

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

**СЛЬОТОВ ОЛЕКСІЙ МИХАЙЛОВИЧ**



УДК 621. 315. 592; 535. 37

**РОЗРОБЛЕННЯ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЧІВ ТА  
ФОТОДЕТЕКТОРІВ НА ОСНОВІ  
ГЕТЕРОШАРІВ ІІ-VІ СПОЛУК**

05.27.01 – твердотільна електроніка

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

**Львів – 2020**

### Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі радіотехніки та інформаційної безпеки Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича Міністерства освіти і науки України

**Науковий консультант:** доктор технічних наук, професор,  
**Політанський Леонід Францович**,  
Чернівецький національний університет  
імені Юрія Федьковича,  
завідувач кафедри радіотехніки та інформаційної  
безпеки

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор,  
**Вербицький Володимир Григорович**,  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського",  
професор кафедри мікроелектроніки

доктор технічних наук, професор  
**Осадчук Олександр Володимирович**,  
Вінницький національний технічний університет,  
академік Академії Метрології України,  
завідувач кафедри радіотехніки

доктор технічних наук, професор,  
**Когут Ігор Тимофійович**,  
Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника,  
завідувач кафедри комп'ютерної інженерії та  
електроніки

Захист дисертації відбудеться «23» грудня 2020 р. о 14<sup>30</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий «21» листопада 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13



Д.М. Заячук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 матеріалам. 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. 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. 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  $\alpha$ - і  $\beta$ - модифікацій. Такий перехід дозволить не тільки варіювати  $E_g$ , але й надавати матеріалу і виготовленим 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. 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 фоточувливих 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 дослідження***

Мета роботи є розроблення фотодетекторів і висококоєфективних 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 ( $\beta$ ) та гексагональною ( $\alpha$ ) 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  $\alpha$ -ZnSe зміною режимів їх отримання методом ізвалентного заміщення (ІВЗ). Встановити вплив високих температур і радіаційного опромінення на стабільність характеристик, параметрів і властивостей СВІП. 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 можливість практичного використання виготовлених сенсорів і випромінювачів.

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

**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 ( $\lambda$ -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 K і радіації при опроміненні потоком електронів густиною  $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$  електрон/см<sup>2</sup> з енергією  $E \sim 2$  МеВ.

2. Отримано світловипромінювачі на основі гетероструктур кубічної модифікації  $\beta$ -ZnSe/ $\beta$ -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  $\beta$ -ZnSe з  $\eta = 0,1-0,4$  %, так і стабільність випромінювання у діапазоні температур 300÷550 K.

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

5. Отримано джерела випромінювання з високою квантовою ефективністю  $\eta = 15$  % на гетерошарах сульфоселенідів кадмію  $\beta$ -CdSe і  $\beta$ -CdS нетипової кубічної модифікації. Встановлено, що спектри люмінесценції визначаються ізовалентним заміщенням Se у  $\beta$ -CdTe та Cd у  $\beta$ -ZnSe базових підкладках. Випромінювання гетероструктур кубічного  $\beta$ -CdS/ $\beta$ -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  $\alpha$ -CdTe/ $\alpha$ -CdSe у ближньому інфрачервоному діапазоні зі спектром  $\Delta\lambda = 0,751-0,826$  мкм. На основі ГШ  $\alpha$ -CdTe виготовлено поверхнево-бар'єрні фотодіоди Ni- $\alpha$ -CdTe зі спектром fotocутливості  $\Delta\lambda = 0,420\pm 0,855$  мкм, що може бути використано у волоконно-оптичних системах.

6. Вперше визначено енергетичні параметри зонної структури  $\Delta_{CR} = 0,07$  eВ і  $\Delta_{SO} = 0,37$  eВ нетипового  $\alpha$ -ZnSe при ширині забороненої зони  $E_g = 2,89$  eВ та отримано світловипромінювачі на основі гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe

гексагональної модифікації  $\alpha$ -ZnSe/ $\alpha$ -CdSe і  $\alpha$ -ZnSe/ $\alpha$ -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  $\alpha$ -ZnS дифузією при температурі  $T = 980$  °C ІВД Zn у підкладку  $\alpha$ -CdS. Показано, що люмінесценція спричиняється рекомбінацією на донорно-акцепторних парах, утворених однозарядними вакансіями сірки  $V_S^*$  і цинку  $V'_{Zn}$ . Виготовлено фоточутливі структури Ni- $\alpha$ -ZnS на отриманих ПШ 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  $\alpha$ -ZnSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> при експериментально встановлених значеннях температур  $T = 1030-1070$  °C ізотермічного відпалу  $\alpha$ -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  $880 \div 1040$  °C. Спектри випромінювання  $\alpha$ -ZnSe/ $\alpha$ -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)  $V'_{Zn}$ ,  $V_{Se}^*$  і  $Zn_i^*$  у  $\alpha$ -ZnSe.

9. Встановлено, що анізотропія кристалічної ґратки гетерошарів нетипової гексагональної модифікації  $\alpha$ -ZnSe,  $\alpha$ -ZnS,  $\alpha$ -ZnSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> спричиняє формування поляризації люмінесценції і фоточутливості. Вперше виготовлено на основі  $\alpha$ -ZnSe випромінювальні прилади і фотодетектори, процеси поляризації у яких визначаються оптичними переходами у крайовій області за участю головної валентної і відщепленої кристалічним полем  $\Delta_{CR} = 0,07$  eВ підзони з різним темпом генераційно-рекомбінаційних процесів. У спеціально нелегованих матеріалах фоточутливість і випромінювання формуються переходами через центри, утворені ВТД  $V'_{Zn}$ ,  $V_{Se}^*$  і  $Zn_i^*$ , 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  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  та халькогенідів кадмію при  $T = 550\text{-}650^\circ\text{C}$  і хімічного травлення у травнику  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$  дозволяють отримувати ПНС з характерними латеральними розмірами 10-100 нм нанопірамід, що формує випромінювання, квантова ефективність якого становить  $\eta = 15\text{-}20\%$  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  $\sim 2$  порядки збільшити fotocутливість 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 K і радіаційною стійкістю при опроміненні потоком електронів густиною  $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$  електрон/см<sup>2</sup> 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  $\eta = 5\text{-}15\%$  випромінювання.

3. Вперше виготовлено за запропонованими технологічними процесами джерела випромінювання на основі гетероструктур  $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$  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  $\alpha\text{-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  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  $\alpha\text{-CdTe}$ , фотодетекторів на основі  $\text{ZnMgSe}$ , наноструктурованих поверхонь  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , а також спосіб визначення ширини забороненої зони гетерошарів і базових матеріалів за результатами досліджень  $\lambda$ -модульованого оптичного пропускання



5. Виготовлено на основі розробленої технології термічної обробки CdS, CdTe, CdSe і хімічного травлення гетерошарів  $\alpha$ - та  $\beta$ -ZnSe,  $\alpha$ -ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> наноструктуровані поверхні та створено фотодіоди і джерела випромінювання. Ефективна люмінесценція з  $\eta = 15\%$  при 300 K 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  $V'_{Zn}$ ,  $V^*_{Se}$  і  $Zn^*_i$ , 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  $\beta$ -CdSe/ $\beta$ -CdTe у спектральній області  $\Delta\lambda = 0,590 \div 0,775$  мкм з максимумом  $\lambda_m = 0,712$  мкм та  $\beta$ -CdSe/ $\beta$ -ZnSe з  $\Delta\lambda = 0,563 \div 0,688$  мкм та  $\lambda_m = 0,620$  мкм;

– світловипромінювачів на гетероструктурах  $\beta$ -CdS/ $\beta$ -ZnS у діапазоні  $\Delta\lambda = 0,420 \div 0,496$  мкм при  $\lambda_m = 0,457$  мкм та  $\alpha$ -CdTe/ $\alpha$ -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 K 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  $\alpha$ -ZnSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> з  $\eta = 6-8\%$  і поверхневих наноструктурах на гетерошарах  $\alpha$ -ZnSe з  $\eta = 20\%$ ;

– фотодетекторів на основі структур Ni- $\alpha$ -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 fotocутливості  $\Delta\lambda = 0,248-0,953$  мкм на отриманих методом ізовалентного заміщення гетерошарах n-CdTe.

**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, 37] – виготовлення зразків та дослідження люмінесцентних властивостей світловипромінювачів на основі сульфоселенідів цинку; [13, 38] – отримання сенсорів на  $Cd_xMg_{1-x}Te$  і дослідження їх параметрів, характеристик та властивостей; [14, 33, 34, 43] – виготовлення світловипромінювачів та фотосенсорів на основі твердих розчинів заміщення, встановлення режимів легування ізовалентними домішками та дослідження механізмів випромінювання; [12, 17, 20, 21, 30, 47] – вивчення механізмів формування крайової люмінесценції у джерелах випромінювання на основі гетерошарів сульфоселенідів цинку нетипової кристалічної модифікації; [15, 22, 23, 26, 27, 42] – 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, 32, 40, 41] – автором 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, 45, 46] – розроблено методику визначення висоти бар'єру на фотосенсорах і реалізовано універсальний принцип комплексних досліджень процесів оптичного відбивання, пропускання і люмінесценції; [18, 39] – запропоновано режими легування твердих розчинів заміщення, виявлено їх особливості у випадку ізовалентних домішок; [2] – 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, 29] – досліджено вплив високих температур на спектри випромінювання і квантову ефективність світловипромінювачів на основі гетерошарів селеніду цинку; [11, 36] – отримано джерела світла і досліджено вплив рідкоземельних елементів на характеристики та властивості випромінювання; [9, 35] – розроблено методику та досліджено вплив радіаційного опромінювання на властивості світловипромінювачів на основі гетерошарів гексагонального селеніду цинку; [3, 44] – отримано світловипромінювачі з наноструктурованою поверхнею; [28] – отримані

гетерошари сеніду цинку і встановлено природу короткохвильового випромінювання; [19, 25] – 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 результатів 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).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 77 наукові праці, 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.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел, який налічує 265 бібліографічних найменувань, та додатку. Дисертація викладена на 277 сторінках друкованого тексту, містить 90 рисунків, 12 таблиць.

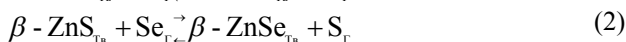
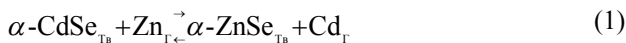
## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

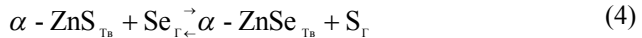
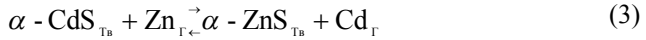
У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, розкрито особистий внесок автора, наведено відомості про апробацію роботи та структуру дисертації.

В **першому розділі** проведено аналіз літературних відомостей про параметри і структуру халькогенідів цинку та кадмію, особливості використовуваних методів отримання їх кристалів та шарів і проблеми стабільності різного типу структур. Аргументовано необхідність контролю характеристик, параметрів і властивостей базових ГШ і приладів на їх основі та визначення можливостей їх практичного використання за не руйнуючими оптичними методами.

Проаналізовано головні умови отримання світловипромінювачів і фотоприймачів на основі ГШ стандартних і нетипових структур зі стабільними властивостями і визначено мету і головні завдання дисертаційних досліджень.

У **другому розділі** викладається технологія виготовлення ГШ II-VI сполук та методи контролю їх властивостей. Обґрунтовується вибір методу ІВЗ для отримання ГШ та легування ізовалентними домішками. Вказуються режими процесу вирощування, аналізуються необхідні умови та розглядаються особливості отримання ГШ халькогенідів нетипової модифікації. Наводяться властивості базових II-VI сполук, особливості підготовки підкладок для проведення технологічного процесу. Вказано умови відпалу базових підкладок у вакуумованих до  $10^{-4}$  Торр кварцових ампулах у парах ізовалентних елементів у діапазоні температурах  $T = 1100-1500$  К. Розглядаються реакції утворення ГШ на поверхні підкладок внаслідок дифузії ІВД, зокрема





де індекси “Тв” і “Г” характеризують твердий і газоподібний стани реагентів відповідно. Отримані ГШ можливо візуально спостерігаються за характерним кольором, зокрема жовто-зелений для селеніду цинку. Товщина шарів контролюється візуально під мікроскопом по сколу бічної поверхні, що дозволяє визначити типові величини 100-200 мкм при тривалості відпалу починаючи з 2 годин. Встановлено, що однорідний шар починає утворюватися при мінімальній тривалості 20-30 хвилин, відповідно до природи речовин.

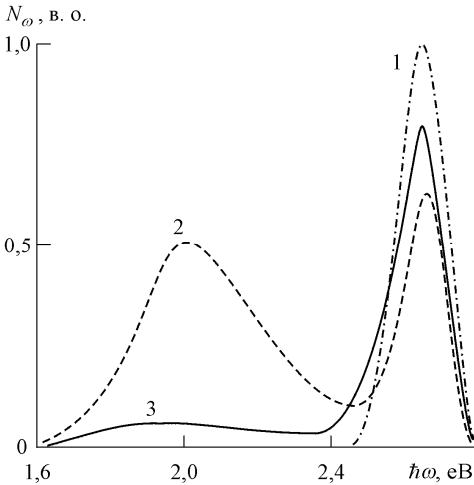
Аналіз показав, що ріст шарів зумовлений процесом дифузії у глибину, а кристалічна структура ГШ визначається будовою ґратки атомів підкладки. Між ГШ і підкладкою утворюється перехідний шар варізонного твердого розчину, який ліквідує неузгодженість кристалічних і термічних параметрів контактуючих матеріалів та забезпечує стабільність структури та властивостей гетероструктур. Це підтверджується результатами комплексних досліджень, які наведено у наступних розділах дисертації.

Встановлено, що дифузійний характер отримання ГШ дозволяє здійснювати послідовне заміщення елементами II і VI груп за реакціями (3) і (4) відповідно. Це дозволяє отримувати на підкладках ГШ з відповідною кристалічною модифікацією. В такий спосіб встановлено технологічні умови отримання ГШ з нетиповою кубічною ( $\beta$ -CdS,  $\beta$ -CdSe) та гексогональною ( $\alpha$ -ZnS,  $\alpha$ -ZnSe,  $\alpha$ -CdTe,  $\alpha$ -ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>) модифікацій. На їх основі виготовлено низку світловипромінювачів (СВП) і фотодетекторів (ФДТ) на широкий спектральний діапазон  $\Delta\lambda = 0,34-0,92$  мкм з високою квантовою ефективністю випромінювання  $\eta = 7-25\%$  проти 0,1-0,4 для приладів на відомих матеріалах. Отримано зсув спектра випромінювання в УФ область  $\Delta\lambda = 0,34-0,46$  мкм внаслідок добору відповідної температури відпалу  $T_B$ .

Описано методики досліджень оптичних процесів поглинання, відбивання і люмінесценції отриманих ГШ приладів на їх основі. Вказано принципи вимірювань за класичними методиками досліджень та  $\lambda$ -модуляцією. Дослідження проводилися на спеціально розробленому комплексі у широкому спектральному ( $\lambda = 0,2-1,2$  мкм) і температурному ( $T = 300-600$  К) діапазонах. Джерелами світла слугували  $N_2$ -лазер з  $\lambda_m = 0,337$  мкм і ксенонова лампа ELC/C. Зазначені методики дозволили визначити головні параметри, характеристики і властивості ГШ. Використання  $\lambda$ -модуляції істотно підвищувало чутливість і роздільну здатність при вимірюваннях і за визначеними сингулярностями встановити генераційно-рекомбінаційні процеси, що дозволило інтерпретувати різні фізичні процеси, а за ними встановити можливості практичного використання приладів у твердотільній електроніці.

Розглядаються методики створення омічних контактів, створення бар'єрних структур до ГШ різного типу провідності. створювали. Аналізуються методики вимірювань електрофізичних і фотоелектричних властивостей у широкому температурному діапазоні 300-410 К.

У **третьому розділі** наводяться результати досліджень можливостей розроблення СВП на основі II-VI сполук. Встановлено, що ефективні випромінювачі отримуються при легуванні базових II-VI сполук ізовалентними домішками (ІВД) магнію (рис. 1) і кальцію.



**Рис. 1.** Спектри люмінесценції шарів ZnSe:Mg, отриманих на i-ZnSe (1), ZnSe <Al> (2), ZnSe <Te> (3) кристалах.  
 $T = 300 \text{ K}$ .

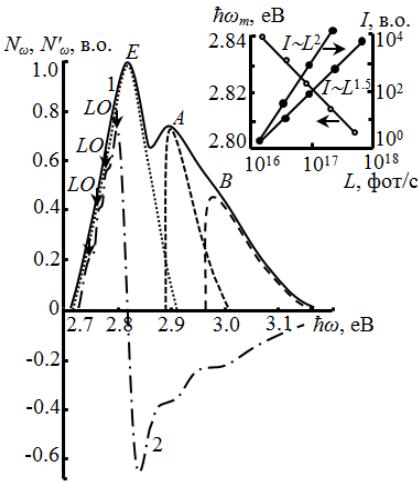
Отримана широка спектральна область  $\Delta\lambda = 0,381-0,826 \text{ мкм}$  при використанні CdTe, ZnSe і ZnO. Досліджено і показано відсутність впливу ІВД на зонну структуру і її параметри.

Встановлено, що внаслідок легування отримуються високоефективні та швидкодіючі СВП з випромінюванням у крайовій області базових сполук. Це зумовлює отримання випромінювання з ІЧ області при  $\lambda = 0,885 \text{ мкм}$  до УФ діапазону при  $\lambda = 0,35 \text{ мкм}$ . Зазначимо, що вихідний CdTe при легуванні відомими донорними, амфотерними та акцепторними домішками обумовлюють випромінювання з ефективністю  $\eta = 0,2 \%$ , в той час як ІВД –  $\eta = 7-8 \%$ . Дослідження з  $\lambda$ -модуляцією дозволили встановити структурність випромінювання і визначити, що типовий спектр формується міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду в області  $\hbar\omega \geq E_g$  і домінуючим випромінюванням, обумовленим анігіляцією зв'язаних на ІВД екситонів. Встановлено, що у попередньо легуваних II-VI сполуках ІВД також зумовлює високоефективне випромінювання у крайовій області. Зокрема, для високоомного ZnSe<Te> (для фотоприймачів) і низькоомного ZnSe<Al> (для світлодіодів) отримується випромінювання з  $\eta = 8-10 \%$  в області  $\Delta\lambda = 0,442-$

0,506 мкм при  $\lambda_m = 0,462$  мкм. Для ZnO:Mg  $\lambda_m = 0,387$  мкм з  $\eta = 7\%$ . ІВД обумовлюють перебудову ансамблю власних і домішкових дефектів, що формують випромінювання.

Встановлено, що відпал базових II-VI сполук у парах ІВД супроводжується ізовалентним заміщенням з утворенням нової хімічної сполуки. За реакціями твердофазного заміщення (2) утворюється ГШ  $\beta$ -ZnSe з енергетичними параметрами  $E_g = 2,7$  еВ і  $\Delta_{SO} = 0,45$  еВ. Для СВІП на їх основі характерна інтенсивна люмінесценція з  $\Delta\lambda = 0,413-0,516$  мкм і  $\eta = 8-10\%$  на відміну від широко використовуваних кристалів  $\beta$ -ZnSe з  $\eta = 0,4\%$ . При цьому випромінювання формується анігіляцією зв'язаних з ІВД екситонів, а не рекомбінацією на донорно-акцепторних парах (ДАП), утворених власними точковими дефектами (ВТД).

Виготовлено СВІП з інтенсивною люмінесценцією у короткохвильовій області  $\Delta\lambda = 0,40-0,45$  мкм з  $\eta = 8-12\%$  на основі ГШ нетипової гексагональної модифікації  $\alpha$ -ZnSe шляхом ізотермічного відпалу в парах ізовалентних елементів у відповідності до реакцій (1) і (4), рис. 2.

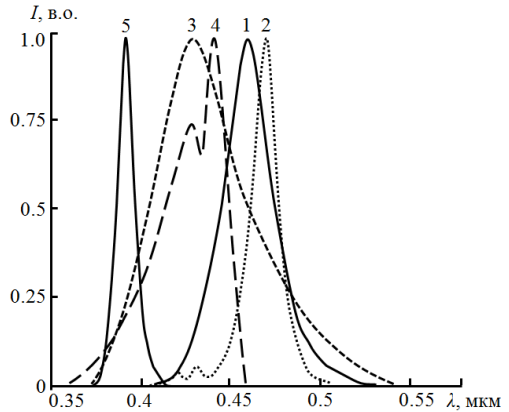


**Рис. 2.** Звичайний (1) та  $\lambda$ -модульований (2) спектри ФЛ ГШ  $\alpha$ -ZnSe, отриманих на базі  $\alpha$ -CdS. Розраховані складові: *A*, *B* – міжзонна рекомбінація, *E* – екситонне випромінювання. На врізці – залежність положення максимуму  $\hbar\omega_m$  та інтенсивності випромінювання *I* від рівня збудження *L*.  $T = 300$  К

Показана можливість отримання  $\alpha$ -ZnSe в один (реакція 1) та два (реакції 3 і 4) технологічні етапи. Вперше визначено параметри енергетичної структури  $E_g = 2,89$  еВ,  $\Delta_{CR} = 0,07$  еВ і  $\Delta_{SO} = 0,37$  еВ. Стабільність кристалічних параметрів і характеристик  $\alpha$ -ZnSe та інших ізовалентних ГШ забезпечується перехідним твердим розчином заміщення між підкладкою та отриманим гетерошаром. Важливою властивістю  $\alpha$ -ZnSe є поляризація випромінювання, яка обумовлена анізотропією кристалічної ґратки. Варіація температури ізовалентного заміщення  $\Delta T = 880-1040$  °С визначає формування фіолетової смуги з максимумом 0,446 мкм (2,78 еВ), синьої з

$\lambda_m = 0,462$  мкм (2,68 еВ) і зеленої з  $\lambda_m = 0,502$  мкм (2,47 еВ). Варіація температурних умов також дозволяє отримувати світловипромінювачі на основі твердих розчинів заміщення  $\alpha$ -ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. Їх спектр випромінювання охоплює діапазон  $\Delta\lambda = 0,365$ - $0,406$  мкм з  $\lambda_m = 0,387$  мкм при  $x = 0,45$  з  $\eta = 6$ - $8$  %. Випромінювання в крайовій області визначається типовими для ізовалентного заміщення рекомбінаційними процесами. Разом з тим, світловипромінювачі, виготовлені на ГШ  $\alpha$ -ZnS/ $\alpha$ -CdS є маловивченими. Вони характеризуються люмінесценцією в області  $\Delta\lambda = 0,375$ - $0,496$  мкм з  $\lambda_m = 0,427$  мкм при  $\eta = 3$ - $5$  %, яка формується рекомбінацією на ДАП типу ( $V'_{Zn}, V^*_{Se}$ ).

Важливим для практичного використання є можливість виготовлення на отриманих ГШ  $\beta$ -ZnSe,  $\alpha$ -ZnSe,  $\alpha$ -ZnS,  $\alpha$ -ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> інтенсивних світловипромінювачів, рис. 3. Основні спектральні характеристики випромінювачів наведено в таблиці 1.



**Рис. 3.** Спектри ФЛ гетерошарів  $\beta$ -ZnSe (1),  $\alpha$ -ZnSe/ $\alpha$ -CdSe (2),  $\alpha$ -ZnS/ $\alpha$ -CdS (3),  $\alpha$ -ZnSe/ $\alpha$ -CdS (4) та ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> (5).  $T = 300$  К.

Таблиця 1  
Основні спектральні характеристики отриманих ГШ

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

Для твердих розчинів заміщення ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> відповідні технологічні умови дозволяють отримати гетерошари з вмістом  $x = 0,47$ , склад яких дозволяє

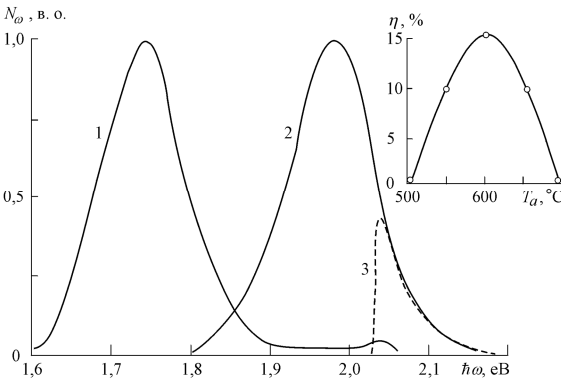


отримати наведені у таблиці характеристики випромінювання – максимум спектра люмінесценції становить  $\lambda_m = 0,389$  мкм, півширина –  $\Delta\lambda_{1/2} = 11$  нм, а квантова ефективність випромінювання в ближньому УФ діапазоні становить  $\eta \approx 5,8$  %. Наведені результати вказують на перспективність напрямку отримання ГШ методом ІВЗ, а спектральні області їх випромінювання добре узгоджуються з діапазоном фоточутливості різного типу детекторів, використовуваних у системах обробки і передавання інформації.

Зазначимо, що джерела випромінювання у широкому спектральному діапазоні забезпечують можливість їх використання у різного типу системах передачі та реєстрації інформації оптичним методом, а також в оптронах.

Джерела інтенсивного випромінювання на ближню ІЧ область можливо виготовляти на основі гетероструктур  $\alpha$ -CdTe/ $\alpha$ -CdSe нетипової гексагональної модифікації, отриманих методом ізвалентного заміщення. Спектр випромінювання припадає на область енергій фотонів  $1,5 \div 1,65$  еВ ( $\Delta\lambda = 0,751$ - $0,826$  мкм) з максимумом при  $\hbar\omega_m = 1,55$  еВ ( $\lambda_m = 0,800$  мкм). Переходи за участю валентної підзони, відщепленої під дією кристалічного поля ( $\Delta_{CR} = 0,06$  еВ), обумовлює другий максимум незначної інтенсивності при  $\hbar\omega = 1,62$  еВ ( $\lambda_m = 0,765$  мкм). Класичні методи вирощування не забезпечують отримання таких джерел випромінювання у ІЧ області через його незначну ефективність та нестабільність у випадку інших методів вирощування.

Отримано високоефективні СВП на ГС халькогенідів кадмію нетипової кубічної модифікації, виготовлених методом ІВЗ. Для ГС  $\beta$ -CdSe/ $\beta$ -CdTe спостерігається широкий спектр у діапазоні  $\Delta\lambda = 0,563$ - $0,775$  мкм з  $\lambda_m = 0,712$  мкм і ефективністю  $\eta \approx 15\%$  при 300 К, рис. 4.



**Рис. 4.** Спектри люмінесценції гетерошарів  $\beta$ -CdSe/ $\beta$ -CdTe (1) і  $\beta$ -CdSe/ $\beta$ -ZnSe (2) при 300 К. На вставці – залежність ефективності випромінювання від температури синтезу.

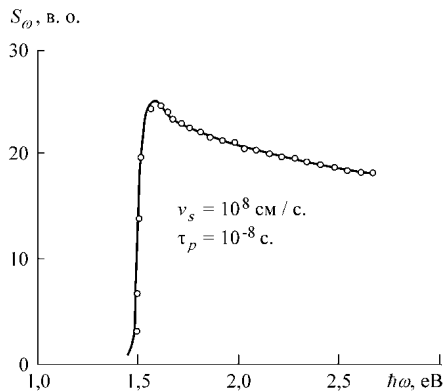
Положення  $\lambda_m$  не залежить від температури відпалу  $T_a$  на відміну від ефективності люмінесценції, яка істотно змінюється і досягає максимального значення при  $T_a \approx 600$  С.

Природа випромінювання визначається рекомбінацією через локальні центри, утворені  $Cd_i$ , що генеруються залишковими атомами ІВД телуру. Випромінювачі з квантовою ефективністю  $\eta \approx 14\%$  виготовлено на гетероструктурах  $\beta\text{-CdS}/\beta\text{-ZnSe}$ . 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, обумовлених домінуючою анігіляцією екситонів і міжзонними переходами вільних носіїв заряду.

Отримано випромінювачі з  $\lambda_m = 0,457$  мкм на основі гетероструктур  $\beta\text{-CdS}/\beta\text{-ZnS}$ , які характеризуються інтенсивною фотолумінесценцією з ефективністю  $\eta \sim 6,5\%$  і широким спектром. Високоенергетична смуга з  $\hbar\omega_m \approx 2,90$  еВ відповідає визначеній за оптичними дослідженнями  $E_g$  і формується анігіляцією екситонів і міжзонною рекомбінацією. Домінуюча смуга при  $\hbar\omega_m = 2,71$  еВ зумовлена рекомбінацією через глибокі центри з енергією зв'язку  $\sim 0,19$  еВ, утворені при ізовалентному заміщенні залишковими атомами металу.

У четвертому розділі приведені результати досліджень виготовлених фотодетекторів (ФДТ) на основі шарів II-VI сполук. Показано, що фоточутливість отримані приладів на основі II-VI сполук охоплює широкий спектральний діапазон  $\Delta\lambda = 0,39\text{-}0,88$  мкм. ФДТ з  $p\text{-}n$ -гомпереходами отримано на підкладках ZnSe і CdTe легуванням ІВД Mg і Ca методами дифузії та термічна обробки у водному розчині  $\text{CaNO}_3$ . Вони не впливають на зонну структуру, а обумовлюють інверсію типу провідності поверхневого шару. Утворений  $p\text{-}n$ -перехід характеризується коефіцієнтом випрямлення не менше  $10^4$  при напрузі  $U = 1,2$  В. Встановлено, що при легуванні Ca утворюється тонкий шар  $p$ -типу. Це підтверджується доброю кореляцією експериментальної кривої з розрахованим спектральним розподілом фотоструму, рис. 5.

**Рис. 5.** Спектральна залежність фоточутливості  $n\text{-CdTe}/p\text{-CdTe}:\text{Ca}$  – діодів: о – експериментально отримані значення; суцільна крива – розрахована за виразом (5).  $T = 300$  К.

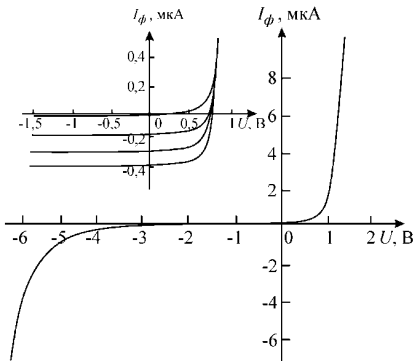


Його можливо розрахувати за відомим виразом у випадку тонких бар'єрних структур з урахуванням дрейфової і дифузійної компонентів

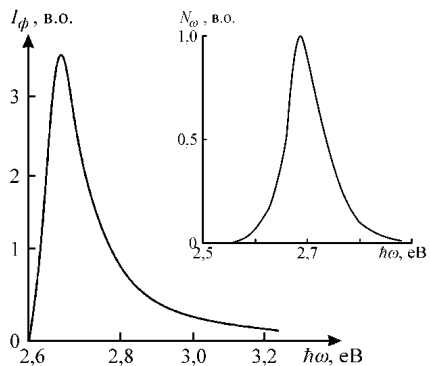
$$S_{\lambda} = \frac{1 + \frac{v_s}{D_n} \left( \alpha_{\lambda} + \frac{2 \varphi_0}{d_0} \frac{kT}{e} \right)^{-1}}{1 + \frac{v_s}{D_n} \frac{d_0}{2 \varphi_0} \frac{kT}{e}} \frac{\exp(-\alpha_{\lambda} \cdot d_0)}{1 + \alpha_{\lambda} L_p} \quad (5)$$

де  $\alpha_{\lambda}$  – коефіцієнт поглинання напівпровідника, який залежить від довжини хвилі  $\lambda$ ;  $D_n$  – коефіцієнт дифузії електронів;  $L_p$  – дифузійна довжина дірок;  $d_0$  – ширина ОПЗ при нульовому зміщенні;  $v_s$  – швидкість поверхневої рекомбінації;  $\varphi_0$  – висота потенціального бар'єру. Значення коефіцієнтів дифузії  $D_{n,p}$  визначалися через рухливості  $\mu_{n,p}$  за відомим співвідношенням Ейнштейна.

Величина дифузійної довжини  $L_{n,p}$  визначається часом життя  $\tau_{n,p}$ . При відповідних величинах параметрів  $v_s = 10^8$  см<sup>2</sup>/с,  $\tau = 10^{-8}$  с при відомих значень  $\mu_n \approx 500$  см<sup>2</sup>/Вс і  $\mu_p \approx 50$  см<sup>2</sup>/Вс, а також величині  $\varphi_0 = 1,2$  еВ, визначеної за ВАХ, експериментальна залежність узгоджується з теоретичною кривою, розрахованою за (5). Аналогічно показано утворення *p-n*-структури на низькоомних кристалах ZnSe<Al>, легованих домішкою Al під час вирощування ZnSe. Утворення шару *p*-типу провідності підтверджується дослідженнями термозондом. Отримані структури характеризуються типовою ВАХ, за якою коефіцієнт випрямлення становить не менше  $10^4$ , рис. 6. Такі структури є фоточутливими, а їх обернений фотострум не залежить від прикладеної напруги, а визначається тільки інтенсивністю опромінення, врізка на рис. 6. Спектр фоточутливості охоплює широкий діапазон енергій фотонів  $\hbar\omega \sim 2,64$ - $3,42$  еВ, включаючи ультрафіолетову область, рис. 7.



**Рис. 6.** Вольт-амперна характеристика *p-n*-переходу на основі ZnSe<Al>:Са. На вставці – залежність оберненого фотоструму від інтенсивності опромінення

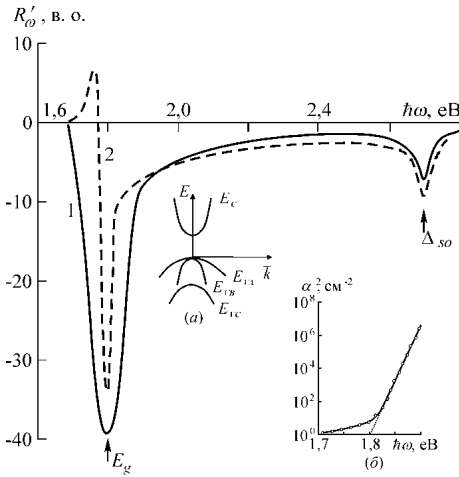


**Рис. 7.** Спектр фоточутливості *p-n*-переходу на основі ZnSe<Al>:Са. На вставці – спектр ФЛ поверхневих шарів ZnSe<Al>: Са

Максимум спектра fotocутливості виготовлених  $p$ - $n$ -структур припадає на енергію фотонів 2,689 еВ. Саме у цій синій області також спостерігається максимум спектра ефективної фотолумінесценції (ФЛ) поверхневих шарів ZnSe<Al>:Са фотодіода.

Кореляція спектральних характеристик вказує на оптимальність технологічних умов по розробці і виготовленню можливої конструкції оптронів.

Виявлена можливість формування fotocутливих структур на II-VI сполуках CdTe, ZnSe, ZnO при легуванні дифузією ІВД Mg. Виготовлено фотосенсори на твердих розчинах CdTe-MgTe. Використовувалися кристали  $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$   $n$ -типу провідності з питомим опором  $\rho \sim 10^8$  Ом·см. За дослідженнями оптичних процесів визначено ширину забороненої зони  $E_g = 1,80$  еВ і спин-орбітальну взаємодію  $\Delta_{SO} = 0,9$  еВ, що характерно для кубічної структури, рис. 8.



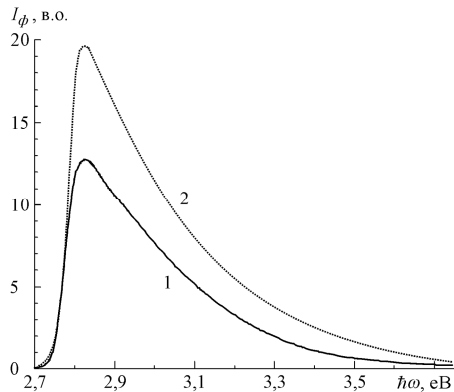
**Рис. 8.** Спектри  $\lambda$ -модульованого оптичного відбивання кристалів  $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$  (1) і легуваних Mg дифузійних шарів (2). На вставках: (а) – енергетична структура у центрі зони Брілюена; (б) – спектр оптичного поглинання кристалів  $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ .  $T = 300$  К.

Утворений на  $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$   $p$ - $n$ -перехід характеризується класичною ВАХ для такого типу бар'єрів і коефіцієнтом випрямлення при  $U \approx 1,5$  В не менше  $10^4$ . Утворені  $p$ - $n$ -структури характеризуються високою fotocутливістю зі спектром у діапазоні енергій фотонів  $h\omega = 1,7$ - $3,3$  еВ, рис. 9. Максимум припадає на область  $h\omega_m \sim 1,82$  еВ, що узгоджується з визначеною величиною  $E_g$  для  $\text{Cd}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Te}$ .

Фотострум визначається утвореними нерівноважними носіями заряду, генерованими зі швидкістю  $p_n/\tau_n$  у шарі товщиною  $L_p$ . Відповідно фотострум становить  $I_\phi = q\alpha W\beta S\Phi = qc\beta S\Phi$ , де  $W$  – товщина бази ( $W < L_p$ )  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання,  $\beta$  – квантовий вихід,  $c = \alpha W$  – безрозмірний коефіцієнт, який характеризує частку випромінювання, що поглинається у базі (часто

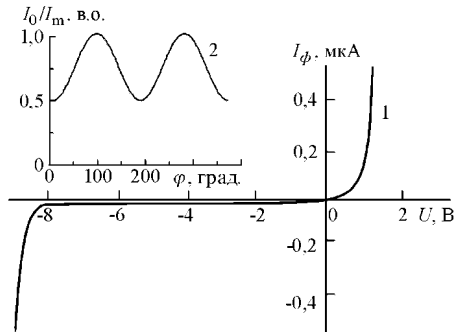
менше 1) Відповідно до інтенсивності поглинутого світла та зважаючи на значення коефіцієнту  $c$  (залежить від  $\alpha$ ,  $W$ ,  $L_p$ ,  $D_p$ ) і швидкості поверхневої рекомбінації  $S$  при зміні умов дифузії можливо отримати  $p$ - $n$ -перехід на глибині, яка узгоджується з величиною області просторового заряду (ОПЗ) обернено зміщеного бар'єру. За таких умов отримано дослідне значення fotocутливості, яке істотно збільшується (4-5 рази) без зміни характеру спектра. Це пояснюється істотним зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації і густини поверхневих станів внаслідок ефекту "очищення" при легуванні ізовалентною домішкою.

**Рис. 9.** Спектри fotocутливості структур  $Ni-\alpha-ZnSe$  виміряні при інтенсивності опромінення  $\Phi_1$  (1) та  $\Phi_2$  (2) при  $\Phi_1 < \Phi_2$ .



На отриманих ГШ виготовлено fotocутливі структури типу метал-напівпровідник. Виявлено істотну залежність фотоструму поверхнево-бар'єрної структури  $Ni-\alpha-ZnSe$  від поляризації падаючого оптичного опромінення, рис. 10. Це визначається гексагональною ( $\alpha$ ) модифікацією кристалічної ґратки ГШ.

**Рис. 10.** Вольт-амперна характеристика структур  $Ni-\alpha-ZnSe$  (1). На вставці – залежність відношення величин фотострумів  $I_0/I_m$  при зміні орієнтації поляроїда (2).



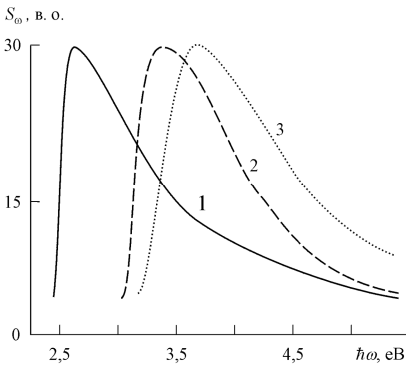
Відповідно проведена оцінка зміни значення коефіцієнта фотоструму згідно відомого виразу

$$P = \frac{I_{\phi}^{\parallel} - I_{\phi}^{\perp}}{I_{\phi}^{\parallel} + I_{\phi}^{\perp}}. \quad (6)$$

де величини фотострумів  $I/I_{\max}$  визначалися за зміною орієнтації поляроїда.

Величина коефіцієнта становить  $P \sim 62\%$ , що визначається істотним впливом гексагональної ґратки ГШ  $\alpha$ -ZnSe на анізотропію fotocутливості фотодетекторів. Зазначимо, що спектральна область їх fotocутливості охоплює діапазон 2,70-3,75 еВ.

Аналогічні фотоструктури, які виготовлені на отриманих ГШ, характеризуються високою fotocутливістю, що може бути пояснено істотним зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації і густини поверхневих станів внаслідок ефекта "очищення" при легуванні ізовалентною домішкою. Їх спектри fotocутливості наведено на рис. 11.



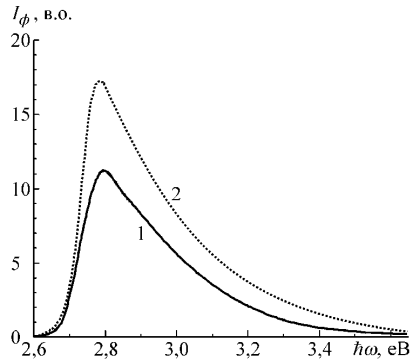
**Рис. 11.** Спектри fotocутливості контактів: Ni -  $\beta$ -ZnSe (1), Ni - GaN (2) та Ni -  $\alpha$ -ZnS (3) при 300 К.

Для порівняння також приведено криву fotocутливості фотодіодів, виготовлених на епітаксійних шарах GaN. Спектральні розподіли fotocутливості виготовлених фотодіодів охоплюють ультрафіолетову (УФ) область і характеризуються максимумами, що відповідають оптичним переходам в області фундаментального поглинання.

Отримано фотодетектори на твердих розчиніях заміщення у системах ZnSe-MgSe і ZnSe-ZnS. Базові кристали n-типу провідності отримувались методом Бріджмена. Легування ІВД Mg за відповідних умов обумовлює інверсію типу електропровідності і утворення  $p$ - $n$ -переходу. Коефіцієнт випромінювання 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 fotocутливість у короткохвильовій області  $h\omega = 2,6 - 4,0$  еВ. Максимум спектрального розподілу fotocутливості  $h\omega_m = 2,786$  еВ припадає

на енергії фотонів у крайовій області розчину, рис. 12. Висока фоточутливість узгоджується з високою ефективністю люмінесценцію з квантовим виходом  $\eta \sim 15-18\%$ .

**Рис. 12.** Спектральна характеристика фоточутливості  $\text{Zn}_{0,88}\text{Mg}_{0,12}\text{Se: Mg}$  при різних освітленостях.



Виготовлено ФДТ на основі гетеропереходів, що утворюються на базових підкладках II-VI сполук методом ІВЗ. Поверхневий шар є іншим за хімічним складом, а гетероперехід характеризується високою фоточутливістю внаслідок легування залишковими атомами ІВД. 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  $\phi_0$  і густиною темного струму  $I_0$ . Відмітимо, що фотодіоди характеризуються великим діапазоном лінійності при експлуатації в режимі короткого замикання і виявляючою здатністю при 300 К не менше  $10^{13} \text{ В}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2}$ .

Деякі з основних виготовлених приладів та їх головні параметри наведені у таблиці 2, де отриманий ІВЗ гетерошар вказано першим.

Таблиця 2.  
Параметри фотодіодів

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

В табл.2  $\Delta\lambda$  це область спектральної чутливості, а  $S_{\lambda_m}$  – максимальна монохроматична чутливість.

Виготовлено ефективні сонячні елементи на основі гетерошарів CdTe, отриманих методом ІВЗ на підкладках ZnTe. Конструкція сенсорів оптичного

випромінювання передбачала нанесення методом вакуумного напилення металевих напівпрозорих плівок Au чи Ni. Також сенсори формувалися на підігрітих до 400-550 °С підкладках n- та р-типу провідності CdTe (чи  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ) відомим методом пульверизації шарів ІТО з наступним піролізом. Основні параметри отриманих діодів в умовах сонячного освітлення AM2 при 300 К приведені в таблиці 3. Для порівняння наведено аналогічні параметри сонячного елемента на базі структури ІТО-n-Si, як еталонної.

Таблиця 3

Основні параметри сонячних елементів на базі ПБД

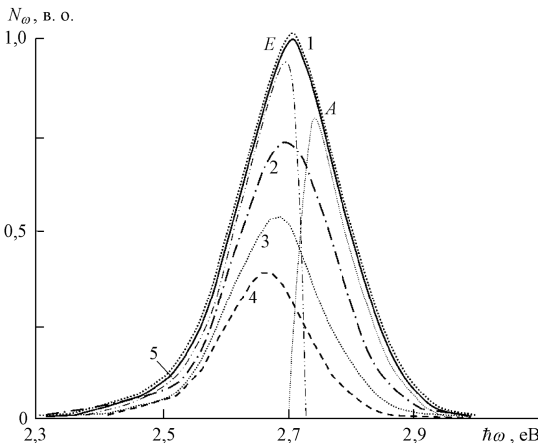
Структура	$J_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$V_{oc}$ , В	$ff$	к.к.д., %	$S$ , см <sup>2</sup>
ІТО-nSi	50	0,45	0,5	10	0,3
Au-nCdTe<O>	52	0,51	0,5	12	0,1
ІТО-pCdTe	30	0,4	0,3	4	0,1

В табл.3  $J_{sc}$  - густина струму короткого замикання,  $S$  - ефективна площа діода.

Відмітимо, що у таблиці наведені середні значення параметрів, а найвищий к.к.д. був отриманий для структури Au-nCdTe<O> який досягав 13 %.

У **п'ятому розділі** наводяться результати розроблення та властивості температури та радіаційно стійких світлових пристроїв на гетерошарах ZnSe.

Важливою властивістю отриманих світловипромінювачів є слабка температурна залежність (високотемпературність) їх люмінесценції. На відміну від широко використовуваних кристалів  $\beta$ -ZnSe випромінювання джерел, виготовлених на отриманих ізовалентним заміщенням ГС  $\beta$ -ZnSe/ $\beta$ -ZnS, зменшується за інтенсивністю на 50-60 % при нагріванні від 300 К до 480 К, рис. 13. За аналогічних умов, люмінесценція кристалів  $\beta$ -ZnSe зазнає практично повного гасіння.

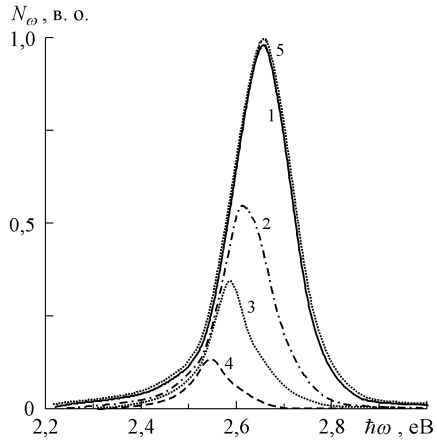


**Рис. 13.** Спектри фотолюмінесценції ГШ  $\beta$ -ZnSe/ $\beta$ -ZnS при 300 К (1), 340 К (2), 410 К (3) і 480 К (4) та після охолодження при 300 К (5).



Високотемпературність характерна для світловипромінюючих пристроїв, виготовлених на гексагональних ГС  $\alpha$ -ZnSe/ $\alpha$ -CdSe (рис. 14) та  $\alpha$ -ZnSe/ $\alpha$ -CdS.

**Рис. 14.** Спектри фотолюмінесценції ГШ  $\alpha$ -ZnSe/ $\alpha$ -CdSe отримані при 300 К (1), 440 К (2), 490 К (3) і 540 К (4) та після охолодження при 300 К (5).

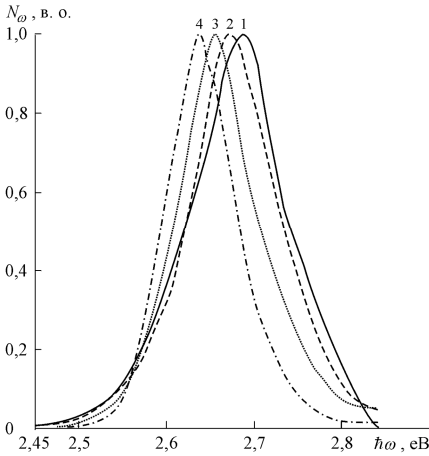


Їм притаманні наступні властивості випромінювання. По-перше, півширина спектра зменшується з 0,14 еВ при 300 К до 0,10 еВ при 570 К. По-друге, спектральна область випромінювання зазнає змін з 2,25÷3,0 еВ до 2,35÷2,65 еВ. Проте характер спектрального розподілу не змінюється. Разом з тим, випромінювання внаслідок анігіляції зв'язаних екситонів спадає за інтенсивністю менш стрімко порівняно з міжзонними переходами носіїв заряду. При збільшенні  $T$  колір випромінювання візуально змінюється від синього ( $\lambda \sim 0,46$  мкм) до зеленого ( $\lambda \sim 0,505$  мкм). Така властивість важлива у різного типу сенсорах для реєстрації зміни температури. Експериментально встановлена повторюваність характеру зміни спектрів та інтенсивності у максимумі при багаторазових повторних вимірюваннях. Характеристики і властивості світловипромінювачів на ГШ  $\alpha$ -ZnSe/ $\alpha$ -CdSe та  $\alpha$ -ZnSe/ $\alpha$ -CdS не змінюються при повторних дослідженнях на протязі 2 років.

Виготовлено СВП з термічно стійкими параметрами вискоефективної люмінесценції у крайовій області на кристалах ZnSe при високих температурах включно 470 К внаслідок легування домішкою ітербію Yb поряд з ІВД Mg та Ca, рис. 15.

Визначені умови легування рідкоземельним елементом дифузєю у замкнутому об'ємі при подрібненому Se, що сприяє переважаючому входженню домішки Yb в катіонну (цинкову) підґратку ZnSe, а також забезпечує дзеркальність поверхні підкладок. Температура відпау  $T_a$  становить 1400 К. Крайове випромінювання ZnSe:Yb формується домінуючою за інтенсивністю складовою екситонної природи з високою

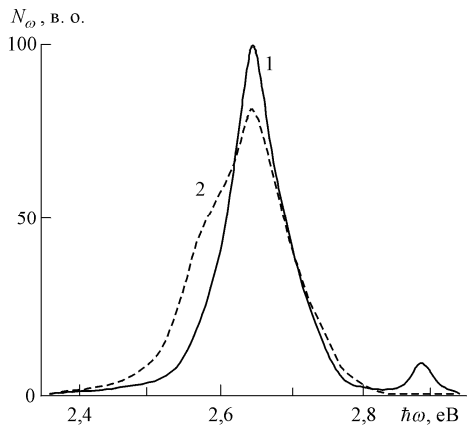
ефективністю ( $\sim 25\%$  при  $300\text{ K}$ ) і слабкою температурною залежністю інтенсивності.



**Рис. 15.** Спектри фотолюмінесценції кристалів  $\text{ZnSe:Yb}$  при різних температурах: 1 –  $295\text{ K}$ , 2 –  $350\text{ K}$ , 3 –  $410\text{ K}$ , 4 –  $470\text{ K}$

Встановлено радіаційну стійкість люмінесценції СВП на ГШ  $\alpha\text{-ZnSe}$  при опроміненні потоком електронів густиною  $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$  електрон/см<sup>2</sup> з енергією  $E \sim 2\text{ MeV}$ , рис. 16. Характер спектрів не змінюється, а інтенсивність зменшується на 2-5 % і становить  $\eta = 8-10\%$ . Опромінення не викликає зовнішніх змін гетерошарів. У спектрах випромінювання крім головної смуги при  $2,649\text{ eV}$  проявляється особливість на  $2,575\text{ eV}$ , яка обумовлена рекомбінацією за участю центрів, утворених однозарядною вакансією селену  $V_{\text{Se}}^*$  з  $E_a = 30\text{ meV}$

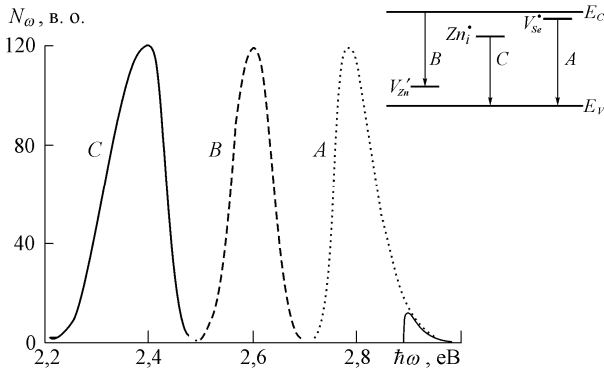
**Рис. 16.** Фотолюмінесценція ГШ  $\alpha\text{-ZnSe}$  до (1) та після (2) опромінення потоком електронів.  $T = 300\text{ K}$ .



Радіаційна стійкість ГШ  $\alpha\text{-ZnSe}$  обумовлена особливостями перебудови

гратки, а саме двома причинами: а) генерацією додаткових ВТД; б) зсувом одного з основних атомів з центру тетраедра внаслідок ізовалентного легування. Проведені температурні та часові вимірювання виявили стійкість і повторюваність властивостей, параметрів і характеристик опромінених джерел на основі ГШ  $\alpha$ -ZnSe.

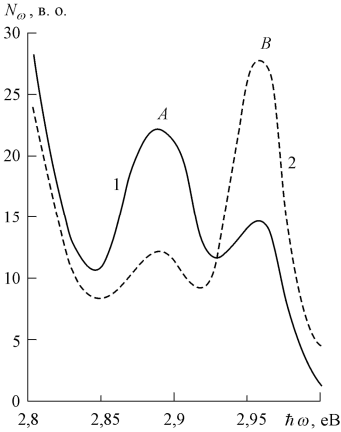
Встановлено, що варіацією температури відпалу  $T_B$  в межах 880-1040 °С можливо отримати СВП з  $\lambda_m = 0,446$  мкм (фіолетовий) при 880 °С, з  $\lambda_m = 0,476$  мкм (синій) при 980 °С, з  $\lambda_m = 0,516$  мкм (зелений) при 1040 °С, рис. 17. При більших за 1040 °С температурах поверхня підкладок пошкоджується, внаслідок чого вони стають непридатними для проведення технологічного процесу, особливо при збільшенні тривалості  $t_B$  відпалу. Однорідний шар  $\alpha$ -ZnSe утворюється починаючи з  $t_B \approx 20$  хв.



**Рис. 17.** Фотолюмінесценція ГШ  $\alpha$ -ZnSe, яку отримано при  $T_B = 880-1040$  °С.  $T = 300$  К. На врізці представлено схему випромінювальних переходів.

Температура впливає на процеси генерації власних точкових дефектів (ВТД) у нелегованому спеціально матеріалі. За температурними дослідженнями електропровідності і люмінесценції отриманих ГШ виявлено енергетичні центри з енергією іонізації при 0,05 eV, 0,135 eV і 0,583 eV. Вони утворюються однозарядною вакансією селена  $V_{Se}^*$ , однозарядною вакансією цинка  $V_{Zn}'$  і міжвузловим цинком  $Zn_i^*$ . Відповідні рекомбінаційні процеси за моделями Ламбе-Кліка, Шена-Клазенса і Копилова-Піхтіна визначають природу випромінювання виготовлених джерел.

Важливою характеристикою СВП на основі  $\alpha$ -ZnSe є поляризація випромінювання, рис. 18. Формується вона рекомбінацією через центри, утворені ВТД  $V_{Zn}'$ ,  $V_{Se}^*$  і  $Zn_i^*$ , що обумовлює смуги у фіолетовій ( $\lambda_m = 0,446$  мкм), синій ( $\lambda_m = 0,476$  мкм) та зеленій ( $\lambda_m = 0,516$  мкм) областях відповідно до температур синтезу ГШ, рис. 17. Гексагональність кристалічної ґратки визначає характер локалізації ВТД, а також відповідних випромінюючих осциляторів.



**Рис. 18.** Залежності інтенсивності смуг міжзонної поляризованої люмінесценції від кута поляризації збуджуючого лазерного випромінювання: суцільна крива (1)  $0^\circ$ , а штрихова крива (2)  $90^\circ$ .

Анізотропія ґратки також впливає на крайову люмінесценцію з випромінювальними переходами за участю підзон, внаслідок чого формуються складові, зумовлені переходами за участю головної підзони і відщепленої кристалічним полем  $\Delta_{CR}$  (смуга  $B$ ).

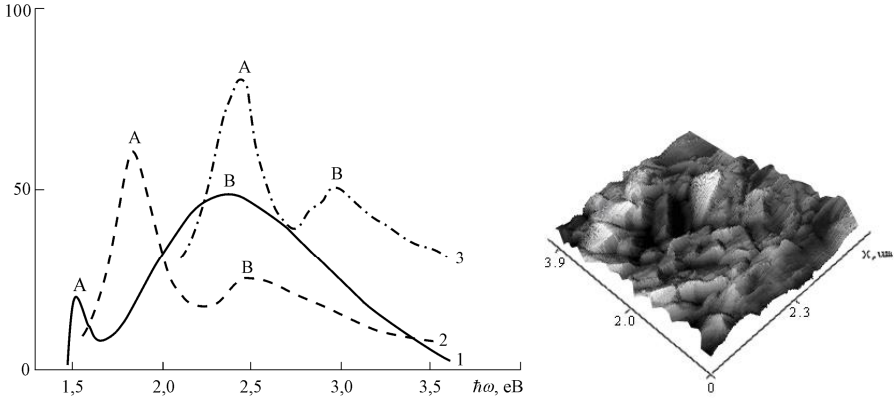
**Шостий розділ** присвячений процесам формування і дослідженню наноструктур. Проведено аналіз впливу поверхневих наноструктур (ПНС) на властивості базових матеріалів. Характер поверхні з ПНС визначався за АФМ -топограмами. Встановлено істотну зміну морфології поверхні вихідних зразків. Спостерігається формування різних за розмірами пірамід, що хаотично рознесені по поверхні. Розміри основи пірамід 1-5 мкм, до складу яких входять мілкі нанокристали зі значною дисперсією розмірів (10-100 нм). Таку різноманітність можливо подати двома різними за латеральними розмірами групами зерен – 10-50 нм та 100-700 нм. Вони входять до складу пірамід з великими розмірами основи.

Встановлено, що формування ПНС істотно впливає на властивості виготовлених СВП і ФДТ. У випадку халькогенідів кадмію CdTe, CdSe и CdS ПНС створювалася відпалом на повітрі при  $T_a \approx 550-650^\circ\text{C}$  і тривалості 20 хвилин. Істотна зміна морфології поверхні обумовлює відповідну істотну зміну властивостей матеріалу. Спостерігається зсув довгохвильового краю поглинання в область менших за  $E_g$  енергій фотонів. Разом з тим, на диференційних кривих оптичного відбивання  $R'_\omega$  положення максимуму не змінюється. Зазначені оптичні властивості модифікованої наноструктурованої поверхні пояснюються ефектами розсіяння світла на різних за розмірами  $d$  пірамідах. Зміна за законом Релея  $I_d \sim \omega^4$  інтенсивності розсіяного світла  $I_d$  викликає збільшення поглинання і зміщення краю поглинання  $\hbar\omega_m^T$ .

Ефект утворення ПНС супроводжується зменшенням швидкості

поверхневої рекомбінації, внаслідок чого істотно збільшується ефективність крайового випромінювання до  $\eta = 15-20\%$ . Формується інтенсивна люмінесценція і фоточутливість. Спектр випромінювання виготовлених СВП визначається двома складовими, рис. 19.

$N_{\omega}$ , в. о.



**Рис. 19.** Спектри фотолюмінесценції кристалів із модифікованою поверхнею: 1 – CdTe, 2 – CdSe, 3 – CdS. Фрагмент AFM – топограм поверхні підкладки CdTe.  $T = 300$  К.

У крайовій області  $\hbar\omega \sim E_g$  люмінесценція визначається процесами анігіляції зв'язаних екситонів і міжзонними переходами у великих за розмірами (100-300 нм) пірамідах. При  $\hbar\omega \gg E_g$  формується інтенсивне випромінювання з широким спектром. Воно обумовлене розмірним квантуванням при зменшенні розмірів до 10-50 нм, внаслідок якого збільшується енергія фотонів при зменшенні розмірів. Зміна їх енергії переходу внаслідок розмірного квантування описується відомим рівнянням

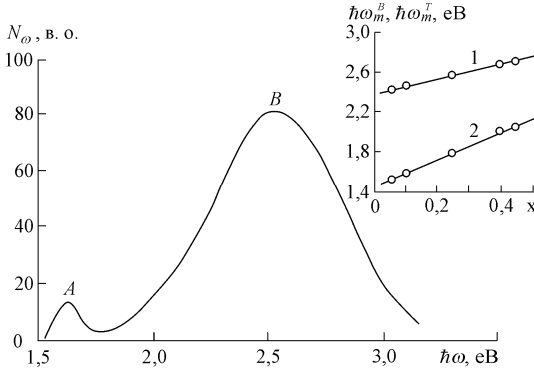
$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left( \frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) \quad (6)$$

де  $m_n^*$  і  $m_p^*$  – ефективні маси електрона і дірки, а  $d$  – розміри наноб'єктів. Отримані енергії фотонів за оцінками (6) узгоджуються з проведеними оцінками можливих розмірів наноб'єктів.

Показана можливість отримання ефективних СВП на  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , рис. 20. Визначені режими відпалу, за яких формується ПНС – температура  $T_a \approx 650 \pm 20$  °С, час  $t_0 = 35 + 1,3 \cdot x$ , хв., який залежить від молярного складу.

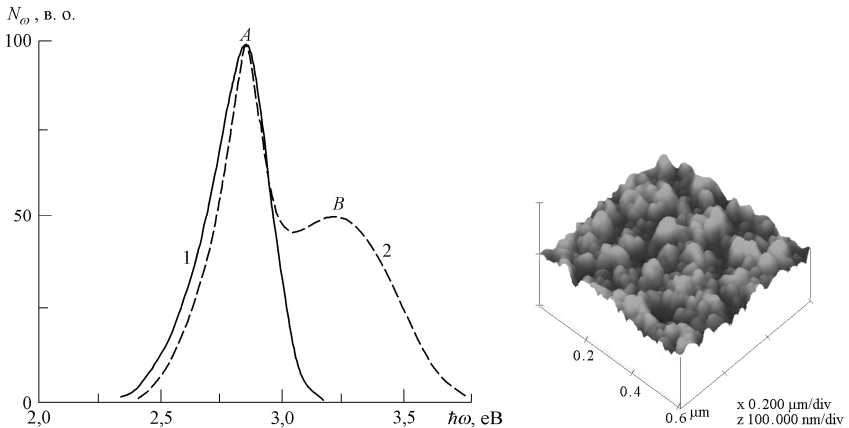
Виготовлено ефективні СВП на плівках CdTe, отриманих у вакуумі методом гарячої стінки на підкладках із слюди. У результаті температурного відпалу плівок CdTe утворюється інтенсивна люмінесценція, яка не

спостерігається у відсутності термообробки вихідних зразків. Її спектр також визначається двома смугами, що формуються внаслідок процесів анігіляції екситонів і міжзонних переходів та люмінесценцією в діапазоні  $\hbar\omega \gg E_g$ , обумовлену випромінюванням квантово-розмірних структур.



**Рис. 20.** Спектр фотолюмінесценції зразка  $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Te}$ .  $T = 300 \text{ K}$ . На врізці – залежність положення максимумів  $B$ -смуги та диференційного спектра оптичного пропускання від молярного складу.

При отриманні СВП на основі ГШ  $\alpha\text{-ZnSe}$  температурний відпал морфологію поверхні не змінює. Тому для отримання на  $\alpha\text{-ZnSe}$  поверхневої наноструктури проводилася хімічна обробка гетерошарів  $\alpha\text{-ZnSe}$  у хімічному травнику  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ . Варіація часових і температурних режимів дозволяє змінювати геометричну структуру поверхні. Візуальне спостереження модифікованої поверхні при збільшенні мікроскопа  $150\times$  виявило утворення характерної геометричної структурованості. Вона наглядно спостерігається експериментально на AFM-топограмі, рис. 21.



**Рис. 21.** Спектри фотолюмінесценції базових (1) та модифікованих (2) шарів  $\alpha\text{-ZnSe}$  та AFM-топограма поверхні.  $T = 300 \text{ K}$ .

Утворення наноструктурованої поверхні забезпечує істотну зміну люмінесцентних властивостей отриманих ізовалентним заміщенням гетерошарів базового  $\alpha$ -ZnSe гексагональної модифікації. Спектри випромінювання ГШ з модифікованою поверхнею характеризуються наявністю двох смуг, умовно позначених символами  $A$  та  $B$ , рис. 21. В області енергій фотонів  $\hbar\omega$ , близьких до  $E_g = 2,89$  еВ, властивості випромінювання свідчать про анігіляцію екситонів і міжзонні випромінювальні переходи. Високоенергетичне випромінювання ( $\hbar\omega > E_g$ ) зумовлене перебудовою поверхні гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe внаслідок хімічної обробки. Відповідні процеси самоорганізації зумовлюють вплив геометричної структурованості на характер і природу випромінювання в області енергії фотонів з максимумом при  $\hbar\omega_m = 3,24$  еВ, що є наслідком розмірного квантування енергії носіїв заряду. Утворена поверхнева наноструктура  $\alpha$ -ZnSe розширює спектральну область випромінювання, включаючи ультрафіолетову з  $\lambda = 0,34$  мкм. Спостерігається істотне збільшення квантового виходу люмінесценції до  $\eta \approx 26\%$ . Отримані властивості не можуть бути зумовлені утворенням речовини іншого хімічного складу. Про це свідчать дослідження оптичного відбивання  $R'_\omega$ , за яким  $E_g = 2,89$  еВ. Таким чином, поверхнева наноструктура уможливорює формування ефективного випромінювання, а виготовлені на ГШ  $\alpha$ -ZnSe СВП є важливими джерелами для практичного використання.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Виготовлено світловипромінювачі з квантовою ефективністю випромінювання  $\eta = 7-20\%$  і високочутливі фотодетектори з узгодженими спектральними характеристиками у широкій області  $\Delta\lambda = 0,350-0,885$  мкм при легуванні 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 ізвалентного заміщення) гетерошари II-VI сполук із стабільними кристалічними ґратками гексагональної і(чи) кубічної модифікацій і виготовлено на їх основі світловипромінювачі і фотодетектори з високою фоточутливістю та інтенсивністю випромінювання, обумовленого міжзонними переходами вільних носіїв заряду та анігіляцією екситонів внаслідок структурної досконалості матеріалів, що уможливорює керування спектрами сульфоселенідів цинку і кадмію у короткохвильовій області  $\lambda = 0,35-0,48$  мкм відповідно до параметрів матеріалів і розроблених конструкцій приладів.

3. Методом ізвалентного заміщення отримано джерела інтенсивного випромінювання на тонких гетерошарах типової кубічної модифікації

$\beta$ -ZnSe/ $\beta$ -ZnS в області з  $\Delta\lambda = 0,41-0,51$  мкм при  $\lambda_m = 0,450$  мкм з квантовою ефективністю  $\eta \approx 10-12\%$  (порівняно з кристалами  $\beta$ -ZnSe з  $\eta \approx 0,1-0,4\%$ ) та на гетерошарах  $\beta$ -CdTe/ $\beta$ -ZnSe з  $\eta \approx 7-10\%$  в області  $\Delta\lambda = 0,729-0,855$  мкм при  $\lambda_m = 0,837$  мкм. Вперше виготовлено ізотермічним відпалом при  $T_B = 900-1150$  С джерела високоефективного випромінювання у короткохвильовій області  $\Delta\lambda = 0,355 \div 0,535$  мкм з  $\eta \approx 12-15\%$  на гетерошарах нетипових гексагональних модифікацій  $\alpha$ -ZnSe,  $\alpha$ -ZnS,  $\alpha$ -ZnSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> та структур  $\alpha$ -CdTe/ $\alpha$ -CdSe з випромінюванням у ближній ІЧ-області  $\Delta\lambda = 0,751-0,826$  мкм з  $\eta \approx 7-8\%$ , отриманих при  $T_B = 600-900$  °С. Для випромінювання характерні слабка температурна залежність інтенсивності при  $\Delta T = 300-550$  К, часова повторюваність і стабільність характеристик та параметрів, а також висока стійкість параметрів та характеристик випромінювання для  $\alpha$ -ZnSe до дії радіаційного опромінення густиною  $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$  електрон/см<sup>2</sup> з енергією  $E \approx 2$  МеВ

4. На рівні корисної моделі отримані джерела на гетерошарах  $\alpha$ -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  $T_B = 880-1040$  °С. Вперше отримано джерела поляризованого випромінювання, обумовлене анізотропією гексагональної структури гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe, та виготовлено фотодіоди з  $p$ - $n$ -переходом при дифузії ізовалентної домішки Mg, чутливі до поляризованого опромінення у діапазоні  $\Delta\lambda = 0,335-0,477$  мкм.

5. Розроблено конструкцію і виготовлено методом ізовалетного заміщення високоефективні джерела випромінювання з  $\eta \approx 15\%$  на гетерошарах сульфоселенідів кадмію нетипової кубічної модифікації. Встановлена можливість зміни спектрів випромінювання джерел на основі  $\beta$ -CdSe при використанні підкладок CdTe і ZnSe з кубічною структурою. На гетероструктурах кубічного  $\beta$ -CdS/ $\beta$ -ZnS спектр випромінювання у крайовій області характеризується  $\lambda_m = 0,457$  мкм 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<sub>0,88</sub>Mg<sub>0,12</sub>Se обумовлює отримання  $p$ - $n$ -переходу, на якому максимум фоточутливості становить  $\lambda_m = 0,445$  мкм. На твердому розчині заміщення ZnSe<sub>0,47</sub>S<sub>0,53</sub>, 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 n-CdTe-p-ZnTe з спектральною чутливістю  $\Delta\lambda = 0,506-0,855$  мкм, широким діапазоном лінійності фотоструму при експлуатації в режимі короткого замикання і виявляючою здатністю не менше  $10^{13} \text{ В}^{-1}\cdot\text{см}\cdot\text{Гц}^{1/2}$  при 300 К. Встановлено можливість зміни максимуму фоточутливості 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 гетеропереходу від режимів відпалу на високоомних базових підкладках p-ZnTe з  $\rho \approx 3\cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  з  $E_g \approx 2,28$  еВ. Визначено для гетеропереходу максимальну величину к.к.д.  $\approx 5\%$ , обумовленого освітленням АМ2 при 300 К. Виготовлено фотодіоди з p-n-переходом на основі CdTe. Встановлено спектр фоточутливості  $\Delta\lambda = 0,248-0,953$  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  $T_a = 550-650$  °С і хімічній обробці гексагональних гетерошарів сульфоселенідів цинку у травнику  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ . Вперше показана можливість розширення спектральної області випромінювання в УФ діапазон джерел світла на основі гетерошарів  $\alpha$ -ZnSe внаслідок модифікації поверхні. Спектр випромінювання істотно розширюється внаслідок формування двох смуг при  $\hbar\omega \sim E_g$  і  $\hbar\omega \gg E_g$  та збільшується ефективність випромінювання до  $\eta = 15-20\%$ . В області  $\hbar\omega \sim E_g$  люмінесценція формується анігіляцією зв'язаних екситонів і міжзонними переходами на великих за розмірами ( $\sim 100-700$  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  $\alpha$ -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 ( $\Delta E_{SO} = 0,9$  еВ) і коефіцієнтом к.к.д.  $\approx 12\%$  при освітленні АМ2 при 300 К, що обумовлено істотним збільшенням поглинання внаслідок багатократного відбивання світла пірамідами з  $d_0 \approx 1-5$  мкм на наноструктурованій поверхні.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -ZnSe Heterolayers / M.M. 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.  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 / 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<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> 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. Shteplyuk, 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.,

Косоловський В.В., Слётів А.М., Ульяницький 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., Skrupnyk 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  $\alpha$ -ZnSe і  $\alpha$ -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  $\alpha$ -ZnSe and  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\beta$ - та  $\alpha$ -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., Ульяницький К.С. // VII International Conference on Optoelectronic Information Technologies "PHOTONICS-ODS 2015". – Ukraine, Vinnytsia, VNTU, 21-23 April, 2015. – P. 174.

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. Ульяницький // 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

## АНОТАЦІЯ

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

*Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – Твердотільна електроніка. – Національний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України, м. Львів, 2020.*

Дисертаційна робота присвячена проблемі розроблення високоефективних фотодетекторів та світловипромінювальних структур із розширеним діапазоном робочих температур 300-570 К 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  $\Delta\lambda = 0,350-0,885\text{мкм}$ . Вперше виготовлено джерела високоефективного короткохвильового випромінювання з  $\eta \approx 12-15\%$  на ГШ нетипових гексагональних модифікацій  $\alpha\text{-ZnSe}$ ,  $\alpha\text{-ZnS}$  і твердих розчинів  $\alpha\text{-ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ , світловипромінювачі на основі яких генерують випромінювання у ближній УФ області. Встановлено стійкість люмінесцентних властивостей  $\alpha\text{-ZnSe}$  до опромінення потоком електронів густиною  $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$  електрон/см<sup>2</sup> з енергією  $E \sim 2$  МеВ. Запропоновано режими виготовлення гетероструктур  $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$  зі спектрами люмінесценції у фіолетовому ( $\Delta\lambda = 0,41-0,47\text{мкм}$ ), синьому ( $\Delta\lambda = 0,46-0,49\text{мкм}$ ) і зеленому ( $\Delta\lambda = 0,49-0,55\text{мкм}$ ) діапазонах з повторюваними характеристиками, параметрами та високою спектральною чистотою кольору 92,3 %, 97,6 %, 98 % відповідно до максимумів при  $\lambda_{m1} = 0,446\text{мкм}$ ,  $\lambda_{m2} = 0,477\text{мкм}$ ,  $\lambda_{m3} = 0,517\text{мкм}$ . Вперше отримано поляризоване випромінювання на ГШ  $\alpha\text{-ZnSe}$ . Розроблено конструкцію і виготовлено методом ІВЗ високоефективні джерела випромінювання з  $\eta \approx 15\%$  на гетероструктурах сульфоселенідів кадмію нетипової кубічної модифікації з стабільними параметрами і властивостями у короткохвильовому діапазоні. Виготовлені світловипромінювачі з наноструктурованою поверхнею відпалом на повітрі  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при  $T_a \approx 650 \pm 20^\circ\text{C}$  та халькогенідів кадмію при  $T_a = 550-650^\circ\text{C}$  і хімічній обробці гетерошарів сульфоселенідів цинку у

травнику  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ . Отримано інтенсивне випромінювання в ближній УФ області з максимумом  $\hbar\omega_m = 3,24$  eV і ефективністю  $\eta = 15-20$  % на  $\alpha\text{-ZnSe}$  внаслідок формування наноструктурованої поверхні. Отримано високоефективні фотоприймачі на основі твердих розчинів  $\text{ZnSe-MgSe}$  та гетеропереходів  $n\text{-CdTe-p-ZnTe}$  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  $10^{13} \text{ В}^{-1} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}$  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  $\alpha\text{-ZnSe}$   $p$ - $n$ -структури з областю fotocутливості при  $\Delta\lambda = 0,335-0,477$  мкм.

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

## АННОТАЦИЯ

**Слётков А.М. Разработка светоизлучателей и фотодетекторов на основе гетерослоев II-VI соединений. – Рукопись.**

*Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника. – Национальный университет "Львовская политехника" Министерство образования и науки Украины, г. Львов, 2020.*

Диссертация посвящена проблеме разработки высокоэффективных фотодетекторов и светоизлучающих структур с расширенным диапазоном рабочих температур 300-570 К и радиационно стойких параметров. Освоено методику получения гетероструктур, определены технологические режимы изовалентного замещения (ИВЗ) и получено источника излучения с высокой квантовой эффективностью  $\eta = 7-20$  % при 300 К в широкой спектральной области  $\Delta\lambda = 0,350-0,885$  мкм. Впервые изготовлено источники высокоэффективного коротковолнового излучения с  $\eta \approx 12-15$  % в гетерослоях нетипичных гексагональных модификаций  $\alpha\text{-ZnSe}$ ,  $\alpha\text{-ZnS}$  и твердых растворов  $\alpha\text{-ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ , светоизлучатели на основе которых генерируют излучение в ближней УФ области. Установлена стойкость люминесцентных свойств  $\alpha\text{-ZnSe}$  к облучению потоком электронов плотностью  $D \approx 7,5 \cdot 10^{15}$  электрон/см<sup>2</sup> с энергией  $E \sim 2$  МэВ. Предложено режимы изготовления гетероструктур  $\alpha\text{-ZnSe}/\alpha\text{-CdSe}$  со спектрами люминесценции в фиолетовом ( $\Delta\lambda = 0,41-0,47$  мкм), синем ( $\Delta\lambda = 0,46-0,49$  мкм) и зеленом ( $\Delta\lambda = 0,49-0,55$  мкм) диапазонах с повторяющимися характеристиками, параметрами и высокой спектральной чистотой цвета 92,3%, 97,6%, 98% соответственно к максимумам при  $\lambda_{m1} = 0,446$  мкм,

$\lambda_{m2} = 0,477$  мкм,  $\lambda_{m3} = 0,517$  мкм. Впервые получено поляризованное излучение на ГС  $\alpha$ -ZnSe. Разработана конструкция и изготовлены методом изовалентного замещения высокоэффективные источники излучения с  $\eta \approx 15\%$  на гетероструктурах сульфоселенидов кадмия нетипичной кубической модификации со стабильными параметрами и свойствами в коротковолновом диапазоне. Изготовлены светоизлучатели с наноструктурированной поверхностью отжигом на воздухе  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при  $T_a \approx 650 \pm 20$  °C и халькогенидов кадмия при  $T_a = 550-650$  °C и химической обработкой гетерослоев сульфоселенидов цинка в травителе  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ . Получено интенсивное излучение в ближней УФ области с максимумом  $\hbar\omega_m = 3,24$  эВ и эффективностью  $\eta = 15-20\%$  на  $\alpha$ -ZnSe в результате формирования наноструктурированной поверхности. Получены высокоэффективные фотоприемники на основе твердых растворов ZnSe-MgSe и гетеропереходов n-CdTe-p-ZnTe с широким диапазоном спектральной чувствительности  $\Delta\lambda = 0,38-0,82$  мкм, линейности фототока при эксплуатации в режиме короткого замыкания и проявляющей способности не менее  $10^{13} \text{ В}^{-1} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}$  при 300 К. Определено для гетеропереходов максимальную величину к.п.д.  $\approx 5\%$  при 300 К при освещении AM2. Изготовлено методом диффузии изовалентной примеси Mg на полученных гетерослоях  $\alpha$ -ZnSe p-n-структуры с областью фоточувствительности при  $\Delta\lambda = 0,335-0,477$  мкм.

**Ключевые слова:** халькогениды цинка и кадмия, изовалентное замещение, светоизлучатели, фотодиоды, квантово-розмерное излучение, люминесценция, экситоны.

## 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. – Lviv Polytechnic National University of Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 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  $\eta = 7-20\%$  at 300 K in a wide spectral range  $\Delta\lambda = 0.350-0.885$   $\mu\text{m}$  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  $\alpha\text{-ZnSe}$ ,  $\alpha\text{-ZnS}$ ,  $\alpha\text{-ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$  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/cm<sup>2</sup> 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  $\alpha\text{-ZnSe}$  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  $\hbar\omega = 3.05\text{-}3.30$  eV with a maximum at  $\hbar\omega_m = 3.18$  eV and a quantum efficiency  $\eta = 5.8\%$  at 300 K on  $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$  heterolayers was obtained. Solid solutions were obtained on  $\alpha\text{-CdS}$  by consecutively diffusion of Zn and Se at  $T = 1100\text{-}1500$  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  $T_a = 550\text{-}650$  °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 has 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  $\eta = 15\text{-}20\%$  due to the formation of a nanostructured surface on  $\alpha\text{-ZnSe}$  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  $\eta = 15\text{-}20\%$ . Highly efficient photodetectors based on solid solutions of  $\text{ZnSe-MgSe}$  and  $n\text{-CdTe-p-ZnTe}$  heterojunctions with a wide range of spectral sensitivity  $\Delta\lambda = 0.38\text{-}0.82$   $\mu\text{m}$ , photocurrent linearity during operation in short-circuit mode and detection efficiency not less than  $10^{13}$  V<sup>-1</sup> · cm · Hz<sup>1/2</sup> 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  $\Delta\lambda = 0.335\text{-}0.477$   $\mu\text{m}$  of p-n-structures were fabricated by diffusion of isovalent impurity Mg into the obtained  $\alpha\text{-ZnSe}$  heterolayers.

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