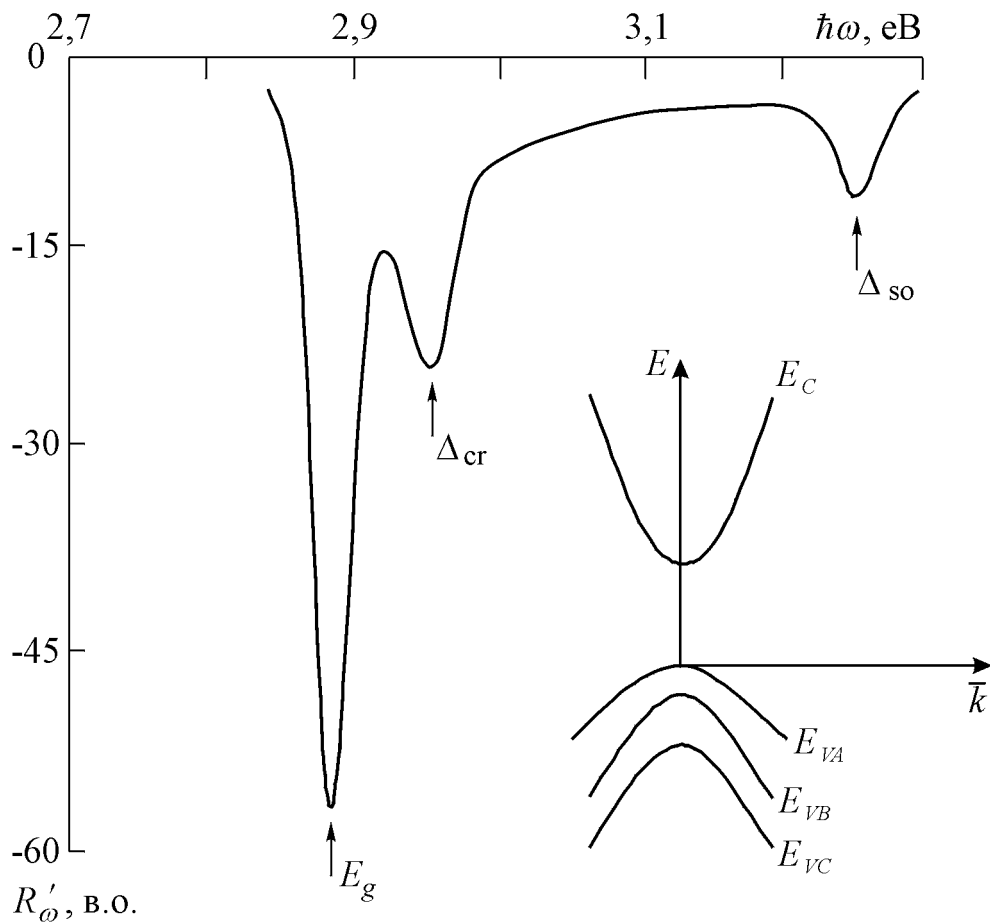


Рис. 6.11. Диференціальний спектр оптичного відбивання гетерошарів α -ZnSe. На врізці – зонна структура напівпровідників з гексагональною модифікацією

Варіація часових і температурних режимів дозволяла змінювати геометричну структуру поверхні. Візуальне спостереження модифікованої поверхні при збільшенні мікроскопа $150\times$ виявило утворення характерної геометричної структурованості.

Вона наглядно спостерігається експериментально на АСМ-топограмі, рис. 6.12. За нею отримана поверхня складається з хаотично розташованих зерен, латеральні розміри яких змінюються в межах 100-700 нм. Їх форма нагадує піраміди.

Утворення наноструктурованої поверхні забезпечувало істотну зміну люмінесцентних властивостей ізовалентно-заміщених гетерошарів базового селеніду цинку гексагональної модифікації.

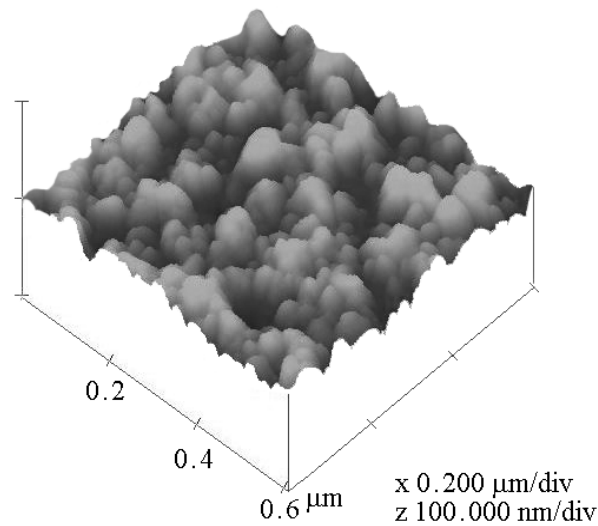


Рис. 6.12. AFM-топограма гетерошарів α -ZnSe з модифікованою поверхнею.

Спектри фотолюмінесценції шарів α -ZnSe з модифікованою поверхнею характеризуються наявністю двох смуг, умовно позначених символами A та B , рис. 6.13.

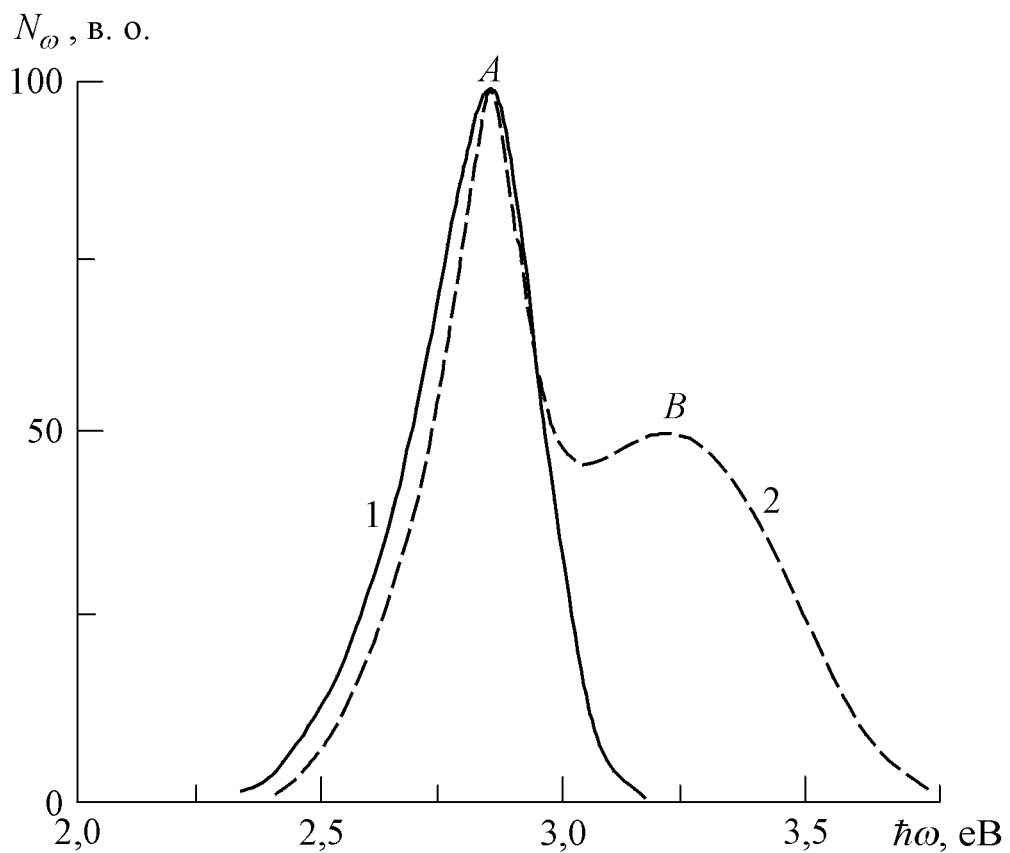


Рис. 6.13. Спектри фотолюмінесценції базових (1) та модифікованих (2) шарів α -ZnSe. $T = 300$ К

Вони розташовуються як в області енергій фотонів $\hbar\omega$ більших за $E_g = 2,89$ еВ, так і при менших значеннях. Високоенергетичне випромінювання ($\hbar\omega > E_g$) не може бути зумовлене утворенням речовини іншого хімічного складу. Про це свідчать дослідження оптичного відбивання R'_ω обох типів зразків. За ними ширина забороненої зони не змінюється і становить $E_g = 2,89$ еВ.

Наявність люмінесценції в області $\hbar\omega > E_g$ зумовлена структурною перебудовою поверхні гетерошарів α -ZnSe внаслідок хімічної обробки. Відповідні процеси самоорганізації зумовлюють вплив геометричної структурованості на характер і природу випромінювання. Одною з причин цього може бути формування розмірного квантування утворених наноструктур.

Зміна енергії переходу внаслідок розмірного квантування може бути представлена у вигляді [38, 240]

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) \quad (6.5)$$

де m_n^* і m_p^* – ефективні маси електрона і дірки, а d – розміри нанооб'єктів.

Це підтверджується проведеними оцінками можливих розмірів нанооб'єктів за зміною енергії переходу [251]. За визначеною з досліду глибиною потенціальної ями $\Delta E = \hbar\omega_m - E_g = 0,35$ еВ обчислені розміри складають $d \approx 50$ нм. Вони відповідають величині вершин пірамід, а можливе їх подальше зменшення зумовлює наявність у спектрах фотонів з енергіями $\hbar\omega$, що перевищують $\hbar\omega_m = 3,24$ еВ.

Зауважимо, що домінуюча за інтенсивністю смуга A зумовлена випромінюванням великих нанокристалів ($d = 600$ - 700 нм). Його властивості формуються базовим гетерошаром α -ZnSe. Попередні дослідження показали, що спектри фотолюмінесценції визначаються міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду і анігіляцією зв'язаних екситонів, рис. 6.14. Відповідні смуги з максимумами на енергії фотонів $\hbar\omega \sim 2,90$ еВ і $\hbar\omega_m = 2,645$ еВ

проявляють себе на досліді, а особливо при дослідженні λ -модуляції, крива 2, рис. 6.14.

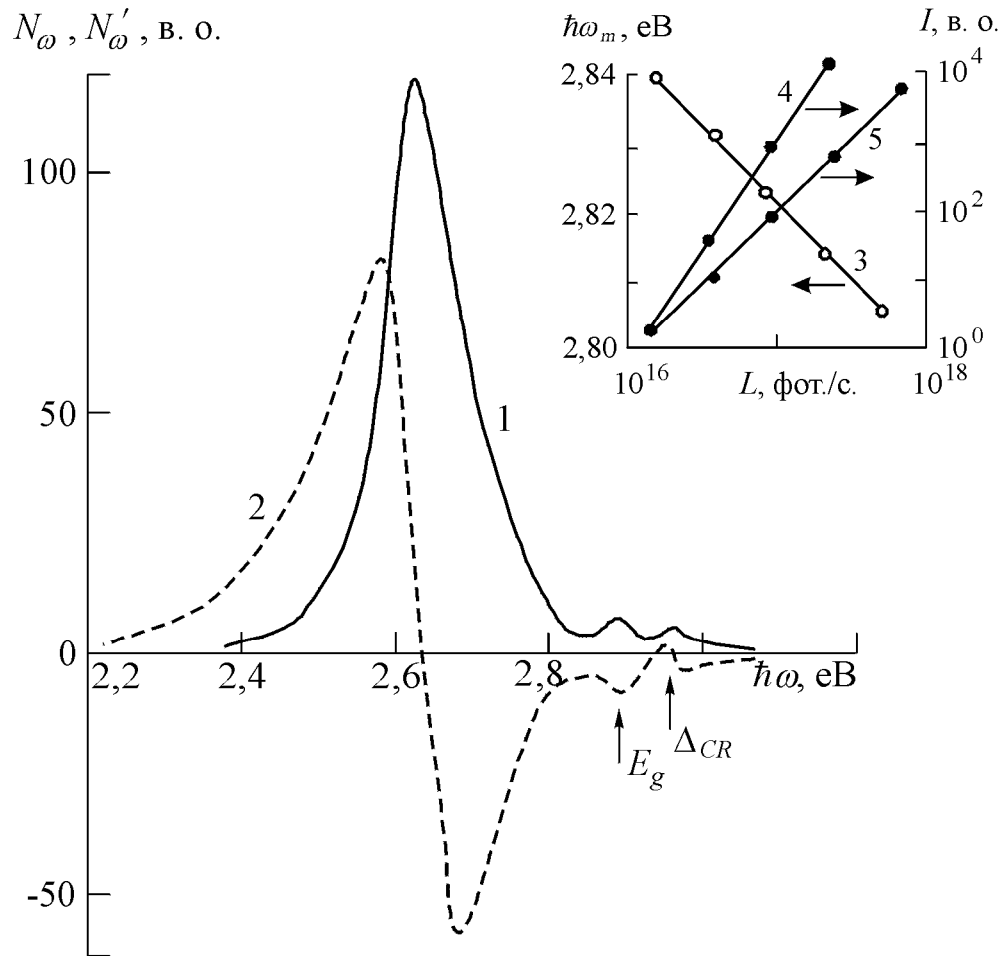


Рис. 6.14. Звичайний (1) та λ -модульований (2) спектри фотолюмінесценції гетерошарів α -ZnSe. На врізці – залежність положення максимуму $\hbar\omega_m$ (3) та інтенсивності I (4, 5) від рівня збудження L . 4 – $I \sim L^{2,0}$ і 5 – $I \sim L^{1,5}$. $T = 300$ К

Екситонний характер домінуючого випромінювання підтверджується наступними властивостями: а) максимум зміщується в область менших енергій при збільшенні рівня фотозбудження L ; б) інтенсивність I залежить від L за законом $I \sim L^{1,5}$ [224]. Міжзонна рекомбінація підтверджується незалежністю положення максимуму від L і залежністю I від L за законом $I \sim L^2$. Розглянуті особливості ідентичні до базових шарів α -ZnSe, отриманих методом ІВЗ. Зазначимо, що квантова ефективність люмінесценції модифікованих шарів перевищує вихідні зразки і становить $\eta \sim 15$ -20 % (проти 0,1-0,4 % для широко використовуваних монокристалів β -ZnSe).

ВИСНОВКИ ДО 6 РОЗДІЛУ

1. Встановлено, що поверхневі наноструктури на гетерошарах гексагональної модифікації сульфоселенідів цинку можуть бути отримані хімічною обробкою у травнику $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$. Структурованість поверхні можливо варіювати зміною часових і температурних режимів, що спостерігається на АСМ-топограмах. Отримана поверхня складається з хаотично розташованих зерен за формою пірамід, латеральні розміри яких змінюються в межах 100-700 нм. Відпал на повітрі не призводить до формування ПНС, що обумовлено стійкістю до повторної дії температур кристалічної ґратки гетерошарів, отриманих ізовалентним заміщенням при $T = 800-1100$ °С. Уповільнення процесів перебудови ґратки гетерошарів під дією температури обумовлене пружною взаємодією ізовалентних атомів з дислокаціями.

2. Отримано світловипромінювачі з поверхневою наноструктурою на гетерошарах $\alpha\text{-ZnSe}$, отриманих методом ізовалентного заміщення на підкладках $\alpha\text{-CdSe}$. Запропонований спосіб вирощування гетерошарів дозволяє виготовляти матеріал із нетиповою гексагональною структурою з стабільною інтенсивною фотолюмінесценцією, обумовленою міжзонними переходами вільних носіїв заряду та анігіляцією зв'язаних екситонів. Поверхнева наноструктура уможливує формування ефективного випромінювання в області енергії фотонів $\hbar\omega_m = 3,24$ еВ, що є наслідком розмірного квантування енергії носіїв заряду. Створення поверхневої наноструктури на $\alpha\text{-ZnSe}$ істотно розширює спектральну область випромінювання до ультрафіолетової з $\lambda = 0,34$ мкм та збільшує його зовнішній квантовий вихід до $\eta = 15-20$ %.

3. Отримано високо ефективні випромінювальні прилади з наноструктурами на кристалах халькогенідах кадмію їх термічною обробкою на повітрі при $T = 550-650$ °С з тривалістю ~ 20 хвилин. Наноструктурована поверхня за АСМ-топограмами являє собою хаотично рознесені різні за

розмірами піраміди. Наноструктурована поверхня істотно зменшує швидкість поверхневої рекомбінації, внаслідок чого суттєво збільшуються ефективність крайової фотолюмінесценції і фоточутливість. Спектр випромінювання характеризується двома складовими. В області $\hbar\omega \sim E_g$ люмінесценція визначається процесами анігіляції зв'язаних екситонів і міжзонними переходами, які визначають випромінювання великих за розмірами (100-300 нм) пірамід. Зменшення розмірів до 10-50 нм обумовлює розмірне квантування, внаслідок якого формується інтенсивне випромінювання при $\hbar\omega \gg E_g$ з широким спектром внаслідок збільшення енергії фотонів при зменшенні розмірів.

4. Отримано випромінювачі з наноструктурованою поверхнею на плівках телуриду кадмію. Такі прилади характеризуються важливою для практичного використання *CdTe* інтенсивною фотолюмінесценцією, яка не спостерігається до термообробки вихідних зразків. Її спектр визначається двома смугами при $\hbar\omega \sim E_g$ і $\hbar\omega \gg E_g$. Характер люмінесценції добре узгоджується з випромінюванням квантово-розмірних структур у широкозонних II-VI сполуках із модифікованою поверхнею, яка складається з двох різних за латеральними розмірами груп зерен. Поява інтенсивної люмінесценції після термообробки, як і у випадку кристалів, вказує на істотне зменшення ролі безвипромінювальних процесів за участю поверхневих дефектів. Виготовлено фотодетектори, які характеризуються максимумом чутливості $\hbar\omega \approx E_g$ і істотним збільшенням на ~ 2 порядки величини фоточутливості. Важливим для детекторів різного роду на їх основі є зменшення поверхневих струмів втрат і рівня шумів.

5. Встановлено, що утворення наноструктур не впливає на тип та параметри зонної структури базового матеріалу і обумовлює збільшення на 3 порядки величину оптичного поглинання T'_ω і зміщення його максимуму $\hbar\omega_m^T$ у сторону менших енергій фотонів внаслідок багатократного відбивання на пірамідах з $d_0 \approx 1-5$ мкм, що на 3 порядки збільшує фоточутливість текстурованих *Si*-фотоелементів і фотоструктур *Au-CdTe* з модифікованою

поверхнею. Збільшення квантової ефективності випромінювання до $\eta \sim 20\%$ на випромінювачах з наноструктурованою поверхнею обумовлено зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації внаслідок утворення поверхневих наноструктур.

6. Отримано прилади на основі $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з поверхневими наноструктурами у запропонований спосіб відпалу при $T_a \approx 650 \pm 20$ °C на повітрі. Встановлено, що тривалість часу відпалу t_g залежить від молярного складу x і визначається емпіричним рівнянням $t_g = 35 + 1,3x$, хв. Отримання максимальної ефективності випромінювання забезпечується оптимальністю температури T_a і часу відпалу t_g , яка визначається за співставленням АСМ-топограм зразків твердих розчинів з ПНС з АСМ-топограмами $CdTe$ з інтенсивною ФЛ після відпалу. Встановлено, що ПНС складається з пірамід розміром 2-5 мкм, які у свою чергу є об'єднанням більш мілких 10-100 нм нанопірамід. Останні обумовлюють формування інтенсивної смуги фотолюмінесценції в області енергій фотонів 2,2-3,2 еВ і півшириною $\Delta\hbar\omega_{1/2} \approx 0,8$ еВ з максимумом при $\hbar\omega_m \approx 2,50$ еВ. Такі характеристики обумовлені квантово-розмірним ефектом на відповідному ансамблі осциляторів. Структурні елементи ПНС більших розмірів обумовлюють випромінювання у крайовій області базового матеріалу, а також значне покращення фотоелектричних параметрів фотодіодів внаслідок збільшення багатократного відбивання на пірамідах з $d_0 \approx 1-5$ мкм.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Виготовлено світловипромінювачі і фотодетектори з узгодженими квантовою ефективністю випромінювання $\eta=7-20\%$ і фоточутливістю у широкій спектральній області $\Delta\lambda=0,350-0,885\text{мкм}$ внаслідок легування ізовалентними домішками *Mg*, *Ca* та рідкоземельним елементом *Yb* широкозонних сполук халькогенідів цинку і кадмію, визначено їх основні параметри, характеристики та властивості.

2. Отримано ізотермічним відпалом у парах ізовалентних елементів (метод ІВЗ) гетерошари (ГШ) II-VI сполук із стабільними кристалічними ґратками гексагональної і(чи) кубічної модифікацій і виготовлено на їх основі світловипромінювачі і фотодетектори з високою фото чутливістю та інтенсивністю випромінювання, обумовленого міжзонними переходами вільних носіїв заряду та анігіляцією екситонів внаслідок структурної досконалості матеріалів, що уможлиблює керування спектрами у короткохвильовій області $\lambda = 0,35-0,48\text{ мкм}$ відповідно до параметрів матеріалів і розроблених конструкцій приладів.

3. Методом ІВЗ отримано джерела інтенсивного випромінювання у крайовій області на тонких ГШ типової кубічної модифікації $\beta\text{-ZnSe}/\beta\text{-ZnS}$ з $\Delta\lambda = 0,41-0,51\text{ мкм}$ при $\lambda_m = 0,450\text{ мкм}$ з квантовою ефективністю $\eta \approx 10-12\%$ (порівняно з кристалами $\beta\text{-ZnSe}$ з $\eta \approx 0,1-0,4\%$) та на ГШ $\beta\text{-CdTe}/\beta\text{-ZnSe}$ з $\eta \approx 7-10\%$ в області $\Delta\lambda = 0,729-0,855\text{ мкм}$ при $\lambda_m = 0,837\text{ мкм}$. Вперше виготовлено джерела високоефективного випромінювання у короткохвильовій області $\Delta\lambda = 0,355 \div 0,535\text{ мкм}$ з $\eta \approx 12-15\%$ на ГШ нетипових гексагональних модифікацій $\alpha\text{-ZnSe}$, $\alpha\text{-ZnS}$, $\alpha\text{-ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ та структур $\alpha\text{-CdTe}/\alpha\text{-CdSe}$ з випромінюванням у ближній ІЧ-області $\Delta\lambda = 0,751-0,826\text{ мкм}$ з $\eta \approx 7-8\%$, отриманих ізотермічним відпалом при $T_a = 600-900\text{ }^\circ\text{C}$. Для випромінювання характерні слабка температурна залежність інтенсивності при $\Delta T = 300-550\text{ K}$, часова повторюваність та стабільність

характеристик і параметрів, а також висока стійкість параметрів і характеристик випромінювання для α -ZnSe до дії радіаційного опромінення густиною $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$ електрон/см² з енергією $E \approx 2$ МеВ

4. На рівні корисної моделі отримані джерела на ГШ α -ZnSe з випромінюванням у фіолетовому ($\Delta\lambda = 0,41$ - $0,47$ мкм), синьому ($\Delta\lambda = 0,46$ - $0,49$ мкм) і зеленому ($\Delta\lambda = 0,49$ - $0,55$ мкм) діапазонах з високою спектральною чистотою кольору 92,3 %, 97,6 %, 98 % відповідно при зміні температури відпалу в інтервалі 880-1040 °С. Вперше отримано джерела поляризованого випромінювання, обумовлене анізотропією гексагональної структури ГШ α -ZnSe та виготовлено фотодіоди з p - n -переходом при дифузії ІВД Mg чутливих до поляризованого опромінення у діапазоні $\Delta\lambda = 0,335$ - $0,477$ мкм.

5. Розроблено конструкцію і виготовлено методом ІВЗ високоефективні джерела випромінювання з $\eta \approx 15\%$ на ГШ сульфоселенідів кадмію нетипової кубічної модифікації. Встановлена можливість зміни спектрів випромінювання джерел на основі β -CdSe при використанні підкладок CdTe і ZnSe з кубічною структурою. На гетероструктурах кубічного β -CdS/ β -ZnS спектр випромінювання характеризується $\lambda_m = 0,457$ мкм у крайовій області з $\eta \approx 6,5$ %.

6. Отримано високоефективні фотоприймачі зі спектральним діапазоном $\Delta\lambda = 0,31$ - $0,47$ мкм на основі твердих розчинів заміщення у системах ZnSe-MgSe та ZnSe-ZnS. Легування ізовалентною домішкою Mg розчину $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ обумовлює отримання p - n -переходу, на якому максимум фоточутливості на $\lambda_m = 0,445$ мкм. На твердому розчині заміщення $ZnSe_{0,47}S_{0,53}$, отриманому при температурі відпалу $T_B = 960$ °С, виготовлено фотодетектори з поверхнево-бар'єрною структурою з напівпрозорою плівкою Ni з максимумом при $\lambda_m = 0,38$ мкм. Встановлено незалежність характеру спектрів їх фоточутливості і фотоелектричних параметрів від

інтенсивності опромінення при його зміні на чотири порядки величини і істотну залежність фотоструму від інтенсивності світла.

7. Виготовлено фотодетектори на основі гетеропереходів (ГП) $n\text{-CdTe-p-ZnTe}$ з спектральною чутливістю $\Delta\lambda = 0,506\text{-}0,855$ мкм, широким діапазоном лінійності фотоструму при експлуатації в режимі короткого замикання і виявляючою здатністю не менше 10^{13} В⁻¹·см·Гц^{1/2} при 300 К. Встановлено можливість зміни максимуму fotocутливості у діапазоні довжин хвиль $\lambda_m = 0,708$ мкм до $\lambda_m = 0,576$ мкм. при варіюванні температури ізотермічного відпалу 800-1100 К. Показано незалежність положення максимуму ГП від режимів відпалу на високоомних базових підкладках $p\text{-ZnTe}$ з $\rho \approx 3 \cdot 10^3$ Ом·см з $E_g \approx 2,28$ еВ. Визначено для ГП максимальну величину к.к.д. $\approx 5\%$, обумовленого освітленням АМ2 при 300 К. Виготовлено фотодіоди (ФД) з $p\text{-n}$ -переходом на основі CdTe . Встановлено спектр fotocутливості $\Delta\lambda = 0,248\text{-}0,953$ мкм, який забезпечує можливість їх використання як ефективних детекторів випромінювання He-Ne -лазера.

8. Розроблено конструкцію, визначені технологічні режими і виготовлені світловипромінювачі з наноструктурованою поверхнею при відпалі на повітрі $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при $T_a \approx 650 \pm 20$ °С та халькогенідів кадмію при $T_a = 550\text{-}650$ °С і хімічній обробці гексагональних гетерошарів сульфоселенідів цинку у травнику $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2 = 3\text{:}1$. Вперше показана можливість розширення спектральної області випромінювання в УФ діапазон джерел світла на основі ГШ $\alpha\text{-ZnSe}$ внаслідок модифікації поверхні. Спектр випромінювання істотно розширюється внаслідок формування двох при $\hbar\omega \sim E_g$ і $\hbar\omega \gg E_g$ та збільшується ефективність випромінювання до $\eta = 15\text{-}20\%$. В області $\hbar\omega \sim E_g$ люмінесценція визначається анігіляцією зв'язаних екситонів і міжзонними переходами на великих за розмірами ($\sim 100\text{-}700$ нм) пірамідах внаслідок істотного зменшення темпа поверхневої рекомбінації і поверхневих струмів втрат. Широкий спектр в області $\hbar\omega \gg E_g$ формується інтенсивним випромінюванням внаслідок розмірного квантування при

зменшенні розмірів до $\sim 10-50$ нм і для $\alpha\text{-ZnSe}$ характеризується стабільною люмінесценцією в ближній УФ області до $0,34$ мкм з максимумом при $\lambda_{m2} = 0,382$ мкм. Виготовлено фотосенсори з наноструктурованою поверхнею на основі $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ з максимумом чутливості при $E_g = 1,80$ еВ ($\Delta_{SO} = 0,9$ еВ) і коефіцієнтом к.к.д. $\approx 12\%$ при освітленні AM2 при 300 К, що обумовлено істотним збільшенням поглинання внаслідок багатократного відбивання світла пірамідами з $d_0 \approx 1-5$ мкм на наноструктурованій поверхні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sadao Adachi Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. – New Jersey: Wiley. – 2009. – 422 P.
2. Ермаков О. Прикладная оптоэлектроника. – М.: Техносфера, 2004. – 416 с.
3. Фистуль В. И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение). – М.: Физматлит, 2004. – 432 с.
4. Гетероструктуры твердофазного замещения на основе монокристаллов соединений A_2B_6 / Буллах Б.М., Горбик П.П., Комашенко М.К. // ФТП. – 1981. – 15, №2. – С. 357-359.
5. Рыжиков В.Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений АПВІ. Получение, свойства, применение. – М.: НИИТЭХИМ. – 1989. – 125 с.
6. Физика соединений A^2B^6 . / Под ред. Георгобиани А. Н. и Шейнкмана М. К. – М.: Мир, 1986. – 320 с.
7. Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987. – 608 с.
8. Интегральная оптика. Пер. с англ. / Под ред. Т. Тамира. – М.: Мир. – 1978. – 344 с.
9. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых структур // ФТП. – 1998. – 32, №1. – С. 3-19.
10. Дисплеи / Под ред. Панкова Ж. – М.: Мир. – 1982. – 320 с.
11. Полупроводниковые фотоприемники / Под. ред. В.И. Стафеева. – М.: Радио и связь. – 1984. – 216 с.
12. Берг А., Дин П. Светодиоды / Под ред. А.Э. Юновича. – М.: Мир. – 1979. – 686 с.
13. Свечников Г.С. Элементы интегральной оптики. – М.: Радио и связь. – 1978. – 104 с.

14. Thomas D.G., Hopfield J.J., Frosch C.J. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide // *Phys. Rev.* – 1965. – 15. – P.857-859.
15. Щепина Н.С. Основы светотехники. – М.: Энергоиздат. – 1985. – 344 с.
16. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники $A^{II}B^{VI}$ и перспективы их применения. // *УФН.* – 1974. – 113, №1. – С. 129-155.
17. Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б. Проблемы создания инжекционных светодиодов на основе широкозонных полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ // *Изв. АН СССР. Сер. физич.* – 1985. – 49, №10. – С. 1916-1922.
18. Физика и химия $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. Медведева С.А. – М.: Мир. – 1970. – 624 с.
19. Пихтин А.Н., Клот Б. Светодиоды: состояние и перспективы. // *Петербургский журнал электроники.* – 1997. – №1. – С. 3-12.
20. Вавилов В.С., Ноле Е.Л., Егоров В.Д. Новые данные о спектре рекомбинационного излучения теллурида кадмия // *ФТТ.* – 1965. – 7, №3. – С. 934-936.
21. Ноле Е.Л., Вавилов В.С., Голубев Г.П., Маштаков В.С. Вынужденное излучение селенида кадмия при электронном возбуждении // *ФТТ.* – 1966. – 8, №1. – С. 286-287.
22. Bogdankevich O.V., Zverev M.M., Krasilnikov A.I., Pechenov A.N. Laser emission in Electron-Beam Excited ZnSe // *Phys. Stat. Sol.* – 1967. – 19, №1. – P. K5-K6.
23. Вавилов В.С. Особенности физики широкозонных полупроводников и их практические применения // *УФН.* – 1994. – 164, 3 – С.287-295.
24. Makhniy V.P., Baranjuk V.Ye., Demich M.V., Melnik V.V., Malimon I.V., Slyotov M.M., Sobistchanskiy B.M., Stets E.V. Isovalent substitution – a perspective methods of producing heterojunction optoelectrical devices. / *SPIE.* – 2000. – 4425. – P. 272-276.

25. Махний В.П., Архилюк Л.И., Гривул В.И., Мельник В.В., Собищанский Б.М., Слетов М.М. Перспективы использования широкозонных II-VI соединений в коротковолновой сенсорике // *Sensor Elektronik and Microsystem Technologies*. – 2006. –3. – С. 31-34.
26. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В., Борисюк М.М. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. – Київ: Іван Федоров. – 2000. – 198 с.
27. Быстров Ю.А., Литвак И.И., Персианов Г.М.. Электронные приборы для отображения информации. – М.: Радио и связь – 1985. – 240 с.
28. Алиев Т.М., Вигидров Д.И., Кривошеев В.П. Системы отображения информации. – М.: Высш. шк. – 1988. – 223 с.
29. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – М.: Высшая школа. – 1986. – 367 с.
30. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. – М.: Высшая школа. – 1965. – 192 с.
31. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. / Под. ред. Степина Б.Д., Лидина Р.А. – М: Химия. – 1987. – 696 с.
32. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука. – 1978. – 792 с.
33. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Справочник. – К.: Наукова думка. – 1975. – 704 с.
34. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа. – 1975. – 302 с
35. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. – М.: Наука. – 1979. – 639 с.
36. Tuncay C., Tomak M. Empirical tight-binding band structure of wurtzite semiconductors SiC, ZnSe and ZnTe // *Phsy. Stst. Sol. (b)*. – 1985. – 127, №2. – P. 543-547.

37. Berhard G.E., Zunger A. Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe and their pseudobinary alloys // Phys. Rev. B. – 1987. – 36, №6. – P. 3199-3228.

38. Kobayechi A., Volz S.M. Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO // Phys. Rev. – 1983. – 28. – P. 935-956.

39. Baars J., Brandt Y. Structural Phase Transitions in ZnS // J. Phys. Chem. Sol. – 1973. – 34. – P. 905-909.

40. Kikuma I., Furukoshi M. ZnSe phase transition // J. Cryst. Growth. – 1985. – 71, №1. – P. 136-140.

41. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.:Мир. – 1973. – 456 с.

42. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых приборов. – М.: Металлургия. – 1987. – 336 с.

43. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – М.: Металлургия. – 1988. – 572 с.

44. Kikuma I., Furukoshi M. Solution growth of ZnSe crystals using In-Zn solvents // J. Cryst. Growth. 1980. V. 50. P. 654-658.

45. Физико-химические основы синтеза монокристаллов полупроводниковых твердых растворов соединений A^2B^6 / Мизецкая И.В., Олейник Г.С., Буденная Л.Д. и др. – Киев: Наук. думка. – 1986. – 160 с.

46. Кулаков М.П. Методы получения широкозонных кристаллов A^2B^6 и некоторые их свойства // Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников: Сб. науч. тр. – Ленинград: ЛИЯФ. – 1980. – С. 48-70.

47. Марков Е.В., Давыдов А.А. Сублимация кристаллов CdS // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1971. – VII, №4. – С. 575-580.

48. Агельменев М.Е., Левит А.Д., Панасюк Е.И., Сердюк Н.В. Выращивание и люминесцентные свойства объемных кристаллов нелегированного селенида цинка с дырочной проводимостью // Неорган. матер. – 1986. – 22, №3. – С. 387-391.

49. Куликов Л.М. Регулирование массопереноса в газотранспортной системе селенид цинка-водород-инертный газ // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. – 1982. – 18, №6. – С. 899 -902.
50. Курносое А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. – М.: Высшая школа. – 1986 – 368 с.
51. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. – Л.: Наука. – 1972. – 384 с.
52. Болбошенко В.З. Исследование люминесцентных свойств кристаллов селенида цинка, легированных донорными и акцепторными примесями // Дис. ... кандидата физ.-мат. наук. – Кишинев. – 1990. – 239 с.
53. Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б. Управление дефектным составом и инверсия типа проводимости широкозонных кристаллов $A^{II}B^{VI}$ / В кн.: Широкозонные полупроводники. – Л.: Изд-во ин-та ядерной физики. – 1979. – С. 71-78.
54. Махний В.П. Механизм образования гетероструктур при твердофазном замещении на основе соединений A^2B^6 . // Изв. АН СССР. Неорган. матер. –1991. – 27, №3. – С.619-620.
55. Розеншер Э., Винтер Б. Оптоэлектроника. – М.: Техносфера, 2006. – 592 с.
56. Махний В.П., Архилюк Л.И., Гривул В.И., Мельник В.В., Сльотов М.М., Собіщанський Б.М., Ткаченко І.В. Перспективи використання широкозонних II-VI сполук в короткохвильовій сенсоріці // Sensor Electronic and Microsystem Technologies. – 2006. – Vol. 3. – P.30-36.
57. Сльотов О.М Гавалешко О.С., Петренко І.В. Радіаційна стійкість гетерошарів α -ZnSe // V-а Міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах". – Україна, Чернівці. – 3-5 листопада, 2016. – С. 263.

58. Сльотов М.М., Мельник В.В., Сльотов О.М. Гетерошари анізотропного α -ZnSe для фото сенсорів // 8-ма Міжнародна науково-технічна конференція СЕМСТ-8. – Україна, Одеса. – 28 травня - 1 червня, 2018. – с. 164.

59. Сльотов М.М., Мельник В.В., Сльотов О.М. Можливість використання гетерошарів α -ZnSe і α -ZnS в приладах оптоелектроніки. // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-8). – Україна, Ужгород. – 2-4 жовтня, 2018. – с. 223-224.

60. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. – М.: Высшая школа. – 1984. – 288 с.

61. Калинин И.П., Алексовский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений $A^{II}B^{VI}$. – Ленинград. Изд-во Ленинград. ун-та. – 1978. – 310 с.

62. Беляев А.П., Рубец В.П. Гетероэпитаксия полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ на охлажденной подложке // ФТП. – 2001. – 35, №3. – С. 294-297.

63. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. – М.: Энергия. – 1973. – 295 с.

64. Вакуумное нанесение плёнок в квазизамкнутом объеме / Под ред. Бубнова Ю.З., Лурье М.С., Старх Ф.Г., Филаретова Т.А. – М.: Сов. Радио. - 1975. – 160 с.

65. Парфенов О.Д. Технология микросхем. – М.: Высш. школа. – 1986. – 320 с.

66. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. – М.: Мир, 1989. – 582с.

67. Koukitu A., Suzuki T., Seki H. Thermodynamic analysis of the MOVPE growth process // J. Cryst. Growth. – 1986. – 74. – P. 181-186.

68. Попов В.Ф., Горин Ю.Н. Процессы и установки электронно-ионной технологии. – М.: Высш. школа. – 1988. – 255 с.

69. Qiu J., Cheng H., De Puydt J.V., Haase M.A. Recent developments in the MBE growth of wide band gap II-VI semiconductors for laser diodes and LEDs // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – 127. – P. 279-286.

70. Akasaki I., Hayashi I. Research on blue emitting devices // *Jpn. Ind. Sci. Technol.* – 1996. – 17. – P. 48-52.

71. Андреев В.М., Долгинов Л.М., Трешьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов / Под ред. Алферова Ж.И. – М.: Сов. радио. – 1975. – 328 с.

72. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высшая школа. – 1971. – 230 с.

73. Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Середин В.Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. – М.: Воениздат. – 1982. – 208 с.

74. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир. – 1969. – 120 с.

75. Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б., Михаленко В.Н. Собственно дефектные центры люминесценции в ZnS *p*-типа// Труды ФИАН. – М.: Наука. – 1983. – 138. – С. 70-135.

76. Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. – М.: Наука. Физматлит. – 1997. – 352 с.

77. Котляревский М.Б., Георгобиани А.Н., Михайленко В.Н., Соколов В.А. Механизм дефектообразования в сульфиде цинка *p*-типа, отожженном в паре серы // *Журн. физич. химии.* – 1980. – LIV, №2. – С. 345-348.

78. Yu P.W., Park Y.S. P-type conduction in undoped ZnSe // *Appl. Phys. Lett.* – 1973. – 22, №7. – P. 345-346.

79. Бочков Ю.В., Георгобиани А.Н., Дементьев Б.П. Управление стехиометрией полупроводников $A^{II}B^{VI}$ ионным легированием // *ФТП.* – 1976. – 10, №2 – P. 316-319.

80. Шалимова К.В., Морозова Н.К., Дмитриев В.А. Влияние нарушения стехиометрии на формирование различных модификаций соединений A_2B_6 // Тез. докл. VII Междунар. конгр. по кристаллографии, 1966. – С. 258.

81. Кулаков М.П., Соколовская Ж.Д. Образование гексагонального ZnSe при кристаллизации из газового потока // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21, № 1. – С. 20-25.

82. Махній В. П., Кінзерська О. В., Сенко І. М., Ащеулов А. А. Люмінесцентні властивості кристалів ZnSe:Yb з модифікованою поверхнею // Науковий вісник ЧНУ. Фізика. Електроніка. – 2014. – Т. 3, В. 1. – С. 112-114.

83. Соболев В.В. Зоны и экситоны соединений группы A^2B^6 . – Кишинев: Штиинца. – 1980. – 255 с.

84. Паносян Ж.Р. Излучательная рекомбинация в кристаллах теллурида кадмия // Тр. ФИАН. – М.: Наука. – 1973. – 68. – С. 147-202.

85. Букке Е.Е., Вознесенская Т.И., Голубева Н.П., Горбачева Н.А., Илюхина З.П., Панасик Е.И., Фок М.В. Применение обобщенного метода Аленцева для анализа спектра сине-голубой люминесценции ZnS // Тр. ФИАН. – 1972. – 59. – С. 25-37.

86. Брайловський В.В., Махній В.П., Сльотов М.М., Собіщанський Б.М., Стец О.В., Ткаченко І.В. Використання модуляційної спектроскопії для визначення параметрів рекомбінаційних центрів. // Вимір. і обчисл. техніка в технолог. процесах. – Дрогобич. – 2002. – 1, №9. – с.71-73.

87. Ozgur U., Alivov Ja.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoc H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. – 2005. – V.98. – 041301. – P.1 -103.

88. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. – М.: Мир. – 1976. – 431 с.

89. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергия. – 1976. – 416 с.

90. Ю. П. Кардона М. Основы физики полупроводников. – М: Физматлит. – 2002. – 560 с.

91. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. – Минск: Наука и техника. – 1975. – 464 с.
92. Тягай В.А., Снитко О.В. Электроотражение света в полупроводниках. – Киев. – Наукова думка. – 1980. – 304 с.
93. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. – М.: Наука. – 1964. – 320 с.
94. Морозова Н.К., Кузнецов В.А., Рыжков В.Д. Селенид цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука. – 1992. – 93 с.
95. Пека Г.П., Коваленко В.Ф., Смоляр А.Н. Варизонные полупроводники. – К.: Вища школа. – 1989. – 251 с.
96. Георгобиани А.Н., Озеров Ю.В., Тигиняну И.М. Исследование фундаментальных переходов в широкозонных полупроводниках методами модуляционной спектроскопии. / В сб. Модуляционная спектроскопия широкозонных полупроводников. – М.: Наука. – Труды ФИАН. – 1985. – 163. – С. 3-38.
97. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф., Зубрицкий С.В., Родригес Хуан Ф., Пуртов Ю.Н. Излучательная рекомбинация кристаллов ZnSe, легированных элементами IV группы // Фотоэлектроника. – 1988. – 2. – С. 98-103.
98. Knoll G.F. Radiation Detection and Measurement. Fourth edition. – New Jersey: Wiley. – 2010. – 830 P.
99. Makhniy V. P., Melnyk V. V., Slyotov M. M., Stets O. V. Semiconductor UV – radiation detectors for biology and medicine // Proc. of SPIE. – 2006. – V.6254. – P.62541V-1-62541V-3.
100. М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, К.С. Уляницький Використання $Cd_xMg_{1-x}Te$ у фотосенсорах // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2015 Т. 12, №2. – С. 36-41.
101. Махній В.П, Гавалешко О.С., Сльотов О.М. Оптичні властивості гетерошарів α -ZnSe. // Науковий вісник Чернівецького університету, серія "Фізика. Електроніка". – 2014 Т. 3, Вип. 1. – С. 60-62.

102. Slyotov O.M., Gavaleshko O.S., Ulyanitskiy K.S. The influence of own point defects on luminescence of α -ZnSe heterolayers // XV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, Ukraine, 15-20 May. – 2015. – С. 308.

103. Makhniy V.P., Slyotov O.M. Optical properties of ZnSe:Mg diffusion layers. // Ukr. J. of Phys. Optics. – 2004. – V.5, №4. – P.136-140.

104. Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$) / Под. ред. Уиллардсона Р. и Бира А. – М.: Мир. – 1970. – 488 с.

105. Пека Г.П., Коваленко В.Ф., Куценко В.Н. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов. – К.: Техніка. – 1986. – 152 с.

106. Махній В.П. Нерівноважні процеси у напівпровідниках: Навчальний посібник. – Чернівці: Рута. – 2002. – 80 с.

107. Сльотов М.М., Сльотов О.М., Шахматова А.Г., Ульяницький К.С. Сенсори на основі ZnMgSe // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2015 Т. 12, №1. – С. 95-99.

108. Патент на корисну модель №120756 Спосіб визначення ширини забороненої зони напівпровідникових матеріалів // Махній В.П., Сльотов О.М., Бодюл Г.І Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 10.11.2017, Бюл. № 21.

109. Гавалешко О., Сльотов О. Оптичні властивості гетерошарів β - та α -ZnSe отриманих методом ізовалентного заміщення // "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем" (MEICS-2015). – Україна, Дніпропетровськ, 25-27 Листопада, 2015. – С. 192.

110. Смакула О. Монокристали. Вирощування, виготовлення та застосування. – Київ: "Рада". – 2000. – 429 с.

111. 104Махній В.П. Принципи та методи модуляційної спектроскопії. – Чернівці: Рута. – 2001. – 101 с.

112. Пека Г.П. Физические явления на поверхности полупроводников. – Киев, Вища шк. – 1984. – 214 с.
113. Кардона М. Модуляционная спектроскопия. – М.: Мир. – 1972. – 416 с.
114. Махній О.В., Сльотов О.М., Фодчук І.М. Локальна деформація кристалічної ґратки II-VI сполук ізовалентними домішками на прикладі селеніду цинку // Наук. вісн. – 2000. – 86. – С.73-75.
115. Махній В.П., Слетов М.М., Хуснутдинов С.В. Получение гетерослоев на подложках халькогенидов цинка // Неорганические материалы. – 2007. – 43, №12. – С. 1-3.
116. Сльотов М.М., Сльотов О.М. Джерела випромінювання на короткохвильову область на основі II-VI гетерошарів // VII Міжнародна науково-практична конференція «Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах». – Чернівці, Україна, 8-10 листопада, 2018. – с. 197.
117. Makhniy V.P., Horley P.P., Slyotov A.M. Optical properties of $\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$ films with nano-scale surface formations. // Telecommunication and Radio Engineering. – 2017. – Vol.76, N10. – P. 865-871.
118. Makhniy V.P., Slyotov A.M., Stez E.V. Nature of the blue emission band in zinc selenide containing sulfur isovalent impurity // Semiconductors. – 2014 Vol.59, №9. – P. 1161-1162.
119. Сльотов М.М., Сльотов О.М. Гетерошари $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ як джерела оптичного випромінювання // III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2018). – Україна, Дніпро, 21-23 листопада. – 2018.
120. Bodul G.I., Makhniy V.P., Pavlyuk M.F., Slyotov O.M. Formation of Nanostructures on the Surface of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Substrates // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. – Ukraine, 15-20 May, 2017. – P. 269.

121. Сльотов М.М., Сльотов О.М. Вплив Sn на властивості гетерошарів α -ZnSe // III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2018). – Україна, Дніпро, – 21-23 листопада, 2018.

122. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Озеров Ю.В., Тигиняну И.М. Применение методов модуляционной спектроскопии для исследования дефектов в широкозонных полупроводниках. // Труды ФИАН. – 1985. – 163. – С. 39-100.

123. Slyotov M.M., Slyotov O.M., Kushneryk L.Ya. Obtaining and Luminescent Properties of Zinc Sulphoselenides Thin Films. // XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем МКФТТПН-XVII. – Україна, Івано-Франківськ, 20-25 травня 2019 р. – с. 99

124. Slyotov O.M., Slyotov M.M. Peculiarities of short-wave radiation of hexagonal α -ZnSe and α -ZnSe_xS_{1-x}. // X international conference "Topical problems of semiconductor physics". – Ukraine, Truskavets, 25-28 June, 2018.

125. Сльотов О.М. Люмінесценція у приладах і системах оптоелектроніки: підручник / М. М. Сльотов, О. М. Сльотов. – Чернівці:Видавництво ЧНУ ім. Ю. Федьковича, 2019. – 135 с.

126. Носов Ю.Р. Оптоэлектроника. – М.: Радио и связь. – 1989. – 360 с.

127. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах. Кн. 1. – М.:Мир. – 1984. – 456 с.

128. Фаренбух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: теория и эксперимент. – М.: Энергоатомиздат. – 1987. – 280 с.

129. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников. – АК.: Одесса, Вища шк. – 1988. – 200 с.

130. Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. – Кишинев: Штиинца. – 1984. – 150 с.

131. Dean P.J., Cuthbert J.D., Lynch R.T. Interimpurity recombinations involving the isoelectronic trap bismuth in gallium phosphide // *Phys. Rev.* – 1969. – 179. – P. 754-758.
132. Dean P.J. Isoelectronic trap Li-Li-O in GaP // *Phys. Rev.* – 1971. – B4. – P. 2596-2599.
133. Morgan T.N., Welber B., Bhargava R.N. Optical properties of Cd-O and Zn-O complexes in GaP // *Phys. Rev.* – 1968. – 166. – P. 751-754.
134. Практикум по полупроводникам и полупроводниковым структурам / Под ред. Шалимовой К.В. – М.: Высш. школа. – 1968. – 464 с.
135. Cuthbert J.D., Thomas D.G. Optical properties of tellurium as an isoelectronic trap in cadmium sulphide // *J. Appl. Phys.* – 1968. – 39. – P. 1573-1575.
136. Cuthbert J.D., Thomas D.G. Fluorescent decay times of excitons bound to isoelectronic traps in GaP and ZnTe // *Phys. Rev.* – 1967. – 154. – P. 763-767.
137. Баженов В.К., Фистуль В.И. Изоэлектронные примеси в полупроводниках. Состояние проблемы // *ФТП.* – 1984. – 18, №8. – С. 1345-1362.
138. Ефимов И.Е., Козыр И.Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. Физические и технологические основы и надежность. – М.: Высшая школа. – 1986. – 464 с.
139. Chang C.C., Wei C.C., Su Y.K., Tzeng H.C. Growth and characterization of ZnSe single crystals by closed tube method // *J. Cryst. Growth.* 1987. – V. 84. – P. 11–20.
140. Патент на корисну модель №104988 Спосіб отримання шарів селеніду цинку з люмінесценцією різного кольору // Сльотов М.М., Гавалешко О.С., Сльотов О.М Державна служба інтелектуальної власності України 25.02.2016, Бюл. №4
141. Готра З.Ю., Бобицький Я.В. Лазерні методи обробки в мікроелектроніці. – Львів: Світ. – 1991. – 168 с.

142. Воробьев Ю.В., Добровольский В.И., Стриха В.И. Методы исследования полупроводников. – К.: Вища школа. – 1988. – 232 с.

143. Ткаченко І. В. Механізми дефектоутворення та люмінесценції у бездомішкових і легованих телуром кристалах селеніду цинку // Дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – ЧНУ ім. Юрія Федьковича. – 2005. – 132 с.

144. Михайленко В.Н., Дементьев Б.П., Котляревский М.Б., Георгобиани А.Н. Низкотемпературное равновесное ограничение компенсации собственно-дефектной дырочной проводимости в сульфиде цинка // Изв. вузов. Физика. – 1978. – 8. – С. 150-152.

145. Махній В.П., Махній О.В., Сльотов М.М., Фодчук І.М. Власні точкові дефекти у шарах селеніду кадмію, отриманих методом реакцій твердофазного заміщення // Наук. вісник ЧДУ. Фізика. Електроніка. – 1999. – 66. – С. 5-8.

146. В.П. Махній, В.В. Мельник, М.М. Сльотов, І.В. Ткаченко Оптичні властивості ізовалентно-заміщених шарів селеніду кадмію / Visnyk of Polytechnic National University: Electronics. № 708. – 2011. – P. 151-153.

147. Гавалешко О.С. Оптичні властивості гетерошарів α -ZnS та α -ZnSe / Гавалешко О.С. // Лашкарьовські читання – 2016 : матеріали конф. молодих вчених з фізики напівпровідників, 6-8 квіт. 2016 р., Київ, Україна / НАН України, Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова. – К., 2016. – С. 61.

148. M.M. Slyotov, O.S. Gavaleshko, O.M. Slyotov Luminescence Of Undoped α -ZnSe Heterolayers // Proceedings of SPIE. – 2015. – Vol. 9809. – PP.98090Z-1–98090Z-5.

149. V.P. Makhniy, A.S. Gavaleshko, E.V. Stets. Physical properties of ZnSe heterolayers obtained by isovalent substitution. Telecommunications and Radio Engineering. – 2013. – V.72, N.20. – P. 1893-1897.

150. Моряков О.С. Термические процессы в микроэлектронике. – М.: Высш. школа. – 1987. – 199 с.

151. Махний В.П., Слётов М.М., Чабан Ю.Я. Влияние изовалентной примеси магния на температурную стабильность голубой люминесценции селенида цинка // Журнал технической физики. – 2002. – 72, №6. – С. 135-136.

152. Сльотов О. М. Рентгенодифракційні дослідження структурної досконалості кристалів ZnSe<Mg>. // Наук. Вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика. – 2003. Вип. 14. – С.32-35.

153. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ // Неорг. мат. – 1997. – 33, №12. – С. 1451-1455.

154. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщённого метода Аленцева // Тр. ФИАН. –1972. – 59. – С. 3-24.

155. Makhniy V.P., Slyotov M.M., Stets E.V., Tkachenko I.V., Gorley V.V., Horley P.P. Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters // Thin Solid Films. – 2004. – 450. – P. 222-225.

156. Махний В.П., Сльотов М.М., Чабан Ю.Я. Застосування λ -модуляції для визначення енергетичної структури шарів широкозонних II-VI і III-V сполук // Науковий вісник ЧДУ: Фізика. Електроніка. – 1999. – 63. – С. 87-90.

157. Friedrich H., Ozerov Yu.V., Strehlow R. Optical method for the determination of the Modulation depth of wavelength modulation spectrometers // Exp. Techn. Phys. – 1978. – 26, №3. – P. 275-284.

158. Махний В.П., Слетов М.М., Чабан Ю.Я. Применение метода λ -модуляции для определения энергетической структуры слоев широкозонных II-VI и III-V соединений // Междунар. конф. посвящ. методам рентгенограф. диагностики несовершенств в кристаллах, применяемых в науке и технике. – 11-15 окт. – 1999. – С. 79.

159. Ciach R., Demich M.V., Gorley P.M., Kuznicki Z., Makhniy V.P., Malimon I.V., Swiatek Z. Photo and X-ray Sensitive Heterostructures Based on Cadmium Teluride. // J. Cryst. Growth. – 1999. –197. –P. 272-277.

160. Makhniy V.P., Kosolovskiy V.V., Slyotov M.M., Skrypnyk M.V. & The nature of edge luminescence of CdTe:Mg diffusion layers // *Semiconductors*. – 2010. – Vol.44, №9. – P. 1167-1169.

161. М.М. Сльотов, І.І. Герман, О.М. Сльотов Особливості властивостей II-VI сполук, легованих ізовалентною домішкою Са // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка", серія "Електроніка"*. – 2013, 764. – С. 92-94.

162. Сльотов М.М., Гавалешко О.С., Сльотов О.М. Вплив ізовалентної домішки Mg на властивості CdSe // IV-а міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки". – Чернівці, Україна, 2014. – С. 164.

163. Сльотов О.М., Уляницький К.С. Вплив легування ізовалентною домішкою Mg на ефективність оптичних сенсорів на основі CdMgTe // VII International Conference on Optoelectronic Information Technologies "PHOTONICS-ODS 2015". – Vinnytsia, Ukraine, VNTU, 21-23 April, 2015. – P. 174.

164. V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shteplyuk, O. Slyotov and V. Kosolovskiy Effect of Se Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO // *Acta Physica Polonica A*. – 2012. – Vol.122, №6. – P. 1041-1043.

165. Slyotov M. M., Slyotov A. M. The sources of radiation in the short-wave range on the basis of II-VI heterolayers. // *Journal IAPGOS*. – 2018. – Vol.4. – P. 4-7.

166. M.M. Slyotov, V.P. Makhniy, A.M. Slyotov, V.V. Kosolovskiy Peculiarities of the optical properties of wide-gap II-VI compounds with Mg isovalent impurity. // *Telecommunication and Radio Engineering*. – 2014. – Vol.73, №10. – P. 909-914.

167. Сльотов М.М., Косоловський В.В., Сльотов О.М., Ткаченко І.В. Ефективна люмінесценція дифузійних шарів ZnSe:Mg // XII Міжнародна

конференція „Фізика і технологія тонких плівок та наносистем”. – Івано-Франківськ, Україна, 18-23 травня, 2009. – Т.2. – с. 272-273.

168. Сльотов О.М., Косоловський В.В., Ульяницький К.С., Ткаченко І.В. Фізичні властивості шарів CdTe:Mg // XII Міжнародна конференція „Фізика і технологія тонких плівок та наносистем”. – Івано-Франківськ, Україна, 18-23 травня, 2009. – Т.2. – с. 274.

169. Слётов М.М., Косоловский В.В., Слётов А.М., Ульяницкий К.С. Сенсоры с изовалентными примесям // 4-та Міжнародна науково-технічна конференція "СЕМСТ-4". – Одеса, Україна, 28 червня - 2 липня, 2010. – с. 242.

170. М.М. Слетов, И.И. Герман, А.М. Слетов, В.В. Косоловский Свойства ZnSe и CdTe легированных изовалентной примесью Са // 5-та Міжнародна науково-технічна конференція "СЕМСТ-5". – Одеса, Україна, 4-8 червня, 2012. – с. 152.

171. М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, О.С. Гавалешко Вплив Mg на властивості шарів α -ZnSe / // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7). – Дніпропетровськ, Україна, 26-30 вересня, 2016. – с. 447-448.

172. Махний В. П., Косоловский В. В., Слётов М. М., Скрипник Н. В., Слётов А.М. Природа краевой люминесценции диффузионных слоёв CdTe:Mg // ФТП. – 2010. – 44, №9. – С. 1203-1205.

173. Липник А.А. Связывание и распад экситона Мотта на фононах и примесных центрах // ФТТ. – 1961. – 3, №8. – С. 2322-2330.

174. Артамонов В.В., Лисица М.П. Особенности локализованных колебаний примеси Mg в ZnSe // ФТТ. – 1976. Т. 18 N3, С.783.

175. V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, Tkachenko I.V., Slyotov A.M., Horley P.P., Vorobiev Yu.V. and González-Hernández J Diffusion layers of zinc selenide with a predominant edge emission // Ukr. J. Phys. Opt. – 2009. – Vol.10, №4. – P. 206-217.

176. Slyotov M.M., Makhniy V.P., Slyotov O.M. Peculiarities of the optical properties of wide-gap II-VI compounds with Mg isovalent impurity // The 11th International Conference "Correlation Optics 2013". – Ukraine, September. – 2013.

177. Сльотов М.М., Косоловський В.В. Хуснутдінов С.В., Сльотов О.М. Особливості люмінесценції нанокристалів ZnO:Mg отриманих ізовалентним заміщенням // 1-а Всеукраїнська науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки. – Чернівці, Україна, 13-15 жовтня, 2011. – с. 169-172.

178. М.М Сльотов, І.І Герман, О.М. Сльотов Особливості властивостей II-VI сполук, легованих ізовалентною домішкою Са // Шістнадцята щорічна відкрита наукова конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. – Львів, Україна, 2-4 квітня, 2013. – с. 69.

179. Сльотов М.М., Герман І.І., Сльотов О.М., Косоловський В.В. Вплив ізовалентної домішки Са на властивості ZnSe<Al> // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – 6/12 (66), Ч. 1. – С. 26-29.

180. Сльотов М.М., Герман І.І., Сльотов О.М. Властивості сенсорів на основі ZnSe<Al>:Са // III-а міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки". – Чернівці, Україна, 2013. – С. 178.

181. Koh Era, Langer D. W. Luminescence of ZnSe near the band edge under strong laser light excitation // J. Luminescence. – 1970. – 1-2. – P. 514-527.

182. Слётон М. М., Косоловский В. В., Слётон А. М., Ульяницкий К. С. Сенсоры с изовалентными примесями // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2011. – 2 (8). – С. 71-75.

183. Сльотов М.М., Герман І.І., Сльотов О.М., Косоловський В.В. Властивості ZnSe та CdTe легованих ізовалентною домішкою Ca // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. – 2012. – Т.3 (9), №3. – С. 92-96.

184. V.P. Makhniy, A.S. Gavaleshko, M.M. Slyotov, P.P. Horley, A.M. Slyotov Luminescence of ZnSe heterolayers, synthesized on ZnS substrates // *XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures ICPTTFN-XIV, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2013*. – P. 250.

185. О. Гавалешко, О. Сльотов Оптичні властивості гетерошарів β - та α -ZnSe отриманих методом ізовалентного заміщення // "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем" (MEICS-2015). – Дніпропетровськ, Україна, 25-27 Листопада, 2015. – с. 192.

186. Сльотов М.М. , Сльотов О.М. Температурно-стійкі матеріали на II-VI сполуках. // IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2019). – Україна, Дніпро, – 27-29 листопада, 2019.

187. Патент на корисну модель №134166 Спосіб отримання гетерошарів ZnSe гексагональної модифікації // Сльотов М.М., Сльотов О.М. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 11.05.2019, Бюл. № 9

188. М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, О.С. Гавалешко Особливості довгохвильової люмінесценції шарів α -ZnSe // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7). – Дніпропетровськ, Україна, 26-30 вересня, 2016. – с. 449-450.

189. M.M. Slyotov, O.M. Slyotov, O.S. Gavaleshko Obtaining of violet luminescence on the α -ZnSe heterolayers // *The International Conference on Correlation Optics*. – Chernivtsi, Ukraine, 11-15 September, 2017.

190. Gorkavenko T.V. Zubkova S.M., Makara V.A., Rusina, L.N. Temperature dependence of the band structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and CdTe

wurtzite-type semiconductor compounds // Semiconductors. – 2007. – V.41,N8.– p.886-890.

191. M.M. Slyotov, A.S. Gavaleshko, O.M. Slyotov Own-defect luminescence of α -ZnSe heterolayers // The 12th International Conference “Correlation Optics 2015”. – Ukraine, September, 2015.

192. Makhniy V.P., Slyotov A.M., Slyotov M.M., Stez E.V. α -CdTe layers: Growing and optical properties // Telecommunication and Radio Engineering. – 2014. – Vol.73, №16. – P. 1457-1460.

193. Сльотов М.М., Гавалешко О.С., Сльотов О.М. Сенсори на основі гетероструктур α -ZnSe – α -CdSe // 7-та Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-7)". – Одеса, Україна, 30 травня - 3 червня, 2016. – С. 165.

194. Сльотов М.М., Сльотов О.М., Гавалешко О.С. Гетерошари селеніду цинку // V-а Міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах". – Чернівці, Україна, 3-5 листопада, 2016. – с. 250.

195. Сльотов О. Гетерошари α -ZnSe для приладів оптоелектроніки / М. Сльотов, О. Гавалешко, О. Сльотов // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2017). – Дніпро, Україна, 22-24 Листопада, 2017. – с. 260.

196. Сльотов М.М., Мельник В.В., Сльотов О.М. Гетерошари анізотропного α -ZnSe для фотосенсорів // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2018. – Т. 15, №2. – С. 20-27.

197. Volodymyr V. Khomyak, Olexiy M. Slyotov, Sergiy M. Chupura. Optical and photoluminescence properties of $ZnO_{1-x}Se_x$ thin films // Applied optics. – 2014. – Vol.53, №10. – P. B110-B115.

198. Сльотов М.М., Мельник В.В., Сльотов О.М., Косоловський В.В. Вплив ізовалентної домішки Са на властивості $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ // 2-а

Міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки". – Чернівці, Україна, 25-27 жовтня, 2012. – с. 179.

199. М.М. Сльотов, В.В. Косоловський, О.М. Сльотов, В.В. Ткаченко Люмінесценція твердих розчинів $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ // П'ятнадцята відкрита науково-технічна конференція, Інститут телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. – Львів, Україна, 2-4 квітня, 2012. – с. 101.

200. Makhniy V.P., Slyotov M.M., Slyotov A.M. Physical properties Of CdSe heterolayers with isovalent tellurium impurity. // Telecommunication and Radio Engineering. – 2013. – Vol. 72, №8. – P. 741-744.

201. Makhniy V.P., Slyotov M.M., Tkachenko I.V., Slyotov A.M. Properties of CdSe heterolayers obtained by the isovalent substitution on CdTe substrates // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2012 Vol.15, № 4. – P. 338-339.

202. Дмитриев Ю.Н., Рыжиков В.Д., Гальчинецкий Л.Л. Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа A^2B^6 . – Харьков: ВНИИ монокристаллов. – 1990. – 135 с.

203. Патент на корисну модель №108145 Спосіб виготовлення гетерошарів CdTe гексагональної модифікації // Махній В.П., Сльотов М.М., Сльотов О.М. Державна служба інтелектуальної власності України 11.07.2016, Бюл. №13

204. V.P. Makhniy, M.Ph. Pavljuk, M.M. Slyotov, A.M. Slyotov, K.S. Yljanitzkij Influence of preparation on optical properties heterostructures CdTe / CdS // XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures ICPTTFN-XIV, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2013. – P. 251.

205. V.P. Makhniy, A.S. Gavaleshko, M.M. Slyotov, P.P. Horley, A.M. Slyotov Luminescence of ZnSe heterolayers, synthesized on ZnS substrates // XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and

Nanostructures ICPTTFN-XIV, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2013. – P. 250.

206. М.М. Сльотов, В.В. Мельник, В.П. Махній, О.М. Сльотов, К.С. Уляницький Фоточутливі сенсори з ізовалентними домішками Mg і Ca // VI Українськ наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-6). – Чернівці, Україна, 23-27 вересня, 2013. – С. 422-423.

207. Косяченко Л. А. Основи інтегральної та волоконної оптики. Навчальний посібник. – Чернівці: Рута, 2004. – 348 с.

208. N.S. Averkiev, L.P. Kazakova, E.A. Lebedev, Yu.V. Rud', A.N. Smirnov, N.N. Smirnova // Semiconductors. – 2000. – 34, No 6. – P. 732-736.

209. М.М. Слетов, А.М. Слетов, К.С. Уляницький, И.И. Герман Возможность использования $Cd_xMg_{1-x}Te$ в сенсорике // 6-та Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-6)". – Одеса, Україна, 2-6 червня, 2014. – с. 144.

210. Бодюл Г.І., Махній В.П., Сльотов О.М. Вплив хімічної обробки підкладинок на параметри контакту Ni-CdTe // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2017). – Україна, 22-24 Листопада, 2017. – с. 288.

211. Smith F. T. J. Evidence for a native donor in ZnSe from high temperature electrical measurements // Sol. St. Comm. – 1969. – V. 7., Iss. 24. – P. 1757– 1761.

212. Махній В.П., Раранський М.Д. Точкові дефекти в алмазоподібних напівпровідниках. – Чернівці: Рута, 2002. – 112 с.

213. Патент на корисну модель №119736 Спосіб отримання фотодетекторів на ZnMgSe // Сльотов М.М., Гавалешко О.С., Сльотов О.М. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 10.10.2017, Бюл. № 19

214. Малафеев Ю.А., Миронов И.А. Область гомогенности селенида цинка со стороны избытка цинка // Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1990. – Т.26, №12. С. 2491-2494.
215. М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, О.С. Гавалешко Гетерошари α -ZnSe для сенсорів // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2016. – Т.13, № 2. – С. 94-100.
216. Slyotov O.M., Petrenko., I.V., Gavaleshko O.S., Shlapatka V.V. Radiation hardness of optical properties of α -ZnSe heterolayers. // Telecommunication and Radio Engineering. – 2017. – Vol.76, N10. – P. 883-889.
217. Махний В.П., Слётон М.М., Демич Н.В., Слётон А.М. Особенности физических свойств гетерослоев изовалентного замещения широкозонных II-VI соединений // Междунар. науч. конф. – Минск. – 2005. – 1. – С. 385-387.
218. Makhniy V. P., Skrypnyk N. V. Formation and Properties of n-CdO/p-CdTe Heterojunction // Telecommunication and Radio Engineereng. – 2008. – V.67. – P. 1763 -1768.
219. Источники и приёмники излучения / Г. Г. Ишанин, Э. Д. Панков, А.Л. Ендреев, Г. В. Польщиков. – СПб.:политехника, 1991. – 240 с.
220. Махний В.П., Демид М.В., Сльотов М.М. Спосіб обробки поверхні кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Деклараційний патент на винахід. 2004. – UA. - 65010 A. – 7 H01L21/477.($Cd_{1-x}Zn_xTe$. Патент № 65010A від 15.03.2004. Бюл. №3.
221. Патент на корисну модель №122626 Спосіб визначення висоти потенціального бар'єра контакту метал-напівпровідник // Махний В.П., Склярчук В.М., Сльотов О.М., Бодюл Г.І Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 25.01.2018, Бюл. № 2
222. Махний В.П., Березовский М.М., Склярчук В.М. Определение высоты барьера контактов Ni-полупроводник фотоэлектрическим методом // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2018. – Т. 15, №2. – С. 13-19.
223. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. / Под ред. М.К. Шейнкмана. – М.: Мир. – 1997. – 562 с.

224. Экситоны в полупроводниках // Под ред. Вула Б.М. – М.: Нука. – 1978. – 144 с.
225. Махний В.П., Кинзерская О.В., Сенко И.М., Слетов А.М. Высокотемпературная люминесценция кристаллов ZnSe:Yb // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2016 №2-3. – С. 37-40.
226. Березовский М. М., Махний В. П., Мельник В. В. Влияние примесей Li, Cd, In и As на оптоэлектронные свойства ZnSe // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 2. – С. 181-183.
227. Богданкевич О. В. Полупроводниковые лазеры с накачкой электронным пучком // Квантовая электроника. – 1994. – Т. 21, № 12. – С.1113-1136.
228. Gryvul V. I., Makhniy V. P., Slyotov M. M. The origin of edge luminescence in diffusion ZnSe:Sn layers // Semiconductors. – 2007. Vol. 41, N 7. – P. 784-785.
229. Слетов М.М. Краевая люминесценция селенида цинка, легированного изовалентной примесью магния // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, № 2. – С. 48-50.
230. Краснов А. Н., Ваксман Ю. Ф., Пуртов Ю. Н. Дырочная проводимость в монокристаллах с избытком металлоида // Письма в ЖТФ. – 1992. – Т. 18, № 12. – С. 1-5.
231. Гореленок А. Т., Каманин А. В., Шмидт Н. М. Редкоземельные элементы в технологии соединений $A^{III}B^V$ и приборов на их основе // ФТП. – 2003. – Т. 37, № 8, - С. 922-940.
232. Глазов В. М., Потемкин А. Я., Тимошина Г. Г., Михайлова М. С. О возможности повышения термостабильности Si путем его легирования переходными, либо редкоземельными металлами // ФТП. – 1997. – Т. 31, № 9. – С. 1025-1028.
233. V.P. Makhniy, O.V. Kinzerska, I.M. Senko, O.M. Slyotov The properties of edge luminescence band of zinc selenide with ytterbium impurity //

IX International conference "Topical Problems of Semiconductor Physics". – Truskavets, Ukraine, 16-20 May, 2016. – с. 68.

234. Makhniy V.P., Senko I.M., Slyotov O.M. Luminescent Properties of $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ Diffusional Layers Doped with Rare-Earth Gd and Yb Elements // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. – Yaremcha, Ukraine, 15-20 May, 2017. – p. 309.

235. Махний В.П., Слётов М.М., Чабан Ю.Я. Дырочная проводимость в кристаллах селенида цинка легированных элементами V группы из паровой фазы // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, № 1. – С. 13-16.

236. Нанотехнологии в электронике. / Под ред. Ю. А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.

237. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури: Навч. Посібник. – Львів: Видавництво Лівівська політехніка, 2009. – 570 с.

238. Махний В.П., Мельник В.В., Слётов М.М., Демич Н.В. Особенности свойств гетерослоёв II-VI соединений с квантово-размерной поверхностной структурой // V Міжнар. Школа-конферен. – 2005. – С. 57.

239. Helmut Foll, Malte Leisner Ala Cojocar, Jurgen Carstense. Macroporus Semiconductors. // Material. – 2010. – №3. –P. 3006-3076.

240. Аверхиев Н.С., Казакова Л.П., Лебедев Э.А., Рудь Ю.В., Смирнов А.Н., Смирнов Н.Н. Оптические и электрические свойства пористого арсенида галлия // ФТП. – 2000. – Т. 34, В. 6. – С. 754-761.

241. Jagadish C., Pearton S.J. Zinc Oxide Bulk: Thin Films and Nanostructures. – London: Elsevier. – 2006. – 600 p.

242. Єрохов В. Ю., Кухта О. В. Поруваті шари кремнієвих підкладок для фотоелектричних перетворювачів // Вісник Національного університету Лівівська політехніка. Електроніка. – 2008. – №619. – С. 23-28

243. Сичікова Я.А., Сукач Г.О., Кідалов В.В., Яценко Ю.І. Вплив дислокацій на пороутворення в монокристаллах n -InP та n -GaP, оброблених в травниках на основі HF // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №2. – С. 314-322.

244. Бачеріков Ю.Ю., Індутний І.З., Майданчук І.Ю., Охріменко О.Б., Оптасюк С.В., Шепелявий П.Є. Формування наноструктурованих композитів CdSe в поруватих шарах SiO₂ //Український фізичний журнал. –2010. – Т.55, №7. – С. 820- 824.

245. Mandi M. A., Ramizi A., Hassan Z., NG S. S., Hassan J. J., Kasim S.J.. CdS Nanocrystalline structured grows on porous silicon substrates via chemical bath deposition method.// Chalcogenide Letters. – 2012. – V.9, №1. –P.19-25.

246. Monaico Ed., Ubrieta A., Fernandez P., Pigueras J., Tiginyanu I. M., Ursaks V.V., Boyd R.W. Intense luminescence from porous ZnSe layers.// Moldavian Journal of the Physical Science. – 2007. –V.6, №2. – P.129-134.

247. Mazur T., Slyotov M., Mazur M., Prokopiv V., Kinzerska O., Slyotov O. Features of the cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure // Materials Today: Proceedings. Accepted 13 December 2019. Available online 27 February 2020.

248. M.M. Slyotov, O.M. Slyotov Features of optical properties of CdSe with quantum-size surface // XV Міжнародна конференція з Фізики і технології тонких плівок та наносистем. – Україна, Івано-Франківськ, 11-16 травня, 2015. – с. 208.

249. Валиев К.А., Пашинцев Ю.И., Петров Г.В. Применение контакта металл-полупроводник в электронике. – М.: Радио и связь. – 1980. – 303 с.

250. Махній В.П., Кінзерська О.В., Сенко І.М., Ащеулов А.А. Люмінесцентні властивості з модифікованою поверхнею // Наук. Вісник ЧНУ. – 2014. – Т. 3, вип. 1. – с. 112-114.

251. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.

252. Махний В.П. Влияние термического отжига на физические свойства поверхностны слоев монокристаллического теллурида кадмия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2007, №2, С. 108-112.

253. Жуковский П.В., Партыка Я., Венгерэк П., Сидоренко Ю.В., Шостек Ю.А, Родзик А. В. Оптическая ширина запрещенной зоны

полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ // ФТП. – 2001. – Т. 35, В. 8. – С. 937-940.

254. Емельянов В.И., Байдуллаева А., Власенко А.И., Кузан Л.Ф., Литвин О.С., Мозоль П.Е. Плазменно-деформационный механизм образования ансамбля нанокластеров на поверхности кристаллов CdTe при одноимпульсном лазерном воздействии // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, В. 16. – С. 90-94.

255. Makhniy V.P., Horley P.P., Slyotov O.M. Peculiarities of application of modulation of band gap of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ solid solutions. // The Thirteenth International Conference on Correlation Optics “Correlation Optics’ 17”. – Ukraine, 11-15 September. – 2017.

256. Байдуллаева А., Власенко А.И., Кузин Л.Ф., Литвин О.С., Мозоль П.Е. Образование наноразмерных структур на поверхности кристаллов p-CdTe при однократном воздействии импульсом рубинового лазера // ФТП. – 2005. – Т. 39, В. 8. – С. 1064-1067.

257. Байдуллаева А., Власенко А.И., Гацкевич Е.И., Гнатюк В.А., Ивлев Г.Д., Мозоль П.Е. Формирования наноструктур на поверхности кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при импульсном лазерном облучении // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. – 2008. – Т. 6, №4. – С. 1167-1174.

258. Патент на корисну модель №119883 Спосіб створення поверхневої наноструктури на підкладках $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,04 \leq x \leq 0,45$) // Махній В.П., Сльотов О.М. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 10.10.2017, Бюл. № 19

259. Fahrenbruch A.I., Bube R.H. Fundamentals of Solar Cells, Photovoltaic Solar Energy Conversion. – New York: Academic Press. – 1983. – 435 p.

260. Соколов О.Л., Потяк В.Ю., Білина І.С. Властивості плівок CdTe // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, No 1. – С. 83-87.

261. Makhniy V.P., Bodyl G.I., Pavlyuk M.F., Slyotov O.M. Preparation and Optical Properties of Substrates with Surface Nanostructure // Journal of

Nano- and Electronic Physics. – 2017. – 9(5). – P. 05026-1-05026-5 P.

262. М.М. Сльотов, Сльотов О.М. Фоточутливі структури на основі шарів II-VI сполук. // IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2019). – Україна, Дніпро, 27-29 листопада. – 2019. – с. 191.

263. Барасюк Я.М., Демид М.В., Махній В.П., Сльотов М.М., Стець О.В. Оптичні властивості модифікованих шарів телуриду кадмію // Фотоелектроніка. Межведомственный научный сборник. Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова. – 2003. – 12. – С. 36-37.

264. Slyotov M.M., Slyotov O.M. Preparation and luminescent properties of zinc sulfoselenide thin films // Physics and Chemistry of Solid State. – 2019. – Vol.20, № 4. – P. 354-359.

265. Slyotov M.M. , Gavalechko O.S. , Kinzerska O.V. Preparation and luminescence properties of α -ZnSe heterolayers with surface nanostructure // Journal of nano- and electronic physics. – 2017. – Vol. 9, No 5. – P. 05046-1-05046-3

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Сльотов О.М. Люмінесценція у приладах і системах оптоелектроніки: підручник / М. М. Сльотов, О. М. Сльотов. – Чернівці: Видавництво ЧНУ ім. Ю. Федьковича. – 2019. – 135 с.
2. Slyotov O.M. Preparation and luminescent properties of zinc sulfoselenide thin films / M.M. Slyotov, O.M. Slyotov // *Physics and Chemistry of Solid State*, 2019. – Vol.20, N 4. – P. 354-359.
3. Slyotov O. Features of the cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure / T. Mazur, M. Slyotov, M. Mazur, V. Prokopiv, O. Kinzerska, O. Slyotov // *Materials Today: Proceedings*. Accepted 13 December 2019. Available online 27 February 2020.
4. Slyotov A. The sources of radiation in the short-wave range on the basis of II-VI heterolayers / Slyotov M., Slyotov A. // *Journal IAPGOS*. – 2018. – V.4. – P. 4-7.
5. Сльотов О.М. Гетерошари анізотропного α -ZnSe для фотосенсорів / М.М. Сльотов, В.В. Мельник, О.М. Сльотов // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2018. – Т. 15, №2. – С. 20-27.
6. Слётон А.М. Определение высоты барьера контактов Ni-полупроводник фотоэлектрическим методом / В.П. Махний, М.М. Березовский, В.М. Склярчук, А.М. Слётон // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2018. – Т. 15, №2. – С. 13-19.
7. Slyotov O.M. Preparation and Optical Properties of Substrates with Surface Nanostructure / V.P. Makhniy, G.I. Bodyl, M.F. Pavlyuk, O.M. Slyotov // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2017. – Vol.9, №5. – P. 05026-1-05026-5.
8. Slyotov A.M. Optical properties of $\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$ films with nano-scale surface formations / V.P. Makhniy, P.P. Horley, A.M. Slyotov // *Telecommunication and Radio Engineering*. – 2017. – Vol.76, №10. – P. 865-871.

9. Slyotov O.M. Radiation hardness of optical properties of α -ZnSe heterolayers / O.M. Slyotov, I.V. Petrenko, O.S. Gavaleshko, V.V. Shlapatka // Telecommunication and Radio Engineering. – 2017. – Vol.76, №10. – P. 883-889.

10. Сльотов О.М. Гетерошари α -ZnSe для сенсорів / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, О.С. Гавалешко // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2016 Т. 13, №2. – С. 94-100.

11. Слетов А.М. Высокотемпературная люминесценция кристаллов ZnSe:Yb / В.П. Махний, О.В. Кинзерская, И.М. Сенко, А.М. Слетов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2016. – №2-3. – С. 37-40.

12. Slyotov O.M. Luminescence Of Undoped α -ZnSe Heterolayers / М.М. Slyotov, O.S. Gavaleshko, O.M. Slyotov // Proceedings of SPIE. – 2015. – Vol. 9809. – PP.98090Z-1–98090Z-5.

13. Сльотов О.М. Використання $Cd_xMg_{1-x}Te$ у фотосенсорах / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, К.С. Уляницький // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2015. – Т. 12, №2. – С. 36-41.

14. Сльотов О.М. Сенсори на основі ZnMgSe / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, А.Г. Шахматова, К.С. Уляницький // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2015. – Т. 12, №1. – С. 95-99.

15. Slyotov A.M α -CdTe layers: Growing and optical properties / V.P. Makhniy, A.M. Slyotov, M.M. Slyotov, E.V. Stez // Telecommunication and Radio Engineering. – 2014. – Vol.73, №16. – P. 1457-1460.

16. Сльотов О.М. Оптичні властивості гетерошарів α -ZnSe / В.П. Махний, О.С. Гавалешко, О.М. Сльотов // Науковий вісник Чернівецького університету, серія "Фізика. Електроніка". – 2014. – Т. 3, Вип. 1. – С. 60-62.

17. Slyotov A.M. Nature of the blue emission band in zinc selenide containing sulfur isovalent impurity / V.P. Makhniy, A.M. Slyotov, E.V. Stez // Semiconductors. – 2014. – Vol.59, №9. – P. 1161-1162.

18. Slyotov A.M. Peculiarities of the optical properties of wide-gap II-VI compounds with Mg isovalent impurity / M.M. Slyotov, V.P. Makhniy, A.M. Slyotov, V.V. Kosolovskiy // Telecommunication and Radio Engineering. – 2014. – Vol.73, №10. – P. 909-914.

19. Slyotov Olexiy M. Optical and photoluminescence properties of $ZnO_{1-x}Se_x$ thin films / Volodymyr V. Khomyak, Olexiy M. Slyotov, Sergiy M. Chupura // Applied optics. – 2014. – Vol.53, №10. – P. B110-B115.

20. Сльотов О.М. Особливості властивостей II-VI сполук, легованих ізовалентною домішкою Са / М.М. Сльотов, І.І. Герман, О.М. Сльотов // Вісник Національного університету "Львівська політехніка", серія "Електроніка". – 2013. – 764. – С. 92-94.

21. Сльотов О.М. Вплив ізовалентної домішки Са на властивості $ZnSe<Al>$ / М.М. Сльотов, І.І. Герман, О.М. Сльотов, В.В. Косоловський // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – Vol.6, №12 (66), Ч. 1. – С. 26-29.

22. Slyotov A.M. Physical properties Of CdSe heterolayers with isovalent tellurium impurity / V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, A.M. Slyotov // Telecommunication and Radio Engineering. – 2013. – Vol. 72, №8. – P. 741-744.

23. Slyotov A.M. Properties of CdSe heterolayers obtained by the isovalent substitution on CdTe substrates / Makhniy V.P., Slyotov M.M., Tkachenko I.V., Slyotov A.M. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2012. – Vol.15, № 4. – P. 338-339.

24. Сльотов О.М. Властивості $ZnSe$ та $CdTe$ легованих ізовалентною домішкою Са / М.М. Сльотов, І.І. Герман, О.М. Сльотов, В.В. Косоловський // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2012. – Т.3 (9), №3. – С. 92-96.

25. Slyotov O. Effect of Se Isoelectronic Impurity on the Luminescence Features of the ZnO / V. Khomyak, M. Slyotov, I. Shtepliuk, O. Slyotov and V. Kosolovskiy // Acta Physica Polonica A. – 2012. – Vol. 122, №6. – P. 1041-1043.

26. Слётон А.М. Сенсоры с изовалентными примесями / Слётон М.М., Косоловский В.В., Слётон А.М., Ульяницкий К.С. // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2011. – Т.2 (8), №2. – С. 71-75.

27. Slyotov A.M. The nature of edge luminescence of CdTe:Mg diffusion layers / Makhniy V.P., Kosolovskiy V.V., Slyotov M.M., Skrypnyk M.V. & Slyotov A.M. // Semiconductors. – 2010. – Vol.44, №9. – P. 1167-1169.

28. Slyotov A.M. Diffusion layers of zinc selenide with a predominant edge emission / V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, Tkachenko I.V., Slyotov A.M., Horley P.P., Vorobiev Yu.V. and González-Hernández J // Ukr. J. Phys. Opt. – 2009. – Vol.10, №4. – P.206-217.

29. Сльотон О.М. Фоточутливі структури на основі шарів II-VI сполук / М.М. Сльотон, О.М. Сльотон // IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2019). – Дніпро, Україна, 27-29 листопада, 2019. – с. 196.

30. Сльотон О.М. Температурно-стійкі матеріали на II-VI сполуках / М.М. Сльотон, О.М. Сльотон // IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2019). – Дніпро, Україна, 27-29 листопада, 2019. – с. 191.

31. Slyotov O.M. Obtaining and Luminescent Properties of Zinc Sulphoselenides Thin Films / Slyotov M.M., Slyotov O.M., Kushneryk L.Ya. // XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем МКФТТПН-XVII. – Івано-Франківськ, Україна, 20-25 травня 2019 р. – с. 99

32. Сльотон О.М. Гетерошари ZnS_xSe_{1-x} як джерела оптичного випромінювання / М.М. Сльотон, О.М. Сльотон // III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2018). – Дніпро, Україна, 21-23 листопада, 2018. – с. 151.

33. Сльотов О.М. Вплив Sn на властивості гетерошарів α -ZnSe / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов // III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2018). – Дніпро, Україна, 21-23 листопада, 2018. – с. 160.

34. Сльотов О.М. Можливість використання гетерошарів α -ZnSe і α -ZnS в приладах оптоелектроніки / М.М. Сльотов, В.В. Мельник, О.М. Сльотов // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-8). – Ужгород, Україна, 2-4 жовтня, 2018. – с. 223-224.

35. Сльотов О.М. Джерела випромінювання на короткохвильову область на основі II-VI гетерошарів / Сльотов М.М., Сльотов О.М. // VII Міжнародна науково-практична конференція «Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах». – Чернівці, Україна, 8-10 листопада, 2018. – с. 197.

36. Slyotov O.M. Peculiarities of short-wave radiation of hexagonal α -ZnSe and α -ZnSe_xS_{1-x} / O.M. Slyotov, M.M. Slyotov // X international conference "Topical problems of semiconductor physics". – Truskavets, Ukraine, 25-28 June, 2018. – с. 71.

37. Сльотов О.М. Гетерошари анізотропного α -ZnSe для фотосенсорів / Сльотов М.М., Мельник В.В., Сльотов О.М. // 8-ма Міжнародна науково-технічна конференція СЕМСТ-8. – Одеса, Україна, 28 травня - 1 червня, 2018. – с. 164.

38. Сльотов О. Вплив хімічної обробки підкладинок на параметри контакту Ni-CdTe / Бодюл, В. Махній, О. Сльотов // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2017). – Дніпро, Україна, 22-24 Листопада, 2017. – с. 288.

39. Slyotov O.M Peculiarities of application of modulation of band gap of Cd_{1-x}Mn_xTe solid solutions / V.P. Makhniy, P.P. Horley, O.M. Slyotov // The

International Conference on Correlation Optics. – Chernivtsi, Ukraine, 11-15 September, 2017.

40. Сльотов О. Гетерошари α -ZnSe для приладів оптоелектроніки / М. Сльотов, О. Гавалешко, О. Сльотов // II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (MEICS-2017). – Дніпро, Україна, 22-24 Листопада, 2017. – с. 260.

41. Slyotov O.M. Obtaining of violet luminescence on the α -ZnSe heterolayers / M.M. Slyotov, O.M. Slyotov, O.S. Gavaleshko // The International Conference on Correlation Optics. – Chernivtsi, Ukraine, 11-15 September, 2017.

42. Slyotov O.M. Luminescent Properties of $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ Diffusional Layers Doped with Rare-Earth Gd and Yb Elements / Makhniy V.P., Senko I.M., Slyotov O.M. // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. – Yaremcha, Ukraine, 15-20 May, 2017. – p. 309.

43. Slyotov O.M. Formation of Nanostructures on the Surface of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Substrates / Bodul G.I., Makhniy V.P., Pavlyuk M.F., Slyotov O.M. // XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, – Yaremcha, Ukraine, 15-20 May, 2017. – p. 269.

44. Сльотов О.М. Радіаційна стійкість гетерошарів α -ZnSe / Сльотов О.М., Гавалешко О.С., Петренко І.В. // V-а Міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах". – Чернівці, Україна, 3-5 листопада, 2016. – с. 263.

45. Сльотов О.М. Гетерошари селеніду цинку / Сльотов М.М., Сльотов О.М., Гавалешко О.С. // V-а Міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах". – Чернівці, Україна, 3-5 листопада, 2016. – с. 250.

46. Сльотов О.М. Особливості довгохвильової люмінесценції шарів α -ZnSe / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, О.С. Гавалешко // VII Українська

наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7). – Дніпропетровськ, Україна, 26-30 вересня, 2016. – с. 449-450.

47. Сльотов О.М. Вплив Mg на властивості шарів α -ZnSe / М.М. Сльотов, О.М. Сльотов, О.С. Гавалешко // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7). – Дніпропетровськ, Україна, 26-30 вересня, 2016. – с. 447-448.

48. Сльотов О.М. Сенсори на основі гетероструктур α -ZnSe – α -CdSe / М.М. Сльотов, О.С. Гавалешко, О.М. Сльотов // 7-та Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-7)". – Одеса, Україна, 30 травня - 3 червня, 2016. – с. 165.

49. Slyotov O.M. The properties of edge luminescence band of zinc selenide with ytterbium impurity / V.P. Makhniy, O.V. Kinzerska, I.M. Senko, O.M. Slyotov // IX International conference "Topical Problems of Semiconductor Physics". – Truskavets, Ukraine, 16-20 May, 2016. – с. 68.

50. Сльотов О. Оптичні властивості гетерошарів β - та α -ZnSe отриманих методом ізовалентного заміщення / О. Гавалешко, О. Сльотов // "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем" (MEICS-2015). – Дніпропетровськ, Україна, 25-27 Листопада, 2015. – с. 192.

51. Slyotov O.M. Own-defect luminescence of α -ZnSe heterolayers / М.М. Slyotov, A.S. Gavaleshko, O.M. Slyotov // The 12th International Conference "Correlation Optics 2015". – Ukraine, September, 2015.

52. Slyotov O.M. Features of optical properties of CdSe with quantum-size surface / М.М. Slyotov, O.M. Slyotov // XV Міжнародна конференція з Фізики і технології тонких плівок та наносистем. – Україна, Івано-Франківськ, 11-16 травня, 2015. – с. 208.

53. Slyotov O.M. The influence of own point defects on luminescence of α -ZnSe heterolayers / О.М. Slyotov, О.С. Gavaleshko, К.С. Ulyanitskiy // XV Міжнародна конференція з Фізики і технології тонких плівок та наносистем, – Україна, Івано-Франківськ, 11-16 травня, 2015. – с. 308

54. Сльотов О.М. Вплив легування ізовалентною домішкою Mg на ефективність оптичних сенсорів на основі CdMgTe / Сльотов О.М., Ульяницький К.С. // VII International Conference on Optoelectronic Information Technologies "PHOTONICS-ODS 2015". – Ukraine, Vinnytsia, VNTU, 21-23 April, 2015. – P. 174.

55. Сльотов О.М. Вплив легування ізовалентною домішкою Mg на ефективність оптичних сенсорів на основі CdMgTe / Сльотов О.М., Ульяницький К.С. // VII International Conference on Optoelectronic Information Technologies "PHOTONICS-ODS 2015". – Vinnytsia, Ukraine, VNTU, 21-23 April, 2015. – P. 149.

56. А.М. Слетов Возможность использования $Cd_xMg_{1-x}Te$ в сенсорике / М.М. Слетов, А.М. Слетов, К.С. Ульяницький, И.И. Герман // 6-та Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-6)". – Одеса, Україна, 2-6 червня, 2014. – с. 144.

57. Сльотов О.М. Властивості сенсорів на основі $ZnSe\langle Al \rangle:Ca$ / Сльотов М.М., Герман І.І., Сльотов О.М. // III-а міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки". – Чернівці, Україна, 23-25 жовтня, 2013. – с. 178.

58. Сльотов О.М. Фоточутливі сенсори з ізовалентними домішками Mg і Ca / М.М. Сльотов, В.В. Мельник, В.П. Махній, О.М. Сльотов, К.С. Ульяницький // VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-6). – Чернівці, Україна, 23-27 вересня, 2013. – С. 422-423.

59. Slyotov O.M Peculiarities of the optical properties of wide-gap II-VI compounds with Mg isovalent impurity / Slyotov M.M., Makhniy V.P., Slyotov O.M. // The 11th International Conference "Correlation Optics 2013", Ukraine, September, 2013.

60. Slyotov A.M. Influence of preparation on optical properties heterostructures CdTe / CdS / V.P. Makhniy, M.Ph. Pavljuk, M.M. Slyotov, A.M. Slyotov, K.S. Yljanitzkij // XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures ICPTTFN-XIV, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2013. – P. 251.

61. Slyotov A.M. Luminescence of ZnSe heterolayers, synthesized on ZnS substrates / V.P. Makhniy, A.S. Gavaleshko, M.M. Slyotov, P.P. Horley, A.M. Slyotov // XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures ICPTTFN-XIV, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2013. – P. 250.

62. Сльотов О.М. Особливості властивостей II-VI сполук, легованих ізовалентною домішкою Са / М.М Сльотов, І.І Герман, О.М. Сльотов // Шістнадцята щорічна відкрита наукова конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. – Львів, Україна, 2-4 квітня, 2013. – с. 69.

63. Сльотов О.М. Люмінесценція твердих розчинів $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ / М.М. Сльотов, В.В. Косоловський, О.М. Сльотов, В.В. Ткаченко // П'ятнадцята відкрита науково-технічна конференція, Інститут телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. – Львів, Україна, 2-4 квітня, 2012. – с. 101.

64. Сльотов О.М. Сенсори на основі ZnSe / Сльотов М.М., Мельник В.В., Сльотов О.М., Косоловський В.В., Зикович О.С. // VI International Conference on Optoelectronic Information Technologies "PHOTONICS-ODS 2012". – Vinnytsia, Ukraine, VNTU, 1-4 October, 2012. – с.139.

65. Сльотов О.М. Вплив ізовалентної домішки Са на властивості $Zn_{0,88}Mg_{0,12}Se$ / Сльотов М.М., Мельник В.В., Сльотов О.М., Косоловський В.В. // 2-а Міжнародна науково-практична конференція

"Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки". – Чернівці, Україна, 25-27 жовтня, 2012. – с. 179.

66. Слетов А.М. Свойства ZnSe и CdTe легированных изовалентной примесью Са / М.М. Слетов, И.И. Герман, А.М. Слетов, В.В. Косоловский. // 5-та Міжнародна науково-технічна конференція "СЕМСТ-5". – Одеса, Україна, 4-8 червня, 2012. – с. 152.

67. Сльотов О.М. Особливості люмінесценції нанокристалів ZnO:Mg отриманих изовалентним заміщенням / Сльотов М.М., Хуснутдінов С.В., Сльотов О.М. Косоловський В.В. // 1-а Всеукраїнська науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки. – Чернівці, Україна, 13-15 жовтня, 2011. – с. 169-172.

68. Слётов А.М. Сенсоры с изовалентными примесям / Слётов М.М., Косоловский В.В., Слётов А.М., Ульяницкий К.С. // 4-та Міжнародна науково-технічна конференція "СЕМСТ-4". – Одеса, Україна, 28 червня - 2 липня, 2010. – с. 242.

69. Сльотов О.М. Фізичні властивості шарів CdTe:Mg / Сльотов О.М., Косоловський В.В., Ульяницький К.С., Ткаченко І.В. // XII Міжнародна конференція „Фізика і технологія тонких плівок та наносистем”. – Івано-Франківськ, Україна, 18-23 травня, 2009, Т.2. – с. 274.

70. Сльотов О.М. Ефективна люмінесценція дифузійних шарів ZnSe:Mg / Сльотов М.М., Косоловський В.В., Сльотов О.М., Ткаченко І.В. // XII Міжнародна конференція „Фізика і технологія тонких плівок та наносистем”. – Івано-Франківськ, Україна, 18-23 травня, 2009, Т.2. – с. 272-273.

71. Патент на корисну модель №104988 Спосіб отримання шарів селеніду цинку з люмінесценцією різного кольору / Сльотов М.М., Гавалешко О.С., Сльотов О.М. Державна служба інтелектуальної власності України 25.02.2016, Бюл. №4

72. Патент на корисну модель №108145 Спосіб виготовлення гетерошарів CdTe гексагональної модифікації // Махній В.П., Сльотов М.М., Сльотов О.М. Державна служба інтелектуальної власності України 11.07.2016, Бюл. №13

73. Патент на корисну модель №119736 Спосіб отримання фотодетекторів на ZnMgSe // Сльотов М.М., Гавалешко О.С., Сльотов О.М. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 10.10.2017, Бюл. № 19

74. Патент на корисну модель №119883 Спосіб створення поверхневої наноструктури на підкладках $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,04 \leq x \leq 0,45$) // Махній В.П., Сльотов О.М. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 10.10.2017, Бюл. № 19

75. Патент на корисну модель №120756 Спосіб визначення ширини забороненої зони напівпровідникових матеріалів // Махній В.П., Сльотов О.М., Бодюл Г.І. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 10.11.2017, Бюл. № 21

76. Патент на корисну модель №122626 Спосіб визначення висоти потенціального бар'єра контакту метал-напівпровідник // Махній В.П., Склярчук В.М., Сльотов О.М., Бодюл Г.І. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 25.01.2018, Бюл. № 2

77. Патент на корисну модель №134166 Спосіб отримання гетерошарів ZnSe гексагональної модифікації // Сльотов М.М., Сльотов О.М. Міністерство економічного розвитку і торгівлі України 11.05.2019, Бюл. № 9