

Т.М. Мазур<sup>1</sup>, М.М. Сльотов<sup>2</sup>, О.М. Сльотов<sup>2</sup>, М.П. Мазур<sup>1</sup>

## Світловипромінювачі на основі CdTe, легованого ізовалентними домішками

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна,

[tetiana.mazur@nung.edu.ua](mailto:tetiana.mazur@nung.edu.ua)

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна, [m.slyotov@chnu.edu.ua](mailto:m.slyotov@chnu.edu.ua)

Досліджено проблеми розроблення світловипромінювальних структур на основі CdTe із розширеним діапазоном робочих температур і радіаційно стійких параметрів. Встановлено оптимальні режими дифузії ізовалентних домішок Mg і Ca, визначено головні оптичні параметри і характеристики джерел випромінювання та отримано випромінювачі, висока квантова ефективність  $\eta \approx 10 - 15\%$  яких визначається легуванням II-VI сполук ізовалентними домішками. Розроблено конструкцію приладів і виготовлено легуванням ізовалентними домішками Mg, Ca світловипромінювачі на основі CdTe, випромінювання яких визначається міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду та домінуючою анігіляцією зв'язаних екситонів.

**Ключові слова:** світловипромінювачі, телурид кадмію, ізовалентна домішка, висока квантова інтенсивність.

Подано до редакції 27.02.2022; прийнято до друку 6.06.2022.

### Вступ

Телурид кадмію є одним із широко використовуваних матеріалів для приладів функціональної електроніки [1, 2]. Це спричинено низкою його фізико-технічних параметрів, що забезпечують відповідні властивості і характеристики різного типу пристроїв, а особливо у оптоелектроніці. Серед них на особливу увагу заслуговують фотоелектронні детектори. Відносно широка ширина забороненої зони ( $E_g = 1,50$  eV) і прямозонність дозволяють отримувати високу ефективність приладів в області високих температур, а також є оптимальними для перетворення сонячної енергії в електричну [3, 4]. Разом з тим, залишається актуальним питання отримання ефективних випромінюючих світлових приладів на основі CdTe та перспектив застосування тонких плівок на основі CdTe для фотоелектрики завдяки їх високій ефективності та низькій вартості [5]. Необхідно

відмітити, що зазначена сполука є однією з II-VI сполук, у якій можливо варіювати тип провідності. Проте квантова ефективність випромінювання базових матеріалів і створених на його основі приладів істотно мала. Однією з причин цього є утворення власних точкових дефектів (ВТД), що зумовлюють утворення мало контрольованих глибоких енергетичних рівнів. Вони стають переважаними каналами процесів безвипромінювальної рекомбінації, які істотно зменшують ефективність процесів генерації випромінювання. Тому важливим постає завдання підбору типу легуючих домішок і методів легування ними [6]. Також зростає необхідність розширення вивчення властивостей тонких плівок (а саме структури та дефектів) для покращення їх ефективності для практичного застосування [7].

## I. Експеримент

### 1.1. Досліджувані зразки

Базові кристали  $CdTe$  отримувалися базовим методом Бріджмена. Для них притаманна електронна провідність (n-тип). За величиною вона становить  $\sigma \approx 10^{-6} \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Як відомо [8, 9], n-тип електропровідності підкладинок визначається донорними станами, які формуються власними точковими дефектами (ВТД) кристалічної ґратки, а саме, вакансіями в підґратці металоїду  $V_{Te}^*$  з глибиною залягання  $0,03 \text{ eV}$  і атому металу в міжвузлі  $Cd_i$  з  $0,8 \text{ eV}$ . Інверсія типу провідності отримувалася при легуванні вихідних кристалів ізовалентними домішками (ІВД)  $Mg$  і  $Ca$ . Для їх введення використовувалися класичні методи дифузії та спеціальна обробка у водному розчині  $CaNO_3$  відповідно. Для цього базовий матеріал розрізався струнною механічною різкою на пластинки типорозміром  $4 \times 4 \times 1 \text{ мм}$ . У подальшому підкладки механічно шліфувалися алмазними пастами АСМ 20/14 та АСМ 3/1 та полірувалися на відповідній тканині. Отримані підкладки кип'ятилися у диметилформаміді і ретельно відмивалися в проточній дистильованій та деіонізованій воді. Стан отриманої поверхні контролювався візуально під мікроскопом МБС-9 при збільшенні не менше за  $40\times$ . Дифузія ІВД  $Mg$  проводилася за методом зачиненого об'єму при температурі відпалу  $T_B \approx 850^\circ\text{C}$ . Зразки базового  $CdTe$  і наважка дифузанта  $Mg$  розташовувалися на протилежних краях кварцової ампули, яка вакуумувалася не гірше за  $10^{-4} \text{ Торр}$ . Проводилася дифузія в ізотермічному режимі на температурному плато. Легування ІВД  $Ca$  проводилося спеціальною обробкою кип'ятінням за низьких температур ( $\approx 110^\circ\text{C}$ ) у водному розчині  $CaNO_3$  при відповідному режимі. Останнє забезпечувало легування домішкою  $Ca$  лише в тонкому приповерхневому шарі.

### 1.2. Методи досліджень

Для визначення властивостей отриманих зразків проводилися комплексні дослідження оптичних властивостей, а саме оптичного пропускання  $T_\omega$ , відбивання  $R_\omega$  і фотолюмінесценції  $N_\omega$ . Останні дослідження проводилися за розширеною методикою, що дозволило також визначити можливості отриманих зразків на предмет створення на їх основі світловипромінюючих приладів [10]. Використовувалися методики класичних вимірювань та за допомогою методу  $\lambda$ -модуляції. Отримано диференційні спектри  $T'_\omega$ ,  $R'_\omega$ ,  $N'_\omega$ . За ними визначено головні параметри, характеристики та властивості досліджуваних зразків. Використовувалася універсальна оптична установка, у якій спектральним приладом був МДР-23, фотоприймачем помножувач ФЕП-79, система синхронного детектування та джерела оптичного випромінювання, а саме, спеціальна галогенна лампа ELC/C і азотний лазер ЛГН-21.

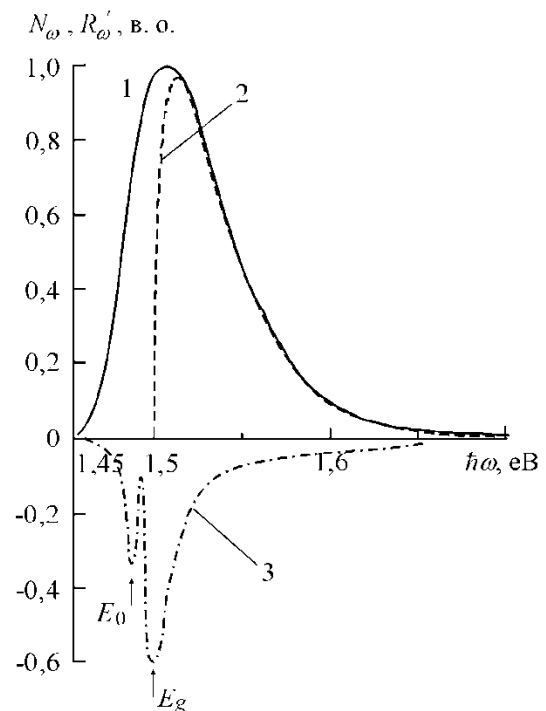
Спектральна установка калібрувалася за відомою методикою за випромінюванням еталонної лампи, що

дозволяло при дослідженнях випромінювання враховувати спектральну квантову чутливість установки  $S_\omega$ . Застосовані методики досліджень узгоджуються із загальновідомими [11].

## II. Обговорення результатів досліджень

Отримання і дослідження можливості створення на основі кристалів  $CdTe$  випромінювачів світла виявили визначальну роль ізовалентних домішок (ІВД) та методу ізовалентного заміщення (ІВЗ) у формуванні високо ефективного випромінювання [12]. Важливим також є його локалізація у крайовій області. Встановлено, що при легуванні  $CdTe$  ІВД  $Mg$  формується високо інтенсивне випромінювання саме відповідно до величини енергії  $E_g$  ширини забороненої зони. Необхідно відзначити, що легування класичними домішками з використанням відомих технологічних процесів (дифузії та іонної імплантації) не забезпечують отримання матеріалів для приладів з люмінесценцією у крайовій області [13]. Типовий спектр люмінесценції  $CdTe:Mg$  охоплює ближню інфрачервону спектральну область, починаючи з  $\lambda = 0,885 \text{ мкм}$  (рис. 1).

Спектр випромінювання шарів  $CdTe:Mg$  становить широкую асиметричну смугу. Вона охоплює як область енергій фотонів  $\hbar\omega > E_g$  ( $E_g = 1,5 \text{ eV}$ ), так і  $\hbar\omega \leq E_g$ . Розглянемо характерні особливості.



**Рис. 1.** Спектри фотолюмінесценції (1) і оптичного відбивання (3) шарів  $CdTe:Mg$  при  $300 \text{ К}$ . Крива 2 розрахована за формулою (1).

В області  $\hbar\omega > E_g$  спектральний розподіл випромінювання експериментальної кривої добре узгоджується з відомим аналітичним виразом для

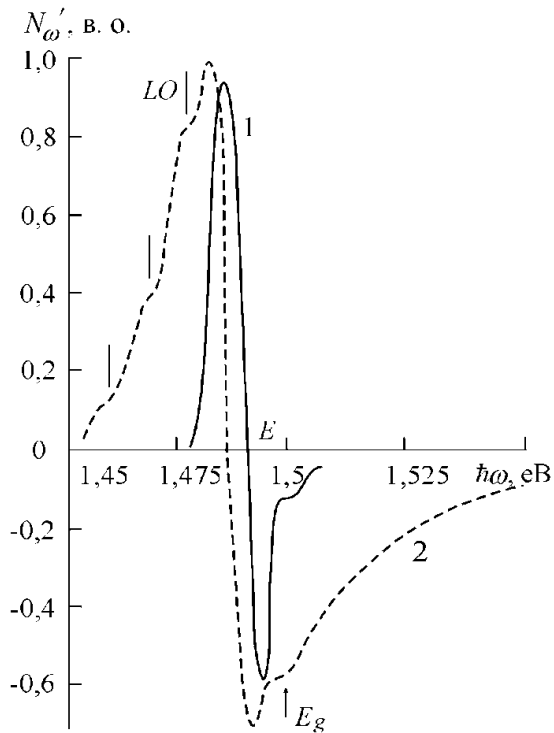
міжзонних переходів вільних носіїв заряду [13, 14]:

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

де  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура.

Також спостерігаються характерні для міжзонної рекомбінації властивості, а саме: а) максимум спектра випромінювання  $\hbar\omega_m$  розташовується при енергіях фотонів трохи більших за  $E_g$ ; б) положення  $\hbar\omega_m$  не залежить від інтенсивності (рівня збудження  $L$ ) фотозбудження; с) температурна залежність  $\hbar\omega_m$  подібна до  $E_g(T)$ . Приведені особливості вказують саме на міжзонну випромінювальну рекомбінацію вільних електронів і дірок в області  $\hbar\omega > E_g$  енергій фотонів. Зазначене свідчить про формування випромінювання з енергією фотонів  $\hbar\omega > E_g$  внаслідок міжзонної рекомбінації вільних носіїв заряду.

Випромінювання у діапазоні  $\hbar\omega \leq E_g$  однозначно виявляє свою природу при дослідженнях за модуляційною спектроскопією [14]. Диференційний спектр випромінювання  $N'_{\omega}$  за формою являє собою складну криву. Її характер істотно залежить від рівня збудження  $L$ , рис. 2.



**Рис. 2.** 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 характерні властивості. По-перше, точка  $E$  перетину кривої з віссю абсцис (характеризує максимум  $\hbar\omega_m$  звичайної кривої  $N_{\omega}$ ) зміщується при збільшенні рівня збудження  $L$  в область менших енергій фотонів. По-друге, при великих  $L$  на низькоенергетичному «крилі» кривої  $N'_{\omega}$  спостерігається ряд еквідистантних перегинів, енергетична відстань між якими дорівнює 21 меВ, що

узгоджується з енергією LO-фонона в CdTe [6, 12]. По-третє, інтенсивність  $I$  цієї низькоенергетичної смуги випромінювання з рівнем збудження змінюється за законом  $I \sim L^{1.5}$ .

Встановлені особливості випромінювання при  $\hbar\omega \leq E_g$  характерні для анігіляції екситонів при їх непружному розсіянні на вільних носіях заряду [14]. Оскільки внаслідок легування отримується діркова провідність поверхневих шарів CdTe:Mg, то логічним буде визнати, що ними є дірки. Саме зростання їх концентрації адекватно пояснює зсув точки  $E$  в сторону менших енергій зі збільшенням  $L$ , оскільки має місце зростання ймовірності розсіювання екситонів. Найімовірніше екситони зв'язані на ізовалентній домішці Mg.

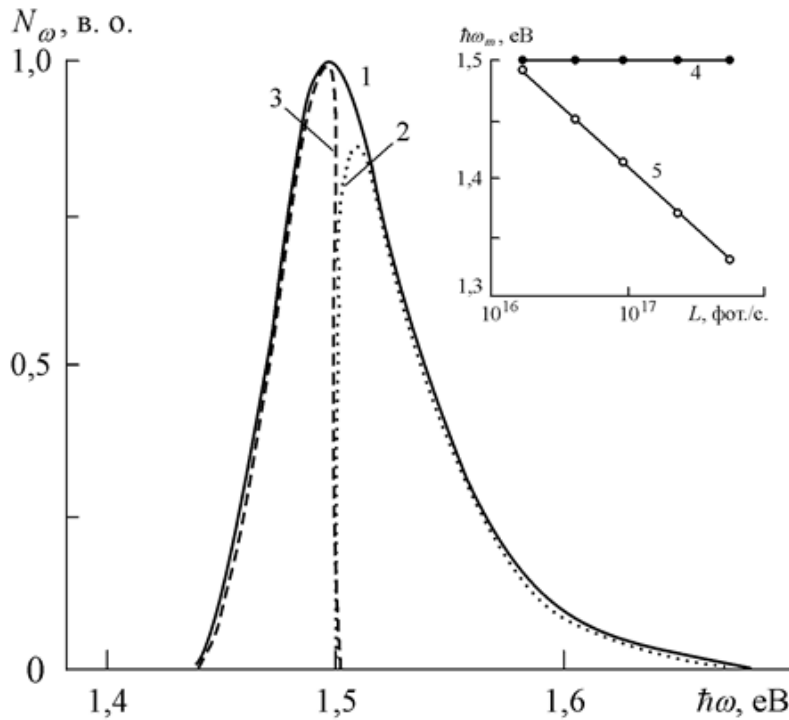
Рівні за участю Mg проявляються на диференціальних кривих відбивання  $R'_{\omega}$ , крива 3 на рис. 1. На енергії  $\hbar\omega = 1,48$  еВ спостерігається пік, який формується оптичними переходами за участю рівнів Mg. Глибина залягання центрів Mg визнається за різницею  $E_g - \hbar\omega = 20$  меВ. Відповідно, екситони найімовірніше зв'язані на ізовалентній домішці Mg. Її короткодіючий потенціал призводить до різкого збільшення ефективності екситонного випромінювання, а також його температурної стабільності. Як наслідок, спостерігається інтенсивне випромінювання при  $T = 300$  К. 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.

Джерела інтенсивного випромінювання на основі CdTe отримувалися також внаслідок легування ІВД Ca. Для цього вихідні підкладки оброблялися спеціальним відпалом у водних хімічних розчинах кальцію. Дослідження  $\lambda$ -модульованого оптичного відбивання  $R'_{\omega}$  не виявило утворення на поверхні матеріалу іншої природи внаслідок легування. Про це свідчать визначені за  $R'_{\omega}$  величина ширини забороненої зони  $E_g = 1,50$  еВ для CdTe:Ca і параметри зонної структури, а саме величина спін-орбітального розщеплення валентної підзони  $\Delta_{so} \approx 0,90$  еВ для CdTe:Ca [15].

Для легованих ІВД Ca шарів також характерна інтенсивна крайова люмінесценція. Її квантова ефективність складає  $\eta \sim 15 - 20\%$ . Зауважимо, що на вихідних нелегованих кристалах CdTe ефективність випромінювання не перевищує 0,08% [16].

Випромінювання приладів, на основі CdTe легованих ІВД Ca, у діапазоні енергій фотонів  $\hbar\omega \geq E_g$  характеризується незалежністю положення максимуму  $\hbar\omega_m$  від інтенсивності збудження  $L$ . Форма спектра в цій області також добре корелює з аналітичним виразом (1). Це свідчить про міжзонну рекомбінацію. В області  $\hbar\omega \leq E_g$  також спостерігається випромінювання, що вказує на другу складову. Її інтенсивність змінюється за законом  $I \sim L^{1.5}$  і слабо залежить від температури [13, 15].

Такі властивості характерні для екситонної люмінесценції при непружній екситон-електронній взаємодії (рис. 3). Її формування зумовлене ІВД, яка



**Рис. 3.** Нормовані спектри фотолумінесценції і шарів  $CdTe:Ca$  (1) та складові смуги міжзонної рекомбінації (2) та анігіляції екситонів (3). На врізці – залежність положення максимуму складових смуг випромінювання для міжзонної рекомбінації (4) та анігіляції екситонів (5).  $T = 300$  К.

формує короткодійний потенціал [9, 11]. Саме він викликає "короткодійчу неупорядкованість" внаслідок незначного локального порушення періодичності розташування атомів тетраедричної конфігурації [11, 14]. Відповідно виникає збільшення півширини екситонних смуг до  $\Delta\hbar\omega_{1/2} \sim kT$  (порівняно з класичними зв'язаними екситонами) та їх температурна стійкість, що спостерігається у випадку досліджуваних  $CdTe:Ca$  і  $CdTe:Mg$ . Також короткодійний потенціал зумовлює істотне збільшення ефективності екситонного випромінювання до  $\eta \sim 15 - 20\%$  разом із слабкою його залежністю від температури. Останнє дозволяє спостерігати його при  $T \geq 300$  К [16].

Важливими для функціональної електроніки є результати по отриманню на отриманих  $p-n$  переходах фоточутливих структур. Проведені спеціальні дослідження виявили добру узгодженість їх спектрів фоточутливості із наведеними для крайового випромінювання характеристиками. Діркова провідність матеріалу підтверджується вимірюваннями за допомогою термо-зонда, а також дослідженнями термо-ЕРС і ВАХ у великому діапазоні значень.

домішками  $Mg$ ,  $Ca$  зумовлює отримання джерел інтенсивного випромінювання на ближню ІЧ область на основі  $CdTe$ . Ізовалентний характер домішок сприяє "очищенню" від фонових домішок, які обумовлюють безвипромінювальну рекомбінацію, а також визначає утворення зв'язаних на ІВД екситонів. Отримані джерела випромінювання характеризуються локалізованим у крайовій області  $CdTe$  інтенсивним випромінюванням з високою квантовою ефективністю  $\eta \approx 7 - 15\%$ . За встановленими оптимальними режимами дифузії та ізовалентного заміщення формується інтенсивне випромінювання, що визначається міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду і домінуючою анігіляцією зв'язаних на ізовалентних домішках екситонів.

**Мазур Т.М.** - доктор філософії, доцент кафедри загальної та прикладної фізики;

**Сльотов М.М.** – д.ф.-м.н., професор кафедри оптики, видавничої справи та поліграфії;

**Сльотов О.М.** - к.ф.-м.н., доцент кафедри електроніки та енергетики;

**Мазур М.П.** - к.ф.-м.н., директор Інституту архітектури, будівництва та енергетики.

## Висновки

Таким чином, легування ізовалентними

[1] Adachi Sadao, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors (Wiley, New Jersey, 2009).

- [2] T.M. Mazur, V.P. Makhniy, V.V. Prokopiv, M.M. Slyotov, *Thermal annealing effect on optical properties of the cadmium telluride films*, Journal of Nano- and Electronic Physics 9(5), 05047 (2017); [http://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05047](http://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05047).
- [3] O. Yermakov, Applied Optoelectronics (Technosphere, Moscow, 2004).
- [4] T. Mazur, M. Slyotov, M. Mazur, V. Prokopiv, O. Kinzerska, O. Slyotov, *Features of the cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure*, Materials Today: Proceedings 35, 626 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.112>.
- [5] L. Nykyrui, Y. Saliy, R. Yavorskyi, Y. Yavorskyi, V. Schenderovsky, G. Wisz, S. Górny, *CdTe vapor phase condensates on (100) Si and glass for solar cells*. In 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) 01PCSI26, (2017); <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190161>.
- [6] D.V. Korbutyak, S.V. Melnychuk, E.V. Korbut, M.M. Borysyuk, *Cadmium telluride: impurity-defect states and detector properties* (Ivan Fedorov, Kiev, 2000).
- [7] B. Naidych, T. Parashchuk, I. Yaremiy, et al., *Structural and Thermodynamic Properties of Pb-Cd-Te Thin Films: Experimental Study and DFT Analysis*, J. Electron. Mater. 50, 580 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08561-5>.
- [8] A.N. Georgobiani, M.K. Sheinkman et al., *Physics of compounds A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>* (Mir, Moscow, 1986).
- [9] Y.V. Vorobyov, V.I. Dobrovolsky, V.I. Strikha, *Semiconductor research methods* (Vyshcha Shkola, Kiev, 1988).
- [10] L.A. Kosyachenko, M.P. Mazur, *Hot-carrier far infrared emission in silicon*, Semiconductors 33(2), 143 (1999); <https://doi.org/10.1134/1.1187660>.
- [11] V.I. Fistul, *Dopant Atoms in Semiconductors (State and Behavior)* (Fizmatlit, Moscow, 2004).
- [12] V.I. Gavrilenko, A.M. Grekhov, D.V. Korbutyak, V.G. Litovchenko, *Optical properties of semiconductors. Directory* (Naukova Dumka, Kyiv, 1987).
- [13] V.P. Gribkovskii, *Theory of light absorption and emission in semiconductors* (Izdatel Nauka i Tekhnika, Minsk, 1975).
- [14] V.P. Makhniy, M.M. Slyotov, E.V. Tkachenko I.V Stets, V.V. Gorley, P.P. Horley, *Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters*, Thin Solid Films 450 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.170>.
- [15] T.M. Mazur, V.V. Prokopiv, M.M. Slyotov, M.P. Mazur, O.V. Kinzerska, O.M. Slyotov, *Optical properties of CdTe doped Ca*. Physics and chemistry of solid state 21(1), 52 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.52-56>.
- [16] M.M. Sletov, B.B. Kosolovsky, A.M. Sletov, K.C. Ulyanitsky, *Sensors with isovalent impurities*, Sensor Electronics and Microsystem Technologies 2(8), 71 (2011); <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2011.2.117482>.

T.M. Mazur<sup>1</sup>, M.M. Slyotov<sup>2</sup>, O.M. Slyotov<sup>2</sup>, M.P. Mazur<sup>1</sup>

## Light Emitters Based on CdTe Doped with Isovalent Impurities

<sup>1</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas Ivano-Frankivsk, Ukraine, [tetiana.mazur@nung.edu.ua](mailto:tetiana.mazur@nung.edu.ua)

<sup>2</sup>Yuri Fedkovich Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, [m.slyotov@chnu.edu.ua](mailto:m.slyotov@chnu.edu.ua)

The problems of developing light-emitting structures based on CdTe with an extended range of operating temperatures and radiation-resistant parameters are studied. Optimal modes of diffusion of isovalent impurities Mg and Ca are established, the main optical parameters and characteristics of radiation sources are determined, and emitters are obtained, the high quantum efficiency  $\eta \approx 10 - 15\%$  of which is determined by doping II-IV compounds with isovalent impurities. The design of devices has been developed and light emitters based on CdTe, whose radiation is determined by the interband recombination of free charge carriers and the dominant annihilation of bound excitons, have been fabricated by doping with isovalent impurities Mg, Ca.

**Keywords:** light emitters, cadmium telluride, isovalent impurity, high quantum intensity.